



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67) COMO MOLDE
PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE
OXIGÊNIO***

Annaíres de Almeida Lourenço

***João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro/2020***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67) COMO MOLDE
PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE
OXIGÊNIO**

Annaíres de Almeida Lourenço*

Dissertação apresentada como
um dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química
pela Universidade Federal da
Paraíba

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Fauston Fred da Silva

***Bolsista CAPES**

**João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro/2020**

L892z Lourenço, Annaíres de Almeida.

Zeolitic Imidazolate Frameworks 67 (ZIF-67) como molde para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores na reação de Evolução de Oxigênio / Annaíres de Almeida Lourenço. - João Pessoa, 2020.

123 f. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. ZIF-67. 3. Evolução de Oxigênio - OER. 4. Eletrocatalise. I. Silva, Fauston Fred da. II. Título.

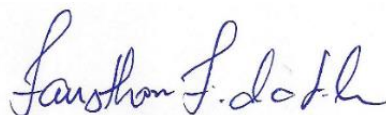
UFPB/BC

CDU 54(043)

**ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67) COMO MOLDE
PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE
OXIGÊNIO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Aprovada pela banca examinadora em 15 de dezembro de 2020.



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
Departamento de Química - UFPB
(Orientador/Presidente)



Prof. Dr. André Luiz Barbosa Formiga
Instituto de Química - UNICAMP
(Examinador Externo)



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Departamento de Química - UFPB
(Examinadora Interna)

Dedico este trabalho a meu cãozinho Gohan,
por todo amor, carinho e companheirismo.
Estará guardado eternamente em meu
coração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me agraciar com o dom da vida e possibilitar experienciar todos estes momentos.

A meus pais Ocimar e Arlene, que nunca mediram esforços em me apoiar e ajudar em tudo que precisei para chegar aqui. São minhas inspirações e razões de tudo que faço na minha vida. Também agradeço as minhas irmãs, Andresa e Gabrielly, por todos os momentos de descontrações e receitas na madrugada aliviando a pressão do dia a dia. De maneira geral a todos os meus familiares pelo suporte emocional, incluindo Gohan meu companheiro mais fiel.

A Felipe, por todo amor, companheirismo, paciência e auxílio. Obrigada por sempre estar disposto a fazer tudo para me incentivar e me dar força para não desistir dos meus sonhos. Sempre me fazendo crescer como pessoa e sendo meu porto seguro.

Aos meus amigos que me acompanham desde o início da minha carreira acadêmica: Paulo (PS) que sempre está presente para ser meu conselheiro e também para ser aconselhado; Eduardo, Ingrid, Max e Ângela, desde o primeiro período da graduação vivendo dias de lutas e dias de diversão (a glória está chegando); Thalisson e Barbara que estão comigo dando todos os passos juntos desde 2014, são extremamente importantes para meu crescimento profissional e sempre tem aquele abraço quando as coisas não estão tão bem. Aos demais amigos que sempre proporcionam momentos de alegria: Pedro, Tayná, Rhuan, Jullyana com todos os board games e figurinhas, e Taíza rainha do tik tok e das maquiagens.

A todos os participantes do LCCQS: Amauri, Anna Paula, Caio, Clarissa, Dariston, Elaine, Geórgia, Isabela, Israel, Irã, Jacqueline, Jandeilson, José Ferreira, Paulo e Vitor Hugo, pelo convívio diário e auxílio quanto a dúvidas, realizações de análises, sempre sendo um ambiente de aprendizado, mas também, de lazer. De modo especial ao grupo de pesquisa ao qual participo, SIAP: Andrei, Hugo André, Luana, Johnnys, João Pedro, Jullyana, Pedro e Ricardo, por todas as contribuições durante as reuniões.

Ao Professor Dr. Fauston Fred pela orientação, amizade, paciência, disposição, incentivo, preocupação, contribuição, etc (se for listar tudo que vem a minha mente vai demorar para encerrar). És o reflexo da profissional que desejo me

tornar e de indispensável importância tanto para execução deste trabalho como para o meu crescimento como pessoa. Muitíssimo obrigada.

Ao Professor Dr. Daniel Macedo (DMAT-UFPB) pela disponibilidade para a realização das medias eletroquímicas. Principalmente ao doutorando Vinícius Dias, que me auxiliou em todas as medidas, sempre me ajudando com as dúvidas e pela amizade construída através desta pesquisa.

Ao LACOM, onde as medidas de Espectroscopia Raman e de Infravermelho foram feitas.

Ao Prof. Dr. Rubens M. Nascimento (UFRN) pela realização das análises de MEV-EDS e Difração de raios-X.

Ao Dr. Rodolfo Bezerra (DF-UFRN) pelas contribuições no refinamento Rietveld.

Ao Prof. Duncan Fagg da Universidade de Aveiro pela realização das mediadas de XPS.

Ao Professor Dr. Fernando Volpi, que estava na minha primeira aula do curso de graduação e também foi o meu primeiro orientador, me dando a oportunidade de inserir nesse meio da pesquisa. Sempre procurando ajudar e incentivar seus alunos, tendo confiança na importância do papel da pesquisa e retratando um aprendizado que vai muito além do adquirido em sala de aula, para a vida.

Aos professores e servidores da UFPB, especialmente do Departamento de Química.

A CAPES pela bolsa concedida.

Por fim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente durante a preparação deste trabalho. Obrigada!

"I'm repping for the girls who taking over the world. Help me raise a glass for the college grads."

(Beyoncé)

RESUMO

O gás hidrogênio (H_2) têm se destacado recentemente entre as fontes de energia limpa e renováveis. Este gás pode ser obtido a partir da eletrólise da água que consiste em duas semirreações, Reação de Evolução do Hidrogênio (HER) e Reação de Evolução de Oxigênio (OER). Entretanto, este processo, especialmente a OER, precisa de um elevado potencial para ocorrer, sendo necessário utilizar catalisadores para que esta reação seja viável, e os óxidos a base de cobalto estão entre os eletrocatalisadores mais promissores. Neste contexto, este trabalho relata a síntese de cobaltitas bimetálicas com Mn, Ni e Zn usando estruturas de *Zeolitic Imidazolate-67* (ZIF-67) como molde. A impregnação dos metais na estrutura da ZIF-67 foi avaliada em etanol e metanol, afim de obter a melhor rota sintética. Os padrões de difração de raios-X de pó não mostraram mudanças de fase cristalina após a impregnação dos metais na ZIF-67, e as análises termogravimétricas indicam a presença dos metais impregnados na ZIF-67, com maior quantidade quando o processo ocorre em solução etanólica. As cobaltitas não dopada (ZIF-67(C)) e dopadas (Co/M/C(S), com M = Mn, Ni e Zn e S = E e M) foram obtidas após tratamento térmico à 350 °C. Os difratogramas, revelaram a formação de compostos de estruturas espinélio de composição $NiO/NiCo_2O_4$, $ZnO/ZnCo_2O_4$ e $Co_3O_4/Mn_{0,8}Co_{2,2}O_4$ para as espécies originadas em etanol e $NiCo_2O_4$, $ZnO/ZnCo_2O_4$ e $Mn_{0,4}Co_{2,6}O_4$ para as provenientes da rota em metanol, com os átomos de Ni, Zn e Mn localizados, preferencialmente, em sítios octaédricos, em concordância com os espectros Raman e infravermelho. As análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) evidenciam a distribuição homogênea dos átomos nos compostos originados da síntese em metanol. A atividade eletrocatalítica em OER foi investigado em meio alcalino e as cobaltitas bimetálicas apresentaram melhor desempenho em comparação com a ZIF-67(C). O Co/Ni/C(E) apresenta um sobrepotencial de 333 mV para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², sendo este o melhor resultado, enquanto que o Co/Ni/C(M), é o mais eficiente a 100 mA cm⁻² (η = 436 mV).

Palavras chave: ZIF-67, OER, eletrocatalise.

ABSTRACT

Hydrogen gas (H_2) has recently stood out among clean and renewable energy sources. This gas can be obtained from the electrolysis of water which consists of two semi-reactions, Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction (OER). However, this process, especially OER, needs a high potential to occur, being necessary to use catalysts for this reaction to be viable, and cobalt-based oxides are among the most promising electrocatalysts. In this context, this work reports the synthesis of bimetallic cobaltites with Mn, Ni and Zn using Zeolitic Imidazolate-67 structures (ZIF-67) as model. The impregnation of metals in the ZIF-67 structure was evaluated in ethanol and methanol media, in order to obtain the best synthetic route. The powder X-ray diffraction patterns did not show changes in crystalline phase after the impregnation of the metals in the ZIF-67. By thermogravimetric analysis, the presence of the impregnated metals on the ZIF-67 was confirmed, with greater quantity when the synthesis was done in ethanol. Undoped (ZIF-67(C)) and doped (Co/M/C(S), with M = Mn, Ni and Zn and S = E and M) cobaltites were obtained after chemical treatment at 350°C. The XRD patterns with Rietveld refinement revealed the formation of composites of spinel structures $NiO/NiCo_2O_4$, $ZnO/ZnCo_2O_4$ and $Co_3O_4/Mn_{0,8}Co_{2,2}O_4$ for species synthesized in ethanol and $NiCo_2O_4$, $ZnO/ZnCo_2O_4$ e $Mn_{0,4}Co_{2,6}O_4$ for those from the methanol route, with the atoms of Ni, Zn and Mn located, preferably, in octahedral sites, according to the Raman spectra. The dispersive energy spectroscopy (EDS) analyses show the homogeneous distribution of atoms in compounds originated from methanol synthesis. The electrocatalytic activity in OER was investigated in an alkaline medium and bimetallic cobaltites showed better performance compared to ZIF-67(C). Co/NiC(E) has 333 mV overpotential to produce a current density of 10 mA cm^{-2} , the best result, while Co/Ni/C(M) is more efficient at 100 mA cm^{-2} ($\eta = 436\text{ mV}$).

Keywords: ZIF-67, OER, electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2. 1 Esquema geral da eletrólise da água em meio ácido, especificando também as reações quando em meio básico.	27
Figura 2. 2 Mecanismo geral da OER evidenciando as multirreações envolvidas.	28
Figura 2. 3 Classificação dos eletrocatalisadores para OER, com o sobrepotencial para gerar 10 mV cm^{-2} no intervalo de 0 a 10 h.	29
Figura 2. 4 Representação dos possíveis arranjos que os polímeros de coordenação podem assumir (1D, 2D e 3D).	31
Figura 2. 5 Fluxograma hierárquico dos conceitos e nomenclaturas dos polímeros de coordenação.	32
Figura 2. 6 Representação da estrutura da ZIF-67.	34
Figura 2. 7 Representação do processo de obtenção de óxido bimetálico a partir da ZIF-67.	35
Figura 2. 8 Representação da estrutura cristalina do Co_3O_4	36
Figura 2. 9 Representação da estrutura do tipo espinélio.	37

Capítulo 3

Figura 3. 1 Representação da síntese da ZIF-67.	42
Figura 3. 2 Representação da célula eletroquímica utilizada para as análises.	47
Figura 3. 3 Representação da espuma de níquel utilizada.	48

Capítulo 4

Figura 4. 1 Fotos das amostras: (A) ZIF-67, (B) Mn@ZIF(E), (C) Ni@ZIF(E), (D) Zn@ZIF(E), (E) Mn@ZIF(M), (F) Ni@ZIF(M) e (G) Zn@ZIF(M).	52
Figura 4. 2 Difratoograma da ZIF-67 sintetizada em comparação com o descrito na literatura.	53
Figura 4. 3 Difratoograma das espécies após incorporação dos cátions em etanol e metanol.	55
Figura 4. 4 Espectro de infravermelho da ZIF-67.	56
Figura 4. 5 Espectros de infravermelho das ZIF-67 modificadas: (A) Mn@ZIF(E) e Mn@ZIF(M), (B) Ni@ZIF(E) e Ni@ZIF(M) e (C) Zn@ZIF(E) e Zn@ZIF(M).	57
Figura 4. 6 Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis da ZIF-67 pura e modificada com Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em etanol e metanol.	60
Figura 4. 7 Curva termogravimétrica da ZIF-67.	62
Figura 4. 8 Curvas termogravimétricas da Mn@ZIF(E), Ni@ZIF(E), Zn@ZIF(E), Mn@ZIF(M), Ni@ZIF(M) e Zn@ZIF(M).	63
Figura 4. 9 Padrão de difração da ZIF-67(C).	66
Figura 4. 10 Difratoogramas e dados do refinamento Rietveld dos compostos Co/Mn/C(M) e Co/Mn/C(E).	67
Figura 4. 11 Difratoogramas e dados do refinamento Rietveld dos compostos Co/Ni/C(M) e Co/Ni/C(E).	68
Figura 4. 12 Difratoogramas e dados do refinamento Rietveld dos compostos Co/Zn/C(M) e Co/Zn/C(E).	69

Figura 4. 13 Espectro de infravermelho da ZIF-67(C).	71
Figura 4. 14 Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados: (A) Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M), (B) Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M), (C) Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M).	72
Figura 4. 15 Espectros Raman dos compostos: (A) ZIF-67(C), (B) Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M), (C) Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) e (D) Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M)	74
Figura 4. 16 Imagens de MEV dos materiais sintetizados: (a) ZIF-67(C), (b) Co/Mn/C(E), (c) Co/Mn/C(M), (d) Co/Ni/C(E), (e) Co/Ni/C(M), (f) Co/Zn/C(E) e (g) Co/Zn/C(M).	76
Figura 4. 17 Mapeamento por EDS mostrando a distribuição uniforme dos elementos nos compósitos sintetizados: (A) ZIF-67(C), (B) Co/Mn/C(E), (C) Co/Ni/C(E), (D) Co/Zn/C(E). ...	77
Figura 4. 18 Visão geral do espectro de XPS para: (A) ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) e (B) Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).	79
Figura 4. 19 XPS para carbono e oxigênio para: ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M).	80
Figura 4. 20 XPS para carbono e oxigênio para: Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).	80
Figura 4. 21 Dados de XPS do ZIF-67, Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) para: (A) cobalto e (B) manganês.	82
Figura 4. 22 Dados de XPS do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) para: cobalto e níquel.	84
Figura 4. 23 Curvas de polarização anódica por LSV destacando os valores de sobrepotencial para cada eletrodo preparado.	85
Figura 4. 24 Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados.	88
Figura 4. 25 Visão ampliada na escala de Log destacando os picos de oxidação dos eletrodos.	89
Figura 4. 26 Voltamogramas dos eletrodos preparados.	90
Figura 4. 27 Curva anódica ia como função da taxa de varredura para determinar a CDL a partir dos voltamogramas correspondentes.	92
Figura 4. 28 Análise de cronopotenciometria a 10 mA dos eletrodos preparados.	93
Figura 4. 29 Gráficos de Nyquist [(A) ZIF-67(C), (C) Co/Mn/C(E), (E) Co/Mn/C(M), (G) Co/Ni/C(E), (I) Co/Ni/C(M), (K) Co/Zn/C(E) e (M) Co/Zn/C(M)] e Bode [(B) ZIF-67(C), (D) Co/Mn/C(E), (F) Co/Mn/C(M), (H) Co/Ni/C(E), (J) Co/Ni/C(M), (L) Co/Zn/C(E) e (N) Co/Zn/C(M)] dos eletrodos usados.	95

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2. 1 Processos de produção de H ₂ . Fonte: Silva Veras, da et al, 2017 [1]	25
---	----

Capítulo 3

Tabela 3. 1 Reagentes usados nas sínteses.	40
--	----

Capítulo 4

Tabela 4. 1 Atribuições das bandas da ZIF-67 pura e incorporada com os cátions metálicos Mn ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ em etanol e metanol.....	59
Tabela 4. 2 Valores estabilidade térmica e resíduo final da ZIF-67, Mn@ZIF(E), Ni@ZIF(E), Zn@ZIF(E), Mn@ZIF(M), Ni@ZIF(M) e Zn@ZIF(M).	64
Tabela 4. 3 Dados obtidos a partir do DRX para: ZIF-67(C), Co/Mn/C(M), Co/Mn/C(E), Co/Ni/C(M), Co/Ni/C(E), Co/Zn/C(M) e Co/Zn/C(E).	70
Tabela 4. 4 Atribuições das bandas da ZIF-67C e dos demais materiais após calcinação....	73
Tabela 4. 5 Composição química (em %) na superfície das amostras calculada a partir da visão geral do XPS.....	78
Tabela 4. 6 Taxa de vacância de oxigênio da análise de XPS.	81
Tabela 4. 7 Compostos iônicos de cobalto presente na superfície da ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M).	82
Tabela 4. 8 Íons de manganês na superfície do Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M).	83
Tabela 4. 9 Íons de cobalto na superfície do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).	83
Tabela 4. 10 Íons de níquel na superfície do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).	84
Tabela 4. 11 Comparação de desempenho de vários eletrocatalisadores derivados da ZIF-67 e tradicionais (IrO ₂ e RuO ₂) para OER relatados na literatura.	87
Tabela 4. 12 Picos de oxidação e o potencial em que estão localizados para cada eletrodo de acordo com a LSV.	89
Tabela 4. 13 Dados de sobrepotencial, inclinação de Tafel e C _{DL} obtidos por meio das análises eletroquímicas destacando os melhores desempenhos em cada medida (J = 10 mA cm ⁻²).	94
Tabela 4. 14 Resultados obtidos pela análise dos espectros de impedância.....	98

LISTA DE ESQUEMAS

Capítulo 3

Esquema 3. 1 Representação da nomenclatura adotada para as amostras obtidas a partir das incorporações realizadas.	43
Esquema 3. 2 Nomenclatura adotada para os eletrocatalisadores sintetizados.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2-Hmim – 2-metilimidazol

C_{DL} – capacitância de dupla camada elétrica [F]

Ag/AgCl – eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

CP – cronopotenciometria

C_s – capacitância específica [F cm⁻²]

CV – *cyclic voltammetry*, voltametria cíclica

DRX – difração de raios X

ECSA – área eletroquimicamente ativa [cm²]

EDS – *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia de raios X por energia dispersiva

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

HER – *hydrogen evolution reaction*, reação de evolução de hidrogênio

I_a – corrente anódica [A]

IAE – International Energy Agency

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IV – infravermelho

J – densidade de corrente [A cm⁻²]

LSV – *linear sweep voltammetry*, voltametria de varredura linear

LDH – *layered double hydroxide*, hidróxidos duplos em camada

MOFs – *metal organic frameworks*

η – sobrepotencial

OER – *oxygen evolution reaction*, reação de evolução de oxigênio

RHE – eletrodo reversível de hidrogênio

R_p – resistência da polarização [Ω]

R_s – resistência da solução [Ω]

TGA – análise termogravimétrica

UV-Vis – ultravioleta e visível

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*, espectroscopia de fotoelétrons por raios X

ZIFs – *zeolitics imidazolate frameworks*

Sumário

Capítulo 1 Introdução e Objetivos	18
1.1 INTRODUÇÃO	19
1.2 OBJETIVOS	21
Capítulo 2 Fundamentação Teórica	22
2.1 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA	23
2.2 FORMAS DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO	24
2.3 ELETÓLISE DA ÁGUA	26
2.3.1 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)	28
2.3.2 ELETROCATALISADORES PARA OER	29
2.4 MOFs – <i>Metal Organic Frameworks</i>	31
2.5 ZIFs – <i>Zeolites Imidazolate Frameworks</i>	33
2.5.1 DERIVADOS DA ZIF-67	34
2.5.2 COBALTITAS E SUA ATIVIDADE EM OER	36
Capítulo 3 Metodologia	39
3.1 REAGENTES E SOLVENTES	40
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.2.1 SÍNTESE DA ZIF-67	41
3.2.2 INCORPORAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na ZIF-67	42
3.2.3 SÍNTESE DOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS	43
3.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS	44
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	44
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	45
3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	45
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-Vis	45
3.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	45
3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	46
3.3.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X (XPS)	46
3.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	46
3.4.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS	47
3.4.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV)	48
3.4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)	49
3.4.4 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)	49

3.4.5	CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)	50
3.4.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	50
Capítulo 4 Resultados e Discussão		51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ZIF-67, M@ZIF(E) E M@ZIF(M), COM M = Mn, Ni E Zn.....	53
4.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	53
4.1.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRATERMELHO (IV)	56
4.1.3	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-Vis	59
4.1.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	61
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA ZIF-67(C), Co/M/C(E) E Co/M/C(M), COM M = Mn, Ni E Zn.....	65
4.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	65
4.2.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRATERMELHO (IV).....	70
4.2.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	73
4.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	75
4.2.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS-X (XPS)	78
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA ZIF-67(C), Co/M/C(E) E Co/M/C(M), COM M = Mn, Ni E Zn.....	84
4.3.1	VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV).....	85
4.3.2	ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)	90
4.3.3	CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)	93
4.3.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	94
Capítulo 5 Conclusões e Perspectivas		100
Referências.....		102
APÊNDICE A		116
APÊNDICE B		121
APÊNDICE C		123
APÊNDICE D		124

Capítulo 1

Introdução e

Objetivos

1.1 INTRODUÇÃO

A energia é essencial para as atividades da vida humana e o desenvolvimento socioeconômico está diretamente relacionado com o consumo de energia, havendo assim uma crescente demanda pelos recursos energéticos nos últimos anos. Os combustíveis fósseis (petróleo e seus derivados, carvão mineral e o gás natural) são a principal fonte de energia mundial. As reações químicas envolvidas no seu uso implicam na liberação de gases de efeito estufa como CO, CO₂, SO_x, NO_x, etc. A *International Energy Agency* (IAE), aponta que o setor energético aumentará as emissões de CO₂ de 50% em 2030 para 80% em 2050, provocando uma grande preocupação quanto ao futuro do meio ambiente [1].

A utilização excessiva destes combustíveis fósseis ocasiona impactos ambientais como poluição e mudanças climáticas, acarretando também em problemas à saúde humana, além de ser um recurso limitado. Com isto, é de extrema importância a construção de tecnologias alternativas limpas, renováveis e que sejam eficientes para substituir os combustíveis fósseis [2]. Esta é uma tarefa desafiadora e que tem sido alvo de vários pesquisadores [3,4].

Dentre as possíveis fontes de energia renováveis e limpas (solar, eólica, hídrica, biomassa, etc.), as tecnologias baseadas no gás hidrogênio (H₂) são consideradas uma das mais promissoras [1,2,4]. O H₂ é atualmente produzido em larga escala através da utilização do gás natural, entretanto este processo não é renovável e muito menos ecológico, liberando enormes quantidades de CO₂, sendo interessante empregar outros meios de produção [5,6].

A partir da decomposição da água (*water splitting* em inglês), o gás hidrogênio também pode ser produzido. Esta é uma rota totalmente limpa e renovável, além de ser econômica e produzir H₂ com um elevado grau de pureza [7]. No entanto, é necessária uma grande quantidade de energia elétrica para que haja a quebra das ligações da água formando os gases H₂ e O₂ ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$). Muito disso deve-se a uma das semirreações envolvidas na eletrólise da água, a Reação de Evolução do Oxigênio (OER, do inglês “*Oxygen Evolution Reaction*”) [1,8]. Para vencer esta barreira tornando o uso desse processo eficaz, esforços estão sendo realizados para a obtenção de eletrocatalisadores eficientes capazes de tornar a OER viável para a produção de H₂ [8].

As MOFs (do inglês “*Metal Organic Frameworks*”) são sólidos cristalinos e porosos e têm demonstrado grande potencial na aplicação de suas estruturas como moldes (*template*) para síntese de materiais inorgânicos, como por exemplo óxidos metálicos de estrutura espinélio [9]. A utilização de espinélios de metais de transição tem ganhado muito interesse na aplicação no armazenamento e conversão de energia, principalmente na eletrocatalise [10], e somado à morfologia e porosidade do material precursor que é mantida após a formação dos óxidos, o desempenho em OER é favorecido [11].

Dentre as MOFs utilizadas para esse propósito, a ZIF-67 vem sendo amplamente avaliada [12]. Em alguns casos explicitados na literatura, a preparação de óxidos bimetálicos a partir da dopagem com outros metais de transição na estrutura da ZIF-67, tem aumentado o desempenho destes em OER [13,14,15]. A exemplo disto, temos o trabalho de Jia e colaboradores que reportam a síntese de poliedros de carbono nanoporosos (NPC) contendo cobalto (Co/NPC). Este material apresentou um sobrepotencial de 439 mV para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , em solução alcalina [16]. Os autores mostram que a introdução de ferro na estrutura (Fe-Co/NPC) eleva o desempenho do eletrocatalisador na OER, diminuindo o sobrepotencial para 396 mV ao produzir a mesma densidade de corrente.

Sendo assim, o presente trabalho é motivado pela busca da produção cobaltitas para o uso como novos eletrocatalisadores para OER utilizando MOFs como material base, além de investigar o grau de eficácia de variados metais de transição, bem como o impacto que a mudança de solvente durante a preparação dos catalisadores pode gerar na atividade dos mesmos.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a preparação de novos eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER) baseados em óxidos de cobalto contendo outros metais de transição (manganês, níquel e zinco) usando a ZIF-67 como molde de síntese.

A proposta foi realizada com o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar a ZIF-67 em temperatura e pressão ambiente usando metanol como solvente;
- ✓ Realização da incorporação de metais de transição níquel, manganês e zinco na estrutura porosa da ZIF-67, em meio etanólico ou metanólico;
- ✓ Obtenção dos materiais constituídos por óxidos dos metais presentes em cada uma das ZIF-67 modificadas usando tratamento térmico em ar atmosférico;
- ✓ Avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e químicas de todos os sólidos sintetizados, isto é, a ZIF-67, dos materiais após a etapa de incorporação dos metais e após a calcinação, utilizando as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível, espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, espectroscopia por energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores preparados na OER via caracterizações eletroquímicas (voltametria de varredura linear, voltametria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica);
- ✓ Estudar comparativamente a atividade entre os eletrocatalisadores formados e entender a influência do solvente de incorporação nas propriedades dos materiais.

Capítulo 2

Fundamentação

Teórica

2.1 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA

Desde o século XVIII até os dias atuais os combustíveis fósseis são a principal fonte de energia da sociedade [1]. A preocupação com o desenvolvimento de energias renováveis e sustentáveis cresce à medida que os impactos ambientais, a vulnerabilidade energética e o esgotamento dos combustíveis fósseis aumentam. Esses problemas que a sociedade enfrenta estão relacionados com a velocidade do avanço tecnológico, a maior utilização de transportes, a grande demanda por eletricidade (com 66% de sua geração pelo uso do petróleo, carvão e gás natural) e energia (81% da energia global fornecida pelos combustíveis fósseis) dentre outros fatores que englobam o crescimento das cidades, dados do ano de 2018 [17].

Uma fonte de energia dita sustentável não apresentará esgotamento substancial mesmo após seu uso contínuo, não provocará problemas ambientais, além de não oferecer riscos à saúde humana [4,17]. Dentre as fontes que se adequam a esses pré-requisitos, o gás hidrogênio é considerado por muitos autores a chave para o desenvolvimento de uma energia limpa e sustentável sendo uma das mais promissoras para a substituição do petróleo [17,18]. A energia contida em 1 kg de H_2 corresponde à energia de 2,75 kg de gasolina [19].

De toda matéria que compõe o universo, 75% de sua massa é composta por hidrogênio, sendo este elemento o mais abundante. Na crosta terrestre não é encontrado em sua forma elementar, mas sim combinado com outros elementos químicos [18]. Mesmo sendo o elemento mais leve, tem maior quantidade de energia por unidade massa. Sua combustão apresenta como produto a água, tornando-o uma fonte de energia excelente já que desde a sua obtenção até o seu uso, praticamente nenhum poluente é emitido [20]. Isto leva o hidrogênio a assumir o papel de combustível do futuro, agindo como a principal fonte de energia para o século seguinte [1].

O hidrogênio é considerado um vetor energético, ou seja, um armazenador de energia e como fonte energética pode ser usado para: produzir eletricidade, atuando como uma excelente solução tecnológica para a produção de energia inteiramente renovável e limpa; como combustível no setor de transportes, sistemas eólicos, solar e também em células a combustível; e ainda em sistemas de energias renováveis híbridos (combinação de várias fontes de energia renováveis para a melhoria da atuação) [4,18,21].

Não há na natureza quantidade suficiente do gás hidrogênio (H_2) para atender a demanda de energia, contudo, ele pode ser extraído de uma fonte primária que o contenha, seja este composto de fonte renovável ou não. O etanol, água, bactérias, gás natural, metanol e a gasolina são algumas das fontes pela qual o hidrogênio pode ser obtido [1]. Hoje em dia algumas tecnologias são usadas para a produção de H_2 e a intenção dos pesquisadores é produzi-lo em larga escala e utilizando cada vez menos recursos fósseis.

2.2 FORMAS DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO

A obtenção do H_2 é bastante flexível, dando abertura para cada país escolher a melhor maneira de obtê-lo de acordo com suas disponibilidades, sendo esta uma de suas características mais interessantes. O Brasil possui grande potencial na produção de hidrogênio por meio de fontes renováveis pois dispõe de vários insumos capazes de atuar nesta produção e por seguinte aplicar o hidrogênio formado na geração de energia. Porém, muitos projetos que envolvem este processo são cancelados, desperdiçando a capacidade do país em ampliar o setor energético utilizando esta matriz que é inteiramente renovável. Com isso, o H_2 produzido no país tem uso específico no âmbito industrial, como no setor petrolífero, indústria química ou na produção de fertilizantes [21].

Dentre as diferentes formas de produzir o hidrogênio, destacam-se as tecnologias, com as vantagens e desvantagens expostas na Tabela 2.1:

- ✓ **Fotobiológicas:** A ação conjunta de microrganismos e a luz solar, converte a água em H_2 . As fontes envolvidas neste processo são: algas verdes ou cianobactérias, água, microrganismos anaeróbios, luz solar, compostos orgânicos e bactérias fotossintéticas. As principais tecnologias são: biofotólise direta e indireta, fermentação escura e fotofermentação [1].
- ✓ **Decomposição Fotocatalítica da Água:** Com a absorção de luz por meio dos fotocatalisadores, mudanças químicas são geradas nos padrões de reação. No caso de uma reação envolvendo água e luz solar, há a produção de hidrogênio mediante a eletrólise fotocatalítica da água [1].

- ✓ **Eletroquímica:** A produção do gás hidrogênio se dá pela decomposição da água em H_2 e O_2 , usando a passagem de determinada corrente elétrica. Tem como principal tecnologia a eletrólise da água [1].
- ✓ **Termoquímicos:** São usados catalisadores e uma fonte de calor para quebrar moléculas de hidrocarbonetos e assim formar o H_2 . Os recursos mais usados são o gás natural, etanol e biomassas, tendo como principais tecnologias a gaseificação, reforma a vapor, conversão diretas em condições não oxidativas, reforma de CO_2 , dentre outros [1].

Tabela 2. 1 Processos de produção de H_2 . Fonte: Silva Veras, da et al, 2017 [1]

Processo	Vantagens	Desvantagens
Fotobiológico	Baixo custo, simples operação, dos resíduos podem ser consumidos os derivados orgânicos, funcionam em baixa luz solar.	Necessidade de luz continua, presença de CO_2 no gás produzido, baixo rendimento de H_2 , forma muitos produtos secundários, baixa eficiência de conversão da energia solar.
Fotocatalítico	Produce H_2 de forma renovável e inteiramente limpa, tem uma fonte inesgotável (Sol), o H_2 produzido é altamente puro e os reatores empregados são de fácil configuração.	Pouco eficiente, esta eficiência dependendo do grau de incidência solar da região em questão.
Eletroquímico	Não emite poluentes, utiliza a água como fonte, gera H_2 com alta pureza e é considerado o método mais renovável e promissor para produzir H_2 .	Consumo alto de eletricidade, necessita do desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis, alto custo de produção e eficiência um pouco baixa.
Termoquímico	Grande taxa de produção de H_2 com pureza maior que 99,95 %, tem um custo baixo na operação e é um processo já estabelecido.	Elevado custo de operação, emissão de CO_2 , alto consumo de energia e custo de operação.

Atualmente as formas economicamente mais viáveis de produzir hidrogênio são utilizando os combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação [22,23]. De 96% da produção de H_2 mundial que é feita por meio de combustíveis fósseis, 48% é por meio da reforma a vapor, 30% da indústria do petróleo e 18% da gaseificação do carvão. Em contrapartida, apenas 4% da produção mundial é através da eletrólise da água [20,21].

Uma problemática ainda enfrentada quando se trata do uso do gás hidrogênio como combustível, é a forma de armazenamento. Mas, apesar das barreiras tecnológicas e econômicas existentes o que ainda limita a utilização do H_2 , o fato de ter uma boa eficiência e, além disso, não causar danos ao planeta, justifica a contínua investigação dos pesquisadores em melhorar a eficiência na produção deste combustível.

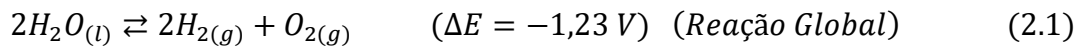
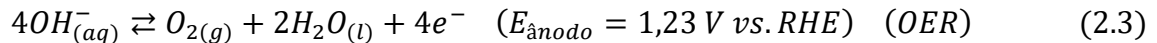
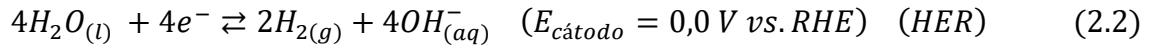
2.3 ELETÓLISE DA ÁGUA

Uma das formas já citadas de produzir H_2 é por meio da eletroquímica. Células a combustível, eletrólise da água e baterias de metal-ar são sistemas simples e confiáveis de energia que são regidos por processos eletroquímicos [24]. A eletrólise da água é umas das formas mais atraentes de produzir o H_2 para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis e emissão de CO_2 [17,21,25].

Water splitting, termo em inglês para decomposição da água, consiste, basicamente, no rompimento das ligações da água formando os gases hidrogênio (no cátodo, eletrodo negativo) e oxigênio (no ânodo, eletrodo positivo), representada na Equação 2.1 podendo ocorrer tanto em meio ácido como básico (pH 0-14). O procedimento se dá através da oxidação e redução da água que ocorrem de forma não espontânea (a quebra da água é termodinamicamente difícil, requer cerca de 286 kJ mol^{-1}), a temperatura e pressão ambiente [26], em que, com a passagem de corrente elétrica as ligações da água são decompostas. O elevado custo ao final do processo é atribuído ao alto consumo de energia elétrica, sendo esta a barreira para a utilização desta tecnologia em larga escala [24].

As semirreações envolvidas na eletrodecomposição da água são: Reação de Evolução do Hidrogênio (HER, sigla do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) e a Reação de Evolução do Oxigênio (OER, sigla do inglês *Oxygen Evolution Reaction*), explicitadas nas equações 2.2 e 2.3 respectivamente (representação em meio básico).

A HER, é a semirreação catódica, enquanto que a OER é a anódica onde ocorre a oxidação de íons hidroxila (OH^-) formando água e o gás oxigênio (Figura 2.1). Contudo, a OER possui uma cinética lenta, por possuir várias etapas de reação, provocando a elevação do consumo de energia para o processo [25,26].



Para que a OER e HER ocorram, é necessário que seja fornecido um potencial acima do teórico mínimo de 1,23 V, à temperatura de 25 °C. Esta energia adicional, chamada de sobrepotencial (η), é a energia de ativação, que deve assumir o menor valor, para que a reação prossiga com menor custo. O sobrepotencial é o potencial adicional que é aplicado para obter-se determinada densidade de corrente. Com a função de se ter um menor sobrepotencial possível, isto é, um menor consumo de energia, são usados eletrocatalisadores [26].

Figura 2. 1 Esquema geral da eletrólise da água em meio ácido, especificando também as reações quando em meio básico.



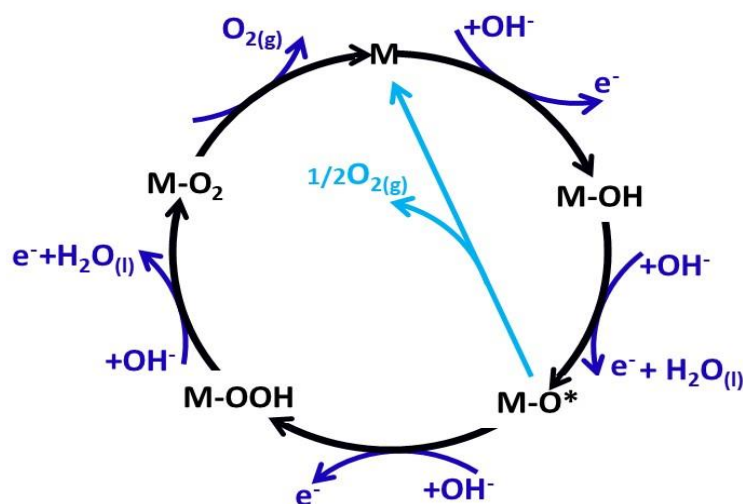
Fonte: Adaptado de [14]

2.3.1 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)

Na OER, a produção do oxigênio molecular (O_2) ocorre por meio de várias etapas envolvendo transferências de elétrons e prótons, sendo esta reação dependente do pH do eletrólito usado. Quando a solução é ácida ou neutra, duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas gerando quatro prótons (H^+) e moléculas de oxigênio (O_2). Já em meio alcalino, grupos hidroxilas (OH^-) são oxidados e convertidos em H_2O e O_2 [24].

Para produzir o O_2 é necessária a transferência de quatro elétrons, com a cinética favorável por meio de múltiplos passos, em que a cada etapa ocorre a transferência de um elétron. Com o acúmulo de energia gerada em cada etapa, a cinética se torna lenta e a reação é não favorável, o que resulta no sobrepotencial [24]. No meio alcalino, o mecanismo geral da OER se inicia com a adsorção e descarga de ânions OH^- na superfície dos eletrocatalisadores no sítio metálico (M) formando as espécies OH^- adsorvidas e liberando um elétron. Em seguida há a reação dos grupos hidroxila do eletrólito com as hidroxilas adsorvidas no eletrodo para formar água (H_2O) e O^* adsorvido e assim liberando outro elétron. Então o ânion OH^- reage com o O^* adsorvido dando origem a espécies OOH adsorvidas e a outro elétron. Na sequência os íons OH^- reagem com as espécies adsorvidas OOH formando água e O_2 adsorvido, além do quarto elétron e por fim o oxigênio molecular é desorvido [27,28]. As etapas estão exemplificadas na Figura 2.2.

Figura 2. 2 Mecanismo geral da OER evidenciando as multirreações envolvidas.



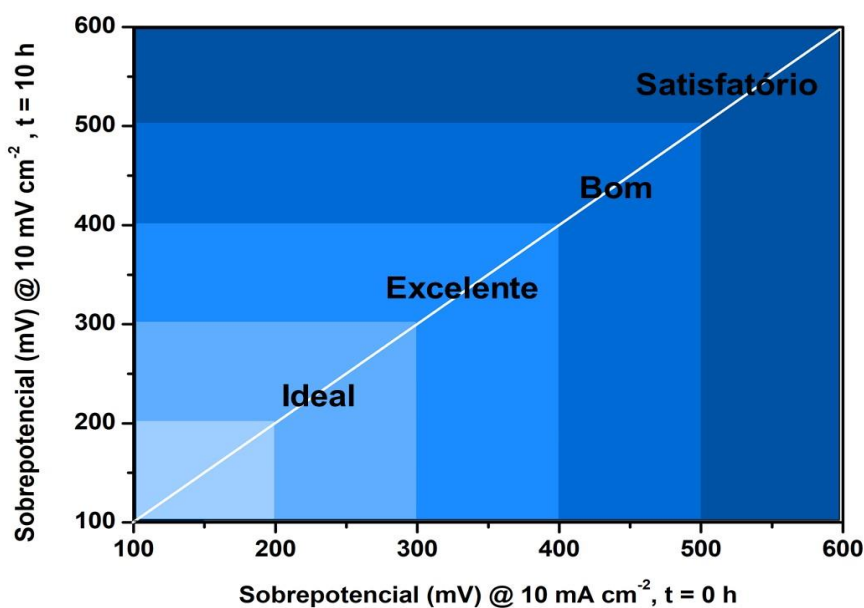
Fonte: Adaptado de [27,28]

A OER é fundamental não só para eletrólise da água como também em outros dispositivos de geração e armazenamento de energia como: baterias de metal-ar, células a combustível e células de eletrólise [27]. Por isso, ter catalisadores eficientes nessa reação é de tamanha importância. Formas de melhorar a atividade catalítica (reduzir o sobrepotencial), ser resistente a corrosão, trabalhar em toda faixa de pH, durabilidade a longo prazo, são barreiras encontradas no desenvolvimento de eletrodos eficientes em OER [29].

2.3.2 ELETROCATALISADORES PARA OER

Os catalisadores podem ser classificados de acordo com o sobrepotencial. Esta classificação é em função da energia gasta (η (mV)) para gerar uma densidade de corrente (J) de 10 mA cm^{-2} durante um mínimo de 10 h de operação. A escolha desta densidade de corrente se dá, pois, este valor é referente a 10% de um dispositivo eficiente na conversão de energia solar em combustível [30]. Diante disso, de acordo com a literatura, Tahir, *et al.* formularam um protocolo padrão para analisar a atividade e estabilidade de um catalisador em OER podendo ser classificados da seguinte forma: catalisadores ideais (200-300 mV), excelentes (300-400 mV), bons (400-500 mV) e satisfatórios (além de 500 mV), como ilustrado na Figura 2.3 [24].

Figura 2. 3 Classificação dos eletrocatalisadores para OER, com o sobrepotencial para gerar 10 mV cm^{-2} no intervalo de 0 a 10 h.



Fonte: Adaptado de [24].

Os eletrocatalisadores mais eficientes para estas reações são os baseados em metais nobres. Para HER, os derivados da platina (Pt) e para OER, principalmente os óxidos de irídio e rutênio (IrO_2 e RuO_2). Apesar de suas excelentes performances (baixos sobrepotenciais e alta mobilidade de prótons) tem seu uso em larga escala impedido pois são materiais escassos, de alto custo e apresentam baixa durabilidade [31-34]. Se faz necessário então, a produção de eletrocatalisadores alternativos que sejam eficientes, acessíveis economicamente, encontrados abundantemente e que tenham desempenho equivalente aos eletrocatalisadores convencionais [35,36]. Tem se destacado como eletrocatalisadores eficientes em OER os: sulfetos [37], nitretos [38], óxidos de metais de transição [39], fosfatos [40], hidróxidos [41], dentre outros.

Óxidos de metais de transição ganharam interesse nessa aplicação devido sua fonte abundante, baixo custo e ser resistente à corrosão. São excelentes condutores na OER por possuírem estados de oxidação multivalentes (M^{2+} , M^{3+} ou M^{4+}) significando mais sítios ativos para que a reação ocorra [24]. Especificamente os materiais a base de cobalto se mostram promissores como eletrocatalisadores em OER. Os elétrons de valência desta espécie são importantes na atividade catalítica na OER, bem como na condutividade elétrica. Com isso, desenvolver catalisadores para OER contendo o cobalto (Co) é altamente promissor para melhorar a oxidação da água [42-45].

O mecanismo da OER na superfície de óxidos metálicos deriva do descrito para os catalisadores metálicos, no qual o fator que governa o potencial da reação é a força com que o oxigênio ou os outros intermediários se ligam na superfície do catalisador. Deste modo, de acordo com o princípio de Sabatier, o melhor catalisador, isto é, aquele que possuir o menor sobrepotencial, se liga ao oxigênio de modo nem tão forte nem tão fraco [46].

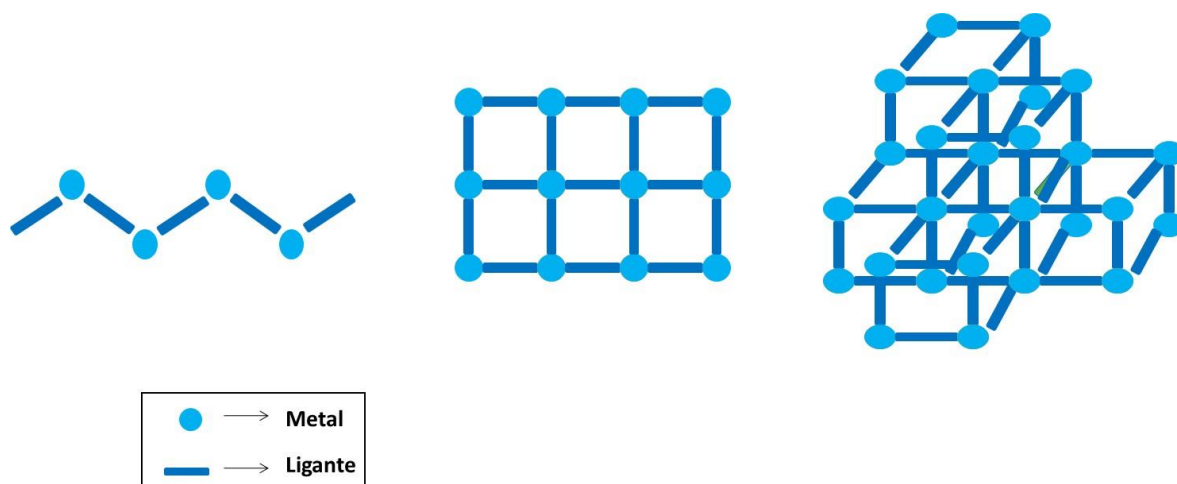
As características estruturais e morfológicas são muito importantes para a eficiência dos eletrocatalisadores, isso porque a OER é uma reação de superfície, ocorrendo entre a superfície do eletrodo e o eletrólito [47]. Portanto, variar estes aspectos varia também a eficiência dos catalisadores nesta reação. Por exemplo, o óxido de cobalto (Co_3O_4) que é empregado como eletrocatalisador em OER tem sua eficiência alterada de acordo com a forma que está arranjado espacialmente. No caso de nanopartículas de Co_3O_4 foi obtido o sobrepotencial (η) de 510 mV [48] e quando estes na forma de mesoporos, um sobrepotencial de 525 mV [49]. Assim produzir novos eletrocatalisadores para esta importante reação, que é a OER, estudando sua

composição e morfologia estão dentre os interesses dos pesquisadores incluindo a utilização de MOFs para tal propósito.

2.4 MOFs – *Metal Organic Frameworks*

Os polímeros de coordenação são sólidos cristalinos formados a partir de ligações coordenadas entre íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos multidentados [50]. Estas ligações podem ser sequenciadas de modo uni-, bi- ou tridimensionalmente (Figura 2.4) resultando em arranjos tridimensionais regulares que dependerão da forma que o ligante pode se coordenar ao metal como também das geometrias que o centro metálico poderá assumir [51,52].

Figura 2. 4 Representação dos possíveis arranjos que os polímeros de coordenação podem assumir (1D, 2D e 3D).



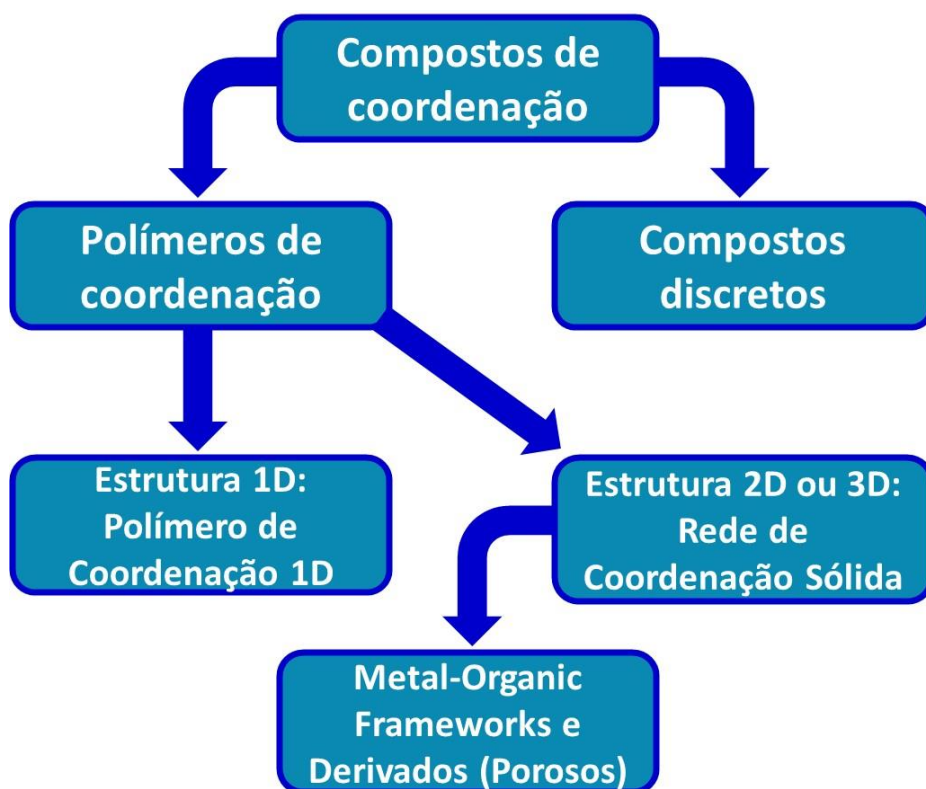
Fonte: Adaptado de [53].

Diante do recente aprofundamento no estudo dessa classe de materiais, algumas denominações foram atribuídas a eles, como: polímeros de coordenação, redes de coordenação e *Metal Organic Frameworks* (MOFs). A IUPAC determinou as diferenças entre cada nomenclatura. Compostos de coordenação que possuem suas entidades de coordenação se estendendo nas três dimensões são denominados polímeros de coordenação. Já as redes de coordenação também são formadas por compostos de coordenação que se repetem nas três dimensões, mas que apresentam

ligações cruzadas envolvendo duas ou mais cadeias. E as MOFs, são redes de coordenação que possuem porosidade em sua estrutura (Figura 2.5) [54].

As MOFs, ou redes metalorgânicas, podem ser obtidos por diversas rotas de síntese já descritas na literatura, dentre elas a solvotérmica [55], assistida por microondas ou ultrassons [56] e evaporação a temperatura e pressão ambiente [57]. Experimentalmente, não há muitas dificuldades na síntese, a grande questão é prever como ocorrerá a automontagem entre o ligante e o centro metálico, exigindo conhecimento de química de coordenação e explorar condições de reação como: temperatura, pH, solvente, escolha do metal e do ligante [57,58].

Figura 2. 5 Fluxograma hierárquico dos conceitos e nomenclaturas dos polímeros de coordenação.



Fonte: Adaptado de [59].

As MOFs apresentam características como: elevada área superficial, porosidade e flexibilidade na síntese o que possibilita as várias aplicações destes sólidos cristalinos já apontadas na literatura como: armazenamento e separação de gás, catalisadores, sensores luminescentes, distribuição controlada de fármacos, materiais magnéticos, dentre outras [50,60]. Além destas, as redes metalorgânicas

são utilizadas também como espécies de sacrifício para formar materiais inorgânicos [61].

Usar as MOFs como material de auto sacrifício é uma estratégia promissora pois os óxidos metálicos formados são feitos a partir da calcinação direta das MOFs sem algum molde extra [62]. Com este tratamento térmico os ligantes são decompostos podendo resultar na formação óxidos de metais de transição ou de compósitos de óxido de metal de transição/carbono dependendo das condições de síntese. Estes novos materiais, mantêm as propriedades morfológicas e da superfície da MOF precursora por meio do controle térmico (temperaturas, taxa de aquecimento, atmosfera, etc) [63-67]. Estes derivados de MOFs são bons candidatos para estocar hidrogênio [68,69], sensores [70], capacitores eletroquímicos [71], dentre outros.

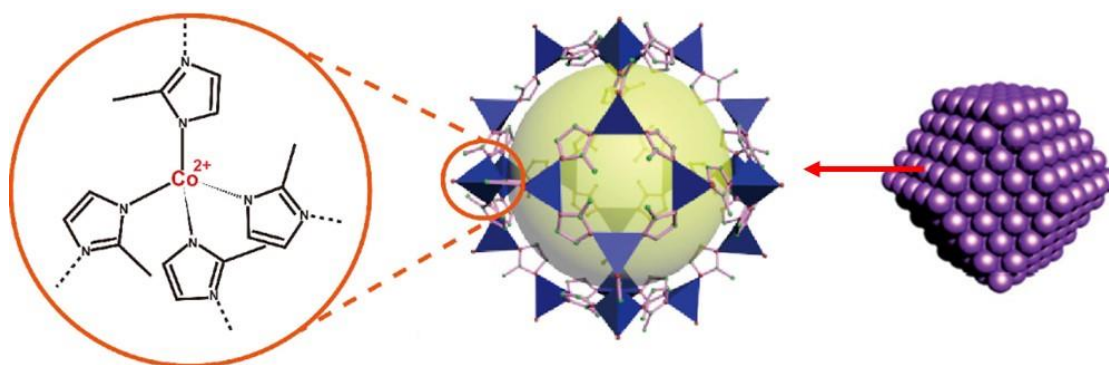
Podem atuar também como eletrocatalisadores caracterizados por ter elevada área superficial, distribuição uniforme de sítios ativos, poroso, com textura e topologia desejáveis, passível de funcionalização com heteroátomos, capazes de aumentar a eficiência e desempenho [72,73]. E dentre as MOFs que estão sendo empregadas nesta ação as ZIFs tem obtido destaque nas pesquisas [74].

2.5 ZIFs – *Zeolitics Imidazolate Frameworks*

As ZIFs constituem uma classe das MOFs, e são formadas a partir de um metal de transição e de ligantes a base do imidazol (Im) e tem se tornado bastante populares. As ligações entre o metal (M) e o ligante formam um ângulo de aproximadamente 145° (M – Im – M) [75] estrutura que se assemelha a presente nas zeólitas convencionais a base de silício refletindo assim uma topologia parecida entre as duas classes de materiais, motivo pelo qual são denominadas *Zeolitics Imidazolate Frameworks* [76]. Mais de 150 estruturas de ZIFs já foram sintetizadas e exibem alta estabilidade química e térmica, assim como as MOFs em geral, porosidade e alta área superficial, podendo ser usadas em catálise, adsorção, eletrodos, etc [11].

Em especial a ZIF-67 (Figura 2.6), é construída por íons de cobalto II (Co^{2+}) coordenados a átomos de nitrogênio do ligante 2-metilimidazol (2-Hmim) [11,15]. Possui fórmula química $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Co}$, massa molar de $221,1 \text{ g mol}^{-1}$ e área superficial específica de aproximadamente $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [11]. A ZIF-67 e seus derivados podem ser usados como supercapacitores, eletrocatalisadores, catálise heterogênea, materiais eletrodos, dentre outros [11].

Figura 2. 6 Representação da estrutura da ZIF-67.



Fonte: Adaptado [11,62,77].

2.5.1 DERIVADOS DA ZIF-67

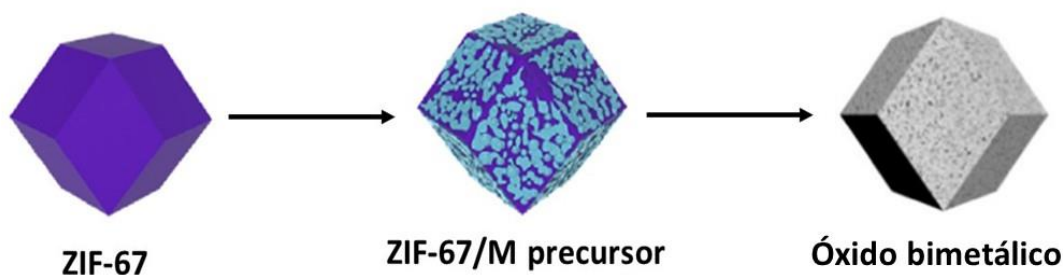
A ZIF-67 tem sido bastante empregada como molde para a produção de eletrocatalisadores para OER [15]. Como já dito, formar materiais inorgânicos a partir das MOFs é, de modo geral, simples, e com a ZIF-67 ocorre de mesma forma, por meio da calcinação direta da mesma. O grande uso da ZIF-67 para esta função se dá por conta do produto final formado, com bom número de sítios ativos de cobalto, que tem boa atividade em OER [78,79]. Outro fator importante é que por possuir uma morfologia poliédrica oca, porosa e 3D, pode melhorar a transferência de massa, o que resulta em um melhor desempenho dos catalisadores derivados das ZIFs [80,81]

A incorporação de outros metais de transição na ZIF-67 permite obter óxidos bimetalicos após calcinação. Estes, por possuírem um ambiente químico mais diversos e contando com o sinergismo das propriedades dos dois metais presentes na estrutura, promovem uma melhoria na atividade catalítica [82]. Alguns trabalhos na literatura já citam a dopagem com manganês, zinco, níquel, dentre outros metais, sendo usados tanto como eletrocatalisadores em OER, como também na HER e supercapacitores [11,13,14].

A incorporação destas espécies químicas pode ser realizada por meio de impregnação usando uma solução do cátion escolhido [22]. Então, no caso da ZIF-67, após sua preparação, ela é inserida em uma solução contendo o metal de escolha e somente após isto é calcinada obtendo-se o óxido metálico (Figura 2.7). A grande maioria dos casos de impregnação relatados utilizam soluções etanólicas [9,84] de

cátions de metais de transição, no entanto, também há casos de incorporação em solução metanólica com bons resultados [85,86,87].

Figura 2. 7 Representação do processo de obtenção de óxido bimetálico a partir da ZIF-67.



Fonte: Adaptado de [15,72,88].

Além da utilização de metais de transição, também são relatadas modificações estrutura da ZIF-67 utilizando átomos de boro [12], fósforo [39,78], metais de transição [39,78], deposição em nanotubos de carbono [80], dentre outras modificações procurando a melhoria da eficiência do eletrocatalisadores na OER.

Zhao e Chen [87], por exemplo, sintetizaram o Ni/Zn/Co/NC (NC = carbono grafítico dopado com nitrogênio), material derivado da ZIF-67 e ZIF-8, que é uma espécie isoestrutural a ZIF-67 contendo íons zinco no lugar do cobalto. Este foi empregado como eletrocatalisador em OER e apresentou uma excelente atividade eletrocatalítica com sobrepotencial de 285 mV na densidade de corrente de 10 mA cm⁻² e KOH a 1 mol L⁻¹, além de grande durabilidade [87]. O material construído a partir da matriz LDH (Hidróxido duplos lamelares) e calcinado a 600 °C, imobilizado em uma espuma de níquel, denominado ZIF@LDH@Ni foam-600, apresentou um η = 318 mV [89]; materiais do tipo core-shell baseados em Co₃O₄/NiCo₂O₄ com η = 340 mV [90], com reação em eletrólito de 1 mol L⁻¹ KOH; e também o Co@NC/NF (NF = espuma de níquel) com η = 390 mV [91], mas com concentração de 0,1 mol L⁻¹ de KOH, todos os sobrepotenciais para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Estes sendo bem melhores que os compósitos monometálicos com sobrepotenciais de, por exemplo, o Co₃O₄-C (compósito de óxido de cobalto e carbono) com um sobrepotencial de 446 mV (10 mA cm⁻² e 0,1 mol L⁻¹ KOH) [92].

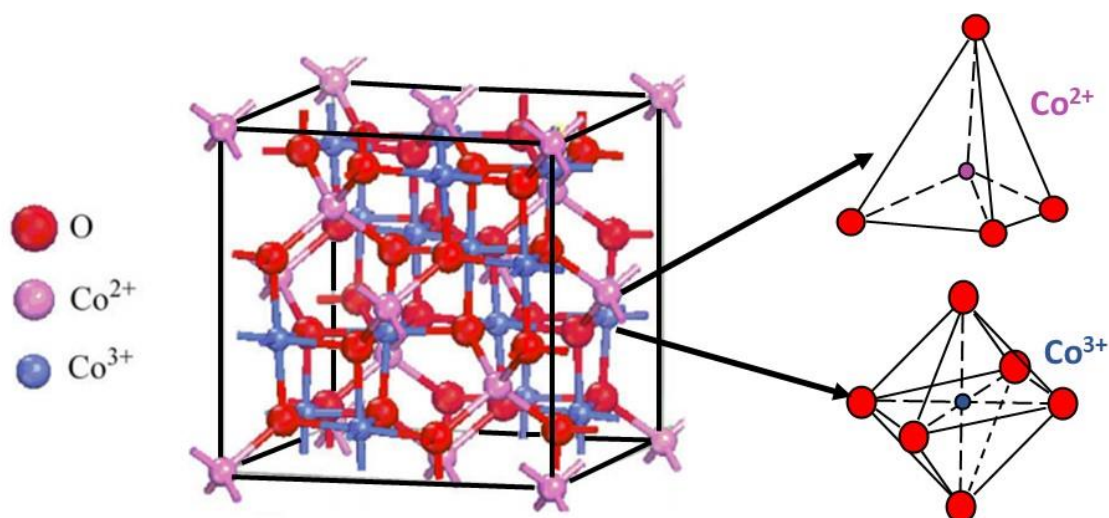
Todos esses exemplos de derivados da ZIF-67 evidenciam a crescente utilização destes materiais como eletrocatalisadores para OER. Neste trabalho, foram

investigados, especificamente, os derivados da ZIF-67 na forma de óxido de cobalto e cobaltitas dos metais de transição manganês, níquel e zinco.

2.5.2 COBALTITAS E SUA ATIVIDADE EM OER

As cobaltitas são óxidos a base de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e têm alto potencial na área de conversão de energia, além de uma boa estabilidade térmica e química em atmosferas oxidantes [93]. Sendo assim, preparar óxidos de cobalto é um alvo de interesse dos pesquisadores pois suas propriedades possibilitam a utilização destas espécies em: fotocatalise, materiais sensores, eletrodos, dentre outras [94]. O Co_3O_4 e também o óxido de cobalto na forma CoO , são estáveis e usadas industrialmente [94]. Enfatizando o Co_3O_4 (Figura 2.8), apresenta um comportamento antiferrimagnético e possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio [94,95].

Figura 2. 8 Representação da estrutura cristalina do Co_3O_4 .

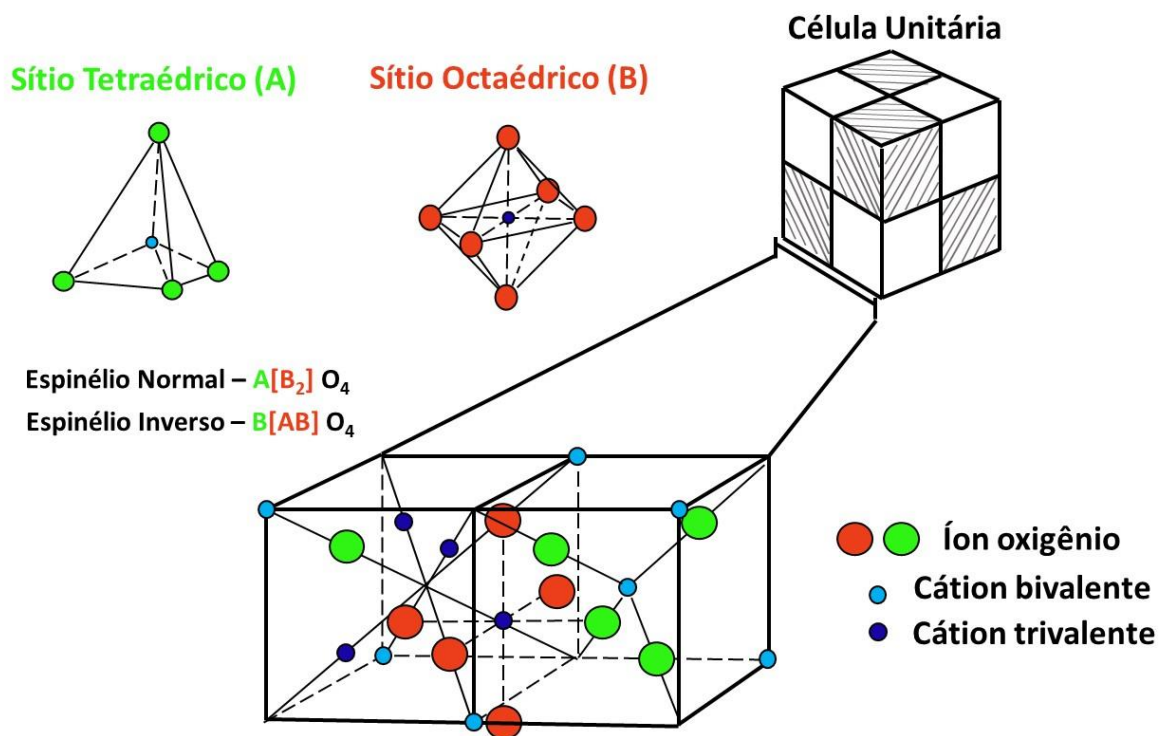


Fonte: Adaptado de [96].

Os espinélios (Figura 2.9) são materiais minerais compostos por óxidos e possuem estruturas regulares que apresentam uma célula cúbica de face centrada e, geralmente, pertencem ao grupo espacial $Fd3m$ [95,97,98]. Os íons metálicos que compõem os espinélios estão dispostos em sítios tetraédricos e octaédrico, e os átomos podem estar arranjados na forma de espinélio normal, inverso ou misto [93,98].

O tipo normal, tem fórmula geral AB_2O_4 , sendo A cátions bivalentes (M^{2+}) em sítios tetraédricos e B cátions trivalentes (M^{3+}) em sítios octaédricos [93,97,98]. No espinélio inverso os cátions estão dispostos na forma $B[AB]O_4$, com M^{2+} (A) ocupando um ambiente octaédrico e os íons M^{3+} (B) estando metade em sítios octaédricos e a outra metade em sítios tetraédricos [93,97,98]. Já no caso dos espinélios mistos, os cátions ocupam os sítios de forma intermediária entre o tipo normal e inverso [99].

Figura 2. 9 Representação da estrutura do tipo espinélio.



Fonte: Adaptado de [100].

A organização que os cátions vão assumir na rede cristalina depende de um conjunto de fatores que envolvem raio e carga das espécies catiônicas, temperatura e também os efeitos que o campo cristalino vai gerar no material [97]. Na célula unitária, há 8 fórmulas unitárias, contendo um total de 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos disponíveis. No entanto, apenas 1/8 dos tetraédricos, isto é, 8 sítios tetraédricos e metade dos octaédricos (16) são ocupados, isto é, 24 cátions e contêm também 32 ânions, com um total de 56 átomos [97,99].

No caso do Co_3O_4 também estão presentes cátions com estados de oxidação variados. A cobaltita se encontra na forma de espinélio normal (AB_2O_4) com cátions

Co^{2+} em sítios tetraédricos e os Co^{3+} em sítios octaédricos [94]. E se tratando do seu desempenho como eletrocatalisador, este apresenta um alto valor de capacitância específica e com uma morfologia projetada, como por exemplo estruturas ocas, evidencia uma área superficial mais elevada, porosidade e melhor condutividade elétrica para os processos eletroquímicos, o que o torna um catalisador mais eficiente [101,102].

Além das propriedades catalíticas do Co_3O_4 , as cobaltitas incorporadas com outros metais de transição possibilita uma elevação na condutividade além da disposição de mais centros redox ativos no catalisador [103]. Na literatura há descrito o uso de algumas cobaltitas, com morfologias variadas em OER, apresentando bons resultados. Por exemplo, nanofolhas de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ com um sobrepotencial de 360 mV (10 mA cm^{-2}) [104], placas hexagonais de Co_3O_4 e CoO com $\eta = 375 \text{ mV}$ ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) [105] e dodecaedros mesoporosos derivados de MOFs compostos por $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ com $\eta = 420 \text{ mV}$ (50 mA cm^{-2}) [106], sendo este último exemplo semelhante a ideia proposta neste trabalho.

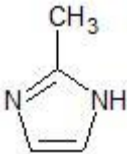
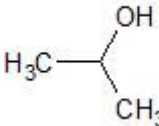
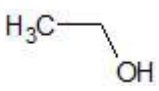
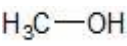
Capítulo 3

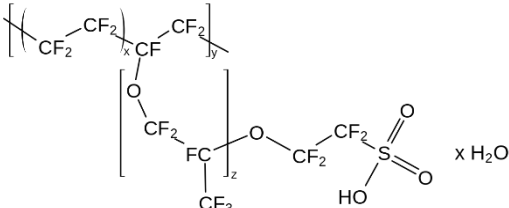
Metodologia

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados para as sínteses realizadas neste trabalho, incluindo solventes, sais metálicos e ligante, estão listados na Tabela 3.1. Todos eles foram usados sem purificação prévia.

Tabela 3. 1 Reagentes usados nas sínteses.

Reagente	Composição/Estrutura	Origem	Grau de Pureza
LIGANTE			
2-metilimidazol (2-Hmim)		Sigma-Aldrich	99%
SOLVENTES			
Álcool isopropílico	 C ₃ H ₈ O	Vetec	99%
Etanol	 C ₂ H ₅ OH	Dinâmica Química	99%
Metanol	 CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	99%
SAIS METÁLICOS			
Nitrato de cobalto II hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Dinâmica Química	99%
Nitrato de manganês II hidratado	Mn(NO ₃) ₂ •xH ₂ O	Vetec	99%

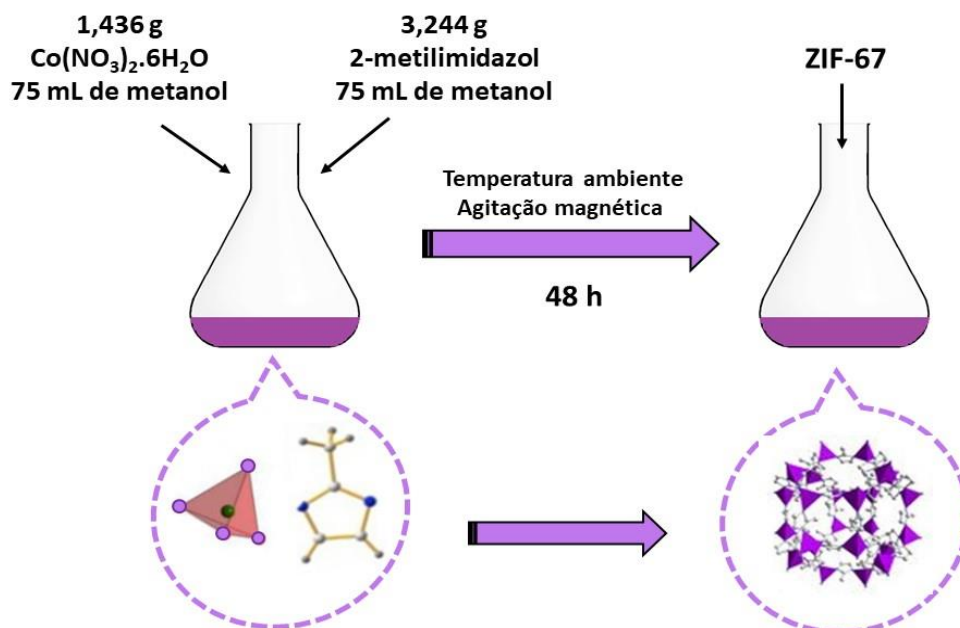
Nitrato de níquel II hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Vetec	99%
Nitrato de zinco II hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Synth	99%
DEMAIS REAGENTES			
Ácido clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37%
Água deionizada	H ₂ O	-	-
Espuma de níquel	Ni metálico	QiJing Ltd., China	99,8%
Hidróxido de potássio	KOH	Nuclear	> 85%
Nafion	 C₇HF₁₃O₅S•C₂F₄	Sigma-Aldrich	5 wt.% em álcool e água

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 SÍNTESE DA ZIF-67

A ZIF-67 foi sintetizada otimizando o procedimento descrito em [62] (Figura 3.1). Primeiramente, 1,436 g (8 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,244 g (40 mmol) de 2-Hmim foram dissolvidos, cada um, em 75 mL de metanol. Após homogeneizadas, as soluções foram misturadas e o sistema foi deixado a temperatura ambiente e agitação magnética durante 48 h. Ao fim do tempo adequado, os nanocristais de coloração púrpura foram coletados por centrifugação (15 minutos a uma rotação de 3500 rpm). O sobrenadante foi descartado e o decantado seco a temperatura ambiente.

Figura 3. 1 Representação da síntese da ZIF-67.

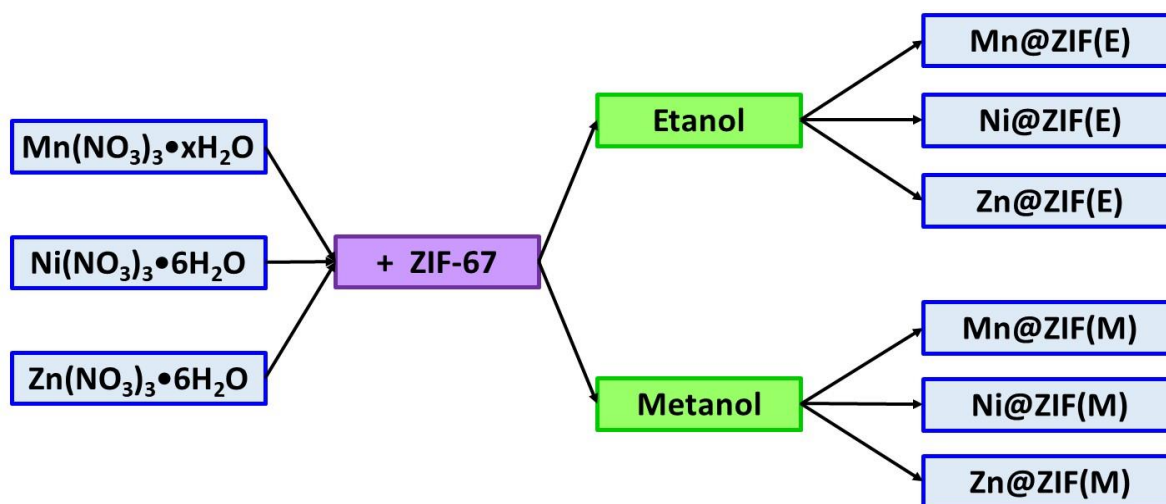


Fonte: Adaptado de [62]

3.2.2 INCORPORAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na ZIF-67

A inserção dos íons metálicos na estrutura da ZIF-67 foi feita utilizando uma rota adaptado de acordo com o reportado por [61]. Para isso, foram feitas soluções etanólicas de 75 mL contendo 100 mg de cada sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, no caso do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi usado 400 mg. Em seguida, após a solubilização completa dos sais, 50 mg da ZIF-67 foi inserida em cada solução e os sistemas foram submetidos a agitação magnética, a temperatura ambiente, durante 30 minutos. Posteriormente, os sistemas foram centrifugados durante 15 minutos a uma rotação de 3500 rpm. O sobrenadante foi descartado e o decantado seco a temperatura ambiente, por 24 h. O mesmo procedimento foi seguido utilizando o solvente metanol. No esquema 3.1, está descrito a nomenclatura dada a cada uma das amostras preparadas.

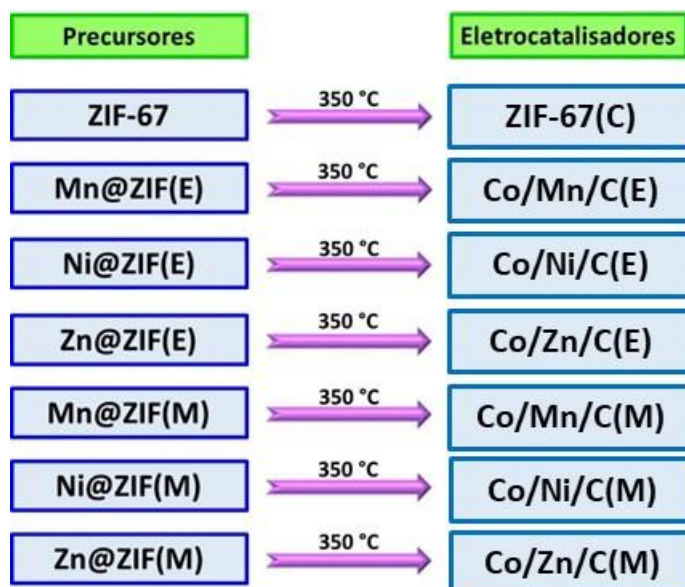
Esquema 3. 1 Representação da nomenclatura adotada para as amostras obtidas a partir das incorporações realizadas.



3.2.3 SÍNTESE DOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS

Tal procedimento está baseado no proposto na literatura [9]. Os óxidos bimetálicos foram preparados a partir da calcinação das espécies M@ZIF(E) e M@ZIF(M) , com $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$ e Zn . Para a realização deste processo, primeiro, uma mufla foi estabilizada a temperatura de 350°C . Depois de mantida a temperatura, cadinhos contendo 30 mg das espécies foram inseridos na mufla e calcinados durante 2 h. Em seguida, o material foi deixado a temperatura ambiente até esfriar e ser reservado. O mesmo processo foi feito para a ZIF-67, sendo o material calcinado nomeado aqui ZIF-67(C). No total foram preparados sete materiais posteriormente empregados como eletrocatalisadores listados no Esquema 3.2.

Esquema 3. 2 Nomenclatura adotada para os eletrocatalisadores sintetizados.



3.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises para as amostras após a incorporação dos metais níquel, manganês e zinco foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O difratômetro usado foi da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, na faixa de 2θ de 3° a 80° , com um passo de $0,05^\circ/\text{min}$, utilizando o $K\alpha$ do cobre ($0,15\text{ nm}$) como fonte monocromática de radiação.

Já dos compostos após a calcinação, as análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Foi utilizado um difratômetro Bruker D2PHASER, com radiação $K\alpha$ do cobre ($0,15\text{ nm}$), varrendo uma faixa de 2θ de 10° a 80° , com um passo de $0,02^\circ/2\text{ s}$. O tamanho de cristalito, os parâmetros de rede e as posições atômicas foram determinadas pelo refinamento de Rietveld usando o pacote de software Análise de Materiais Usando Difração (MAUD).

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho dos materiais foram registrados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e sua obtenção foi a partir do uso de um espectrofotômetro FTIR, Shimadzu modelo IR Prestige-21. A técnica empregada foi o uso de pastilhas de KBr com aproximadamente 1% de amostra e a faixa de varredura dos espectros foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman dos materiais após calcinação foram feitos no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), utilizando um equipamento inVia da Renishaw, com laser de Ar – 20 mW-518 mW. As condições de análise foram: potência de 10 %, varredura na região de 200 a 2400 cm^{-1} e comprimento de onda fixo em 514 nm.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa das MOFs após a modificação de sua estrutura foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu, sendo registrados no intervalo espectral de 190 a 800 nm. O método empregado foi o da dispersão da amostra em uma pastilha de sulfato de bário (BaSO_4), sendo este usado como padrão de referência.

3.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas termogravimétricas das espécies após impregnação e calcinação foram obtidas no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), do Departamento de Química da UFPB, utilizando um termoanalisador

DTG-60 Shimadzu. Para a realização das análises, 10 mg de cada amostra foi depositada em um porta amostra de alumina e foram aquecidas com uma faixa de temperatura de 10 °C/min, em atmosfera de O₂, com vazão de 50 mL/min em um intervalo de temperatura de 30 a 900 °C.

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As morfologias dos óxidos bimetálicos sintetizados e sua composição foram caracterizadas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (MEVEC/FESEM, Carl Zeiss, modelo Supra 35-V, UFRN) acoplado a um detector Bruker EDS (XFlash 410-M). Os parâmetros empregados para realizar o MEVEC foram: WD = 9,1 e 8,7 mm e tensão de 15 kV. Todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro.

3.3.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X (XPS)

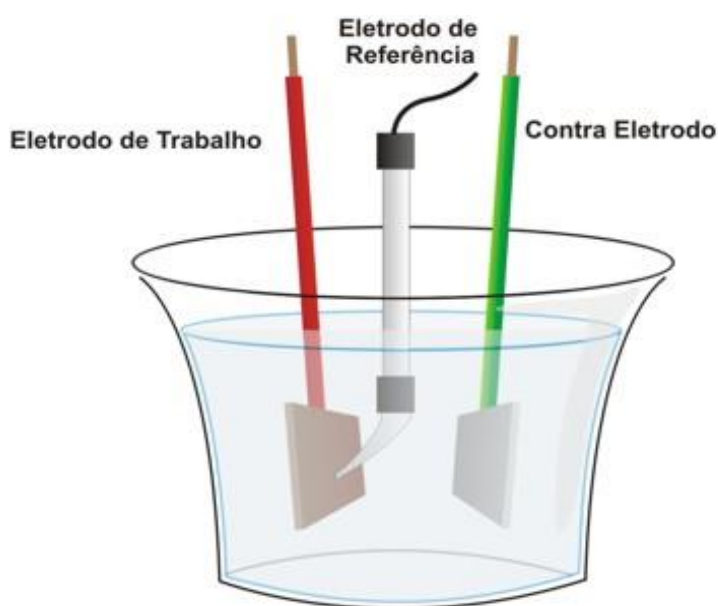
Os estados químicos da superfície dos compósitos contendo manganês sintetizados foram estudados a partir da técnica Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (XPS). A caracterização foi feita usando um espectrômetro SPECS Phoibos 150 (Universidade de Aveiro), com uma fonte de raios X monocromático do K α -Al de fonte de intensidade (1486,6 eV). Foi usado o método de dispersão das amostras em acetona e deposição em silício por revestimento por gota. A energia de ligação foi referenciada com base no C 1s (carbono 1s) a 284,8 eV. Foi utilizado o software CasaXPS para a deconvolução dos espectros, obtendo-se a altura, a área e a posição dos picos analisados. Todos os picos simétricos foram ajustados usando uma função Gaussiana e Lorentziana mista.

3.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram todas realizadas usando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com um módulo de

impedância FRA32M acoplado pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB. Os testes ocorreram a temperatura ambiente de 25 °C utilizando o eletrólito de KOH a 1 mol/L. A célula eletroquímica (Figura 3.2) adotada apresenta a configuração padrão de três eletrodos, o de referência (Ag/AgCl), o contraeletrodo (fio de platina) e o de trabalho. Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir dos eletrocatalisadores sintetizados.

Figura 3. 2 Representação da célula eletroquímica utilizada para as análises.



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato> (acessado em 29/04/2020).

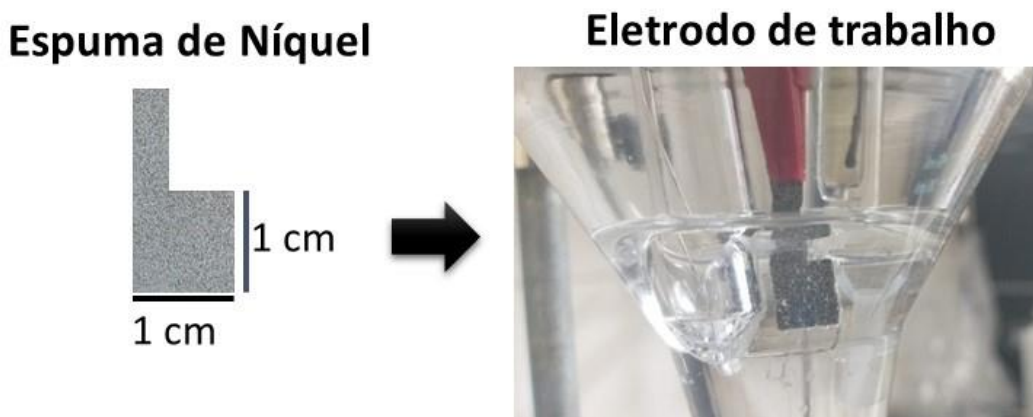
3.4.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram preparados a partir da deposição dos eletrocatalisadores em um coletor de corrente, a espuma de níquel (Figura 3.3). Estas espumas apresentando 99,8% de níquel, porosidade $\geq 95\%$ e área útil de 1 cm² foram inicialmente sonificadas por 8 minutos no ultrassom com uma solução de HCl 3 mol/L, álcool isopropílico e água deionizada, respectivamente, para remover as impurezas da superfície. Ao fim, as espumas secaram a temperatura ambiente.

Posteriormente, as tintas catalíticas foram preparadas a partir da adição de 5 mg de cada eletrocatalisador (sendo da ZIF-67(C) usado 10 mg) em uma solução

contendo 20 μL de Nafion e 500 μL de álcool isopropílico, o sistema sendo então levado ao ultrassom até a homogeneização da suspensão [107]. Por fim, com o auxílio de uma pipeta a tinta catalítica foi dispersada na superfície limpa de espuma-Ni e foi deixado a temperatura ambiente para formar o eletrodo de trabalho.

Figura 3. 3 Representação da espuma de níquel utilizada.



3.4.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV)

As medidas de polarização anódica para avaliar a reação de evolução do oxigênio (OER) foram realizadas através da voltametria de varredura linear (LSV, sigla do inglês *Linear Sweep Voltammetry*). Antes de cada medida, os eletrodos/eletrocatalisadores, foram submetidos a 20 ciclos de voltametria cíclica (CV, sigla do inglês *Cyclic Voltammetry*) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de 0 – 0,5 V vs. Ag/AgCl, para que o catalisador fosse ativado [107]. A resistência do eletrólito foi determinada antes das medidas via espectroscopia de impedância, para à compensação da queda ôhmica (iRs), onde Rs é a resistência da solução. Por fim, as medidas de LSV foram realizadas com varredura de 5 mV s^{-1} numa faixa de potencial de 0,2 – 1,6 V vs. Ag/AgCl. Os potenciais medidos (com iRs corrigido) foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Equação 3.1) [107]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + 0,1976 \quad (3.1)$$

Sendo o pH = 13,5 referente à solução 1 mol/L de KOH.

Os valores de sobrepotencial (η) foram determinados usando a Equação 3.2:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 V \quad (3.2)$$

A partir das curvas de LSV foi realizada a análise de Tafel, com o intuito de averiguar a cinética dos catalisadores (Equação 3.3) [108].

$$\eta = \alpha + b \log(i) \quad (3.3)$$

Sendo η o sobrepotencial, α uma constante, $b = \eta / \log(i)$ a inclinação de Tafel dado em mV dec^{-1} e i a densidade de corrente.

3.4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)

Esta análise foi utilizada para determinar a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}) valor este aplicado na determinação da área eletroquimicamente ativa. No caso, é feito o estudo das reações de oxirredução das espécies eletroativas mediante a aplicação de um potencial variante em determinado tempo. As curvas de CVs foram obtidas em uma região não-faradaica, com taxas de varreduras entre 10 – 100 mV s^{-1} .

3.4.4 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)

A área eletroquimicamente ativa (ECSA, sigla do inglês *Electrochemical Active Surface Area*) reflete a área superficial real do material, aquela que é exposta ao eletrólito e por isso fornece uma medida significativa da propriedade catalítica inerente aos eletrocatalisadores [109]. De acordo com o retratado por McCrory *et al.*, 2013 [110], a ECSA é obtida baseada na medida da capacitância da dupla camada (C_{DL}) de acordo com a Equação 3.4.

$$i_a = v C_{DL} \quad (3.4)$$

Sendo C_{DL} determinada a partir da relação linear entre o pico de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v) obtidas das curvas de voltametria cíclica.

A Equação 3.5 utilizada para calcular a ECSA necessita do valor de capacitância específica (C_s), mas no caso dos materiais estudados no trabalho este

valor não é determinado, então foi utilizada a relação de proporcionalidade entre os valores de ECSA e C_{DL} para explicitar qual eletrocatalisador tem maior área eletroquimicamente ativa [51].

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_s} \quad (3.5)$$

3.4.5 CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)

Nesta técnica eletroquímica os eletrodos de trabalhos foram submetidos a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} ao mesmo tempo em que o potencial era avaliado em função do tempo [111]. Então, a utilidade desta análise é na observação da estabilidade dos eletrodos no trabalho, podendo, portanto, estudar a degradação dos eletrodos. Os ensaios foram em um período de 15 h e nas mesmas condições que todas as análises ocorreram (solução de KOH, 1 mol/L, temperatura ambiente de 25°C).

3.4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Se tratando de processos cinéticos e catalíticos, a EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) se mostra muito poderosa pois fornece informações a respeito dos processos físico-químicos que acontecem na interface eletrodo/eletrólito [112]. O eletrodo de trabalho foi polarizado nos potenciais 1,29, 1,49 e 1,63 V vs. RHE, que se refere a antes, durante e depois da OER, respectivamente, sendo usada uma faixa de frequência de 0,01 Hz – 10 kHz e amplitude de tensão de 10 mV. Para a obtenção dos espectros de impedância foi utilizado um modelo de circuito equivalente e um procedimento não-linear de encaixe por mínimos quadrados implementado no software Z-View.

Capítulo 4

Resultados e

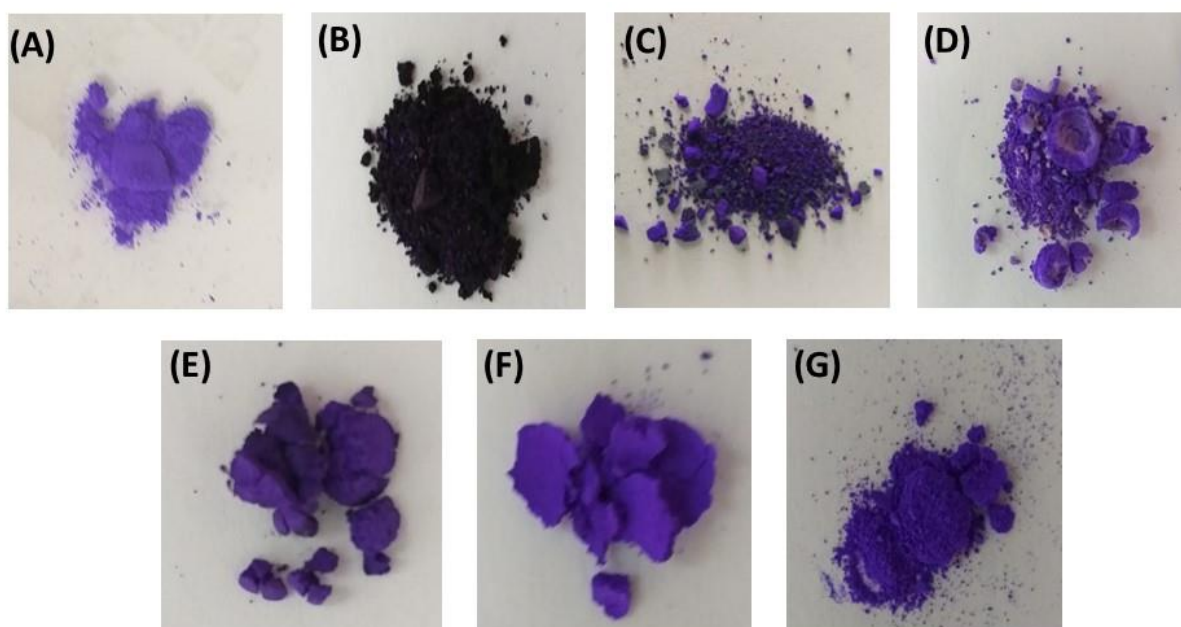
Discussão

As rotas de síntese empregadas se mostraram eficazes na obtenção dos materiais desejados, além de demonstrarem reprodutibilidade. A síntese da ZIF-67 apresentou um rendimento em mol de aproximadamente 58%, originando um pó de cor característica roxa (Figura 4.1 (A)). As fases de incorporação dos metais na ZIF-67 e obtenção dos óxidos apresentam um rendimento em massa próximo a 50%, sendo por isso necessárias várias repetições para obter quantidade suficiente para a aplicação e análises.

Durante a etapa de incorporação dos metais na estrutura da ZIF-67, foi observado que nas espécies em que os íons foram incorporados usando etanol, ocorreram mudanças na coloração do pó obtido. A ZIF-67, quando em contato com a solução etanólica de nitrato de manganês formou um sólido de cor vinho, quando o meio era nitrato de níquel em etanol, formou um pó roxo com uma crosta verde e quando em contato com a solução etanólica de nitrato de zinco formou também um pó característico roxo, no entanto, com uma crosta branca (Figura 1).

Esta crosta é formada pelo excesso de sal metálico que fica depositado na superfície da ZIF-67, indicando que no caso da incorporação em etanol houve o processo de adsorção e impregnação. Enquanto que no caso da síntese em metanol, sugere-se que houve adsorção dos metais Mn, Ni e Zn, já não são observadas mudanças significativas na coloração dos pós formados e não há formação de crosta na superfície dos materiais.

Figura 4. 1 Fotos das amostras: (A) ZIF-67, (B) Mn@ZIF(E), (C) Ni@ZIF(E), (D) Zn@ZIF(E), (E) Mn@ZIF(M), (F) Ni@ZIF(M) e (G) Zn@ZIF(M).



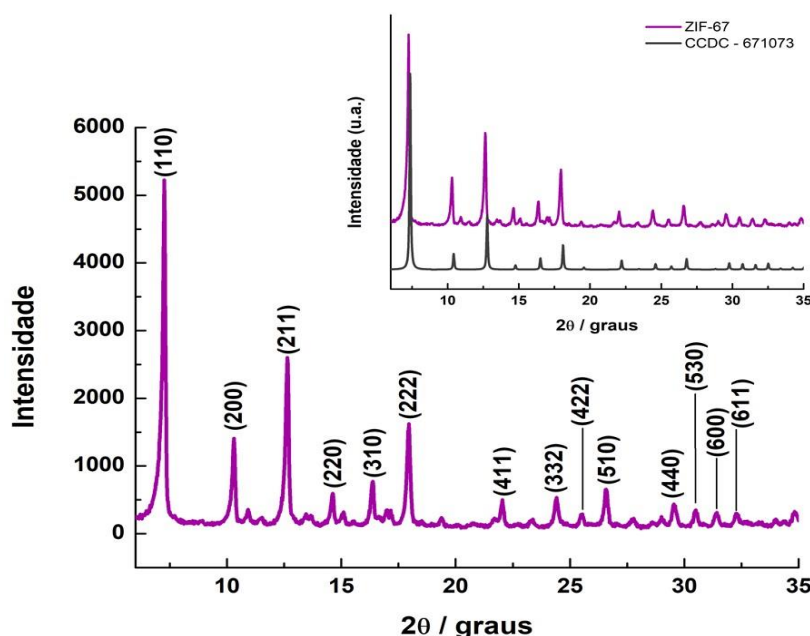
Para a obtenção dos eletrocatalisadores, como já visto, algumas etapas de síntese foram necessárias. E com função de averiguar as mudanças que ocorreram nas estruturas durante o processo, após cada passo as caracterizações foram realizadas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ZIF-67, M@ZIF(E) E M@ZIF(M), COM M = Mn, Ni E Zn.

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os padrões de difração das espécies foram obtidos com o intuito de identificar a fase cristalina dos materiais sintetizados. Na figura 4.2, está explicitado o difratograma da ZIF-67 produzida no trabalho. É observado que tal espécie apresenta o padrão de difração idêntico ao da ZIF-67 já presente no banco de dados da CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*), na ficha 671073. Isso comprova que a síntese possibilitou a preparação do sólido cristalino desejado de maneira eficaz.

Figura 4. 2 Difratograma da ZIF-67 sintetizada em comparação com o descrito na literatura.



O padrão de difração apresentado pela ZIF-67 sintetizada no trabalho está de acordo com o já descrito por outros autores na literatura [76,113]. Os picos estão levemente deslocados para menores ângulos comparados ao padrão teórico,

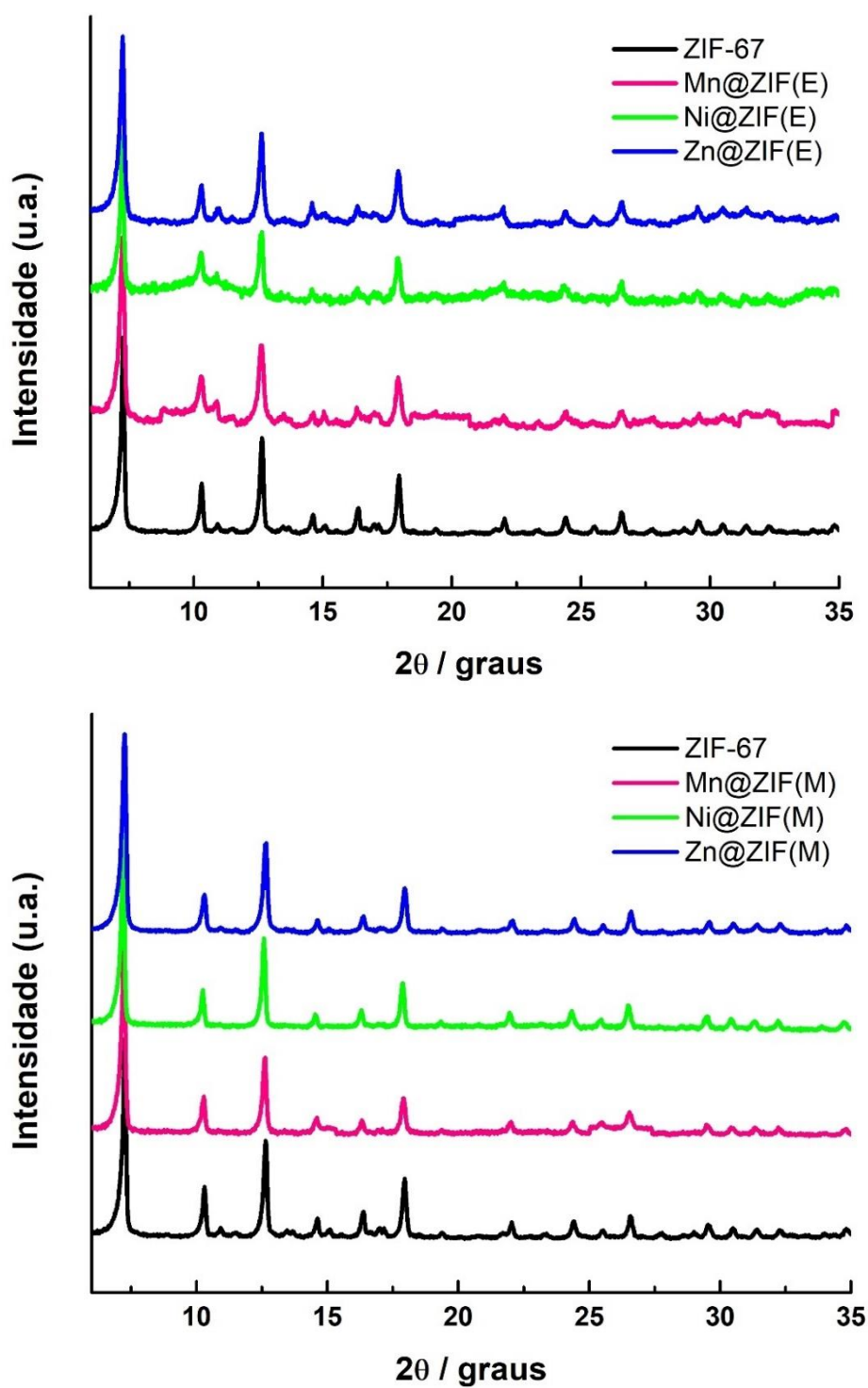
apresentam baixa largura a meia altura, indicando alta cristalinidade do material, além de apresentar os picos de maior intensidade de acordo com a ficha, sendo o principal referente a família dos planos (110) a 2θ 7,26°. Além dos picos referentes ao padrão de difração da ZIF-67, são observados outros de intensidades menores. Estes picos são referentes a uma segunda fase, já descrita na literatura, que se forma a partir da coordenação entre o cobalto e o 2-Hmim. Esta fase ocorre de maneira natural a partir da rota de síntese utilizada [114].

Na Figura 4.3, estão os difratogramas das ZIF-67 impregnadas com Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} tanto em etanol como em metanol. De maneira geral nota-se que o padrão de difração do material base é mantido para todas as espécies. A ausência de picos adicionais para os materiais modificados em metanol indica que nenhuma outra fase secundária foi obtida. Contudo, as incorporações realizadas em etanol levaram a ocorrência de novos sinais próximos a 10,5°, 22° e 35°.

Estes picos estão relacionados com a formação de hidróxidos duplos em camada (LDH = *Layered Double Hydroxide*). Quando realizada a impregnação de cátions metálicos em etanol geralmente também leva à formação de LDHs na superfície da ZIF-67 devido à hidrólise dos íons metálicos [85,90]. Com isto, gera uma degradação parcial da estrutura da ZIF-67, liberando íons cobalto que precipitam na forma de LDH bimetálico de Co e M (Ni, Mn e Zn, no caso deste trabalho) [85,90].

O pico de maior intensidade para todos é o referente a família de planos (100) em 2θ 7,24° (Mn@ZIF(E)), 7,22° (Mn@ZIF(M)), 7,22° (Ni@ZIF(E)), 7,2° (Ni@ZIF(M)), 7,24° (Zn@ZIF(E)) e 7,26° (Zn@ZIF(M)). E esses leves deslocamentos se dão por conta da inserção dos cátions nos poros e/ou superfície da matriz e sendo observado para todos os outros picos.

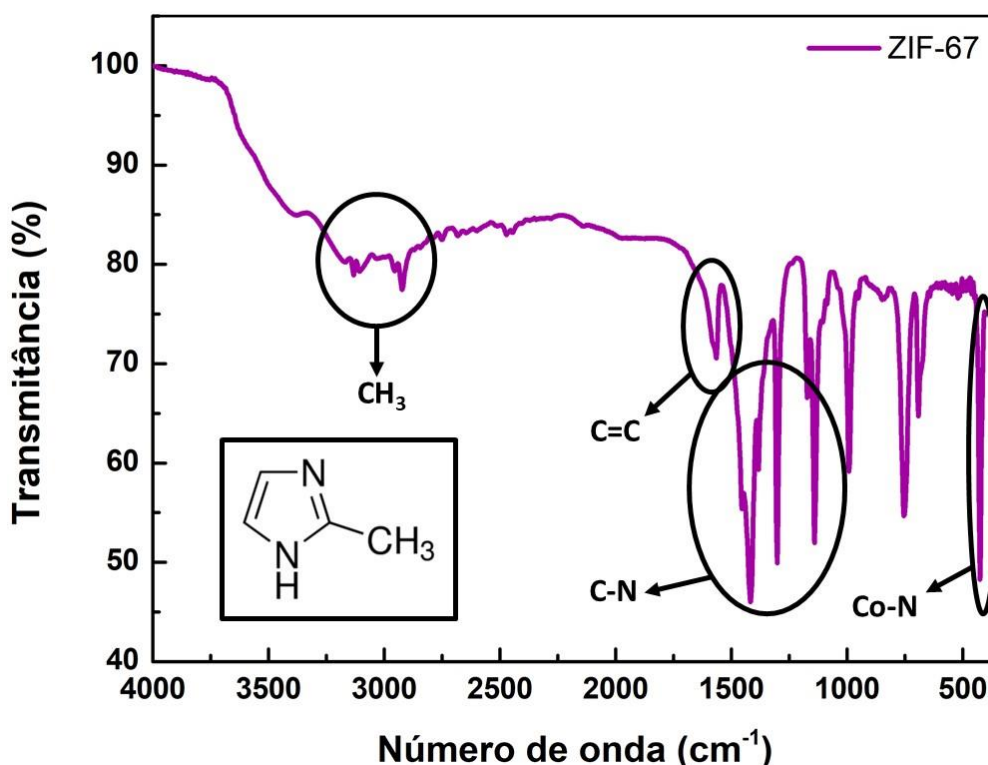
Figura 4. 3 Difratoograma das espécies após incorporação dos cátions em etanol e metanol.



4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Nos espectros de absorção na região do infravermelho é possível observar as bandas características das ligações presentes em uma dada amostra. No espectro da ZIF-67 (Figura 4.4) vê-se as bandas referentes aos modos de vibrações típicas das ligações do ligante 2-Hmim e de espécies adsorvidas. São elas: estiramento da ligação O-H (3383 cm^{-1}) de moléculas de solventes adsorvidas na estrutura da ZIF-67, estiramento da ligação C-H em 3132 cm^{-1} e os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo CH_3 (2958 e 2924 cm^{-1}). Também o estiramento da ligação C=C do anel (1566 cm^{-1}), o conjunto de bandas entre 1454 e 1139 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação C-N e também a banda em 426 cm^{-1} referente à ligação do ligante com o metal Co-N. Todos os sinais observados estão de acordo com o já descrito na literatura [11,113].

Figura 4. 4 Espectro de infravermelho da ZIF-67.

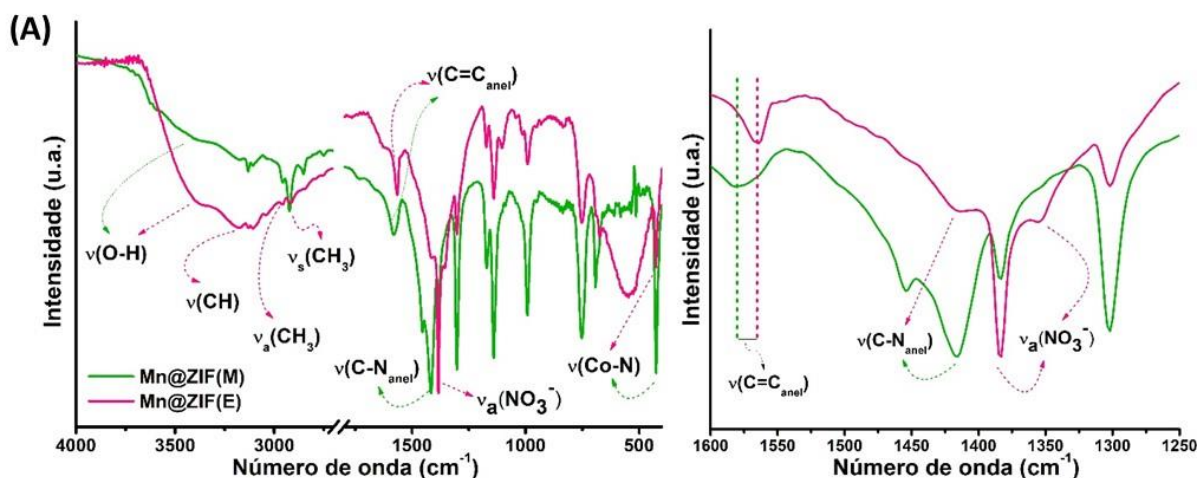


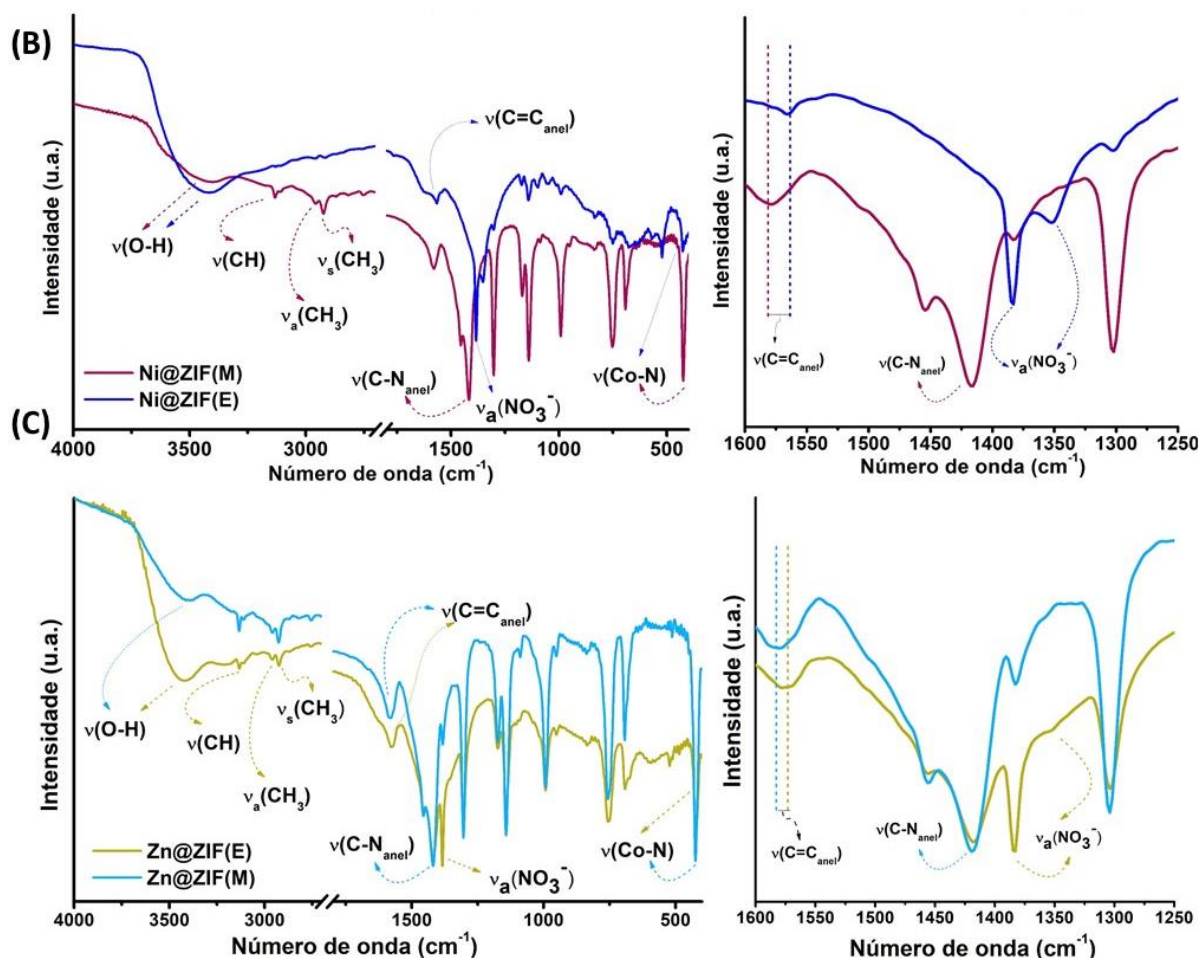
Após a impregnação dos cátions metálicos Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} utilizando o solvente etanol (Figura 4.5) observa-se que há um alargamento na banda de O-H, devido à maior adsorção de solvente na estrutura do material, sendo o maior

alargamento na Mn@ZIF(E) (Figura 4.5(A)). Além disso, as bandas da ZIF-67 pura entre 1300 e 1400 cm^{-1} são menos intensas, havendo a sobreposição destas bandas sobre as do íon nitrato (NO_3^-). São observadas as bandas referentes ao estiramento assimétrico do NO_3^- em: Mn@ZIF(E): 1384 e 1354 cm^{-1} , Ni@ZIF(E): 1382 e 1352 cm^{-1} e Zn@ZIF(E): 1382 e 1352 cm^{-1} [115,116]. Essas bandas resultam de íons nitrato localizados entre as camadas do LDH e também adsorvidos na superfície e poros da ZIF-67. Deste modo, há uma maior concentração de nitrato em comparação com a ZIF-67 pura, como confirmado posteriormente nos dados de termogravimetria.

As demais bandas para estas espécies são preservadas, não havendo deslocamento significativo. Também há nos espectros das ZIFs modificadas em etanol a banda referente à deformação da ligação C-H, característico do solvente etanol [117]. No espectro do Mn@ZIF(E) a banda se encontra em 545 cm^{-1} , no do Ni@ZIF(E) em 522 cm^{-1} e no do Zn@ZIF(E) em 592 cm^{-1} .

Figura 4. 5 Espectros de infravermelho das ZIF-67 modificadas: (A) Mn@ZIF(E) e Mn@ZIF(M), (B) Ni@ZIF(E) e Ni@ZIF(M) e (C) Zn@ZIF(E) e Zn@ZIF(M).





Já nos espectros das ZIFs modificadas em metanol observa-se que a banda referente à ligação C=C do anel do ligante sofreu um deslocamento significativo em relação a ZIF-67 pura, diferentemente das ZIFs modificadas em etanol. Na ZIF-67 a banda do estiramento da ligação C=C está em 1566 cm^{-1} , no Mn@ZIF(M) em 1571 cm^{-1} , no Ni@ZIF(M) em 1581 cm^{-1} e no Zn@ZIF(M) em 1583 cm^{-1} . Esses deslocamentos são devido a interação do cátion com a carga negativa do anel aromático. As bandas do íon nitrato não são observadas para estes materiais, provavelmente devido à menor quantidade dos sais. Na Tabela 4.1, estão dispostos os valores correspondentes as posições das bandas dos materiais.

Tabela 4. 1 Atribuições das bandas da ZIF-67 pura e incorporada com os cátions metálicos Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em etanol e metanol.

Amostras	Posição das bandas em cm^{-1}							
	$\nu O-H$	νCH	$CH_3 (\nu_a \text{ e } \nu_s)$	$\nu C=C$	$\nu C-N^a$	$\nu_a NO_3^-$	$\delta C-H$	$\nu Co-N$
ZIF-67	3383	3132	2958 e 2924	1566	1454	-	-	426
Mn@ZIF(E)	3381	3130	2958 e 2918	1564	1415	1384 e 1354	545	426
Ni@ZIF(E)	3419	3130	2958 e 2918	1564	- ^b	1382 e 1352	522	426
Zn@ZIF(E)	3429	3132	2958 e 2924	1571	1417	1382 e 1352	592	424
Mn@ZIF(M)	3388	3130	2958 e 2924	1581	1415	-	-	424
Ni@ZIF(M)	3400	3132	2958 e 2924	1581	1415	-	-	424
Zn@ZIF(M)	3410	3132	2958 e 2926	1583	1419	-	-	424

^a do conjunto de bandas relacionadas a ligação C-N, está destacada aqui apenas a mais intensa

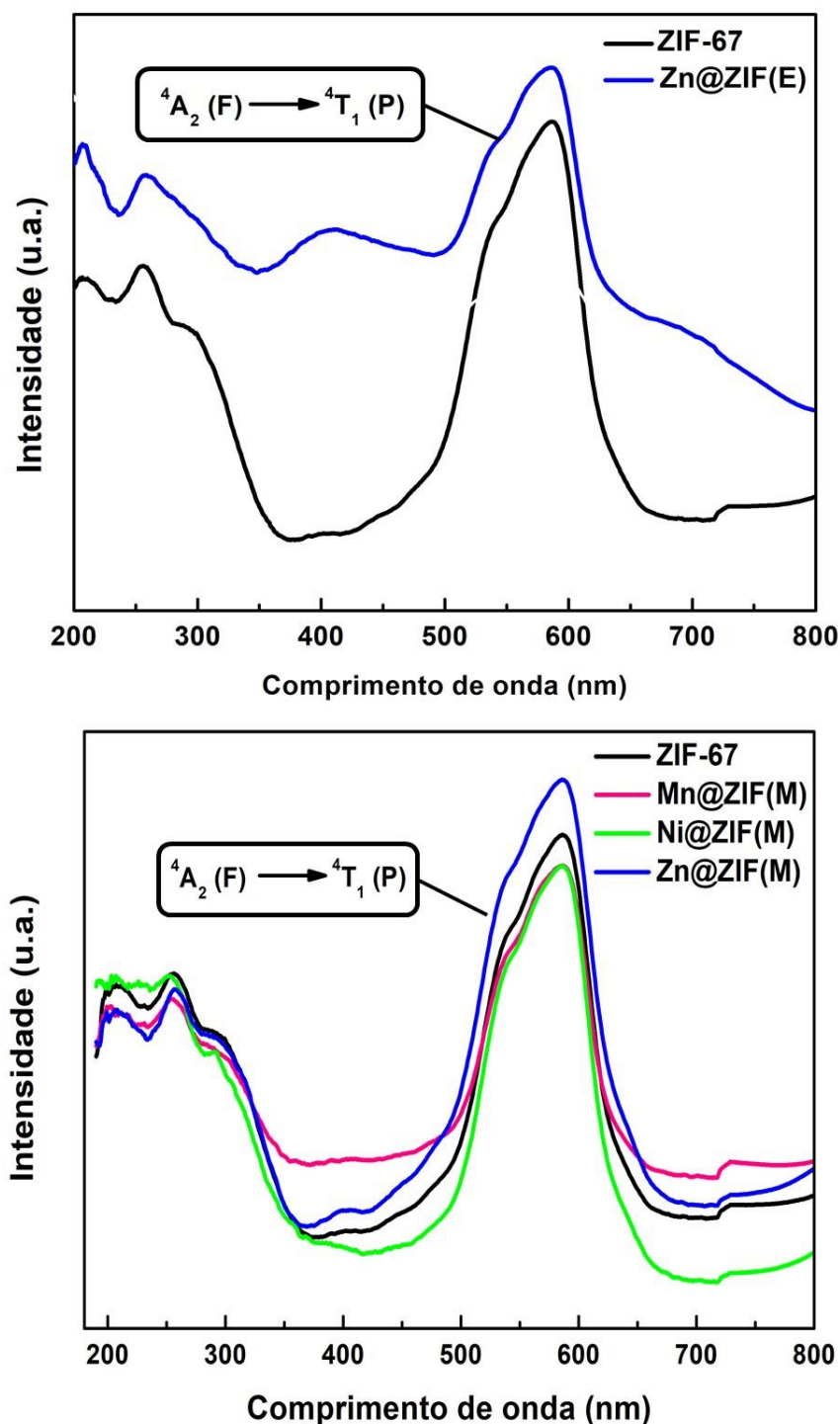
^b banda não identificada devido a sobreposição com o sinal do íon nitrato.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-Vis

Com o uso desta técnica é possível compreender o ambiente químico em que se encontra o metal. De acordo com a Figura 4.6, observa-se tanto para o espectro da ZIF-67 pura como nos espectros dela impregnada com Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em metanol, bandas com o mesmo padrão. Há a presença de uma banda intensa e larga em torno de 500 e 650 nm atribuída a transição intraconfiguracional d-d ($^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$) de íons Co^{2+} em ambientes tetraédricos. Como não há bandas em 480 e 506 nm, acredita-se que não há coordenação octaédrica do Co (II) [118].

Próximo a 400 nm observa-se outra banda, porém com intensidade muito baixa, sendo ela atribuída a coordenação distorcida do Co (III) tetraédrico. Com isso, nota-se que na estrutura das espécies sintetizadas há tanto Co (II) como Co (III) em sítios tetraédricos, sendo o primeiro cátion metálico ocorrendo de forma majoritária. O conjunto de bandas entre 200 e 300 nm são pertencentes às transições do ligante ou também bandas relacionadas à transferência de carga [118].

Figura 4. 6 Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis da ZIF-67 pura e modificada com Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em etanol e metanol.



No espectro das espécies sintetizadas em etanol, nota-se que o espectro da Zn@ZIF(E) também possui um perfil de bandas próximo ao evidenciado no da ZIF-67, apresentando também a banda em meados de 400 nm dos sítios tetraédricos distorcidos do Co(III) mais intensa indicando que há uma maior quantidade destes sítios na Zn@ZIF(E) que na ZIF-67. Já a banda característica do Co (II) coordenado

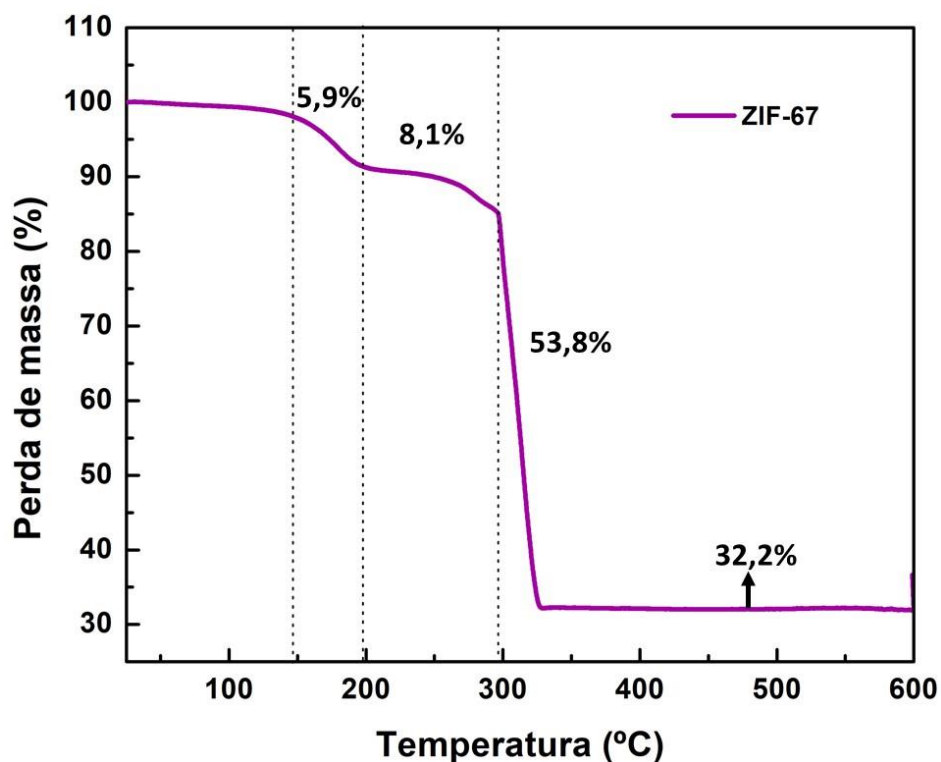
de forma tetraédrica é menos intensa. E não foi possível realizar a análise para Mn@ZIF(E) e Ni@ZIF(E).

Em todos os espectros apresentados apenas bandas características do cobalto foram observadas e não dos outros metais incorporados no material base. O Zn^{2+} por ter configuração eletrônica terminando em $3d^{10}$, não possui transição intraconfiguracional. Já os íons Mn^{2+} e Ni^{2+} também não possuem bandas expressas nos espectros pois a quantidade de íons metálicos adsorvidos é baixa, ficando assim abaixo do limite de detecção do equipamento.

4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

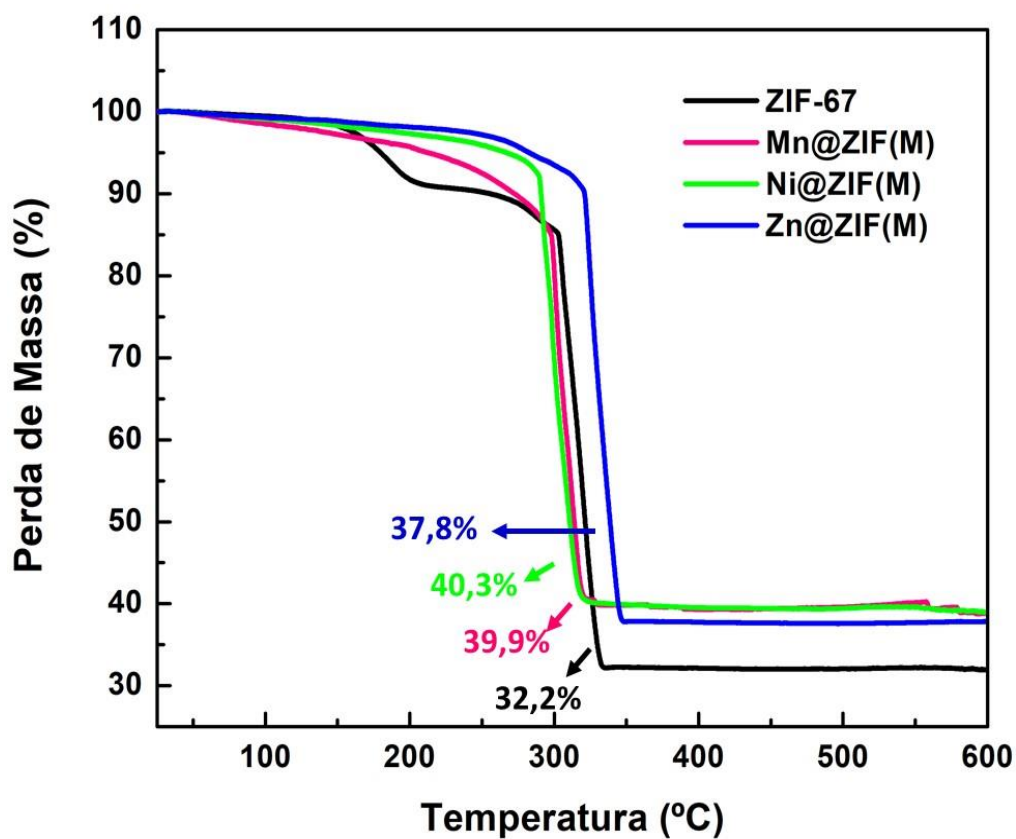
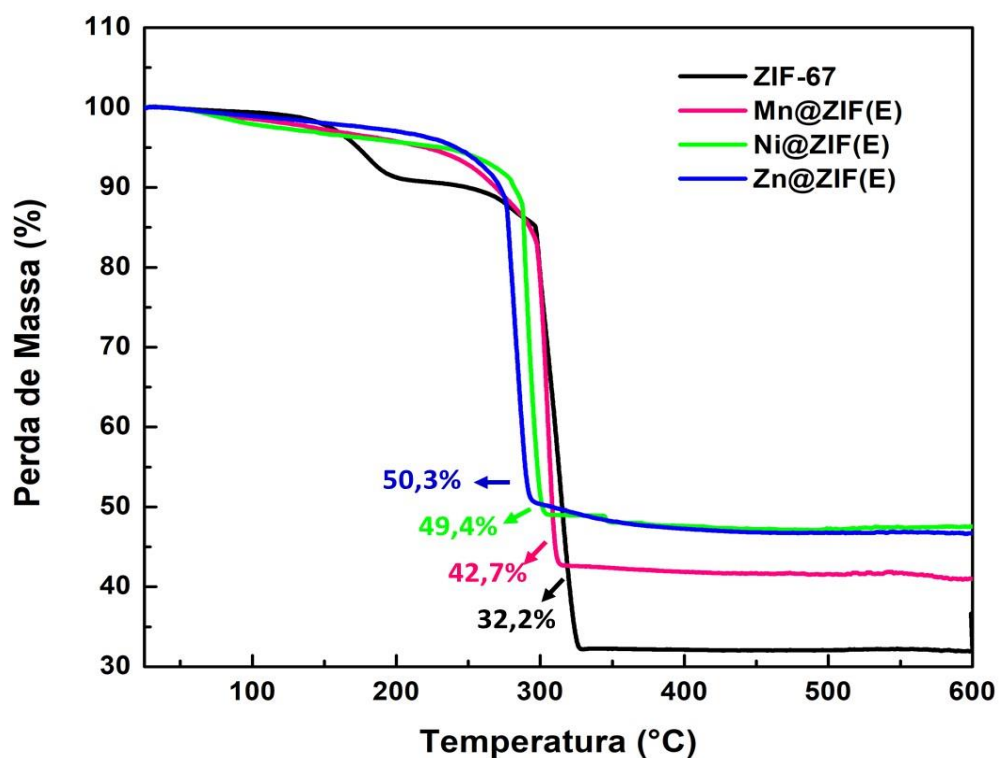
A partir dos dados das análises termogravimétrica dos materiais sintetizados, é possível identificar a estabilidade térmica dos compostos e também estabelecer os eventos de perda de massa caracterizando a parte do sólido cristalino que está sendo degradado, além de verificar a incorporação dos metais. A ZIF-67 apresenta uma curva bem característica já explicitada na literatura com um evento de uma pequena perda de massa referente à saída de grupos adsorvidos na sua superfície e cavidades e um grande evento relacionado com a quebra da coordenação entre o ligante e o metal [113,118].

Na curva termogravimétrica da ZIF-67 sintetizada (Figura 4.7) podem ser observados três eventos. Os dois primeiros eventos entre as temperaturas de 152°C e 193°C referente à perda de massa de 5,9% e de 193°C a 297°C com perda de 8,1% são atribuídos à saída de espécies de solventes adsorvidas na superfície externa e interna do material. O terceiro evento de 297°C até 347°C com porcentagem de perda de 53,8% é referente à degradação da estrutura da ZIF-67. Neste caso, a estabilidade térmica da ZIF-67 é de 297°C ficando como resíduo, isto é, óxido de cobalto, uma porcentagem de massa de aproximadamente 32,2%.

Figura 4. 7 Curva termogravimétrica da ZIF-67.

As curvas de decomposição térmica das estruturas após a incorporação dos íons metálicos Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} nos solventes etanol e metanol (Figura 4.8) mostraram um perfil semelhante. O primeiro evento presente na curva da ZIF-67 não é evidenciado de forma semelhante para nenhum dos materiais incorporados. Apresentam uma perda contínua durante o aumento da temperatura até o evento principal de degradação. As temperaturas de degradação da estrutura também sofreram leves variações. Os valores de resíduo final e estabilidades térmicas estão expressos na Tabela 4.2.

Figura 4. 8 Curvas termogravimétricas da Mn@ZIF(E), Ni@ZIF(E), Zn@ZIF(E), Mn@ZIF(M), Ni@ZIF(M) e Zn@ZIF(M).



De acordo com os valores expostos na Tabela 4.2 a espécie com melhor estabilidade térmica foi a Zn@ZIF(M) com degradação na temperatura de 322°C, mas de maneira geral todas as espécies se mostraram bastante estáveis até temperaturas altas, característica das MOFs de maneira geral. Outro fator importante é a quantidade de resíduo final que restou após a análise até a temperatura de 900°C de cada amostra. É notado que todas as espécies incorporadas com os metais de transição apresentam um maior acúmulo de massa comparado com a ZIF-67 pura, sendo um fator que confirma a presença das outras espécies metálicas na ZIF-67. A quantidade de resíduo, na forma de óxido dos metais presentes, é importante, pois quanto maior a quantidade, mais sítios ativos estarão disponíveis para atuar como catalisadores tornando-os mais eficientes.

Tabela 4. 2 Valores estabilidade térmica e resíduo final da ZIF-67, Mn@ZIF(E), Ni@ZIF(E), Zn@ZIF(E), Mn@ZIF(M), Ni@ZIF(M) e Zn@ZIF(M).

Amostras	Estabilidade Térmica (°C)	Resíduo Final (%)
ZIF-67	297 °C	32,2%
Mn@ZIF(E)	298 °C	42,7%
Ni@ZIF(E)	287 °C	49,4%
Zn@ZIF(E)	276 °C	50,3%
Mn@ZIF(M)	298 °C	39,9%
Ni@ZIF(M)	290 °C	40,3%
Zn@ZIF(M)	322 °C	37,8%

Comparado o íon metálico, as incorporações em etanol apresentam maior quantidade residual que as sintetizadas em metanol. Com a degradação da ZIF-67 restando um resíduo de 32,2% e fazendo a diferença com a quantidade de resíduo das ZIFs modificadas, tem-se a porcentagem final de resíduo de: 10,5% para Mn@ZIF(E), 17,2% para Ni@ZIF(E), 18,1% para Zn@ZIF(E), 7,7% para Mn@ZIF(M), 8,1% para Ni@ZIF(M) e 5,6% para Zn@ZIF(M). Isto indica uma interação preferencial dos íons metálicos com o solvente metanol, o que dificulta a adsorção dos mesmos na superfície e/ou poros da ZIF-67, de acordo com as observações experimentais [119].

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA ZIF-67(C), Co/M/C(E) E Co/M/C(M), COM M = Mn, Ni E Zn

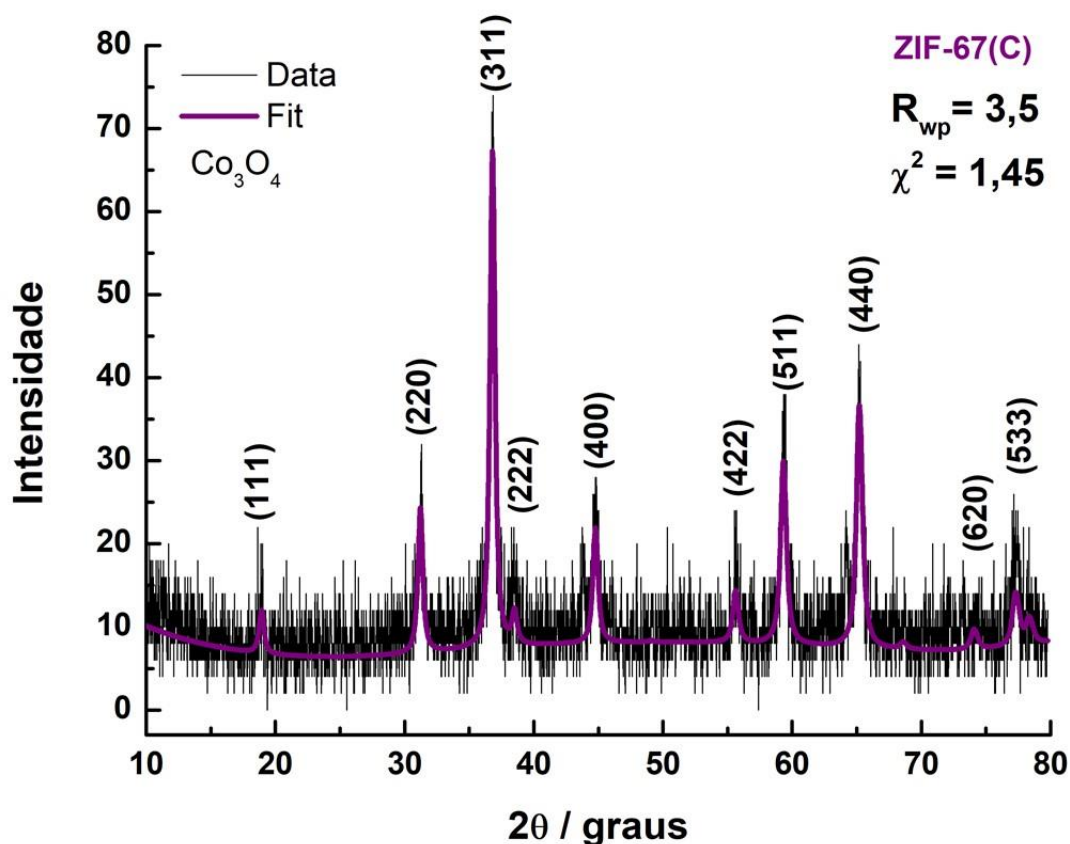
Os sistemas com metais de transição adsorvidos, no caso das modificações em metanol, e adsorção/impregnação quando a modificação em etanol, foram calcinados a 350 °C em ar atmosférico e os óxidos foram obtidos após duas horas. Na literatura os derivados da ZIF-67 foram obtidos sob diferentes condições de temperaturas e taxas de aquecimento [14,120]. Foi escolhido neste trabalho um tratamento térmico sem taxas de aquecimento, usando um forno pré-aquecido. A mudança abrupta de temperatura leva a uma rápida cristalização dos óxidos metálicos, o que pode favorecer a formação de defeitos na estrutura.

Com a calcinação das ZIF-67 incorporadas com os metais de transição Mn, Ni e Zn, foram obtidos os materiais contendo óxidos dos respectivos metais. Para avaliar essas mudanças de composição química e para identificar as estruturas formadas foram caracterizadas para então poder ser utilizados na preparação dos eletrodos.

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

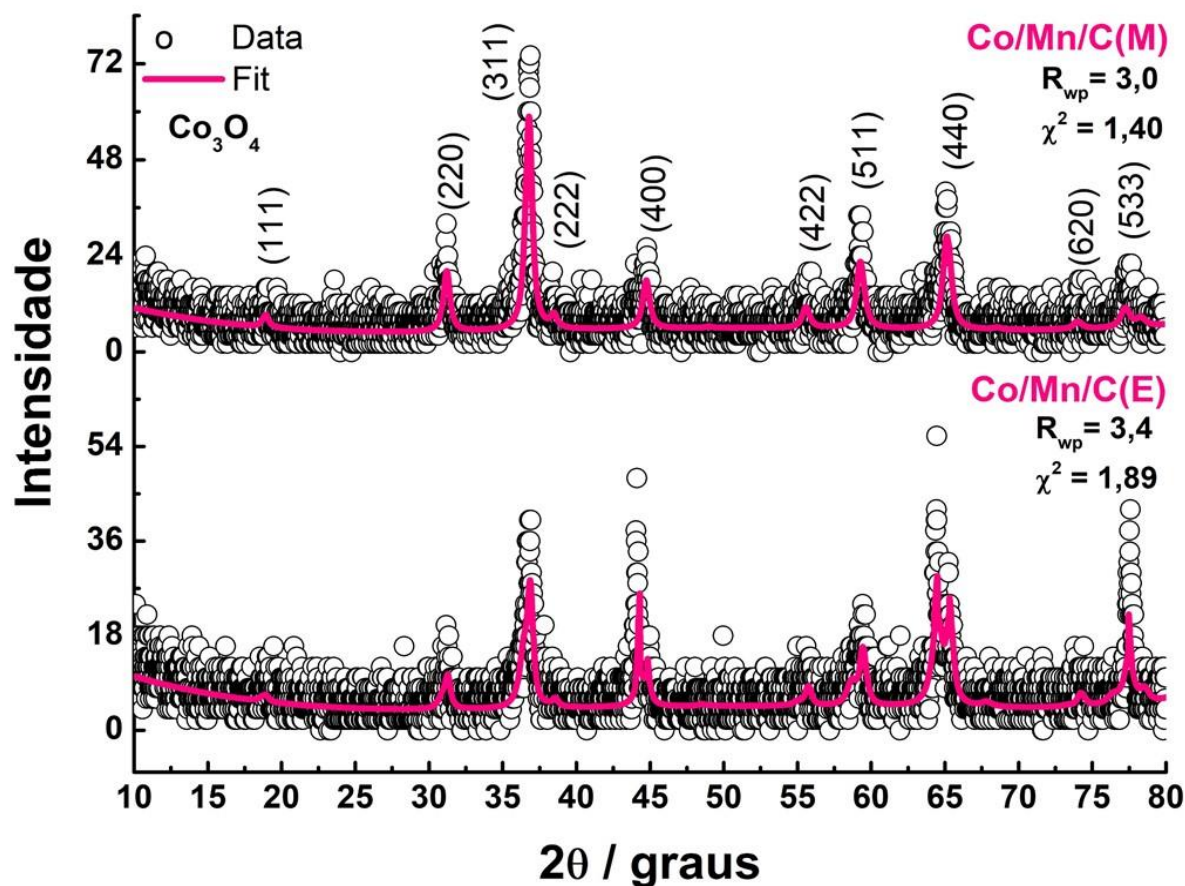
As medidas de difração de raios-X para as amostras calcinadas resultaram em difratogramas com característica ruidosa pela presença de resíduo de carbono na estrutura dos materiais. Sendo assim, foi realizado o refinamento de Rietveld para facilitar a identificação das fases cristalinas. Na Figura 4.9, está disposto o padrão de difração referente à ZIF-67(C). O refinamento revela que o padrão consiste na fase Co_3O_4 com simetria cúbica e grupo espacial Fd-3m (ICSD-38256), sem nenhuma fase secundária. As famílias de planos estão dispostos no difratograma, com o pico principal (311) em $2\theta = 36,8^\circ$. Essa fase cristalina observada, do tipo espinélio, é frequentemente relatada para sólidos cristalinos formados por meio da calcinação da ZIF-67 sob condições semelhantes [14,120] e picos relacionado com o CoO não foram observados.

Figura 4. 9 Padrão de difração da ZIF-67(C).



Os dados de refinamento para Co/Mn/C(M), Figura 4.10, não mostram cristais de fases adicionais, sugerindo a estequiometria $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{2,6}\text{O}_4$ (suportada pelos resultados de XPS), com estrutura cúbica e grupo espacial Fd-3m. Os picos de difração das fases Co_3O_4 e $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{2,6}\text{O}_4$ dificilmente podem ser distinguidas pelo padrão de difração dos compostos. No entanto, esses resultados podem indicar a incorporação total do Mn na estrutura cristalina do Co_3O_4 . Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Pinheiro e colaboradores que relataram um ligeiro aumento dos parâmetros de rede da ferrita de cobalto devido à incorporação total de prata na rede cristalina CoFe_2O_4 [121]. Este mesmo comportamento foi observado para Co/Mn/C(M) com parâmetros de rede 8,097 Å próximos aos de Co_3O_4 (8,091 Å). As mudanças no pico relacionadas ao plano (311) também indicam a inserção de cátions Mn nas estruturas cristalinas, devido à diferença de raios iônicos de Mn^{3+} e Co^{3+} (0,78 Å e 0,61 Å, respectivamente) ocupando sítios octaédricos [122].

Figura 4. 10 Difratogramas e dados do refinamento Rietveld dos compostos Co/Mn/C(M) e Co/Mn/C(E).



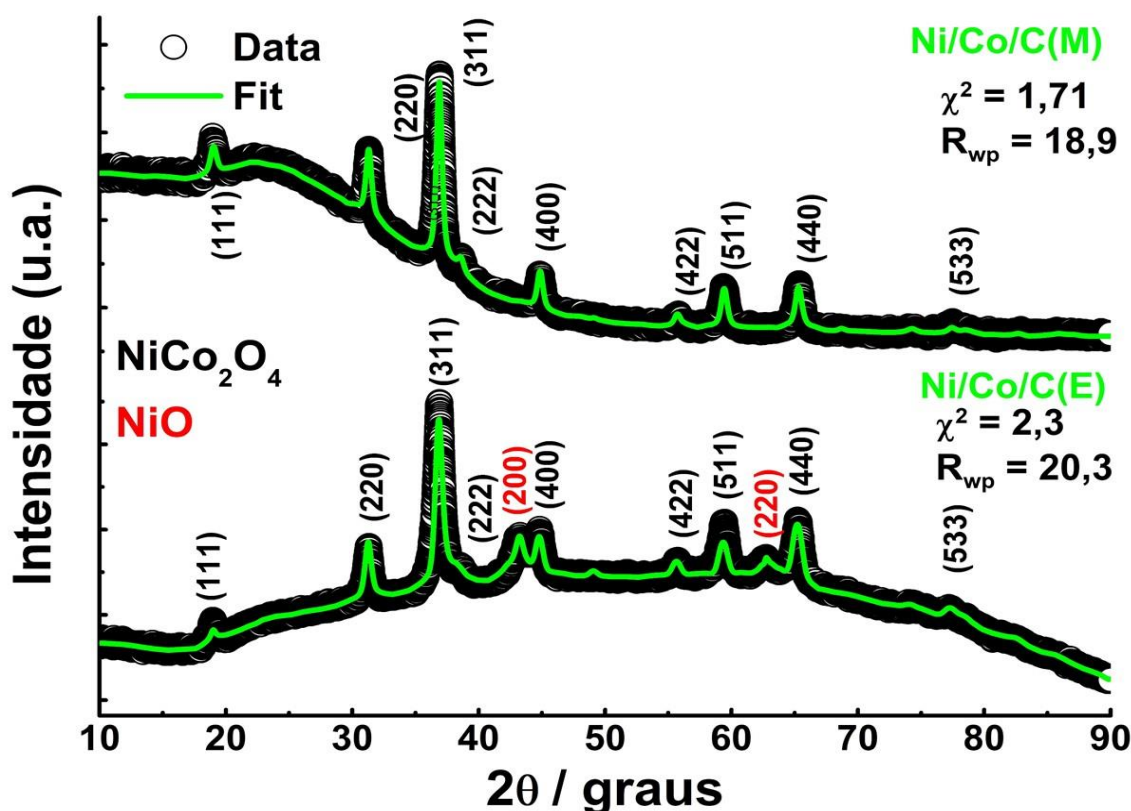
O padrão de difração do Co/Mn/C(E), Figura 4.10, é melhor refinado com as fases Co_3O_4 e $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$, isto é, formando um nanocompósito. Wang *et al* também relataram a síntese de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ formados pela adsorção de nitrato de manganês à ZIF-67, seguido de calcinação a 350°C [15]. No difratograma do Co/Mn/C(E), os sinais relacionados ao Co_3O_4 são deslocados para baixos ângulos, indicando um arranjo cúbico imperfeito e a posição relativa do oxigênio na célula unitária encontrada como 0,226. Resultados semelhantes também foram relatados por Xing Liu *et al* para Co_3O_4 calcinado a altas temperaturas [123]. No caso do presente trabalho, os parâmetros calculados são $8,091 \text{ \AA}$ para o Co_3O_4 e $8,099 \text{ \AA}$ para o $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_{4-\delta}$, sendo o peso de cada fase de 48% e 52%, respectivamente, indicando uma maior fração de cobaltita de manganês.

Os difratogramas do Co/Ni/C(M) e Co/Ni/C(E) estão dispostos na Figura 4.11. De acordo com o refinamento, para o Co/Ni/C(E) é observado por meio do padrão de difração que este material é composto pelas fases NiCo_2O_4 (ICSD-24211) com grupo espacial Fd-3m e NiO (ICSD-9866) com o grupo espacial Fm-3m , sendo a primeira

em maior proporção que a segunda, 63,78% e 36,22%, respectivamente. Já no padrão de difração do Co/Ni/C(M), é observado que houve total inserção dos átomos de níquel no Co_3O_4 formando a cobaltita de níquel com estequiometria NiCo_2O_4 com parâmetros de rede 8,0807 Å.

Nos difratogramas do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) são observados em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ uma banda característica da presença de carbono amorfo na estrutura (família de planos (002)). Além disso, também há deslocamento nos demais picos em comparação com o difratograma da ZIF-67(C) devido à inserção dos íons de níquel na estrutura cristalina.

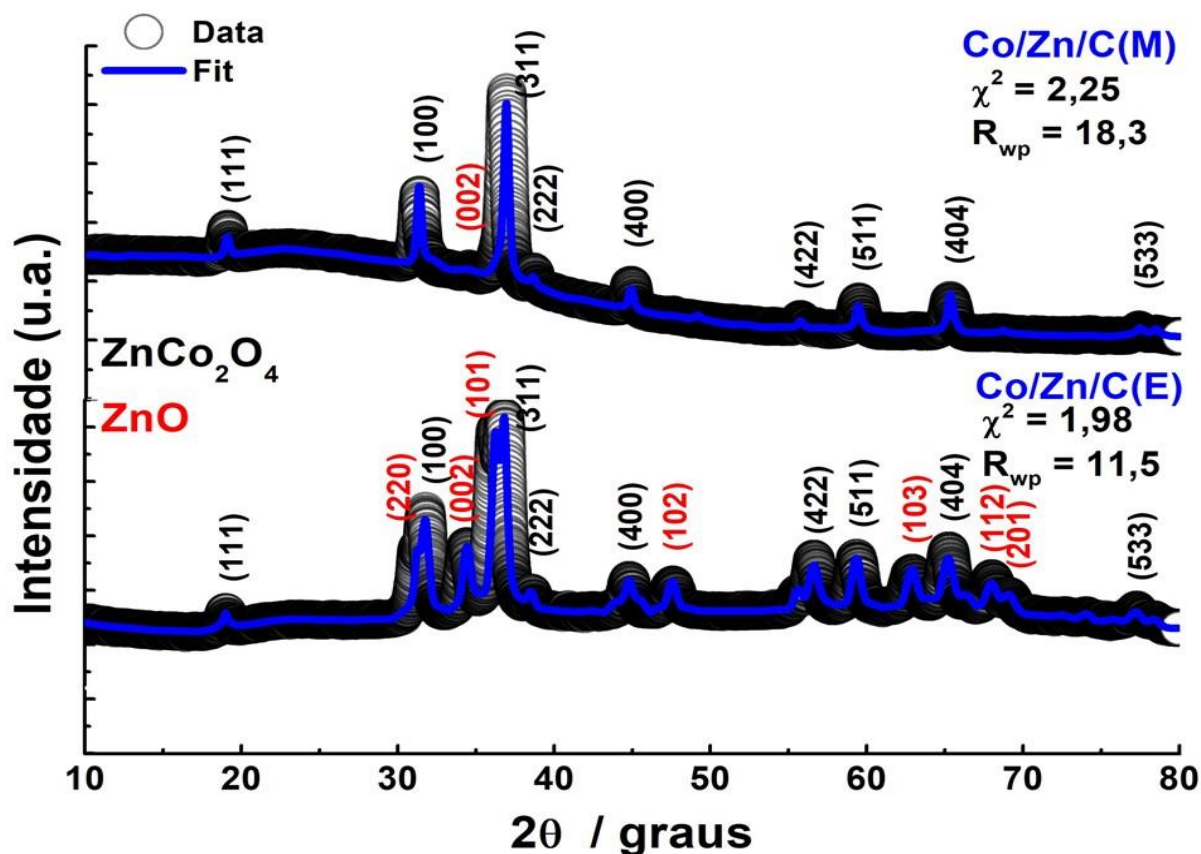
Figura 4. 11 Difratogramas e dados do refinamento Rietveld dos compostos Co/Ni/C(M) e Co/Ni/C(E).



Já nos padrões de difração das espécies Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M), explicitados na Figura 4.12, nota-se que os dois materiais são formados por duas fases, a cobaltita de zinco com estequiometria ZnCo_2O_4 (ICSD-73757), na forma cúbica com parâmetro de rede 8,0926 Å (Co/Zn/C(E)) e 8,0859 Å (Co/Zn/C(M)) e grupo espacial Fd-3m, e o ZnO (ICSD-26170) com estrutura hexagonal e parâmetros de rede, $a = b = 3,2512$ Å e $c = 5,2084$ Å, para o Co/Zn/C(E) e $a = b = 3,2187$ Å e $c = 5,2170$ Å para o Co/Zn/C(M), também com grupo espacial Fd-3m. Também é

observado um caráter amorfo no difratograma devido a presença de carbono na estrutura.

Figura 4. 12 Difratogramas e dados do refinamento Rietveld dos compostos Co/Zn/C(M) e Co/Zn/C(E).



A formação do NiO e do ZnO nas amostras Co/Ni/C(E) e Co/Zn/C(M), condiz com as mudanças nas cores dos materiais após a impregnação. A crosta branca e verde formada nos Zn@ZIF(E) e Ni@ZIF(E), respectivamente, pode ser relacionada com a deposição dos sais metálicos utilizados na superfície e poros da ZIF-67. Deste modo, verifica-se que os materiais originados de reações ocorrendo em etanol, que contém uma maior presença de cátions na estrutura, formam mais de uma fase, nanocompósitos, enquanto que em metanol possui uma tendência de produzir preferencialmente as cobaltitas dos respectivos metais inseridos. Na Tabela 4.3 estão resumidos os parâmetros obtidos dos refinamentos e a média dos tamanhos de cristalito calculado usando a equação de Scherrer.

Tabela 4. 3 Dados obtidos a partir do DRX para: ZIF-67(C), Co/Mn/C(M), Co/Mn/C(E), Co/Ni/C(M), Co/Ni/C(E), Co/Zn/C(M) e Co/Zn/C(E).

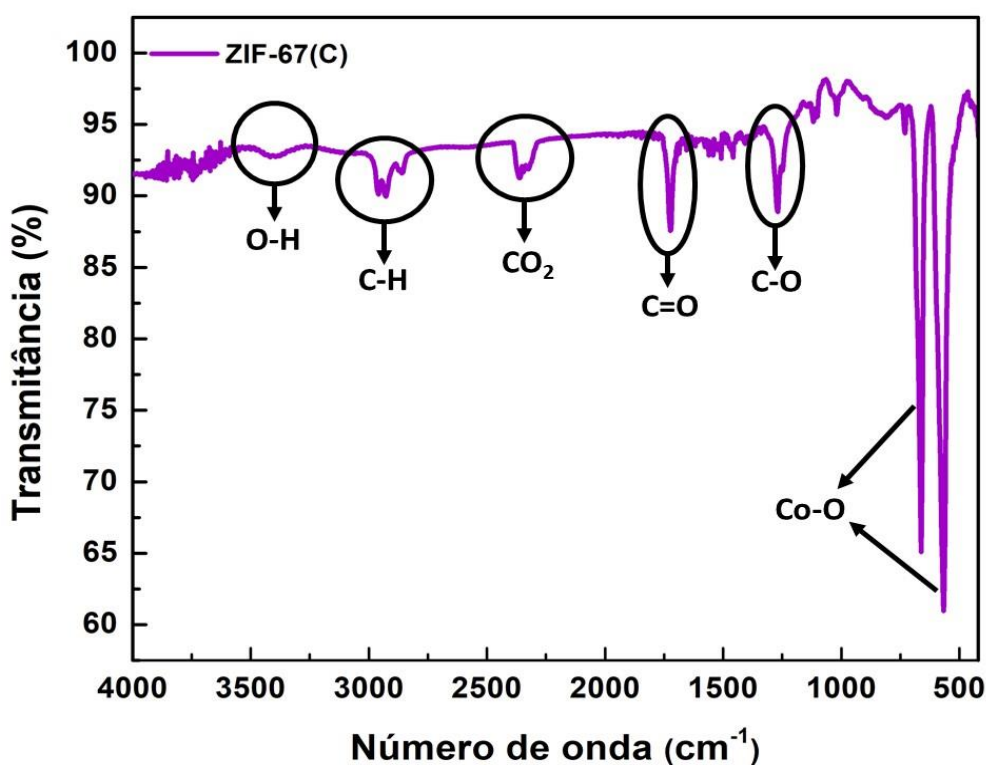
Amostras	Fases	Porcentagem (%)	Parâmetros de Rede (Å)	Tamanho (nm)
ZIF-67(C)	Co ₃ O ₄	100	8,091	28,5
Co/Mn/C(E)	Co ₃ O ₄	48	8,091	29,1
	Mn _{0,8} Co _{2,2} O _{4-δ}	52	8,099	
Co/Ni/C(E)	NiO	36,22	4,1846	13,9
	NiCo ₂ O ₄	63,78	8,0915	
Co/Zn/C(E)	ZnO	37,77	a=b=3,2512 e c=5,2084	18,9
	ZnCo ₂ O ₄	62,23	a=b=c=8,0926	
Co/Mn/C(M)	Mn _{0,4} Co _{2,6} O _{4-δ}	100	8,097	28,7
Co/Ni/C(M)	NiCo ₂ O ₄	100	8,0807	15,8
Co/Zn/C(M)	ZnO	18,40	a=b=3,2187 e c=5,2170	23,3
	ZnCo ₂ O ₄	81,60	a=b=c = 8,0859	

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Na Figura 4.13, estão evidenciados os espectros de absorção molecular na região do IV dos compósitos sintetizados. No espectro da ZIF-67(C), destacam-se as bandas em 661 e 567 cm⁻¹ características do estiramento da ligação Co-O, referentes aos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente. Estas bandas estão deslocadas para baixas frequências se comparada com o Co₃O₄ referenciado na literatura [124]. As vacâncias de oxigênio presentes na estrutura, posteriormente comentadas nos dados de XPS, levam a diminuição na resistência da ligação M-O, provocando este deslocamento [125]. Este aspecto é observado para as demais amostras. Além destas, são observadas na região de alta frequência em 3410 cm⁻¹ uma banda referente à ligação O-H. As bandas de vibração dos grupos C-H estão entre 2958 e 2860 cm⁻¹. Em cerca de 2362 cm⁻¹ está a banda correspondente ao CO₂ adsorvido na superfície da amostra e em 1560 cm⁻¹ a banda referente à ligação C=C. E as bandas em 1724 e 1271 cm⁻¹ exibem os modos vibracionais das ligações C=O e C-O,

respectivamente, referente ao grupo funcional COOH presente na superfície do material, originada da decomposição parcial da estrutura da ZIF-67 [126,127].

Figura 4. 13 Espectro de infravermelho da ZIF-67(C).



Os demais materiais sintetizados (Figura 4.14) apresentaram espectros na região do infravermelho semelhante ao apresentado pela ZIF-67(C) (Co_3O_4), com leves deslocamentos nas bandas, corroborando com o DRX na indicação da substituição do cobalto pelos metais inseridos. Observando os espectros nota-se que nas frequências menores há pequenas variações devido à presença de vibrações das ligações Ni-O, Mn-O e Zn-O, por se localizarem na mesma região entre 400 e 600 cm^{-1} [127,128,129]. A frequência vibracional da ligação Mn-O é observada em aproximadamente 518 e 516 cm^{-1} para Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M), respectivamente, para a ligação Ni-O em Co/Ni/C(E) observa-se em 435 cm^{-1} e 418 cm^{-1} para o Co/Ni/C(M) e os valores de 453 e 445 cm^{-1} para Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M), respectivamente [127,128,129]. Na Tabela 4.4, estão destacados os valores das bandas para cada um dos materiais sintetizados.

Figura 4. 14 Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados: (A) Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M), (B) Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M), (C) Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M).

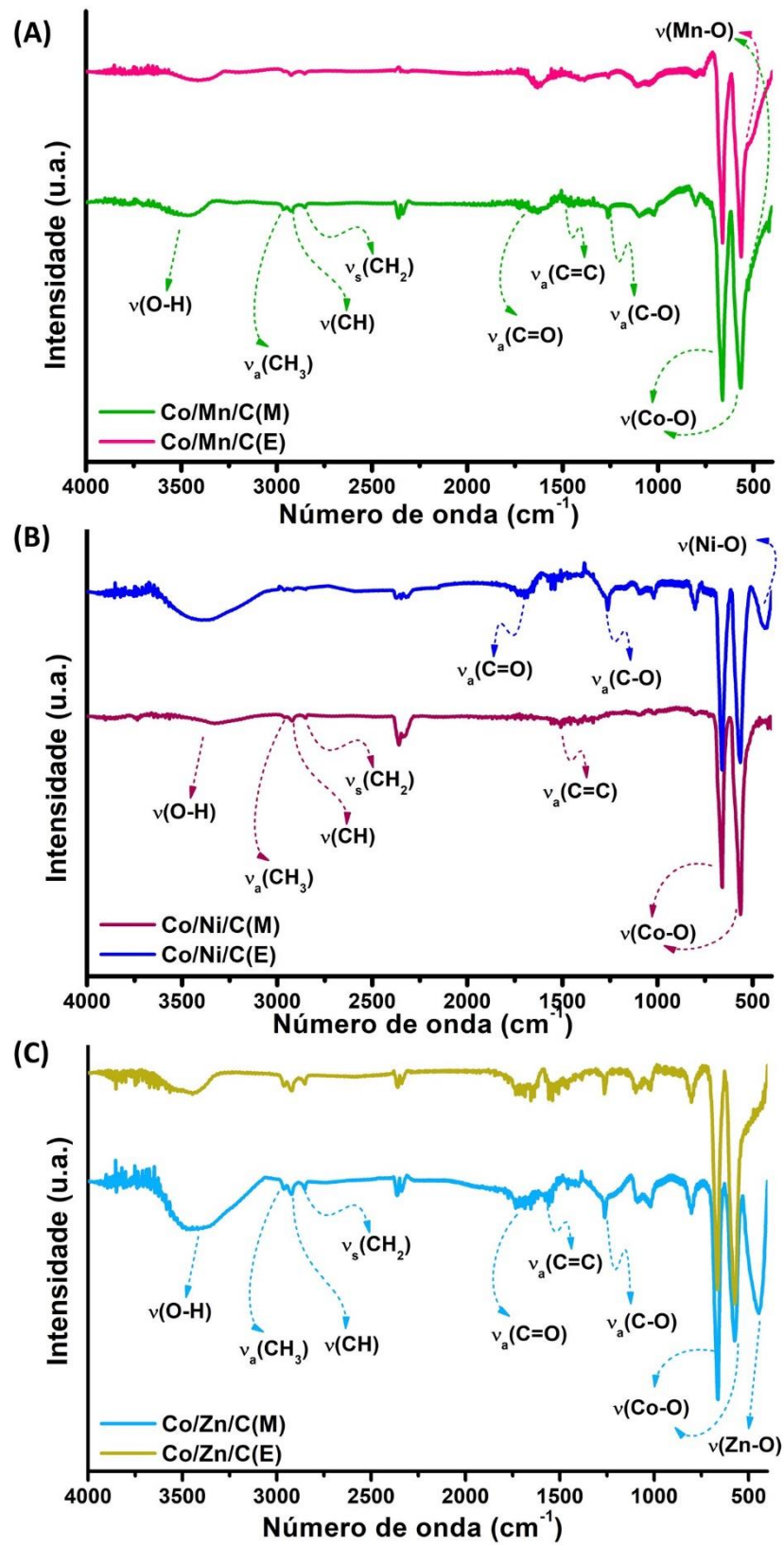


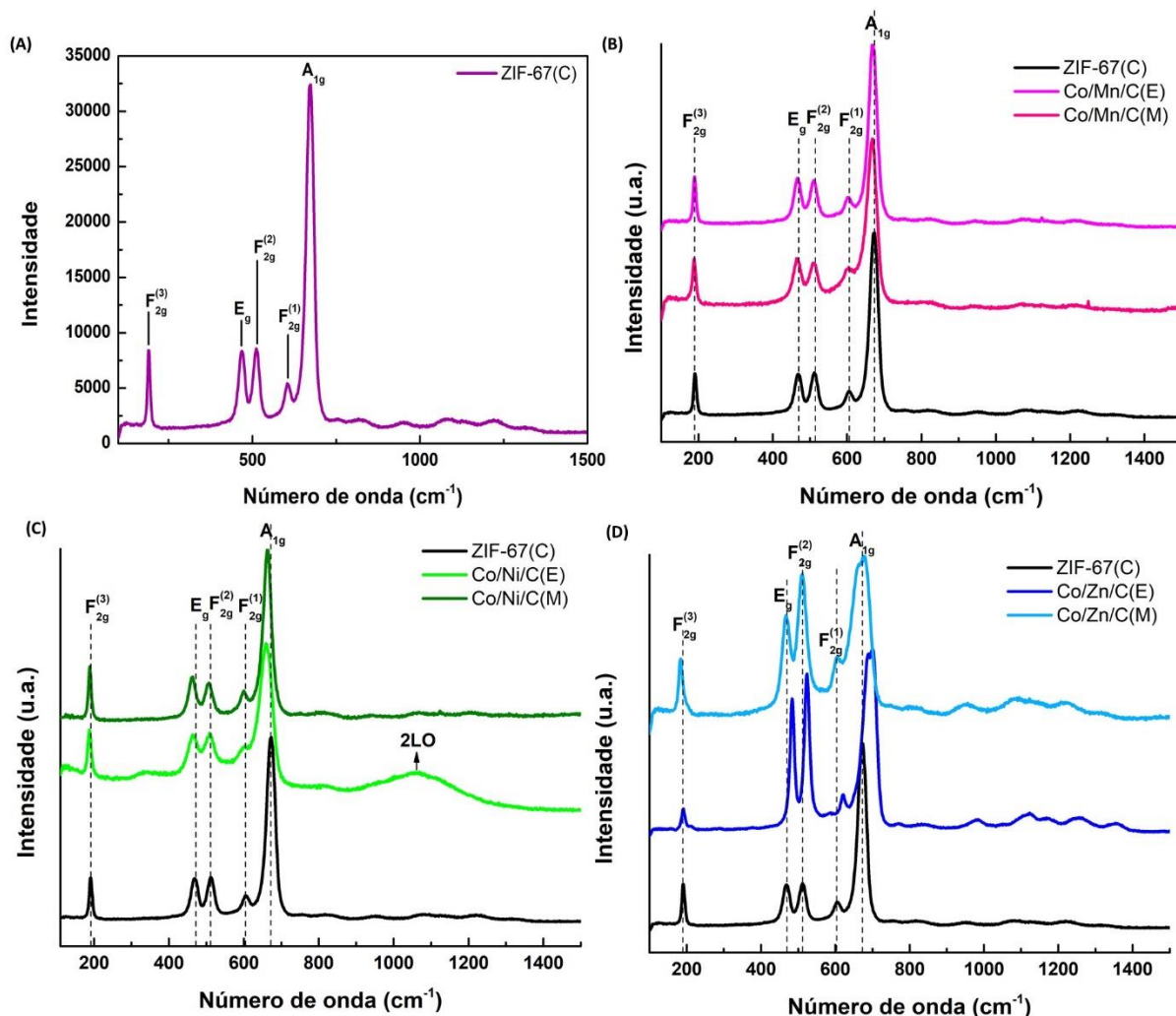
Tabela 4. 4 Atribuições das bandas da ZIF-67C e dos demais materiais após calcinação.

Amostras	Posição das bandas em cm^{-1}								
	$\nu\text{O-H}$	$\nu_{\text{a}}\text{CH}_3$	$\nu\text{C-H}$	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	$\nu_{\text{a}}\text{C=O}$	$\nu_{\text{a}}\text{C=C}$	$\nu_{\text{a}}\text{C-O}$	$\nu\text{Co-O}$	M-O
ZIF-67(C)	3410	2958	2927	2860	1720	1560	1271	661 e 567	-
Co/Mn/C(E)	3398	2956	2924	2850	1631	-	1259	661 e 563	518
Co/Ni/C(E)	3392	2962	2918	2848	1699	1568	1269	660 e 565	435
Co/Zn/C(E)	3450	2960	2920	2850	1716	1558	1263	663 e 570	453
Co/Mn/C(M)	3475	2960	2920	2850	1676	-	1261	661 e 565	516
Co/Ni/C(M)	3448	2958	2918	2848	-	1508	-	659 e 563	418
Co/Zn/C(M)	3429	2958	2922	2850	1734	1560	1261	661 e 572	445

4.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para melhor compreensão do comportamento do metal nos eletrocatalisadores, os materiais foram analisados via espectroscopia Raman. Na Figura 4.15 (A), está disposto o espectro da ZIF-67(C). Na faixa de 150 a 800 cm^{-1} estão dispostas cinco bandas de vibrações ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$), relacionadas com a estrutura cúbica do CoO_4 . O sinal em 191 cm^{-1} é atribuído à simetria $F_{2g}^{(3)}$ modo este característico dos modos de vibração $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ (sítio tetraédrico). Já as duas bandas em 467 e 512 cm^{-1} são relacionadas a E_g e $F_{2g}^{(2)}$, respectivamente. As outras duas bandas em 604 cm^{-1} é referente a simetria $F_{2g}^{(1)}$ e a em 671 cm^{-1} com simetria A_{1g} é característico dos modos de vibração $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ (sítios octaédricos) [130], sendo estas bandas deslocadas em comparação ao Co_3O_4 descrito na literatura [131]. Isto é consistente com uma estrutura com defeitos, causando um efeito óptico de confinamento de fônon frequentemente relatado em materiais devido às ligações químicas não saturadas [131, 132].

Figura 4. 15 Espectros Raman dos compostos: (A) ZIF-67(C), (B) Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M), (C) Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) e (D) Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M)



Observando os espectros dos demais materiais, nota-se estes mesmos padrões de sinais para as cobaltitas de manganês, Figura 4.15 (B), (Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M)), de acordo com os resultados do DRX. Para estes dois compostos foram observados deslocamentos mais intensos em comparação ao Co_3O_4 , que concorda com os resultados de DRX, uma vez que com a inserção de íons manganês no Co_3O_4 aumenta a concentração local de distorções relacionadas à geometria tetragonal (efeito Jahn-Teller) adotadas pelos átomos de Mn, particularmente os cátions Mn^{3+} . O padrão de sinais é semelhante ao do Co_3O_4 por haver a formação espinélio.

Por meio da espectroscopia Raman, concordando com os resultados obtidos por meio do DRX, é identificado no Co/Ni/C(E) (Figura 4.15 (C)) a presença das fases NiCo_2O_4 e NiO. São evidenciadas as bandas em 147, 462, 509 e 658 cm^{-1} devido aos modos F_{2g} , E_g , F_{2g} e A_{1g} , respectivamente, sendo estes referentes a cobaltita de níquel

formada [133]. Além destes há em 1064 cm^{-1} uma banda relacionada a dois modos fônons de dois dispositivos longitudinais ópticos (2LO) do NiO [104]. Por sua vez, o espectro do Co/Ni/C(M) apresenta bandas características da cobaltita de níquel.

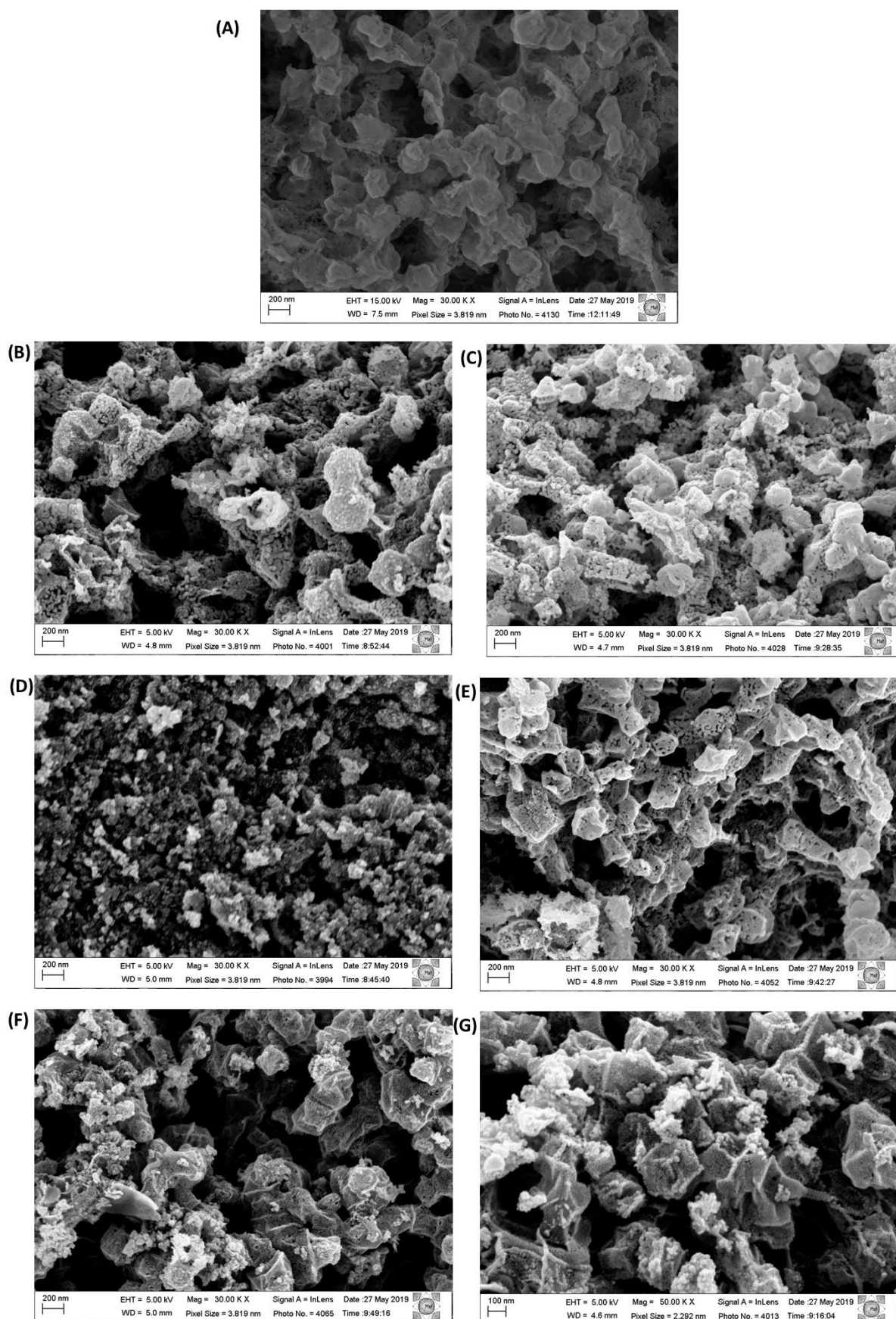
A cobaltita de zinco (ZnCo_2O_4) presente em Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M), Figura 4.15 (D), apresenta as mesmas bandas já identificadas para as demais cobaltitas, com diferenças quanto às intensidades das bandas. As bandas características dos modos vibracionais E_g e $F_{2g}^{(2)}$ têm intensidades semelhante ao do modo A_{1g} (mais intenso nas outras amostras sintetizadas). Este aspecto é observado para trabalhos já descritos na literatura [133]. Observa-se também que as bandas do Co/Zn/C(E) estão mais deslocadas que o do Co/Zn/C(M), isto devido a maior quantidade de zinco presente nesta estrutura. Não são observadas bandas exclusivas do óxido de zinco. Este aspecto é observado por trabalhos de outros autores na formação de $\text{ZnO/ZnCo}_2\text{O}_4$ [134].

Em todos os espectros, a banda A_{1g} , característica dos modos vibracionais de sítios octaédricos, apresenta deslocamento em comparação com a mesma no espectro do Co_3O_4 . Isto indica que os metais Mn, Ni e Zn estão em um ambiente octaédrico. Para as bandas depois de 800 cm^{-1} não foi encontrada relação na literatura, mas pode ser correspondente a parte orgânica na superfície (C-C, C-H, C=O).

4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica da ZIF-67(C) obtida a partir da calcinação a 350°C , Figura 4.16 (A), revela que a morfologia se mostra irregular, conforme relatado em outros materiais semelhantes, mas com morfologia diferente da morfologia dodecaédrica da ZIF-67 [120]. Além disso as partículas coalescem, isto é, se aglutinam formando um aglomerado. Este fenômeno ocorre devido a temperatura elevada a que são submetidas as espécies, induzindo assim a aglomeração das partículas. Isto proporciona a formação de cavidades na estrutura que possibilita novas áreas de contato para ocorrência de reação além da porosidade original já presente nos materiais sintetizados. Como resultado tem-se uma estrutura porosa de Co_3O_4 decorada com carbono. Outro fator a ser observado é que, tomando como base a escala evidenciada na Figura 4.16, o tamanho das partículas é bem menor que 200 nm.

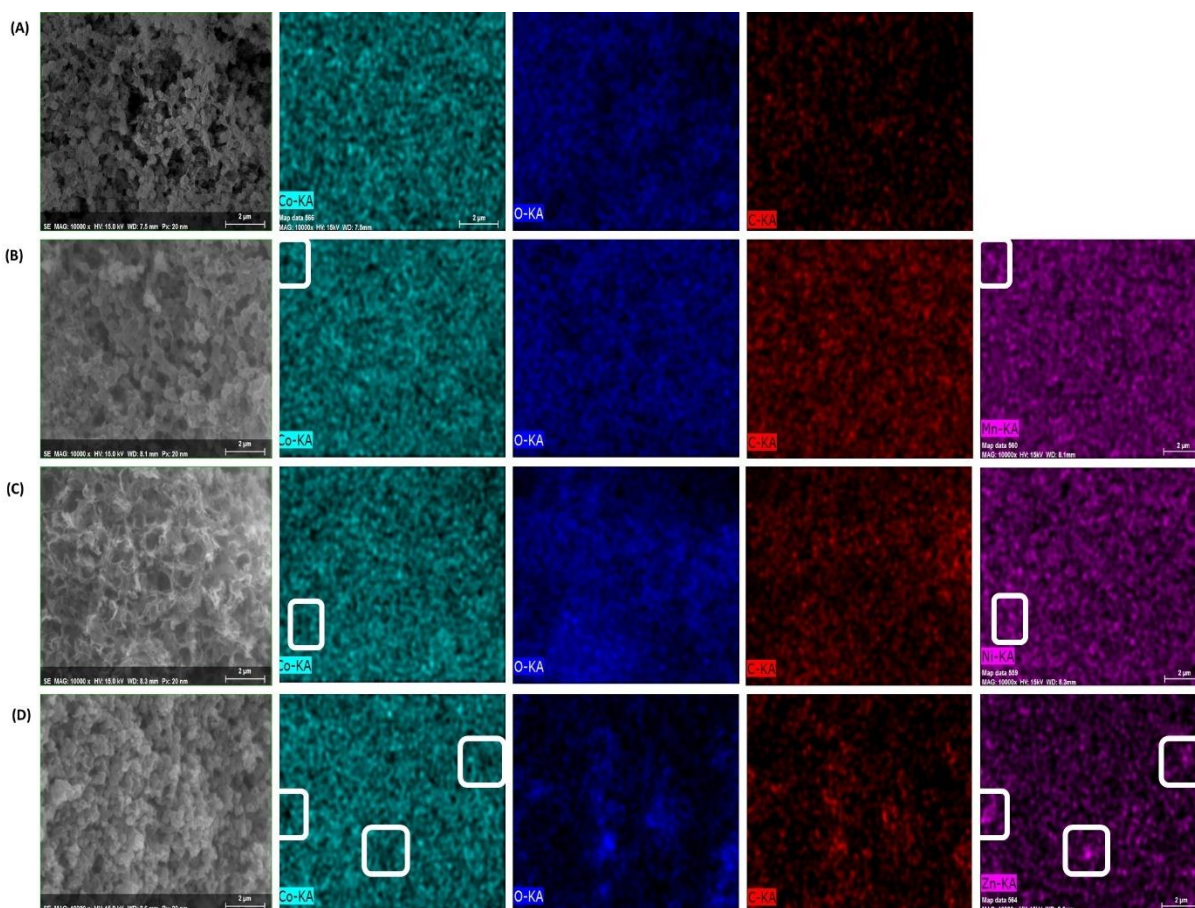
Figura 4. 16 Imagens de MEV dos materiais sintetizados: (a) ZIF-67(C), (b) Co/Mn/C(E), (c) Co/Mn/C(M), (d) Co/Ni/C(E), (e) Co/Ni/C(M), (f) Co/Zn/C(E) e (g) Co/Zn/C(M).



Os demais materiais sintetizados (Figura 4.17) apresentaram uma ligeira diferença na morfologia em comparação com a da ZIF-67(C) mas similares com outros sistemas já reportados na literatura [120]. De maneira análoga ao que ocorre com a ZIF-67(C), em todos os compostos obtidos as partículas coalesceram formando cavidades na estrutura das espécies. Outras imagens dos materiais obtidos se encontram no Apêndice A.

A disposição dos átomos e composição química foram confirmadas pelo mapeamento de EDS indicando a presença dos metais incorporados (Mn, Ni e Zn) na estrutura do Co_3O_4 . Na Figura 4.17, estão evidenciados os EDS para a ZIF-67(C) e as espécies sintetizadas em etanol. Nas imagens para a ZIF-67(C) (Figura 4.17(A)), nota-se que os átomos se distribuem de forma homogênea para esta espécie. Já para os nanocompósitos Co/Mn/C(E), Co/Ni/C(M) e Co/Zn/C(E), é observado pequenas porções de segregação de fases sólidas. Estas heterogeneidades estão apontadas na Figura 4.17 (A), (B) e (C).

Figura 4. 17 Mapeamento por EDS mostrando a distribuição uniforme dos elementos nos compósitos sintetizados: (A) ZIF-67(C), (B) Co/Mn/C(E), (C) Co/Ni/C(E), (D) Co/Zn/C(E).



As imagens de EDS dos materiais: Co/Mn/C(M), Co/Ni/C(M) e Co/Zn/C(M) expostas no Apêndice B, evidenciam uma distribuição homogênea dos átomos, mesmo para o Co/Zn/C(M) que é um compósito, já que a quantidade ZnO nesta espécie é pequena.

O desempenho dos eletrocatalisadores na OER depende de características morfológicas como tamanho de cristalito, diâmetro, rugosidade, porosidade, dentre outras propriedades dos materiais [31]. Nos materiais sintetizados observa-se elevada porosidade, as cavidades formadas pela aglutinação das partículas e também rugosidade na superfície, fatores que devem proporcionar um bom desempenho dos mesmos como eletrocatalisadores.

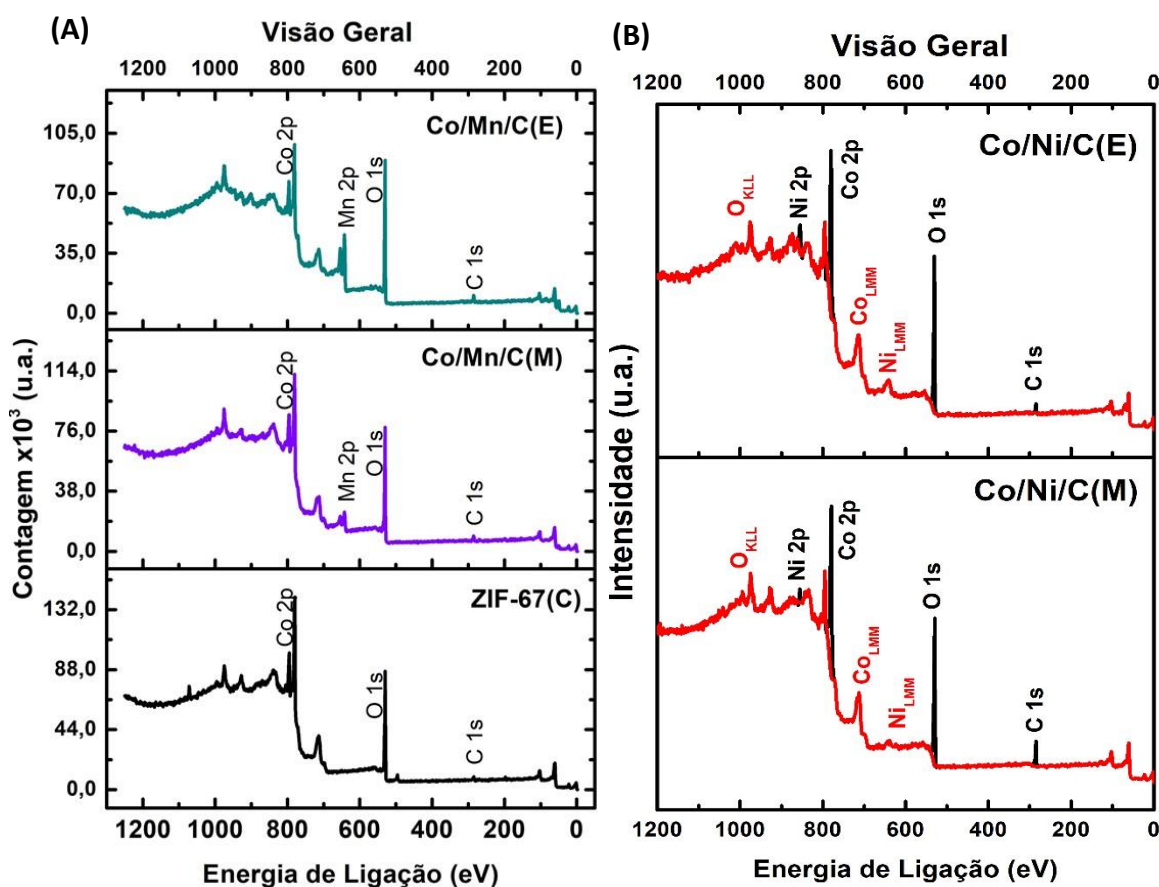
4.2.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS-X (XPS)

Foram realizadas análises de XPS para as amostras de ZIF-67(C), Co/Mn/C(E), Co/Mn/C(M), Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M), para as demais amostras não foi possível realizar a caracterização. Os espectros de visão geral do Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) (Figura 4.18 (A)) sugerem a presença de Co, C e O em todos os materiais e átomos de manganês nas amostras Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) de acordo com o mapeamento EDS. Já os espectros de visão geral dos derivados da ZIF-67 modificados com níquel (Figura 4.18 (B)) destacam a presença de Ni, Co, O e C, também sendo destacado picos oriundos de processos Auger (Ni_{LMM} , Co_{LMM} e O_{KLL}). A Tabela 4.5 mostra a composição atômica da superfície calculada, indicando maior presença de manganês e níquel no Co/Mn/C(E) e Co/Ni/C(E), respectivamente, como observado nos dados de análise térmica.

Tabela 4. 5 Composição química (em %) na superfície das amostras calculada a partir da visão geral do XPS.

Amostras	Composição (em %)				
	O	C	Co	Mn	Ni
ZIF-67(C)	71,8	10,6	17,6	0,0	0,0
Co/Mn/C(E)	67,9	11,7	12,6	7,8	0,0
Co/Mn/C(M)	67,0	11,8	17,4	3,8	0,0
Co/Ni/C(E)	71,3	13,2	13,8	0,0	1,79
Co/Ni/C(M)	56,7	30,1	12,8	0,0	0,46

Figura 4. 18 Visão geral do espectro de XPS para: (A) ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) e (B) Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).



ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) apresentam átomos de carbono (Figura 4.19 (A)) nas formas de: CC e CH (284,8 eV), C-OH e COC (286,3 eV), C=O (287,8 eV), OC=O (289,1) e também oxigênio (Figura 4.20 (B)) nas formas de: oxigênio originado dos defeitos estruturais e oxigênio orgânico (531 eV) e de grupos funcionais orgânicos na superfície (532,5 eV). De forma análoga, são observados C e O nos mesmos grupos para os Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) (Figura 4.20). Os grupos hidroxila e carboxila em todas as amostras também foram confirmados nos espectros de absorção na região do infravermelho. Esses grupos carboxila devem estabilizar os centros metálicos na superfície, além de equilibrar a falta de cargas negativas devido às vacâncias de oxigênio evidenciadas na Tabela 4.6.

Figura 4. 19 XPS para carbono e oxigênio para: ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M).

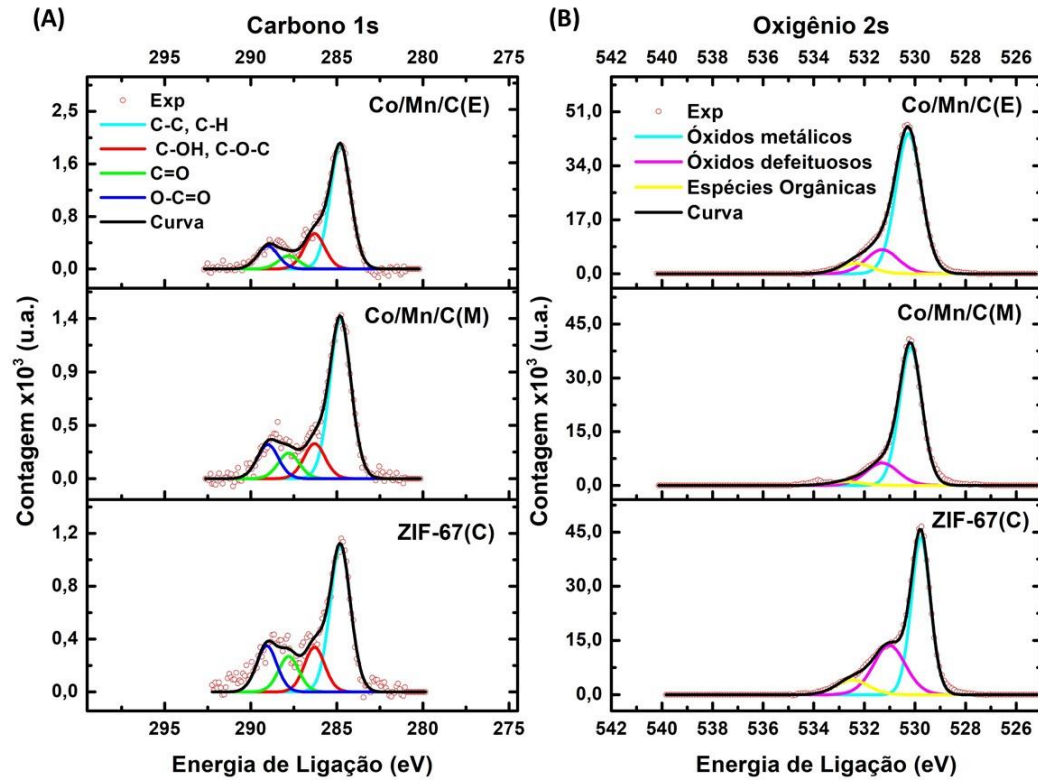


Figura 4. 20 XPS para carbono e oxigênio para: Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).

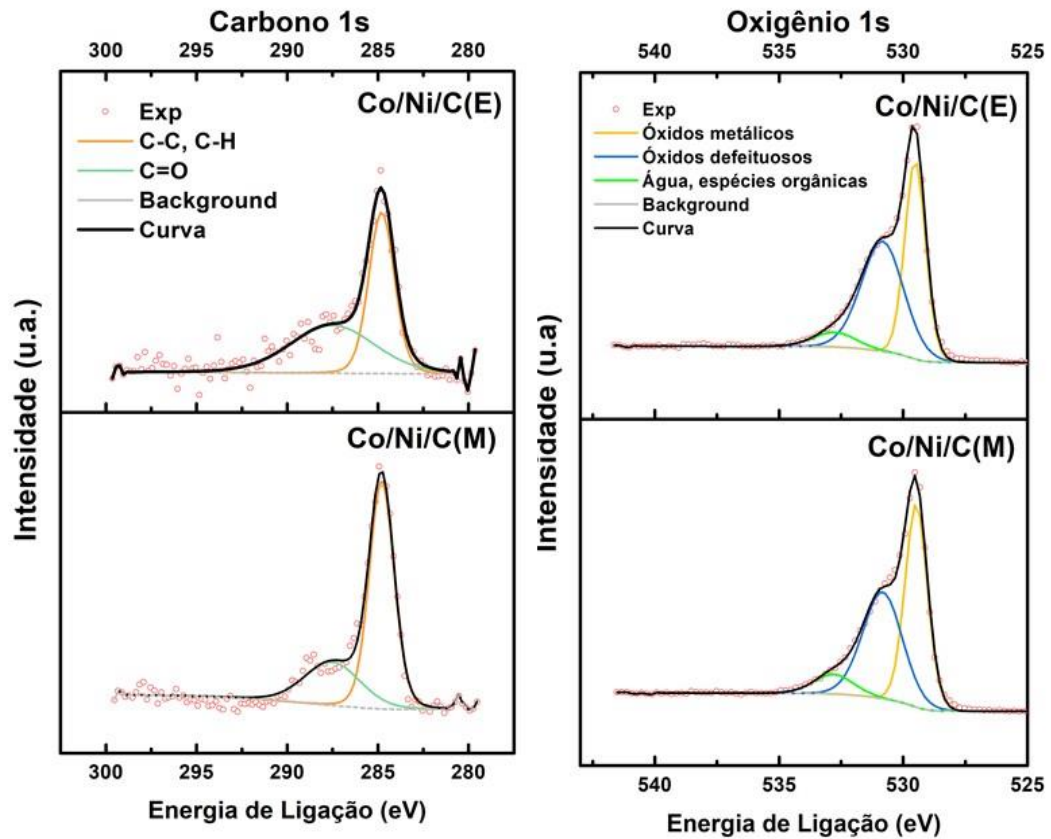


Tabela 4. 6 Taxa de vacância de oxigênio da análise de XPS.

Amostras	O _v	O _m	O _v /O _m
ZIF-67(C)	31%	59%	53
Co/Mn/C(E)	17%	76%	22
Co/Mn/C(M)	19%	78%	24
Co/Ni/C(E)	49,7%	44,4%	1,1
Co/Ni/C(M)	43,7%	47,4%	0,9

As ligações CC e CH também foram observadas tanto no XPS quanto na análise de IV, no entanto, a ausência de bandas gráficas nos espectros de Raman indica que uma fase de carbono amorfo foi formada e/ou esses grupos orgânicos estão apenas funcionalizando as superfícies dos óxidos metálicos.

Já quando observado os picos no XPS dos óxidos metálicos (Figura 4.21) são notadas pequenas mudanças relacionadas à alteração química no estado de oxidação das amostras. Isso implica que não apenas espécies de óxido de cobalto estejam presentes no Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M), mas também o elemento manganês na estrutura de espinélio formada. Os espectros de cobalto 2p (Figura 4.21 (A)) tiveram seus picos ajustados usando uma abordagem complexa de divisão de multipletos de Biesinger *et al.* [135] usado para deconvoluir as contribuições de Co²⁺ e Co³⁺, característico do espinélio, evidenciando a presença desses cátions como óxidos, hidróxidos e hidroperóxido (Tabela 4.7).

Na superfície da ZIF-67(C), observou-se predominância de íons de cobalto (+2 e +3) na forma de óxido evidenciado na Tabela 4.7 e um maior grau de vacância de oxigênio (Tabela 4.6), no entanto, Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) apresentam distribuição catiônica mais homogênea em suas superfícies, em comparação com a ZIF-67(C), com prevalência de espécies Co²⁺-OH na porcentagem de 50,5% e 56,6%, respectivamente.

Figura 4. 21 Dados de XPS do ZIF-67, Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) para: (A) cobalto e (B) manganês.

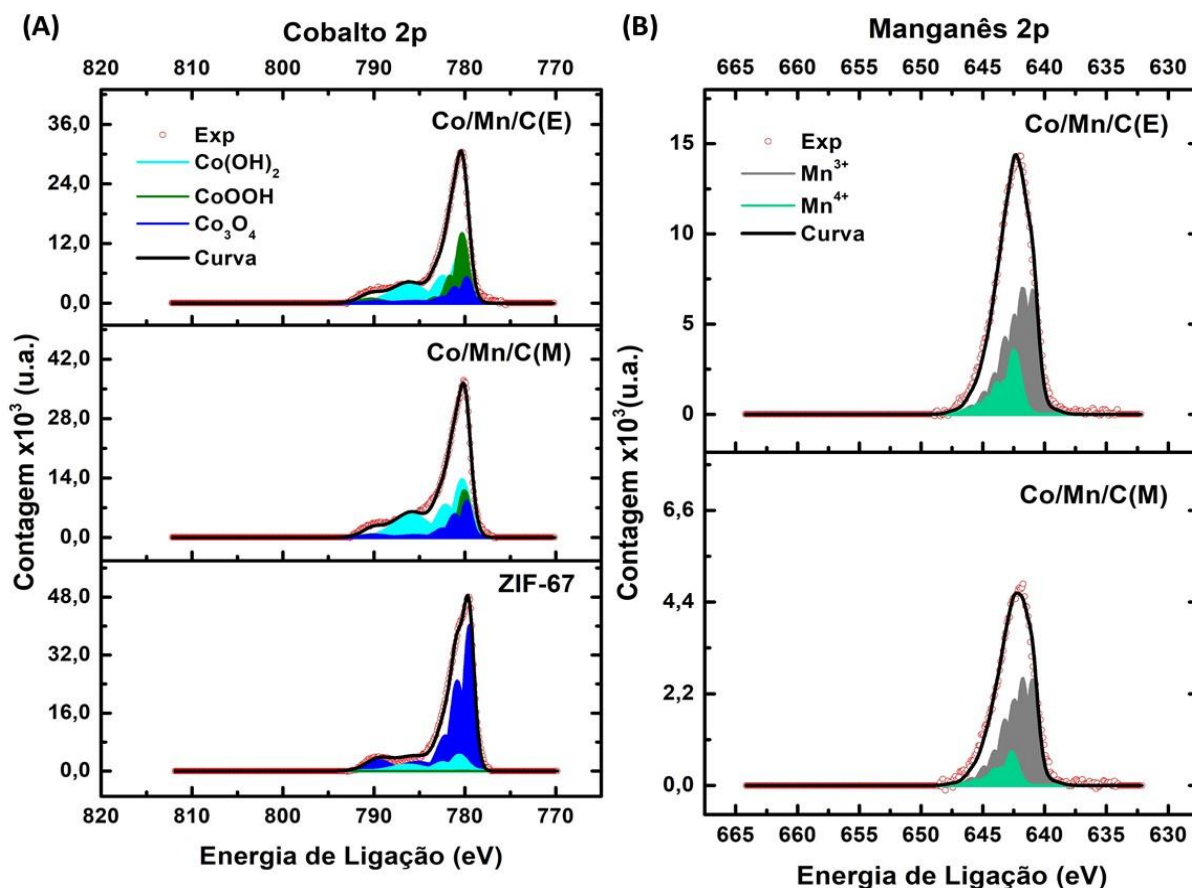


Tabela 4. 7 Compostos iônicos de cobalto presente na superfície da ZIF-67(C), Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M).

Amostras	Co ₃ O ₄	CoOOH	Co(OH) ₂
ZIF-67(C)	99,6%	0,00%	0,4%
Co/Mn/C(E)	17,3%	32,2%	50,5%
Co/Mn/C(M)	22,9%	20,4%	56,6%

Ambos os materiais que contêm íons de manganês mostram quantidades menores de átomos de oxigênio em sua superfície e quantidades maiores de átomos totais de metal, conforme mostrado na Tabela 4.5. Embora Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M) possuam menor grau de vacância de oxigênio (Tabela 4.6), a presença de grupos oxigenados com cobalto na superfície (Tabela 4.7) pode contribuir para melhorar a atividade eletrocatalítica, uma vez que o papel desempenhado por esses grupos na OER já é amplamente relatado na literatura [136-138]. Outro fator importante é a maior presença de Co³⁺ nesses materiais em comparação a ZIF-67(C), uma vez que esses

íons são locais catalíticos mais eficientes na OER do que os locais Co^{2+} [105,139]. Para sinais de Mn, os picos foram deconvoluídos com base na divisão de multipletos de Ilton e colaboradores [140], mas apenas os cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} foram encontrados (Tabela 4.8). Esses íons substituem, preferencialmente, os cátions de Co^{3+} no ambiente octaédrico na estrutura do espinélio [141-143]. Esses cátions trivalentes de cobalto têm um campo cristalino forte (baixo spin) nesses sítios Oh, portanto, a substituição por átomos de manganês leva a distorção tetragonal local devido ao efeito Jahn-Teller [141], como observado nos dados de DRX.

Tabela 4. 8 Íons de manganês na superfície do Co/Mn/C(E) e Co/Mn/C(M).

Amostra	Mn^{4+}	Mn^{3+}
Co/Mn/C(E)	22,9%	77,1%
Co/Mn/C(M)	19,2%	80,8%

Os espectros de alta resolução dos Co $2p_{3/2}$ para o Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) (Figura 22) foram deconvoluídos em cinco componentes relacionados às principais linhas de fotoelétrons dos íons Co^{2+} ($779,8 \pm 0,2$ eV) e Co^{3+} ($781,1 \pm 0,2$ eV) e os picos devido a agitação satélite ($782,4 \pm 0,2$ eV, $785,1 \pm 0,2$ eV e $789,1 \pm 0,2$ eV). Maior presença de Co^{3+} (33,3%) (Tabela 4.9) e vacâncias de oxigênio (49,7%) na superfície do $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ podem contribuir para um melhor desempenho como catalisador em OER.

Tabela 4. 9 Íons de cobalto na superfície do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).

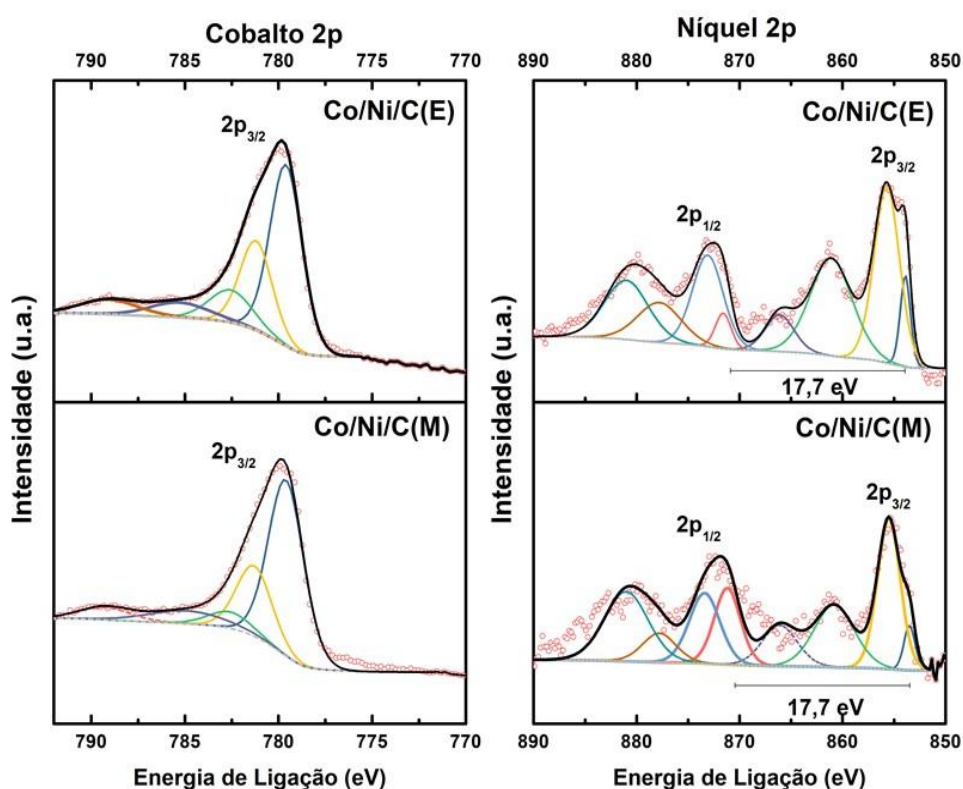
Amostras	Co^{2+}	Co^{3+}
Co/Ni/C(E)	66,7%	33,3%
Co/Ni/C(M)	71,4%	28,6%

Os espectros de XPS de Ni $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ de pico duplo (Figura 22) foram decompostos para os níveis de núcleo de Ni^{2+} ($853,7 \pm 0,2$ eV, $871,4 \pm 0,2$ eV) e Ni^{3+} ($855,6 \pm 0,2$ eV e $873,3 \pm 0,2$ eV) [144,145]. Os picos de satélite também foram apresentados. A relação $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ estimada foi de 0,2 e 0,4 para $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$, respectivamente.

Tabela 4. 10 Íons de níquel na superfície do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M).

Amostras	Ni ²⁺	Ni ³⁺
Co/Ni/C(E)	16,7%	83,3%
Co/Ni/C(M)	71,4%	28,6%

Figura 4. 22 Dados de XPS do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) para: cobalto e níquel.



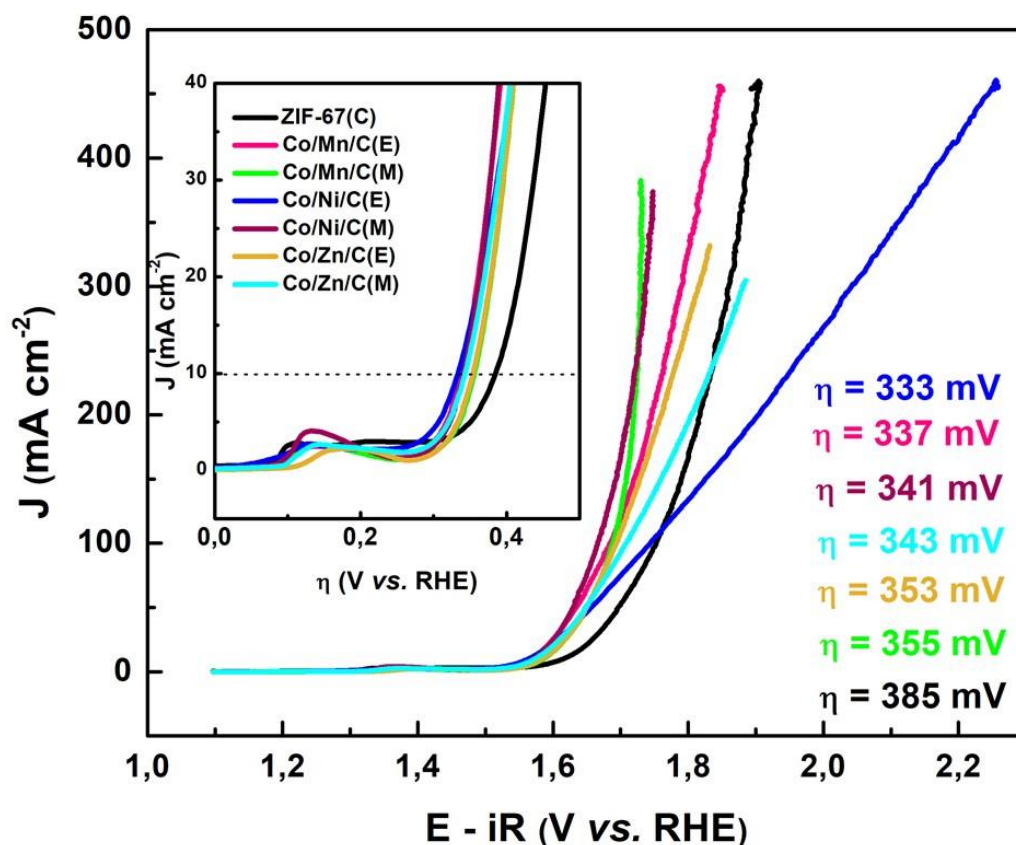
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA ZIF-67(C), Co/M/C(E) E Co/M/C(M), COM M = Mn, Ni E Zn

Depois da caracterização estrutural dos sólidos inorgânicos sintetizados e da preparação dos eletrodos, os testes de aplicação deles como catalisadores da OER foram realizados e avaliados via medidas eletroquímicas.

4.3.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV)

O desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores baseados na ZIF-67 em relação à OER foi primeiro estudado por medidas de LSV. Na Figura 4.23, estão registrados os valores de sobrepotencial (η), isto é, o excesso de potencial quando subtraído do valor teórico de 1,23 V, para produzir uma densidade de corrente $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, de cada eletrodo. O eletrodo composto por Co/Ni/C(E) apresentou um melhor desempenho em relação aos demais eletrodos, mostrando um sobrepotencial de $\eta = 333 \text{ mV}$.

Figura 4. 23 Curvas de polarização anódica por LSV destacando os valores de sobrepotencial para cada eletrodo preparado.



Seguindo a ordem crescente de sobrepotencial, tem-se: Co/Ni/C(E) < Co/Mn/C(E) < Co/Ni/C(M) < Co/Zn/C(M) < Co/Zn/C(E) < Co/Mn/C(M) < ZIF-67(C). Com isso, constata-se que com a inserção de outros metais de transição na estrutura da ZIF-67 houve uma melhora na atividade eletrocatalítica, isso independente do solvente utilizado na síntese do precursor. A presença de uma maior disponibilidade

de sítios ativos na superfície do eletrodo o torna mais eficiente por haver uma maior quantidade e mais diversos centros eletroativos.

O melhor desempenho do Co/Ni/C(E) pode ser atribuído a sua composição. Este é formado por NiO e NiCo₂O₄, que juntos possuem atividade catalítica superior ao material contendo um ou outro, como no caso do Co/Ni/C(M) (formado apenas pela cobaltita de níquel) [104]. O Co/Mn/C(E), com sobrepotencial de 337 mV, possui uma maior concentração de espécies ativas (Mn^{3+/4+} e Co^{2+/3+}) na superfície, isto é, mais centros eletroativos em comparação com o Co/Mn/C(M). Dentre estes materiais citados, os provenientes de síntese em etanol, isto é, aqueles que formam nanocompósitos, foram mais eletroativos que os originados de síntese em metanol, que formam apenas uma fase.

Quando observado o desempenho das espécies Co/Zn/C(E) e Co/Zn/C(M) o eletrocatalisador mais promissor é o baseado em Co/Zn/C(M), formado, majoritariamente, por cobaltita de zinco (ZnCo₂O₄). Isto pois apesar das duas espécies terem em sua composição óxido de zinco e cobaltita de zinco, o Co/Zn/C(E) possui maior fração do óxido de zinco. O ZnO não apresenta um desempenho catalítico significativo em OER, pois tem uma menor variação no η [106], logo a atividade catalítica será governada pela cobaltita de zinco. O Co/Zn/C(M) é 81,6% ZnCo₂O₄ e, portanto, mais ativo.

Embora o eletrodo composto pela ZIF-67(C) tenha demonstrado um sobrepotencial maior que os outros, seus resultados ainda superam muitos eletrodos baseados na ZIF-67 puro e/ou seus derivados (Tabela 4.11). Isso pode ser atribuído ao efeito benéfico do tratamento térmico empregado, que favorece a obtenção de uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio que são benéficos para a catálise de OER [146]. De modo geral, apesar dos diferentes valores de sobrepotenciais obtidos, todos os eletrodos utilizados no presente trabalho são classificados na faixa de excelentes catalisadores, com η atuando entre 300 e 400 mV [24].

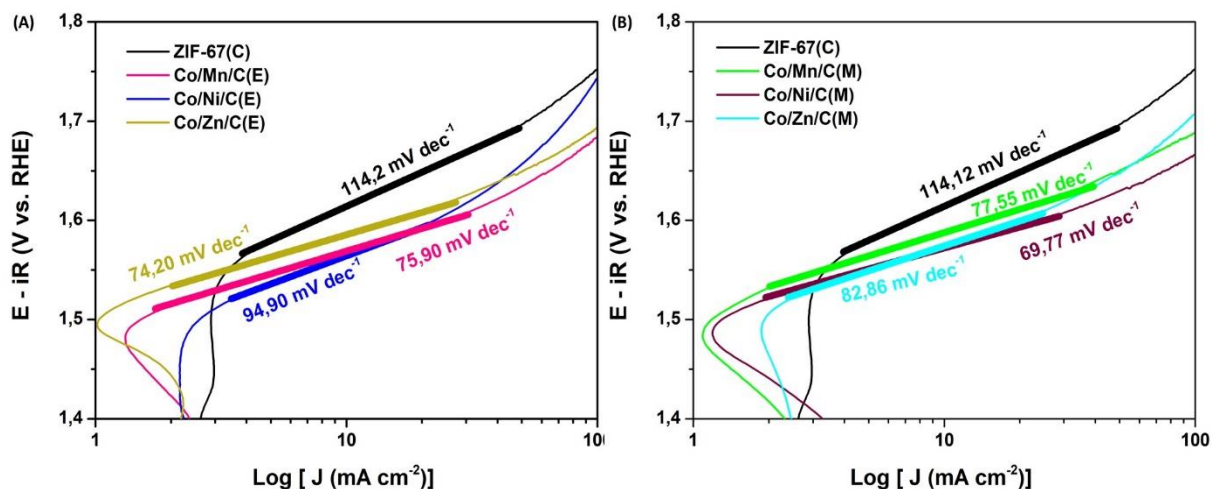
Tabela 4. 11 Comparação de desempenho de vários eletrocatalisadores derivados da ZIF-67 e tradicionais (IrO_2 e RuO_2) para OER relatados na literatura.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm^{-2}) mV vs. RHE	Inclinação de Tafel (mV dec^{-1})	Eletrólito	Referências
ZIF-67(C)	385	114,2	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
Co/Mn/C(E)	337	75,90	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
Co/Mn/C(M)	355	77,55	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
Co/Ni/C(E)	333	94,90	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
Co/Ni/C(M)	341	69,77	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
Co/Zn/C(E)	353	74,20	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
Co/Zn/C(M)	343	82,86	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
CoP/NCP	360	77	1 mol L ⁻¹ KOH	[147]
Fe-Co/NPC	396	53,5	1 mol L ⁻¹ KOH	[16]
Co@NC/NF	390	96	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[91]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DSNCs}$	340	88	1 mol L ⁻¹ KOH	[90]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C/rGO-W}$	382	62	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[92]
ZIF-67-CNT-300	350	95,7	1 mol L ⁻¹ KOH	[79]
CoNi-ZIF-67	389	65,1	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[51]
Co_3O_4	450	89	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[120]
Co/NC/CC	360	68	1 mol L ⁻¹ KOH	[148]
ZIF- $\text{Co}_{0,85}\text{Se}$	360	62	1 mol L ⁻¹ KOH	[77]
ZIF-67Ni	440	-	1 mol L ⁻¹ KOH	[78]
IrO_2	398	97,7	1 mol L ⁻¹ KOH	[16]
RuO_2	372	85,8	1 mol L ⁻¹ KOH	[16]

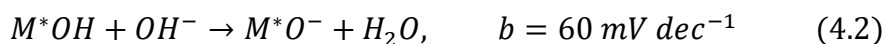
Folha de carbono (CC); Óxido de grafeno reduzido (rGO); Nanotubos de carbono (CNT); Nanocages de casca dupla (DSNCs); Espuma de níquel (NF); Carbono nanoporoso (NPC); Poliedro de carbono dopado com N (NCP).

A cinética eletrocatalítica da OER foi investigada por análises dos gráficos de Tafel, usando a equação $\eta = a + b \log j_0$, onde η é o sobrepotencial, a é o intercepto relativo à densidade de corrente de troca (j_0) e b é a inclinação de Tafel e está diretamente associada com a cinética do catalisador [149]. Na figura 4.24, estão dispostos os valores obtidos para as inclinações de Tafel. Valores menores de inclinação de Tafel, significam uma cinética mais eficiente do catalisador, uma vez que para a reação em questão, o eletrodo irá consumir uma menor quantidade de energia (medida em potencial) para produzir a mesma densidade de corrente (por exemplo, $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$), quando comparado a outros eletrodos. Sendo esta, uma avaliação direta da eficiência do eletrocatalisador.

Figura 4. 24 Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados.



Com base nos valores obtidos, os resultados da análise da inclinação de Tafel sugerem que o processo de transferência de massa atua como limitador da reação para o eletrodo a base de ZIF-67(C), enquanto que para os demais eletrodos, a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante da reação, de acordo com o proposto por Krasil'shchikov's para a OER em solução alcalina ocorrendo em quatro etapas (Equações 4.1-4.4) [150,151].



De fato, os eletrodos tem potencial inicial muito semelhantes (ZIF-67(C) de 1,516 V vs. RHE a 2,9 mA cm^{-2} ; Co/Mn/C(E) de 1,485 V vs. RHE a 1,3 mA cm^{-2} ; Co/Mn/C(M) de 1,485 V vs. RHE a 1,0 mA cm^{-2} ; Co/Ni/C(E) de 1,470 V vs. RHE a 2,2 mA cm^{-2} ; Co/Ni/C(M) de 1,490 V vs. RHE a 1,2 mA cm^{-2} ; Co/Zn/C(E) de 1,495 V vs. RHE a 1,01 mA cm^{-2} ; e Co/Zn/C(M) de 1,488 V vs. RHE a 1,86 mA cm^{-2}) o que justifica os valores de Tafel muito próximos.

Entretanto, os valores experimentais de Tafel mais altos do que os esperados teoricamente, ocorrem devido à complexidade dos experimentos [152], onde vários mecanismos possíveis podem estar acontecendo simultaneamente na OER [109], como, por exemplo, a influência da corrente capacitiva derivada dos picos de oxidação

(Tabela 4.12). Os picos de oxidação com intensidade relativamente alta (Figura 4.25) retardam a estabilização da curva antes do início da OER. Como o início da reação se dá quase que na eminência da relaxação do pico até a sua estabilidade, algumas vezes não é possível obter-se uma região completamente linear para a obtenção da inclinação de Tafel.

Figura 4. 25 Visão amplificada na escala de Log destacando os picos de oxidação dos eletrodos.

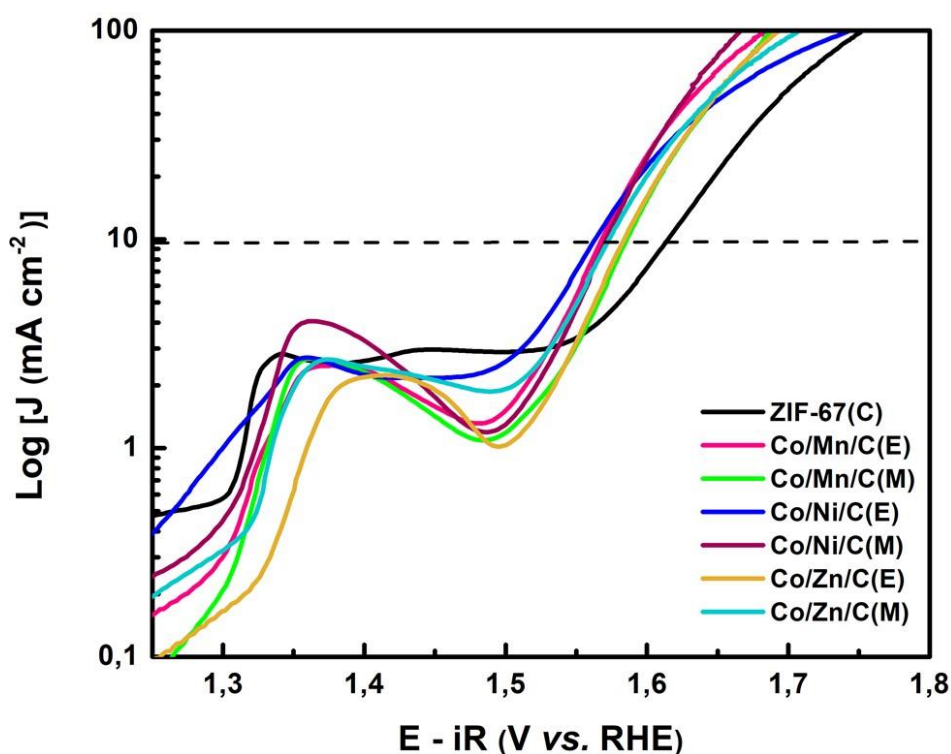


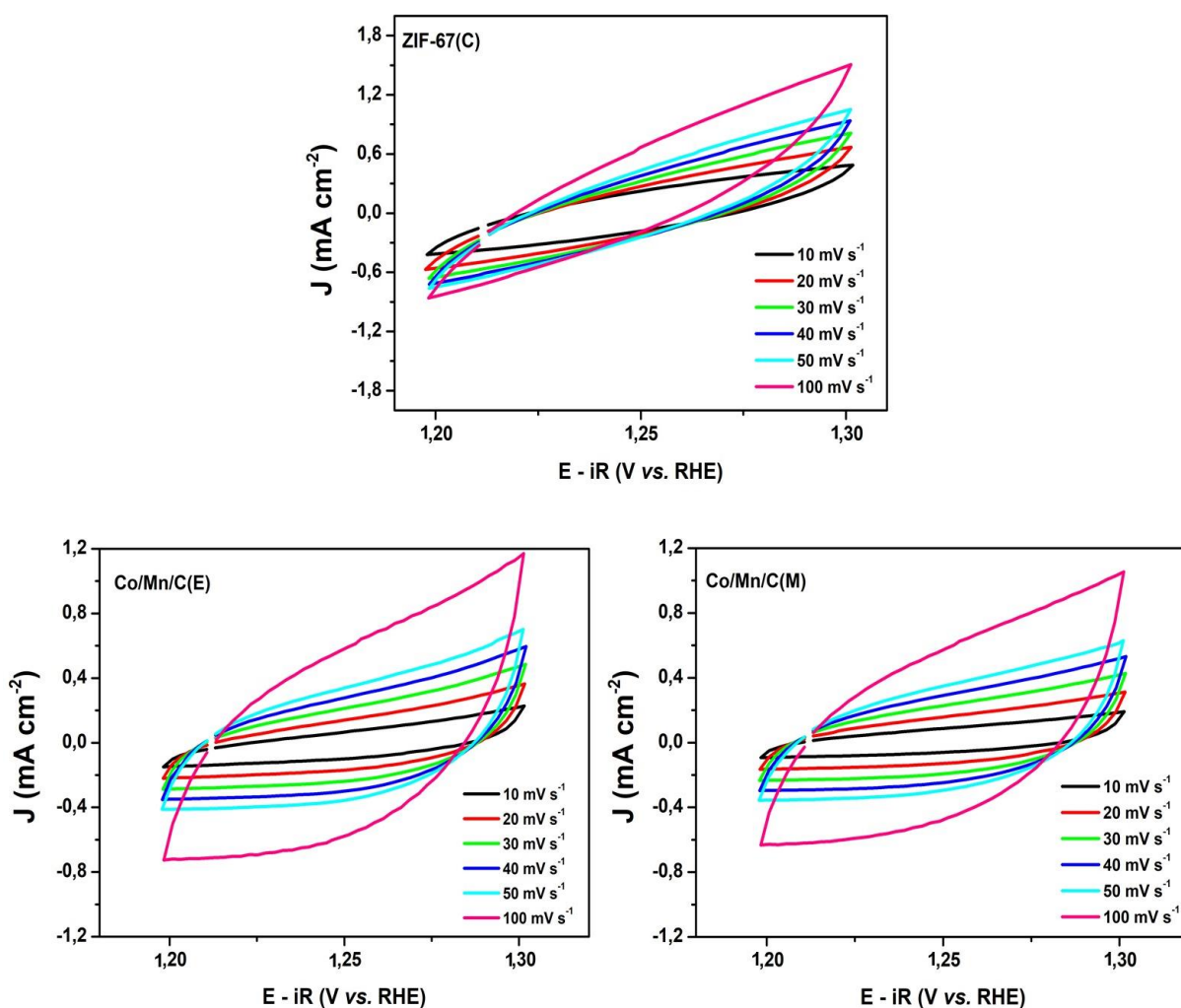
Tabela 4. 12 Picos de oxidação e o potencial em que estão localizados para cada eletrodo de acordo com a LSV.

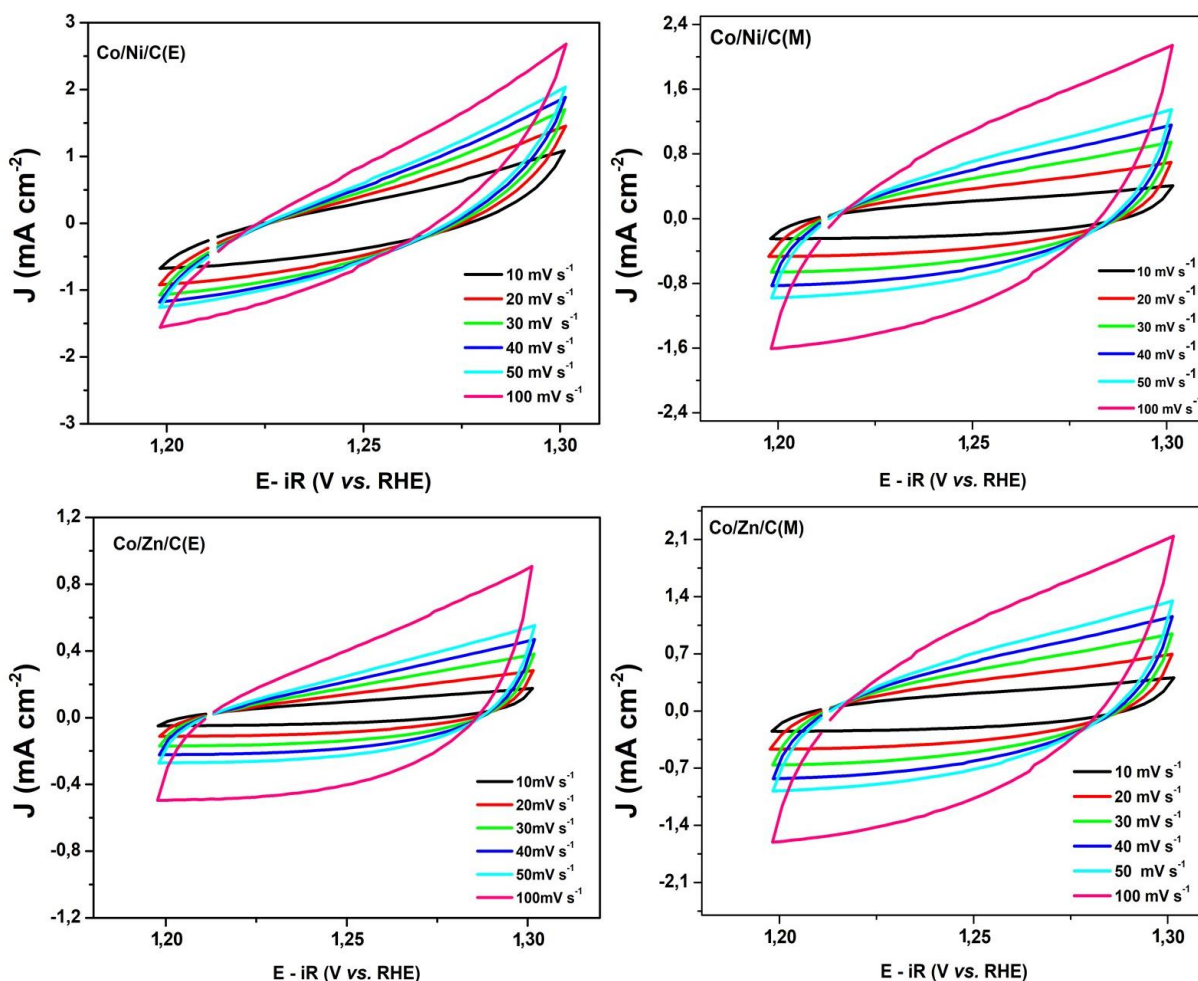
Amostras	Posição dos picos em V vs. RHE
ZIF-67(C)	1,34 e 1,44
Co/Mn/C(E)	1,37
Co/Mn/C(M)	1,36
Co/Ni/C(E)	1,35
Co/Ni/C(M)	1,36
Co/Zn/C(E)	1,40
Co/Zn/C(M)	1,37

4.3.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)

A área da superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foi avaliada pelo método de voltametria cíclica (CV) realizado em uma região não faradaica, a uma taxa de varredura de 10-100 mV s^{-1} , para determinar a capacitância de dupla camada (C_{DL}), dado que C_{DL} é proporcional a ECSA pela relação: $ECSA = C_{DL}/C_s$ [51]. A C_{DL} pode ser obtida a partir de uma relação linear entre a densidade de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v). Todos os voltamogramas (Figura 4.26) apresentam formato quase retangular sem a presença de picos de oxirredução, de modo que não há influência da corrente faradaica, como deve ser para a medida em questão. Observa-se também o aumento das áreas das curvas proporcionalmente à taxa de varredura atribuída a corrente capacitiva da C_{DL} , característico do processo difusivo.

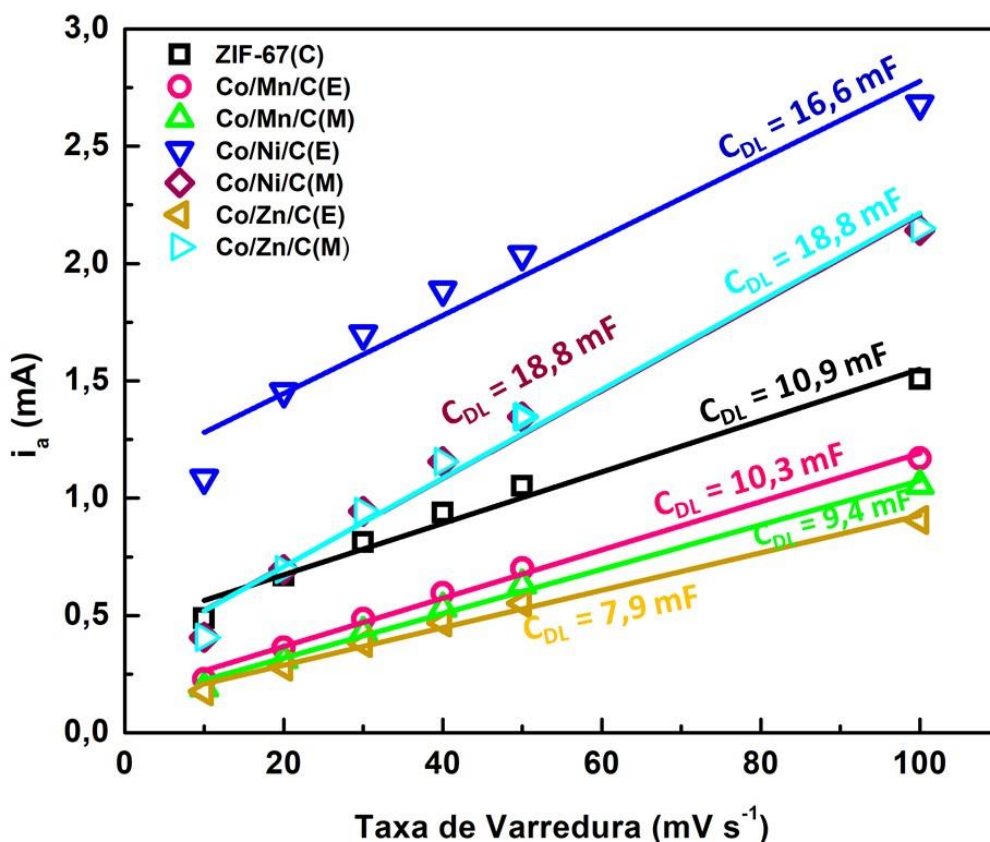
Figura 4. 26 Voltamogramas dos eletrodos preparados.





De acordo com as inclinações extraídas das curvas de CV, os valores de C_{DL} (Figura 4.27) foram: 18,8 mF (Co/Zn/C(M)), 18,8 mF (Co/Ni/C(M)), 16,6 mF (Co/Ni/C(E)), 10,9 mF (ZIF-67(C)), 10,3 mF (Co/Mn/C(E)), 9,4 mF (Co/Mn/C(M)) e 7,9 mF (Co/Zn/C(E)). O que sugere uma grande área disposta dos eletrodos. Embora tenha tido o menor desempenho para a OER, o maior valor de ECSA apresentado pela ZIF-67(C) pode ser atribuído à grande quantidade de vacâncias de oxigênio que melhora a condutividade elétrica e a eletroadsorção de espécies reativas (OH^-) [153]. No entanto, pode-se concluir que a presença dos íons Mn, Ni e Zn nas estruturas são essenciais para as propriedades catalíticas.

Figura 4. 27 Curva anódica i_a como função da taxa de varredura para determinar a CDL a partir dos voltamogramas correspondentes.

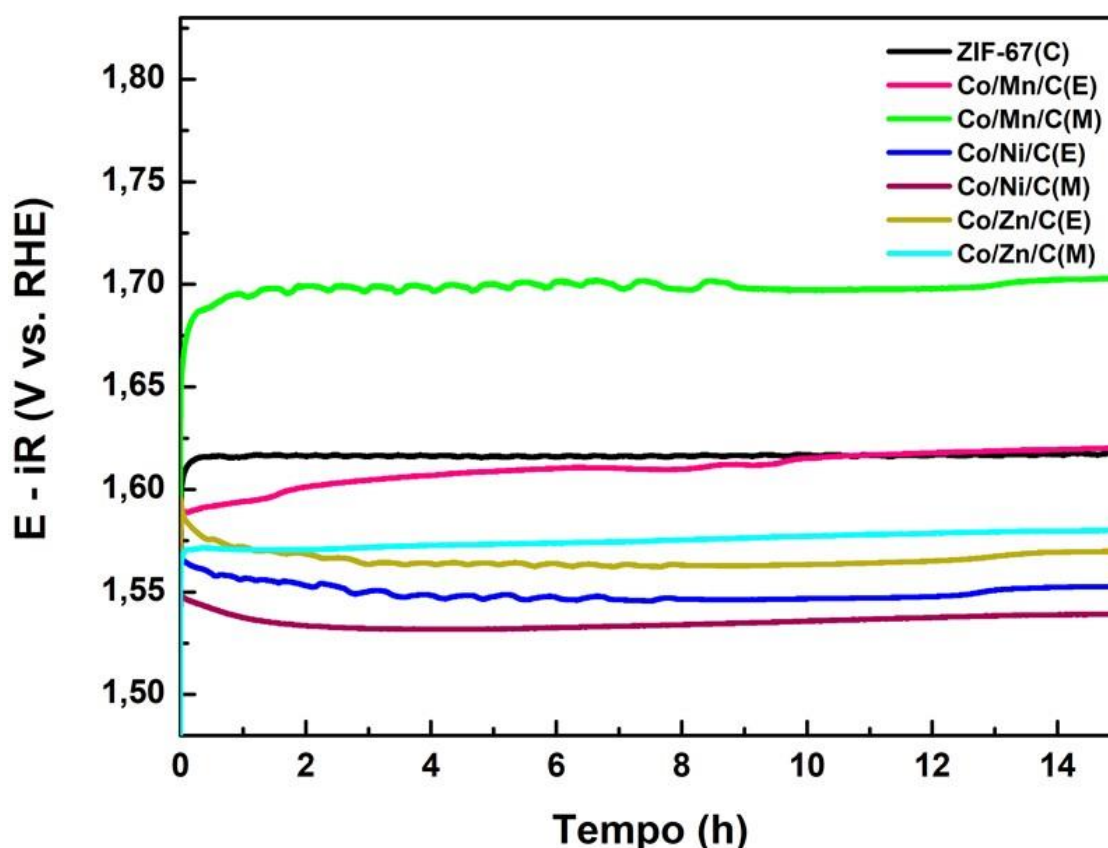


O desempenho da OER está relacionado com o número de sítios ativos presente na superfície dos eletrodos e disponíveis para interagir com espécies intermediárias. Assim, quanto maior o valor absoluto da ECSA maior será a quantidade de locais ativos expostos para as reações superficiais e, consequentemente, uma melhor eficácia na OER. Porém, os valores obtidos de C_{DL} e, consequentemente, da ECSA não seguem a sequência de valores de melhores catalisadores. Uma justificativa para esses dados é que a atividade eletrocatalítica dos eletrodos, isto é, os valores de sobrepotenciais, não são muito distintos, assim provocando essas inversões de valores de C_{DL} . Além do mais, por se tratar de fenômenos de superfície, a eletrocatalise também é influenciada por parâmetros morfológicos, o que também contribui para os diferentes desempenhos apresentados pelos catalisadores nesse estudo.

4.3.3 CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)

A análise cronopotenciométrica realizada a uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, em KOH 1 mol L^{-1} (Figura 4.28), revelou uma excelente estabilidade eletroquímica dos eletrodos. Em particular, o catalisador ZIF-67(C) após consumir um potencial de 1,61 V vs. RHE, correspondente ao excesso de potencial de 380 mV, permaneceu estável durante 15 h. O eletrodo baseado em Co/Mn/C(E) mostrou um aumento no potencial de 1,58 para 1,62 V vs. RHE, devido ao bloqueio dos locais ativos por bolhas formadas imediatamente após a aplicação da corrente [154].

Figura 4. 28 Análise de cronopotenciometria a 10 mA dos eletrodos preparados.



No caso dos eletrodos de Co/Ni/C(E), Co/Zn/C(E) e Co/Mn/C(M) são observadas oscilações no potencial, que permaneceram por oito horas, para os dois primeiros e nove horas de análise para o último. Isto pode ser devido à formação, retenção e liberação de bolhas de O_2 na superfície do eletrodo [155]. Ao formar bolhas é necessário um potencial maior para o seguimento da OER já que os sítios ativos

presentes naquela parte da superfície estão bloqueados. Já com o desgaste da superfície do eletrodo, uma parte mais interna pode começar a atuar na OER, esta mudança na superfície proporciona um menor gasto de potencial para o desempenho da reação.

O valor tende a estabilizar, para o Co/Mn/C(M), em aproximadamente 1,7 V vs. RHE. Em relação a Co/Ni/C(E) e Co/Zn/C(E), possuem padrões bastante semelhantes, onde há um potencial de início de 1,56 e 1,59 V vs. RHE, respectivamente, e em seguida um decréscimo para 1,54 e 1,56 V vs. RHE, posterior às oito horas, e por fim aumentam novamente de potencial para 1,55 e 1,69 V vs. RHE (13 h), permanecendo assim até o fim do ensaio.

Para Co/Ni/C(M) observa-se que inicia a análise atingindo um potencial de 1,54 V vs. RHE, mas, após duas horas, há uma pequena diminuição no potencial para 1,53 V vs. RHE, permanecendo constante até o fim da análise. E no caso do Co/Zn/C(M) o potencial de 1,57 V vs. RHE permanece constante durante toda as 15 h, sendo bastante estável. Na Tabela 4.13 estão dispostos o resumo dos dados obtidos das análises eletroquímicas.

Tabela 4. 13 Dados de sobrepotencial, inclinação de Tafel e C_{DL} obtidos por meio das análises eletroquímicas destacando os melhores desempenhos em cada medida ($J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

Eletrocatalisadores	η (mV)	Inclinação de Tafel (mV dec^{-1})	C_{DL} (mF)
ZIF-67(C)	385	114,2	10,9
Co/Mn/C(E)	337	75,90	10,3
Co/Mn/C(M)	355	77,55	9,4
Co/Ni/C(E)	333	94,90	16,6
Co/Ni/C(M)	341	69,77	18,8
Co/Zn/C(E)	353	74,20	7,9
Co/Zn/C(M)	343	82,86	18,8

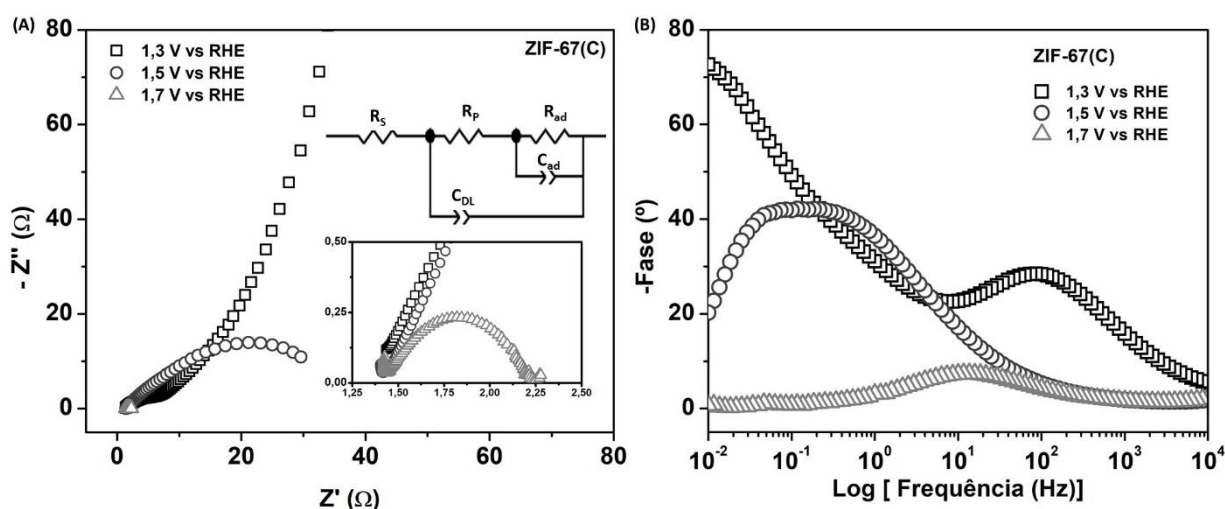
4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

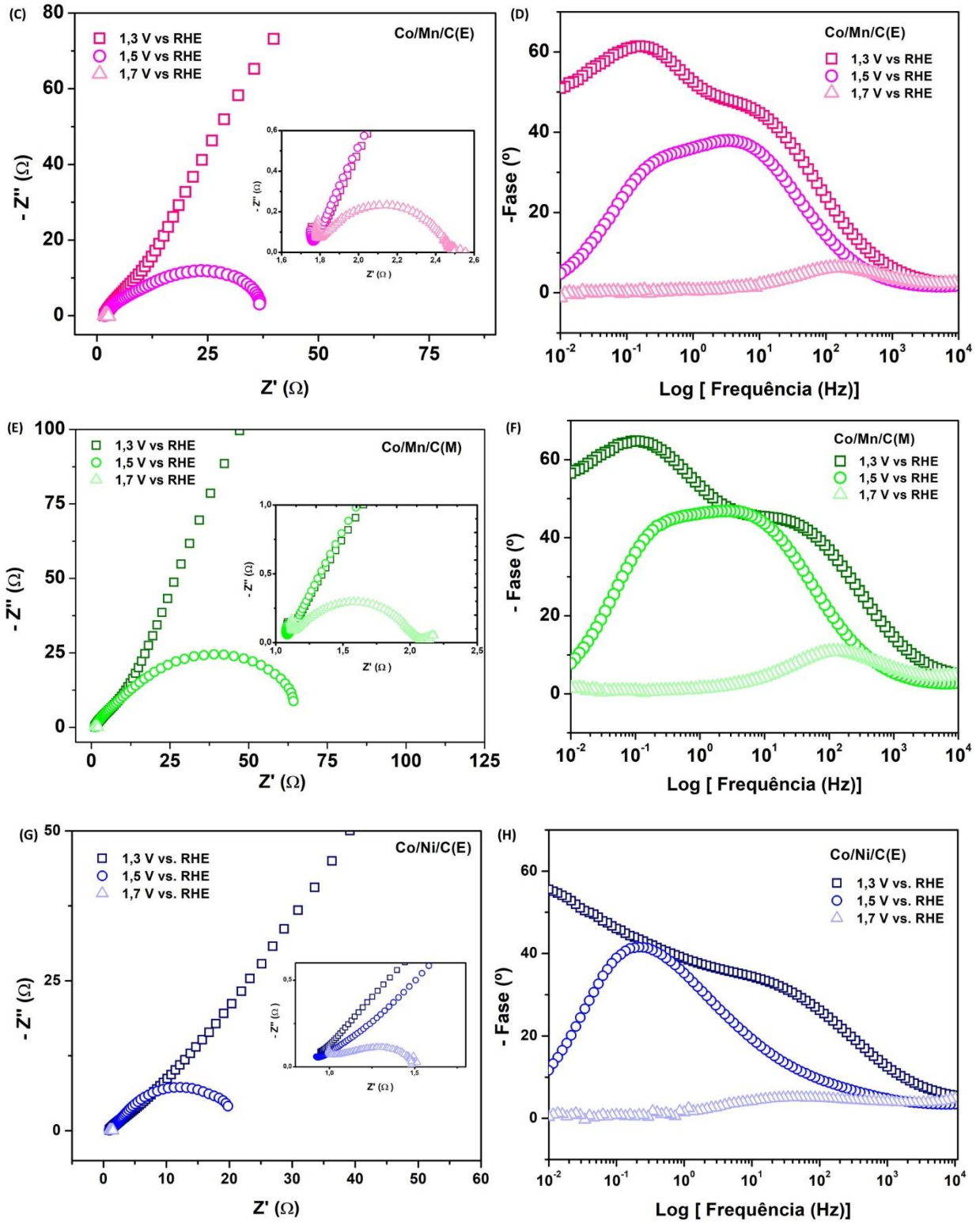
A partir desta análise foram investigadas as cinéticas dos eletrocatalisadores. Os dados de EIS foram determinados antes, durante e depois da OER, nos potenciais de 1,3, 1,5 e 1,7 V vs. RHE, respectivamente. Na Figura 4.29, estão dispostos os

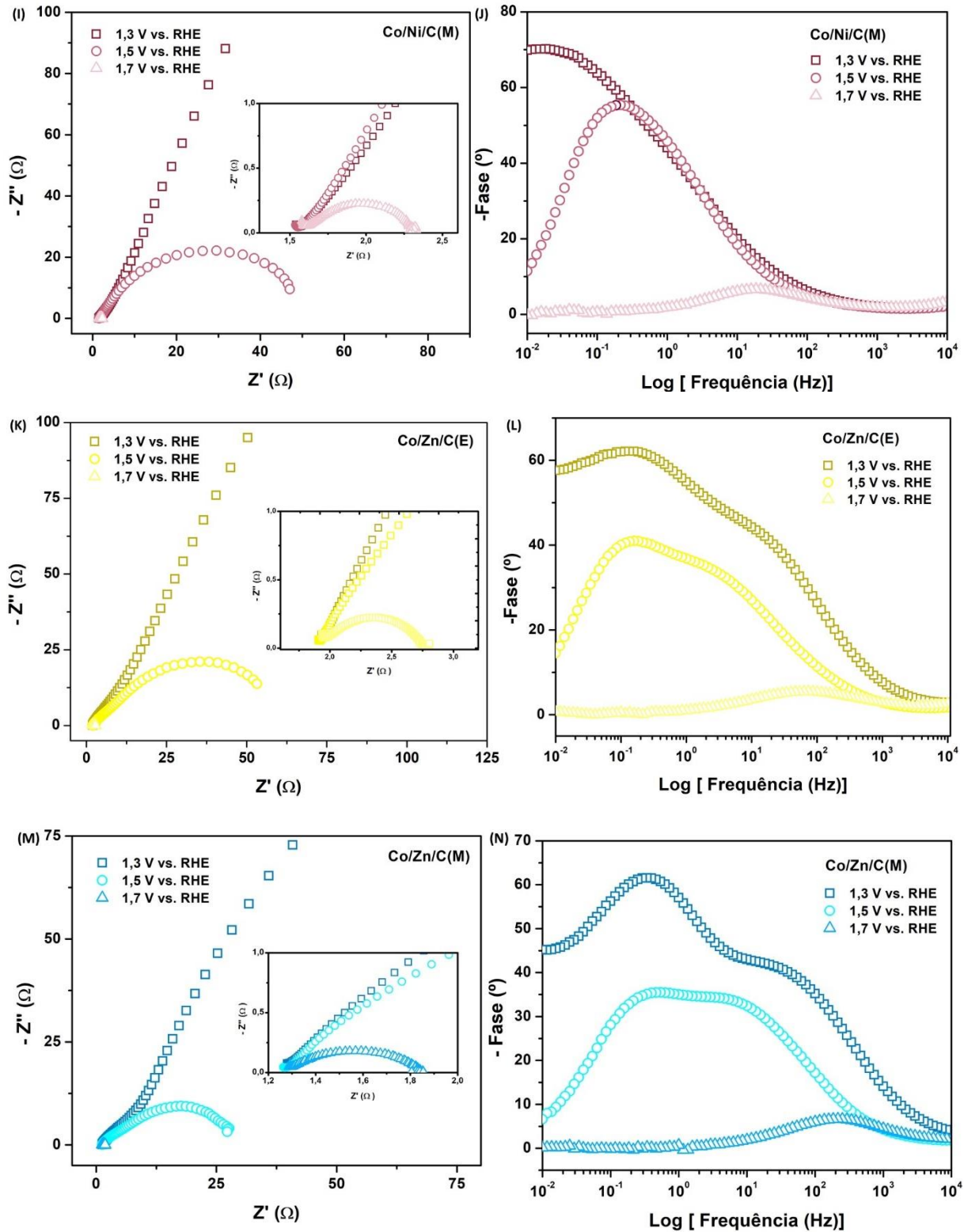
gráficos de Bode e Nyquist para cada um dos catalisadores. De acordo com o gráfico de Bode, observa-se que a OER ocorre através de duas constantes de tempo ($\tau = RC$). Isto sugere que além dos processos de transferência de carga, em simultâneo, estão ocorrendo outros eventos mais complexos como a adsorção de espécies intermediárias. Assim o modelo de circuito equivalente, $R_s (C_{dl} [R_p (R_{ad} C_{ad})])$ proposto por Harrington e Conway [156], foi adotado. O circuito é composto por: R_s que está relacionado à resistência ôhmica, C_{dl} representa a capacitância de dupla camada, R_p é a resistência de polarização e representa a taxa geral da OER, R_{ad} representa a resistência associada às espécies intermediárias que são adsorvidas na superfície do eletrodo e, finalmente, C_{ad} , que é a capacitância dessas espécies adsorvidas na OER. O circuito está expresso na Figura 4.29, com R_p , R_{ad} e C_{ad} sendo elementos que descrevem processos faradaicos.

Inicialmente, um elemento de fase constante (CPE) foi usado para modelar o comportamento de um capacitor imperfeito. A partir da impedância da CPE dada por $Z_{CPE} = [Q_{CPE}(i\omega)^n]^{-1}$, onde Q é o parâmetro de pseudocapacitância e n é o expoente ($0 < n \leq 1$) que descreve a depressão do semicírculo, a verdadeira capacitância (C) foi então calculada por $C = R^{(1-n)/n} Q_{CPE}^{1/n}$, onde R é R_p ou R_{ad} e Q_{CPE} pode ser Q_{CPE-dl} ou Q_{CPE-ad} [155-158]. Todos os resultados dos ajustes estão listados na Tabela 4.14.

Figura 4. 29 Gráficos de Nyquist [(A) ZIF-67(C), (C) Co/Mn/C(E), (E) Co/Mn/C(M), (G) Co/Ni/C(E), (I) Co/Ni/C(M), (K) Co/Zn/C(E) e (M) Co/Zn/C(M)] e Bode [(B) ZIF-67(C), (D) Co/Mn/C(E), (F) Co/Mn/C(M), (H) Co/Ni/C(E), (J) Co/Ni/C(M), (L) Co/Zn/C(E) e (N) Co/Zn/C(M)] dos eletrodos usados.







Em todos os níveis de polarização, os eletrodos apresentaram baixos valores de resistência ôhmica ($R_s \leq 2 \Omega$), refletindo o bom contato elétrico entre o catalisador/espuma de Ni/eletrolito [156]. Como observado nas plotagens de Nyquist, Figura 4.28 (A, C, E, G, I, K e M), todos os eletrodos têm semicírculos incompletos em

baixa polarização (1,3 V vs. RHE), característica de limitações no processo de transferência de massa [157], que explicam o alto valor de R_{ad} neste potencial [158]. Os eletrodos atingem valores máximos de C_{DL} em 1,5 V vs. RHE, isto é, durante a OER. Destaca-se, o eletrodo Co/Ni/C(M) que atinge o maior entre os valores ($C_{DL} = 33,8$ mF), de acordo com o obtido por meio da CV (Figura 4.27). No entanto, a 1,7 V vs. RHE, a redução nos valores de C_{DL} ocorre devido à forte turbulência gerada pela liberação de bolhas de O_2 [158].

Tabela 4. 14 Resultados obtidos pela análise dos espectros de impedância.

Catalisador/ Potencial (V vs. RHE)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	C_{DL} (mF)	R_{ad} (Ω)	C_{ad} (mF)
ZIF-67(C)					
1,3	1,33	83,21	10,27	1517	10,62
1,5	1,52	18,22	18,49	19,44	14,03
1,7	1,35	1,61	3,87	0,74	21,02
Co/Mn/C(E)					
1,3	1,55	41,62	9,76	1436	3,88
1,5	1,79	17,20	9,98	20,25	42,54
1,7	1,15	0,89	5,03	0,60	32,03
Co/Mn/C(M)					
1,3	1,05	79,53	2,42	4671	56,02
1,5	1,19	22,96	9,86	46,1	12,27
1,7	1,09	0,96	1,86	0,19	150,16
Co/Ni/C(E)					
1,3	1,22	26,62	18,68	3348	243
1,5	1,04	2,61	23,73	18,61	107
1,7	0,8	1,91	$1,12 \cdot 10^{-9}$	0,36	12,7
Co/Ni/C(M)					
1,3	2,06	18,17	7,10	5384	49,8
1,5	1,65	12,52	33,8	38,63	48,0
1,7	1,17	1,60	$1,53 \cdot 10^{-4}$	0,62	12,4
Co/Zn/C(E)					
1,3	1,96	38,04	4,13	2310	5,59
1,5	2,03	14,49	15,9	47,06	52,12
1,7	$2,30 \cdot 10^{-6}$	2,12	$8,51 \cdot 10^{-8}$	0,69	4,48
Co/Zn/C(M)					
1,3	1,29	28,59	2,96	672,4	3,05
1,5	1,27	10,66	12,55	18,19	42,81
1,7	1,20	0,12	0,048	0,52	1,78

Nas plotagens de Bode (Figura 4.27 – B, D, F, H, J, L e N)), observa-se que em todos os níveis de polarização os picos relacionados à constante de tempo ($\tau = R_{ad}C_{ad}$)

estão abaixo de 103 Hz, o que em termos cinéticos sugere que os processos catalíticos dos eletrodos são limitados pela formação de espécies intermediárias [157], como previsto pela análise de Tafel.

Os valores de R_p esclarecem a cinética dos eletrodos, uma vez que incorporam as resistências de transferência de carga de várias etapas da OER [157,159]. O eletrodo Co/Ni/C(E) apresenta o menor valor de R_p na eminência da reação (1,5 V vs. RHE), o que justifica o melhor desempenho desse eletrodo até a faixa de 100 mA cm^{-2} , sendo que, acima disso seu desempenho reduz. Isso pode ser facilmente explicado pela cinética reduzida do eletrodo Co/Ni/C(E) observado pelo aumento da inclinação de Tafel nessa faixa de corrente (acima de 100 mA cm^{-2}), apresentando a maior inclinação dentre os catalisadores empregados (542 mV dec^{-1}). Isso sugere que nesse potencial a adsorção de um intermediário é a etapa de determinação da taxa na OER, o que pode se refletir na alta capacitância C_{ad} obtida em 1,7 V vs. RHE [156]. Essas observações extraídas da análise de EIS ajudam a esclarecer os diferentes desempenhos dos eletrodos em baixa e alta densidade de corrente.

O valor de sobrepotencial (adquirido a 10 mA cm^{-2}) geralmente é considerado um parâmetro experimental para análises comparativas entre eletrocatalisadores para OER [109]. Nesta perspectiva, o Co/Ni/C(E) tem desempenho eletroquímico superior. Entretanto, para as aplicações comerciais, os eletrodos devem oferecer altas densidades de corrente próximas a 500 mA cm^{-2} [160]. Deste modo, observando os valores de sobrepotencial e a cinética dos eletrocatalisadores (Apêndice C e D) para altas densidades de corrente (acima de 100 mA cm^{-2}), nota-se que a inclinação de Tafel (542 mV dec^{-1}) e o sobrepotencial (513 mV) para o Co/Ni/C(E) apresenta os menores desempenhos. Em contrapartida, o Co/Ni/C(M) com $\eta = 436 \text{ mV}$ e Tafel de 147 mV dec^{-1} , tem o melhor desempenho para OER, considerando o objetivo principal deste trabalho que busca novas estratégias de obter eletrodos eficientes para fins comerciais.

Capítulo 5

Conclusões e

Perspectivas

A partir das sínteses realizadas foi possível obter os materiais desejados. De acordo com as caracterizações foi identificado que a ZIF-67 foi sintetizada de forma eficaz, sendo observadas as bandas características nos espectros de absorção na região do infravermelho assim como o padrão de difração da mesma já descrita na literatura. A fase de inserção dos metais na estrutura da ZIF-67 também foi bem executada sendo observada leve amorfização na estrutura quando a reação ocorreu em etanol e a presença dos metais sendo confirmada pelos resultados de TGA. Esta rota de síntese se mostrou reproduzível e com rendimento de 50%.

A etapa de calcinação, também com um rendimento de 50%, proporcionou a obtenção de Co_3O_4 , originado da ZIF-67, das espécies com metais adsorvidos em etanol: $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ (Co/Zn/C(E)), $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ (Co/Ni/C(E)) e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$ (Co/Mn/C(E)); e em metanol: $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ (Co/Zn/C(M)), NiCo_2O_4 (Co/Ni/C(M)) e $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{2,6}\text{O}_4$ (Co/Mn/C(M)), dados estes confirmados pelo DRX, por meio do refinamento Rietveld e espectroscopia Raman. Diante disso, confirma-se que a mudança de solvente no momento da incorporação dos metais provoca diferentes formas de adsorção resultado em materiais diferentes. O metanol favorece a total inserção dos metais no espinélio enquanto que o etanol forma mais de uma fase.

Todas as composições dos eletrodos produzidos mostraram um ótimo desempenho como eletrocatalisadores em OER. Com valores de sobrepotencial próximos entre si, o pior valor de sobrepotencial do trabalho (ZIF-67(C), com $\eta = 385$ mV), é, ainda assim, superior a vários eletrocatalisadores listados na literatura. No trabalho, o Co/Ni/C(E) se sobressaiu com o menor sobrepotencial, correspondente ao valor de 333 mV, para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} .

Assim como os resultados de sobrepotencial, as demais análises eletroquímicas tiveram valores muito próximos dentre as amostras. E mesmo o Co/Ni/C(E) não apresentando os melhores valores em todas as análises se mostra o eletrocatalisador mais eficiente até a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , de acordo com os resultados de EIS. Já para correntes superiores a 100 mA , isto é, para o uso comercial, o melhor desempenho é para o Co/Ni/C(M).

Diante dos resultados positivos na obtenção de novos eletrocatalisadores eficientes para OER, pretende-se continuar a investigação, principalmente do Co/Ni/C(E) e Co/Ni/C(M) como eletrocatalisador também em HER, além de investigar parâmetros que possam alterar a atividade catalítica, como: solvente, temperatura e precursores.

Referências

- [1] SILVA VERAS, T. DA; MOZER, T. S; COSTA RUBIM MESSEDER DOS SANTOS, D. DA; *et al.* **Hydrogen: Trends, Production and Characterization of the Main Process Worldwide.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 4, p. 2018-2033, 2017.
- [2] SULEMAN, F; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. **Development of an Integrated Renewable Energy System for Multigeneration.** Energy, v. 78, p. 196-204, 2014.
- [3] HÖÖK, M.; TANG, X. **Depletion of Fossil Fuels and Anthropogenic Climate Change – A Review.** Energy Policy, v. 53, p. 797-809, 2013.
- [4] GUO, S.; LIU, Q.; SUN, J.; *et al.* **A Review on the Utilization of Hybrid Renewable Energy.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 91, p. 1121-1147, 2018.
- [5] EL-EMAM, R. S.; ÖZCAN, H. **Comprehensive Review on the Techno-Economics of Sustainable Large-Scale Clean Hydrogen Production.** Journal of Cleaner Production, v. 220, p. 593-609, 2019.
- [6] ARMAROLI, N.; BALZANI, V. **The Hydrogen Issue.** ChemSusChem, v. 4, p. 21-36, 2011.
- [7] GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices.** 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [8] YOU, B.; SUN, Y. **Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting.** Accounts of Chemical Research, v. 51, n. 7, p. 1571–1580, 2018.
- [9] ZHOU, S.; HAO, C.; WANG, J.; *et al.* **Metal-Organic Framework Templated Synthesis of Porous NiCo₂O₄/ZnCo₂O₄/Co₃O₄ Hollow Polyhedral Nanocages and Their Enhanced Pseudocapacitive Properties.** Chemical Engineering Journal, v. 351, p. 74-84, 2018.
- [10] DAS, R.; PACHFULE, P.; BANERJEE R.; PODDAR, P. **Metal and Metal Oxides Nanoparticles Synthesis from Metal-Organic Frameworks (MOFs): Finding the Border of Metal and Metal Oxides.** Nanoscale, v. 4, p. 591-599, 2012.
- [11] ZHONG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. **The Application of ZIF-67 and its Derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalysts.** Journal of Materials Chemistry A, v. 6, p. 1887-1899, 2018.
- [12] KIM, D.; KIM, D.; JEON, Y.; *et al.* **Zeolitic Imidazolate Frameworks Derived Novel Polyhedral Shaped Hollow Co-B-O@Co₃O₄ Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction.** Electrochimica Acta, v. 299, p. 213-221, 2019
- [13] HOU, C-C.; XU, Q. **Metal-Organic Frameworks for Energy.** Advanced Energy Materials, v. 9, p. 1801307, 2019.

- [14] HUA, Y.; LI, X.; CHEN, C.; PANG, H. **Cobalt Based Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Electrochemical Energy Conversion and Storage**. Chemical Engineering Journal, v. 370, p. 37-39, 2019.
- [15] WANG, Z.; WEI, F.; SUI, Y. *et al.* **A Novel Core-Shell Polyhedron $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ as Electrode Materials for Supercapacitors**. Ceramics International, v. 45, n. 9, p. 12558-12562, 2019.
- [16] JIA, H.; ZHANG, M.; MENG, T.; *et al.* **Facile Synthesis of Fe, Co Bimetal Embedded Nanoporous Carbon Polyhedron Composites for an Efficient Oxygen Evolution Reaction**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 563, p. 189-196, 2020.
- [17] BAYKARA, S. Z. **Hydrogen: A Brief Overview on its Sources, Production and Environmental Impact**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 23, p. 10605–10614, 2018.
- [18] CHEN, Y.-P.; BASHIR, S.; LIU, J. L. **Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017.
- [19] NETO, E. H. G. **Evoluir sem Poluir – A Era do Hidrogênio, das Energias Sustentáveis e das Células a Combustível**. Curitiba: Brasil H₂, 240, ISBN 9788590542117, 2005.
- [20] SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. **Environmental Impact Assessment and Comparison of Some Hydrogen Production Options**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, 2015.
- [21] SILVA CÉSAR, A. DA; SILVA VERAS, T. DA; MOZER, T. S.; *et al.* **Hydrogen Productive Chain in Brazil: An Analysis of the Competitiveness' Drivers**. Journal of Cleaner Production, v. 207, p. 751–763, 2019.
- [22] COCKRHAM, R. G.; PERCIVAL, G. **Production of High Btu Gas from Light Petroleum Distillate by Low Temperature Catalytic Steam Reforming**. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 5, n. 3, p. 256-257, 1996.
- [23] SEHN, K. *et al.* **Pre-Reforming of Liquefied Petroleum Gas Over Nickel Catalysts Supported on Magnesium Aluminum Mixed Oxides**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 8, p. 4908-4916, 2011.
- [24] TAHIR, M.; PAN, L.; IDREES, F.; *et al.* **Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction for Energy Conversion and Storage: A Comprehensive review**. Nano Energy, v. 37, p. 136–157, 2017.
- [25] KHAN, M. A.; ZHAO, H.; ZOU, W.; *et al.* **Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis**. Electrochemical Energy Reviews, v. 1, n. 4, p. 483–530, 2018.
- [26] ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. **Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting**. Nature Reviews Chemistry, v. 1, n. 1, p. 0003, 2017.

- [27] ZHAO, Q.; YAN, Z.; CHEN, C.; CHEN, J. **Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond**. Chemical Reviews, v. 117, n. 15, p. 10121–10211, 2017.
- [28] FENG, L.; DING, R.; CHEN, Y.; et al. **Zeolitic Imidazolate Framework-67 Derived Ultra-Small CoP Particles Incorporated into N-Doped Carbon Nanofiber as Efficient Bifunctional Catalysts for Oxygen Reaction**. Journal of Power Sources, v. 452, p. 227837, 2020.
- [29] LI, X.; HAO, X.; ABUDULA, A.; GUAN, G. **Nanostructured Catalysts for Electrochemical Water Splitting: Current State and Prospects**. J. Mater. Chem. A, v. 4, n. 31, p. 11973– 12000, 2016.
- [30] YU, M.; ZHOU, S.; WANG, Z.; et al. **Boosting Electrocatalytic Oxygen Evolution by Synergistically Coupling Layered Double Hydroxide with MXene**. Nano Energy, v. 44, p. 181-190, 2018.
- [31] DONG, D.; LIU, Y.; LI, J. **Co₃O₄ Hollow Polyhedrons as Bifunctional Electrocatalysts for Reduction and Evolution Reactions of Oxygen**. Particle and Particle Systems Characterization, v. 33, n. 13, p. 887-895, 2016.
- [32] CHEN, W.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. et al. **Recent Developments in Transition Metal Carbides and Nitrides as Hydrogen Evolution Electrocatalysts**. Chem Commun, v. 49, p. 8896-8909, 2013.
- [33] LEE, Y.; SUNTIVICH, J.; MAY, K. J.; et al. **Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions**. The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 3, p. 399-404, 2012.
- [34] ZHOU, J.; DOU, Y.; ZHOU, A.; et al. **MOF Template-Directed Fabrication of Hierarchically Structured Electrocatalysts for Efficient Oxygen Evolution Reaction**. Adv. Energy Mater, v. 7, p. 1602643, 2017.
- [35] NAKAYAMA, M.; FUJIMOTO, K.; KOBAYAKAWA, T.; et al. **A Binder-Free Thin Film Anode Composed of Co²⁺ - Intercalated Buserite Grown on Carbon Cloth for Oxygen Evolution Reaction**. Electrochemistry Communications, v. 84, p. 24-27, 2017.
- [36] BURKE, M.; ENMAN, L.; BATCHELLOR, A.; et al. **Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)Hydroxides: Activity Trends and Design Principles**. Chemistry of Materials, v. 27, p. 75499-7558, 2015.
- [37] GU, H.; FAN, W.; LIU, T. **Phosphorus Doped NiCo₂S₄ Nanocrystals Grown on Electrospun Carbon Nanofibers as Ultra-Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction**. Nanoscale, v. 2, p. 277-283, 2017.
- [38] XU, K.; CHEN, P.; LI, X.; et al. **Metallic Nickel Nitride Nanosheets Realizing Enhanced Electrochemical Water Oxidation**. Journal of American Chemical Society, v. 137, p. 4119-4125, 2015.

- [39] HUANG, Y.; ZHANG, M.; LIU, P.; *et al.* ***Co₃O₄ Supported on N, P-Doped Carbon as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reduction and Evolution Reactions.*** Chinese Journal of Catalysis, v. 37, n. 8, p. 1249-1256, 2016.
- [40] CHANG, J. F.; LIANG, L.; LI, C.; *et al.* ***Ultrathin Cobalt Phosphide Nanosheets as Efficient Bifunctional Catalysts for Water Electrolysis Cell and the Origin for Cell Performance Degradation.*** Green Chem., v. 18, p. 2287-2295, 2016.
- [41] JIN, H. Y.; MAO, S. J.; ZHAN, G. P.; *et al.* ***Fe-Incorporated α -Co(OH)₂ Nanosheet with Remarkably Improved Activity Towards Oxygen Evolution Reaction.*** J. Mater. Chem. A, v. 5, p. 1078-1084, 2017.
- [42] ROSEN, J.; HUTCHINGS, G. S.; JIAO, F. ***Ordered Mesoporous Cobalt Oxide as Highly Efficient Oxygen Evolution Catalyst.*** J. Am. Chem. Soc., v. 135, p. 4516-4521, 2013.
- [43] BAI, Z.; LI, S.; FU, J.; *et al.* ***Metal-Organic Framework-Derived Nickel Cobalt Oxy-sulfide Nanocages as Trifunctional Electrocatalysts for High Efficiency Power to Hydrogen.*** Nano Energy, v. 58, p. 680-686, 2019.
- [44] ESSEWEIN, A.; MCMURDO, M.; ROSS, P.; *et al.* ***Size-Dependent Activity of Co₃O₄ Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis.*** J. Phys. Chem. C, v. 113, p. 15068-15072, 2009.
- [45] KANAN, M. W.; NOCERA, D. G. ***In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺.*** Science, v. 321, p. 1072-1075, 2008.
- [46] FABBRI, E.; SCHMIDT, T. J. ***Oxygen Evolution Reaction—The Enigma in Water Electrolysis.*** ACS Catalysis, v. 8, n. 10, p. 9765–9774, 2018.
- [47] GUO, M.; LI, Y.; ZHOU, L.; *et al.* ***Hierarchically Structured Bimetallic Electrocatalyst Synthesized via Template-Directed Fabrication MOF Arrays for High-Efficiency Oxygen Evolution Reaction.*** Electrochimica Acta, v. 298, p. 525-532, 2019.
- [48] LU, X.; ZHAO, C. ***Highly Efficient anaced Robust Oxygen Evolution Catalysts Achieved by Anchoring Nanocrystalline Cobalt Oxides onto Midly Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes.*** Journal of Materials Chemistry A, v.1, p.12053-12059, 2013.
- [49] TÜYSÜZ, H.; HWANG, Y.; KHAN, S.; *et al.* ***Mesoporous Co₃O₄ as an Electrocatalyst for Water Oxidation.*** Nano Research, v. 6, p.47-54, 2013.
- [50] ARCHANA, K.; PILLAI, N.; RHEE, K.; *et al.* ***Super Paramagnetic ZIF-67 Metal Organic Framework Nanocomposite.*** Composites Part B, v. 158, p. 384-389, 2019.
- [51] WEN, Y.; WEI, Z.; MA, C.; *et al.* ***MXene Boosted CoNi-ZIF-67 as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution.*** Nanomaterials, v. 9, n. 5, p. 775, 2019.
- [52] DECURTINS, B. ***Multifunctional Coordination Compounds: Design and Properties.*** The Royal Society, p. 3025-3040, 1999.
- [53] MENDES, R.; PAZ, F. A. ***Transforming Metal-Organic Frameworks into Functional Materials.*** Inorganic Chemistry Frontiers, v. 2, p. 495-509, 2015.

- [54] STUART, R.; BATTEN, N. R.; *et al.* **Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC recommendations 2013).**
- [55] ZHANG, Y.; BO, X.; NSABIMANA, A.; *et al.* **Electrocatalytically Active Cobalt-Based Metal-Organic Framework with Incorporated Macroporous Carbon Composite for Electrochemical Applications.** Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 2, p. 732-738, 2015.
- [56] KHAN, N.; JHUNG, S. **Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Microwave or Ultrasound: Rapid Reaction, Phase-Selectivity, and Size Reduction.** Coordination Chemistry Reviews, v. 285, p. 11-23, 2015.
- [57] FELIPE, A. A. P.; ROCHA, J. **Metal-Organic Frameworks: O que são e para que servem.** Química, v. 138, p. 11-21, 2014.
- [58] RAMOS, A. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. **Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise.** Química Nova, v. 37, p. 123-133, 2014.
- [59] BATTEN, N. R.; CHAMPNESS, N.; CHEN, X-M.; *et al.* **Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines.** Crystal Engineering Communications, v. 14, p. 3001-3004, 2012.
- [60] KUPPELR, R.; TIMMONS, D.; FANG, Q.; *et al.* **Potential Applications of Metal-Organic Frameworks.** Coordination Chemistry Reviews, v. 253, p. 3042-3026, 2009.
- [61] LI, L.; XIE, W.; CHEN, J.; *et al.* **ZIF-67 Derived P/Ni/Co/NC Nanoparticles as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction (ORR).** Journal of Solid State Chemistry, v. 264, p. 1-5, 2018.
- [62] XIA, W.; ZHU, J.; GUO, W.; *et al.* **Well-Defined Carbon Polyhedrons Prepared from Nano Metal-Organic Frameworks for Oxygen Reduction Reaction.** Journal of Materials Chemistry A, v. 2, n. 30, p. 11606-11613, 2014.
- [63] MALGRAS, V.; JI, Q.; KAMACHI, Y.; *et al.* **Templated Synthesis for Nanoarchitected Porous Material.** Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 88, p. 1171-1200, 2015.
- [64] CHAIKITTISILP, W.; ARIGA, K.; YAMAUCHI, Y. **A New Family of Carbon Materials: Synthesis of MOF-Derived Nanoporous Carbons and Their Promising Applications.** Journal of Materials Chemistry A, v. 1, p. 14-19, 2013.
- [65] ZHOU, Y.; CHEN, Y.; CAO, L.; *et al.* **Conversion of a Metal-Organic Framework to N-Doped Porous Carbon Incorporating Co and CoO Nanoparticles: Direct Oxidation of Alcohols to Esters.** Chemical Communications, v. 51, n. 39, p. 8292-8295, 2015.
- [66] ZHANG, Y-Z.; WANG, Y.; XIE, Y-L.; *et al.* **Porous Hollow Co₃O₄ with Rhombic Dodecahedral Structures for High-Performance Supercapacitors.** Nanoscale, v. 6, p. 14354-14359, 2014.
- [67] SHAO, J.; WAN, Z.; LIU, H.; *et al.* **Metal Organic Frameworks-derived Co₃O₄ Hollow dodecahedrons with Controllable Interiors as Outstanding Anodes for Li Storage.** Journal of Materials Chemistry A, v. 2, p. 12194-12200, 2014.

- [68] LIU, B.; SHIOYAMA, H.; AKITA, T.; *et al.* **Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis.** Journal of the American Chemical Society, v. 130, n. 16, p. 5390-53901, 2008.
- [69] JIANG, H.; LIU, B.; LAN, Y.; *et al.* **From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake.** Journal of the American Chemical Society, v. 133, n. 31, p. 11854-11857, 2011.
- [70] HU, M.; REBOUL, J.; FURUKAWA, S.; *et al.* **Direct Carbonization of Al-Based Porous Coordination Polymer for Synthesis of Nanoporous Carbon.** Journal of the American Chemical Society, v. 134, n. 6, p. 2864-2867, 2012.
- [71] WANG, Q.; XIA, W.; GUO, W.; *et al.* **Functional Zeolitic- Imidazolate-Framework-Templated Porous Carbon Materials for CO₂ Capture and Enhanced Capacitors.** Chemistry- An Asian Journal, v. 8, n. 8, p. 1879-1885, 2013.
- [72] YAP, M.; FOW, K.; CHEN, G. **Synthesis and Applications of MOF-Derived Porous Nanostructures.** Green Energy and Environment, v. 2, n. 3, p. 218-245, 2017.
- [73] HAN, L.; DONG, S.; WANG, E. **Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction.** Advanced Materials, v. 28, n. 42, p. 9266-9291, 2016.
- [74] SONG, S.; WANG, Y.; LI, W.; *et al.* **Co-Doped Ni₃S₂ Hierarchical Nanoarrays Derived from Zeolitic Imidazolate Frameworks as Bifunctional Electrocatalysts for Highly Enhanced Overall-Water-Splitting Activity.** Journal of Alloys and Compounds, v. 827, p. 15499, 2020.
- [75] BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; *et al.* **High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture.** Science, v. 319, n. 5865, p. 939-943, 2008.
- [76] SALIBA, D.; AMMAR, M.; RAMMAL, M.; *et al.* **Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives.** Journal of the American Chemical Society, v. 140, n. 5, p. 1812-1823.
- [77] LI, S.; PENG, S.; HUANG, L.; *et al.* **Carbon-Coated Co³⁺-Rich Cobalt Selenide Derived from ZIF-67 Efficient Electrochemical Water Oxidation.** ACS Applied Materials Interfaces, v. 8, p. 20534-20539, 2016.
- [78] LI, J.; DU, G.; CHENG, X.; *et al.* **CoNiP/NC Polyhedrons Derived from Cobalt-Based Zeolitic Imidazolate Frameworks as an Active Electrocatalyst for Oxygen Evolution.** Chinese Journal of Catalysis, v. 39, n. 5, p. 982-987, 2018.
- [79] XU, L.; WANG, X.; CHAI, L.; *et al.* **Co₃O₄-Anchored MWCNTs Network Derived from Metal-Organic Frameworks as Efficient OER Electrocatalysts.** Materials Letters, v. 248, p. 181-184, 2019.

- [80] DOU, S.; LI, X.; TAO, L.; *et al.* **Cobalt Nanoparticle-Embedded Carbon Nanotube/Porous Carbon Hybrid Derived from MOF-Encapsulated Co_3O_4 for Oxygen Electrocatalysis**, Chemical Communication., v. 52, p. 9727, 2016.
- [81] XU, M.; HAN, L.; HAN, Y.; *et al.* **Porous CoP Concave Polyhedron Electrocatalysts Synthesized from Metal-Organic Frameworks with Enhanced Electrochemical Properties for Hydrogen Evolution**. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, p. 21471, 2015.
- [82] QIU, J.; BAI, Z.; DAI, E.; *et al.* **$\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoheterostructure Derived from Nickelocene Filled ZIF-67 for Supercapacitors**. Journal of Alloys and Compounds, v. 763, p. 966-974, 2018.
- [83] KANETI, Y. V.; DUTTA, S.; HOSSAIN, Md. S. A.; *et al.* **Strategies for Improving the Functionality of Zeolitic Imidazole Frameworks: Tailoring Nanoarchitectures for Functional Applications**. Advanced Materials, v. 29, p. 1700213, 2017.
- [84] HU, J.; CHEN, J.; LIN, H.; *et al.* **MOF Derived Ni/Co/NC Catalysts with Enhanced Properties for Oxygen Evolution Reaction**. Journal of Solid State Chemistry, v. 259, p. 1-4, 2018.
- [85] LI, L.; YANG, Q.; ZHANG, C.; *et al.* **Hollow-Structural $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanocatalyst for CO Oxidation: Interfacial Synergistic Effect**. ACS Applied Nano Materials, v. 2, n. 6, p. 3480-3489, 2019.
- [86] HAN, Y.; LI, J.; ZHANG, T.; *et al.* **Zinc/Nickel-Doped Hollow Core-Shell Co_3O_4 Derived from a Metal-Organic Framework High High Capacity, Stability, and Rate Performance in Lithium/Sodium-Ion Batteries**. Chemistry – A European Journal, v. 24, n. 7, p. 1651-1656, 2018.
- [87] ZHAO, S.; CHEN, J. **Metal Organic Framework-Derived Ni/Zn/Co/NC Composites as Efficient Catalyst for oxygen Evolution Reaction**. Journal of Porous Materials, v. 26, n. 2, p. 381-387, 2019.
- [88] LIU, N.; TANG, M.; JING, C.; *et al.* **Synthesis of Highly Efficient Co_3O_4 Catalysts by Heat Treatment ZIF-67 for CO Oxidation**. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 88, n. 1, p. 163-171, 2018.
- [89] TANG, Y. Q.; FANG, X. Y.; ZHANG, X.; *et al.* **Space-Confined Earth-Abundant Bifunctional Electrocatalyst for High-Efficient Water Splitting**. ACS Applied Materials Interfaces, v. 9, n.42, p. 36762-36771, 2017.
- [90] HU, H.; GUAN, B. Y.; XIA, B. Y.; *et al.* **Designed Formation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ Double-Shelled Nanocages with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties**. Journal of the American Chemical Society, v. 137, n.16, p. 5590-5595, 2015.
- [91] AIJAZ, A.; MASA, J.; RÖSLER, C.; *et al.* **Metal-Organic Framework Derived Carbon Nanotube Grafted Cobalt/Carbon Polyhedra Grown on Nickel Foam: An Efficient 3D Electrode for Full Water Splitting**. Chem. Electro Chem., v. 4, n. 1, p. 188-193, 2017.

- [92] ZHANG, J.; LI, F.; CHEN, W.; *et al.* **Facile Synthesis of Hollow Co_3O_4 -Embedded Carbon/Reduced Graphene Oxides Nanocomposites for Use as Efficient Electrocatalysts in Oxygen Evolution Reaction.** *Electrochimica Acta*, v. 300, p. 132-130, 2019.
- [93] JÚNIOR, A. R. – **Estudo das Propriedades Estruturais e Elétricas de Ferritas Hexagonais do Tipo M ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$).** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2007. Dissertação de mestrado.
- [94] MAKHLOUF, S. A.; BAKR, Z. H.; ALY, K. I.; MOUSTAFA, M. S. **Structural, Electrical and Optical Properties of Co_3O_4 Nanoparticles.** *Superlattices and Microstructures*, v. 64, p. 107-117, 2013.
- [95] OLIVEIRA, M. P. – **Propriedades Estruturais e Magnéticas de Cobaltitas.** São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2016. Tese de doutorado.
- [96] XU, X.; CHEN, Z.; LI, Y.; *et al.* **Bulk and Surface Properties of Spinel Co_3O_4 by Density Functional Calculations.** *Surface Science*, v. 603, p. 653-658, 2009.
- [97] NAKAGOMI, F. – **Efeito da Distribuição de Cátions nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas Quaternárias de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.** Brasília: Universidade de Brasília, 2013. Tese de doutorado.
- [98] MOARES, P. G. P.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. **Estudo das Propriedades Estruturais de Aluminatos de Cobalto não Estequiométricos de Estrutura do Tipo Espinélio.** 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 3096-3105, 2013.
- [99] PEREZ, G. – **Produção e Caracterização de Estruturas de Magnetita: Nanopartículas, Filmes Finos e Padrões Litografados.** Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011. Tese de doutorado.
- [100] DA SILVA, T. L. – **Síntese de Nanocristais de Ferritas por Rota Solvotérmica.** São Mateus: Universidade Federal do Espírito Santo, 2017. Dissertação de mestrado.
- [101] WANG, X.; HU, A.; MENG, C.; *et al.* **Recent Advance in Co_3O_4 and Co_3O_4 -Containing Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors.** *Molecules*, v. 25, p. 35-204, 2020.
- [102] ANTONY, R. P.; SATPATI, A. K.; BHATTACHARYYA, K.; *et al.* **MOF Derived Nonstoichiometric $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-y}$ Nanocage for Superior Electrocatalytic Oxygen Evolution.** *Advanced Materials Interfaces*, v. 3, p. 1600632, 2016.
- [103] ANTONY, R. P.; SATPATI, A. K.; JAGATAP, B. N. **Performance of MOF-Derived Spinel Type $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-y}$ Nanocages in Efficient Methanol Electro-Oxidation.** *ChemElectroChem*, v. 4, p. 2989-2996, 2017.
- [104] MAHALA, C.; BASU, M. **Nanosheets of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ as Efficient and Stable Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction.** *ACS Omega*, v. 2, p. 7559-7567, 2017.

- [105] XU, Y.; ZHANG, F.; SHENG, T.; *et al.* **Clarifying the Controversial Catalytic Active Sites of Co_3O_4 for Oxygen Evolution Reaction.** Journal of Materials Chemistry A, v. 7, p. 23191-23198, 2019.
- [106] MA, Y.; YANG, Y.; DAI, X.; *et al.* **Simultaneous Modulation of Composition and Oxygen Vacancies on Hierarchical $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC-CNT}$ Mesoporous Dodecahedron for Enhanced Oxygen Evolution Reaction.** Chemistry – A European Journal, v. 24, p. 18689-18695, 2018.
- [107] CHAUHAN, M.; REDDY, K. P.; GOPINATH, C. S.; DEKA, S. **Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction.** ACS Catalysis, v. 7, n. 9, p. 5871–5879, 2017.
- [108] KWAK, I.; KWON, I. S.; KIM, J.; *et al.* **IrO_2 – ZnO Hybrid Nanoparticles as Highly Efficient Trifunctional Electrocatalysts.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 121, n. 27, p. 14899–14906, 2017.
- [109] ANANTHARAJ, S.; EDE, S. R.; KARTHICK, K.; *et al.* **Precision and Correctness in the Evaluation of Electrocatalytic Water Splitting: Revisiting Activity Parameters with a Critical Assessment.** Energy and Environmental Science, v. 11, n. 4, p. 744–771, 2018.
- [110] MCCRORY, C. C. L.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. **Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction.** Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013.
- [111] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications.** 1. ed. New York: Oxford University Press, 1994.
- [112] CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis.** Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- [113] AMARANTE, S.; FREIRE, M; MENDES, D.; *et al.* **Evaluation of Basic Sites of ZIFs Metal Organic Frameworks in the Knoevenagel Condensation Reaction.** Applied Catalysis A, General, v. 548, p. 47-51, 2017.
- [114] GUO, X.; XING, T.; LOU, Y.; CHEN, J. **Controlling ZIF-67 Crystals Formation Through Various Cobalt Sources in Aqueous Solution.** Journal of Solid State Chemistry, v. 235, p. 107-112, 2016.
- [115] HE, S.; ZHANG, L.; HE, S.; *et al.* **Ni/SiO_2 Catalyst Prepared with Nickel Nitrate Precursor for Combination of CO_2 Reforming and Partial Oxidation of Methane: Characterization and Deactivation Mechanism Investigation.** Journal of Nanomaterials, v. 2015, p. 1-8, 2015.
- [116] DEMIRÖRS, A. F.; ESER, B. E.; DAG, O.; **Liquid Crystalline Mesophases of Pluronics (L64, L65, and P123) and Transition Metal Nitrate Salts ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$).** Langmuir, v. 21, p. 4156-4162, 2005.

- [117] ALDIYAROV, A.; ARYUTKINA, M.; DROBYSHEV, A.; *et al.* **Investigation of Dynamic Glass Transitions and Structure Transformations in Cryovacuum Condensates of Ethanol.** *Fizika Nizkikh Temperatur*, v. 35, p. 333-338, 2009.
- [118] LI, H.; MA, H.; WANG, X.; *et al.* **Efficient Oxidation of Ethylbenzene Catalyzed by Cobalt Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 and NHPI.** *Journal of Energy Chemistry*, v. 23, n. 6, p. 742-746, 2014.
- [119] DIDELOT, E.; LODZIANA, Z.; MURGIA, F.; CERNY, R. **Ethanol- and Methanol Coordinated and Solvent-Free Dodecahydro closo-Dodecaborates of 3d Transition Metals and of Magnesium.** *Crystals*, v. 9, p. 372, 2019.
- [120] LI, L.; TIAN, T.; JIANG, J.; AI, L. **Hierarchically Porous Co₃O₄ Architectures with Honeycomb-Like Structures for Efficient Oxygen Generation from Electrochemical Water Splitting.** *Journal of Power Sources*, v. 294, p. 103-111, 2015.
- [121] PINHEIRO, A. V. B.; DA SILVA, R. B.; MORALES, M. A.; *et al.* **Exchange Bias and Superspin Glass Behavior in nanostructured CoFe₂O₄-Ag Composites.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 497, p. 165940, 2020.
- [122] MEENA, P. L.; KUMAR, R.; SREENIVAS, K.; **Rietveld Refinement and Spectroscopic Analysis of Co_{3-x}Mn_xO₄ (0.1 ≤ x ≤ 1.0) Ceramic Compositions.** *Int. J. Phys. Chem. Math. Sci.*, v. 3, p. 7-17, 2014.
- [123] LIU, X.; PREWITT, C. T. **High-Temperature X-Ray Diffraction Study of Co₃O₄: Transition from Normal to Disordered Spinel.** *Phys. Chem. Miner.*, v. 17, p. 168-172, 1990.
- [124] MEENA, P. L.; KUMAR, R.; SREENIVAS, K. **Structural, Elastic and Magnetic Properties of Spinel Co₃O₄.** *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 56, p. 890-895, 2018.
- [125] SARKAR, A.; KHAN, G. G. **The Formation and Detection Techniques of Oxygen Vacancies in Titanium Oxide-Based Nanostructures.** *Nanoscale*, v. 11, p. 3414-3444, 2019.
- [126] BHARGAVA, R.; KHAN, S.; AHMAD, N.; *et al.* **Investigation of Structural, Optical and Electrical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles.** *AIP Conference Proceedings*, v. 1953, p. 030034-1-030034-4, 2018.
- [127] HOSSEINI, S.; MOHAMMAD, L.; PASHA, A. **The Effect of Concentration Ratio and Type of Function Group on Synthesis of CNT – ZnO Hybrid Nanomaterial by an in Situ Sol-Gel Process.** *International Nano Letters*, v. 7, n. 1, p. 25-33, 2017.
- [128] ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. **Morphological and Size Effects of NiO Nanoparticles via Solvothermal Process and Their Optical Properties.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 14, n. 1, p. 43-47, 2011.
- [129] GHOSH, D.; BHANDARI, S.; KHAISTGIR, D. **Synthesis of MnO₂ Nanoparticle and its Effective Utilization as UV Protector for Outdoor High Voltage Polymeric Insulator**

Used in Power Transmission Line. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 48, p. 32876-32890, 2016.

[130] HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. **The Raman Spectra of Co_3O_4 .** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 21, p. L199-L201, 1988.

[131] MO, S.; ZHANG, Z.; REN, Q.; et al. **Integrated Cobalt Oxide Based Nanoarray Catalysts with Hierarchical Architectures: In Situ Raman Spectroscopy Investigation on the Carbon Monoxide Reaction Mechanism.** Chem. Cat. Chem, v. 10, p. 3012-3026, 2018.

[132] TSAI, Y.-C.; HUYNH, N. N.; TSANG, D. C. W.; LIN, K.-Y. A. **Metal Organic Framework-derived 3D Nanostructured Cobalt Oxide as an Effective Catalyst for Soot Oxidation.** J. Colloid. Interf. Sci., v. 561, p. 83-92, 2020.

[133] NA, W. C.; WOO, H.-S.; KIM H.-J.; et al. **Controlled Transformation of ZnO Nanobelts into $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanowires.** Cryst. Eng. Comm., v. 14, p. 3737, 2012.

[134] KOKANE, S. B.; SURYAWANSHI, S. R.; SASIKALA, R.; et al. **Architecture of 3D ZnCo_2O_4 Marigold Flowers: Influence of Annealing on Cold Emission and Photocatalytic Behavior.** Materials Chemistry and Physics, v. 194, p. 55-64, 2017.

[135] BIESINGER, M. C.; LAU, L. W. N.; GERSON, A. R.; SMART, R. ST.C. **Resolving Surface Chemical States in XPS analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn.** Applied Surface Science, v. 257, p. 887-898, 2010.

[136] GUPTA, S.; YADAV, A.; SINGH, M. K.; et al. **Co Oxide Nanostructures for Electrocatalytic Water-Oxidation: Effects of Dimensionality and Related Properties.** Nanoscale, v. 10, p. 8806-8819, 2018.

[137] LOCKE, E.; JIANG, S.; BEAUMONT, S. K. **Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by 4-10 nm Cobalt Nanoparticles.** Topics in Catalysis, v. 61, p. 977-985, 2018.

[138] LYU, F.; WANG, Q.; CHOI, S. M.; YIN, Y. **Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Evolution.** Small, v. 15, p. 1804201, 2019.

[139] MENEZES, P. W.; INDRA, A.; BERGMANN, A.; et al. **Uncovering the Prominent Role of Metal Ions in Octahedral versus Tetrahedral Sites of Cobalt-Zinc Oxide Catalysts for Efficient Oxidation of Water.** Journal of Materials Chemistry A, v. 4, p. 10014-10022, 2016.

[140] ILTON, E. S.; POST, J. E.; HEANEY, P. J.; et al. **XPS Determination of Mn Oxidation States in Mn (Hydr)oxides.** Applied Surface Science, v. 366, p. 475-485, 2016.

[141] LI, J.; LIANG, X.; XU, S.; HAO, J. **Catalytic Performance of Manganese Cobalt Oxides on Methane Combustion at Low Temperature.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 90, p. 307-312, 2009.

[142] NAVEEN, A. N.; SELLADURAI, S. **Tailoring Structural, Optical and Magnetic Properties of Spinel Type Cobalt Oxide (Co_3O_4) by Manganese Doping.** Physica B, v. 457, p. 251-262, 2015.

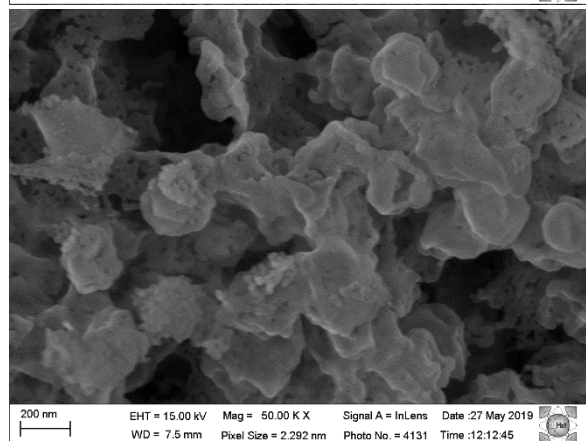
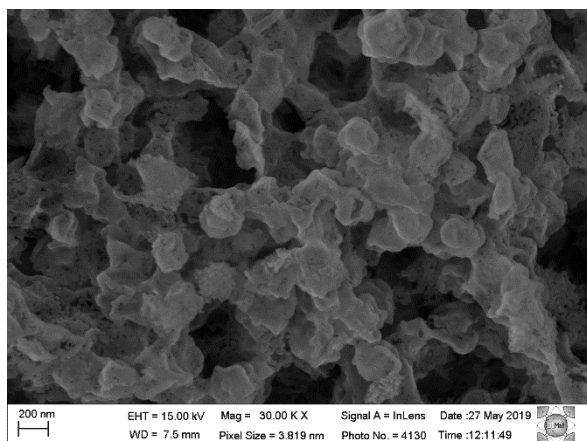
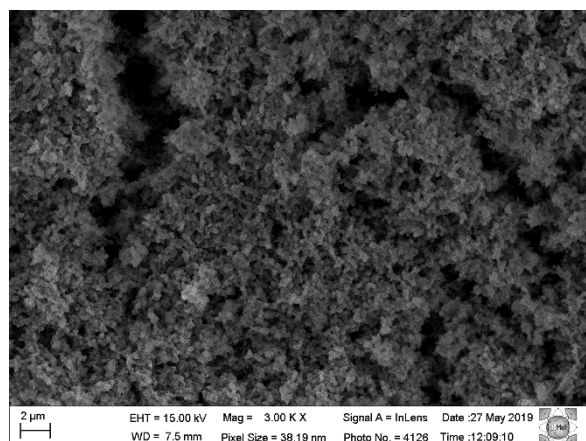
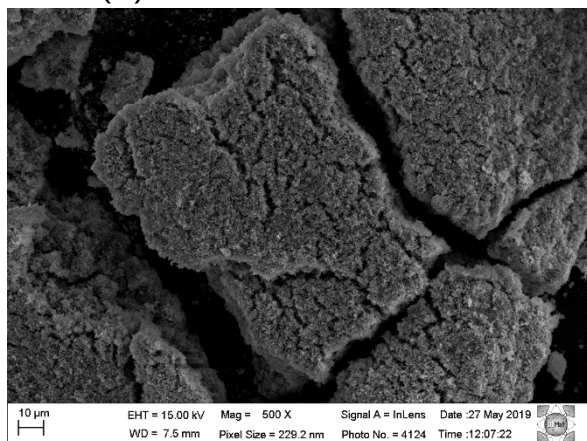
- [143] MENEZES, P. W.; INDRA, A.; SAHRAIE, N. R.; *et al.* **Cobalt-Manganese-Based Spinels as Multifunctional Materials that Unify Catalytic Water Oxidation and Reduction Reactions.** ChemSusChem, v. 8, p. 164-171, 2015.
- [144] DUBEY, P.; KAURAV, N.; DEVAN, R. S.; *et al.* **The Effect of Stoichiometry on the Structural, Thermal and Electronic Properties of Thermally Decomposed Nickel Oxide.** RSC Adv., v. 8, p. 5882–5890, 2018.
- [145] GROSVENOR, A. P.; BIESINGER, M. C.; SMART, R. S. C.; *et al.* **New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides.** Surf. Sci., v. 600, p. 1771–1779, 2006.
- [146] MIAO, X.; WU, L.; LIN, Y.; *et al.* **The Role of Oxygen Vacancies in Water Oxidation for Perovskite Cobalt Oxide Electrocatalysts: Are More Better?** ChemComm., v. 55, p. 1442-1445, 2019.
- [147] PAN, Y.; SUN, K.; LIU, S.; *et al.* **Core-Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-Embedded N-Doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting.** Journal of the American Chemical Society, v. 140, p. 2610-2618, 2018.
- [148] X. Liu, J. Dong, B. You *et al.*; **Competent Overall Water-Splitting Electrocatalysts Derived from ZIF-67 Grown on Carbon Cloth.** RSC Advances, v. 6, p. 73336-73342, 2016.
- [149] SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAAKNABE, K. **Insight on Tafel slopes from a Microkinetic Analysis of Aqueous Electrocatalysis for Energy Conversion.** Sci. Rep., v. 5, p. 1-21, 2015.
- [150] LI, G.; ANDERSON, L.; CHEN, Y.; *et al.* **New insights into Evaluating Catalyst Activity and Stability for Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Media.** Sustain. Energ. Fuels, v. 2, p. 237-251, 2018.
- [151] MATSUMOTO, Y.; SATO, E. **Electrocatalytic Properties of Transition Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction.** Mater. Chem. Phys., v. 14, p. 397-426, 1986.
- [152] JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTĖ, J.; VIKAUSKAITĖ, R.; JASULAITIENĖ, V. **Nickel Surface Anodic Oxidation and Electrocatalysis of Oxygen Evolution.** J. Solid State Electrochem, v. 12, p. 1469-1479, 2008.
- [153] AREIGA-DURAN, E.; MEAS, Y.; PÉREZ-BUENO, J. J.; *et al.* **Effect of Oxygen Vacancies in Electrodeposited NiO Towards the Oxygen Evolution Reaction: Role of Ni-Glycine Complexes.** Electrochim. Acta., v. 268, p. 49-58, 2018.
- [154] SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; GRILO, J. P. F.; *et al.* **Impact of the NiO Nanostructure Morphology on the Oxygen Evolution Reaction Catalysis.** J. Mater. Sci., v. 55, p. 6648-6659, 2020.

- [155] AHN, S. H.; CHOI, I.; PARK, H-Y.; *et al.* ***Effect of Morphology of Electrodeposited Ni Catalysts on the Behavior of Bubbles Generated During the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis.*** ChemComm., v. 49, p. 9323-9325, 2013.
- [156] WU, Y.; GAO, H.; ZHANG, P. ***Electrodeposition of Self-Supported Ni-Fe-Sn Film on Ni Foam: An Efficient Electrocatalyst for oxygen Evolution Reaction.*** Electrochim. Acta., v. 301, p. 39-46, 2019.
- [157] SWIERK, J. R.; KLAUS, S.; TROTOCHAUD, L.; *et al.* ***Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Bickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts.*** J. Phys. Chem. C., v. 119, p. 19022-19029, 2015.
- [158] RAIMUNDO, R. A.; SILVA, V. D.; MEDEIROS, E. S.; *et al.* ***Multifunctional Solution Blow Spun NiFe-NiFe₂O₄ Composite Nanofibers: Structure, Magnetic Properties and OER Activity.*** J. Phys. Chem. Solids, v. 139, p. 109325, 2020.
- [159] DOYLE, R. L.; LUONS, M. E. G. ***Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction as Hydrous Iron Oxide Films in Base.*** J. Electrochem. Soc., v. 160, p. H142-H154, 2013.
- [160] LU, X.; ZHAO, C. ***Electrodeposition of Hierarchically Structured Three-Dimensional Nickel-Iron Electrodes for Efficient Oxygen Evolution at High Current Densities.*** Nat. Commun., v. 6, p. 6616, 2015.

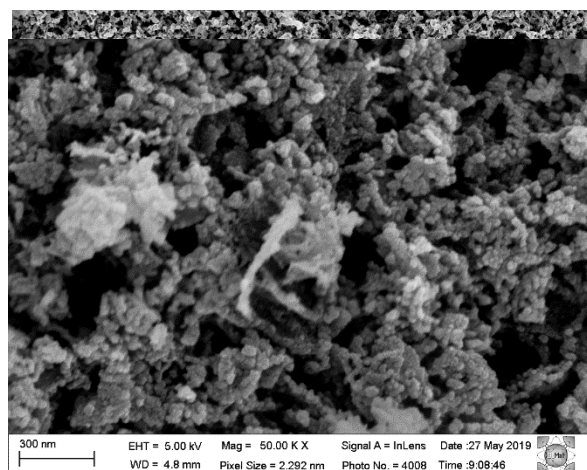
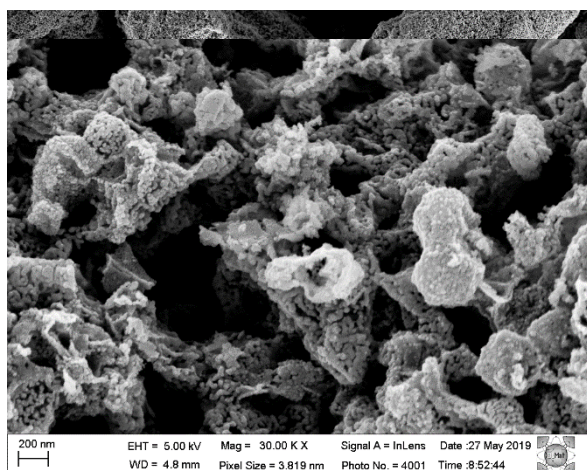
APÊNDICE A

Imagens de MEV da ZIF-67(C), Co/Mn/C(E), Co/Ni/C(E), Co/Zn/C(E), Co/Mn/C(M), Co/Ni/C(M) e Co/Zn/C(M).

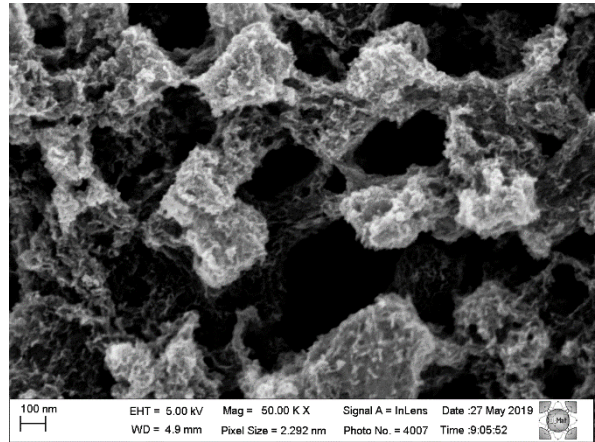
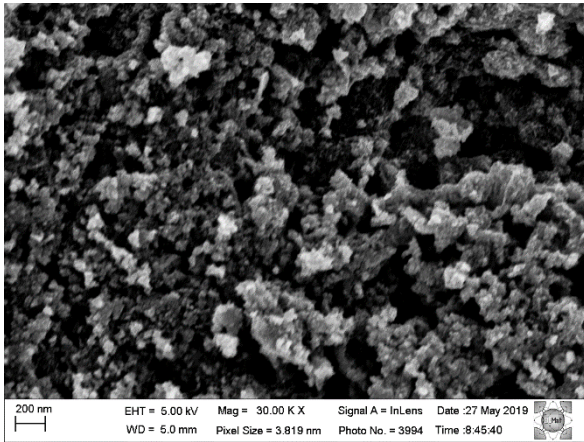
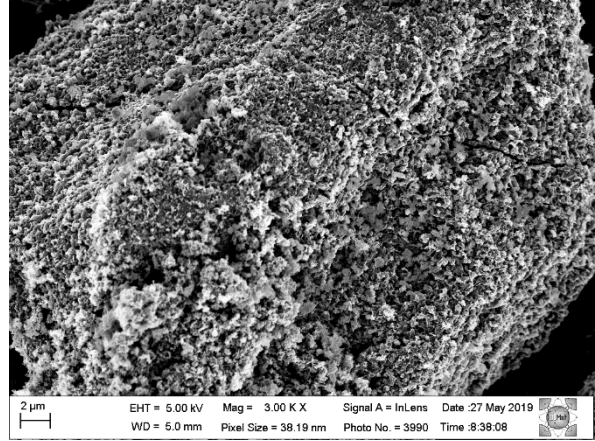
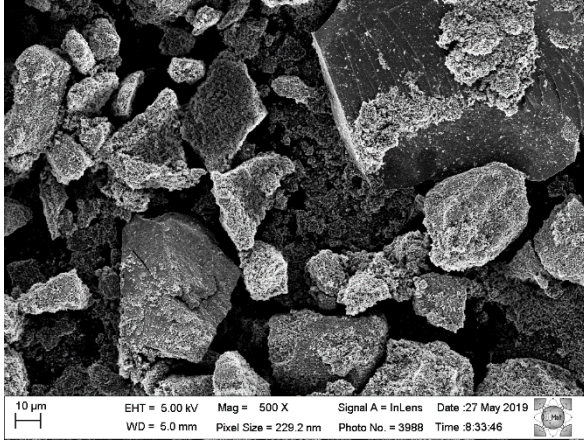
ZIF-67(C)



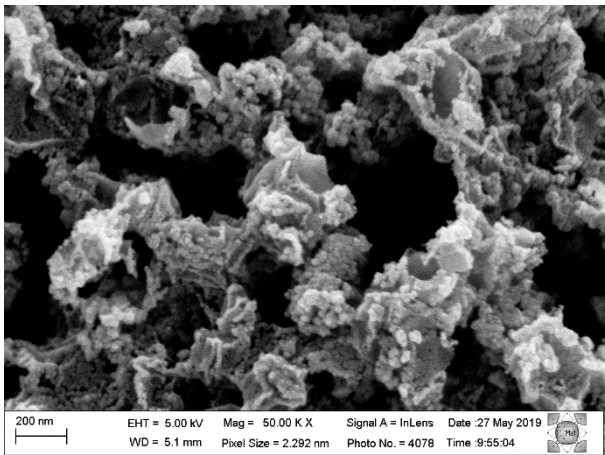
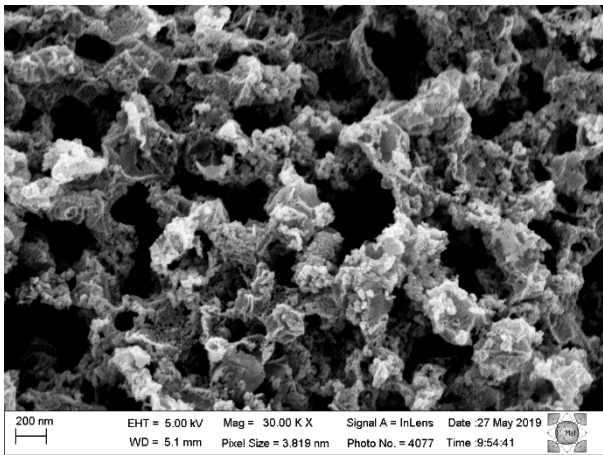
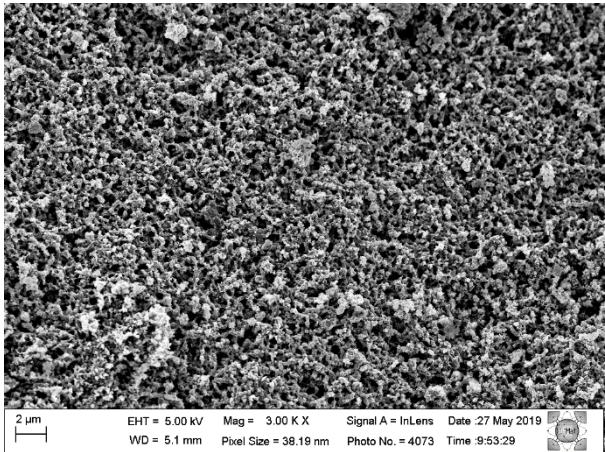
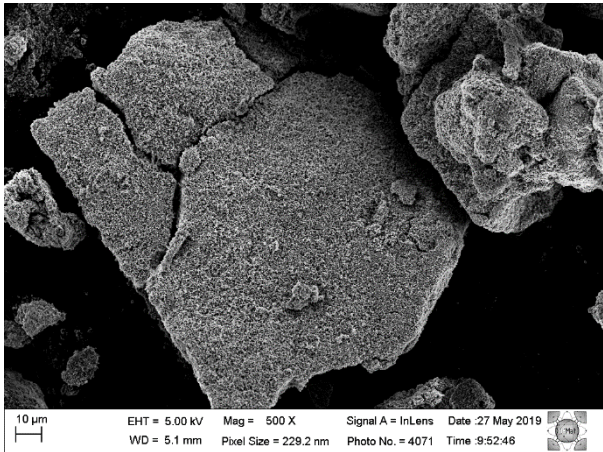
Co/Mn/C(E)



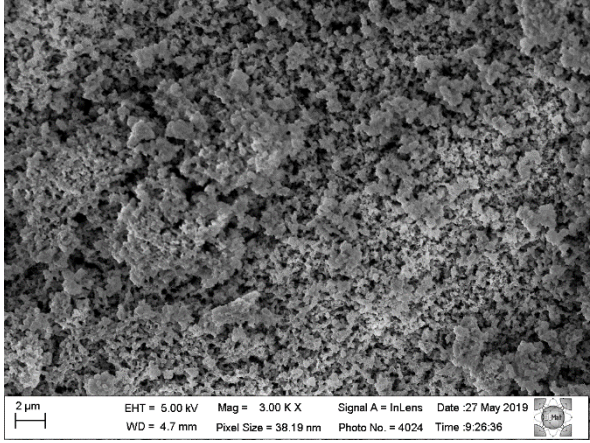
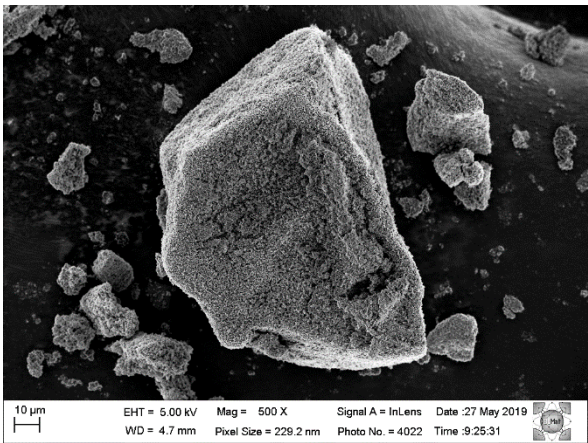
Co/Ni/C(E)

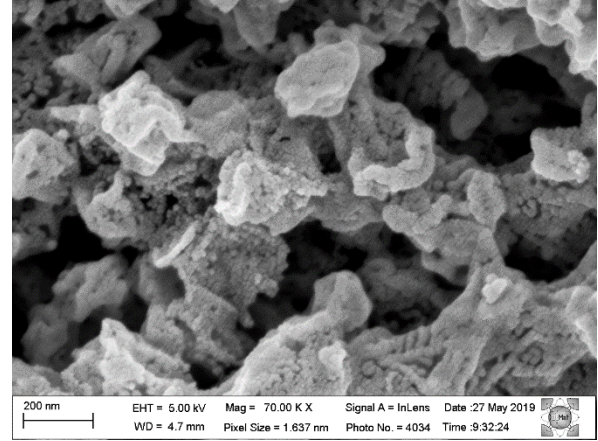
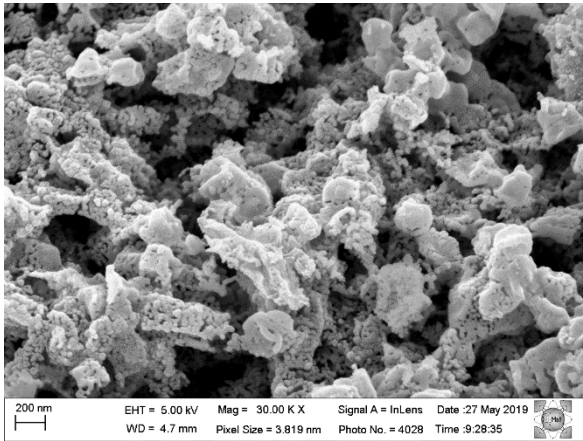


Co/Zn/C(E)

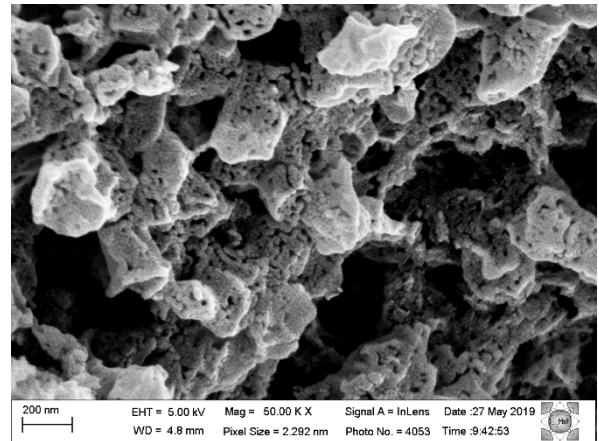
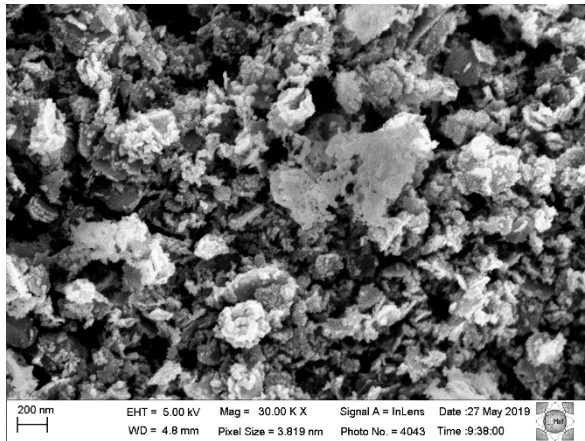
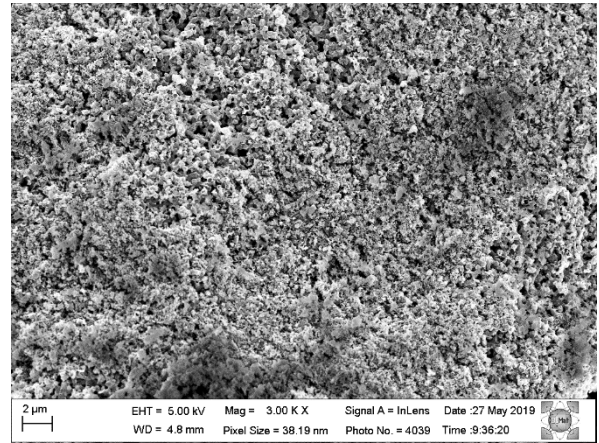
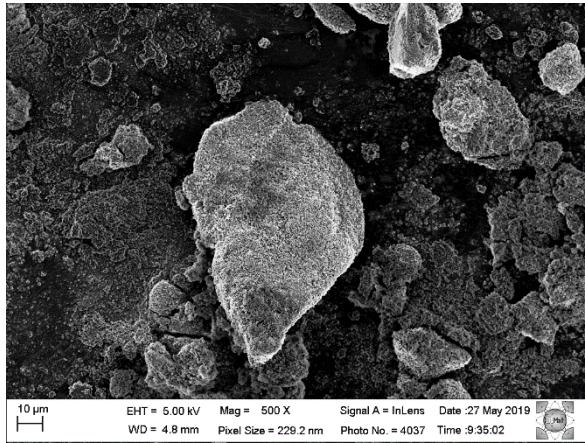


Co/Mn/C(M)

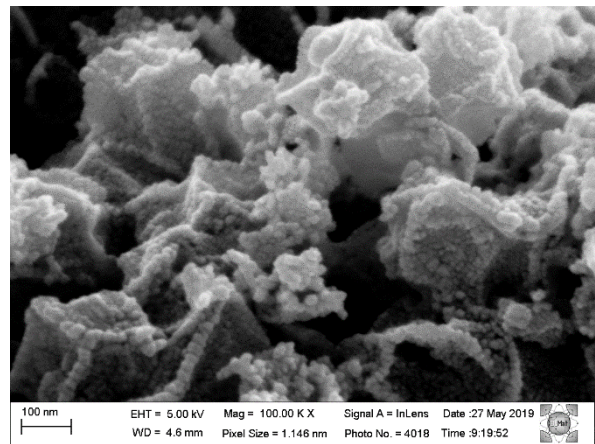
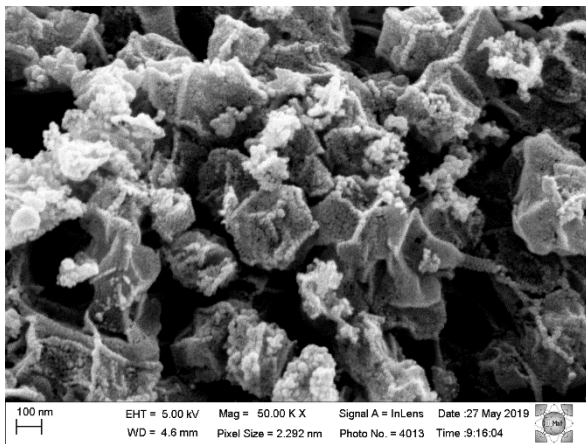
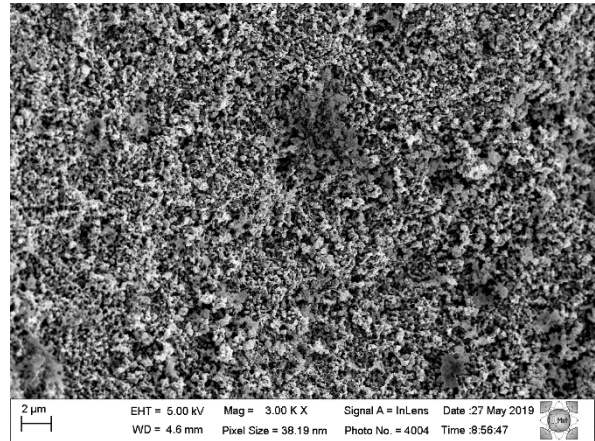
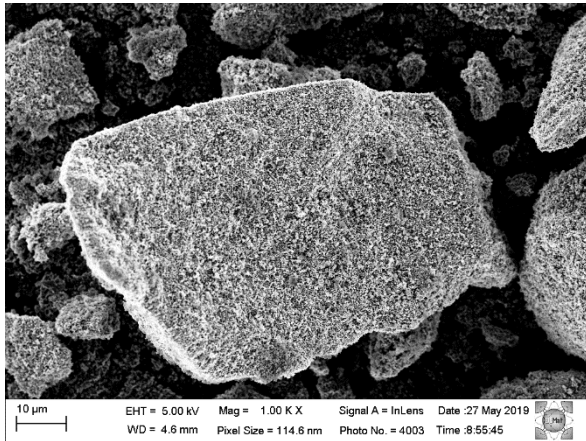




Co/Ni/C(M)



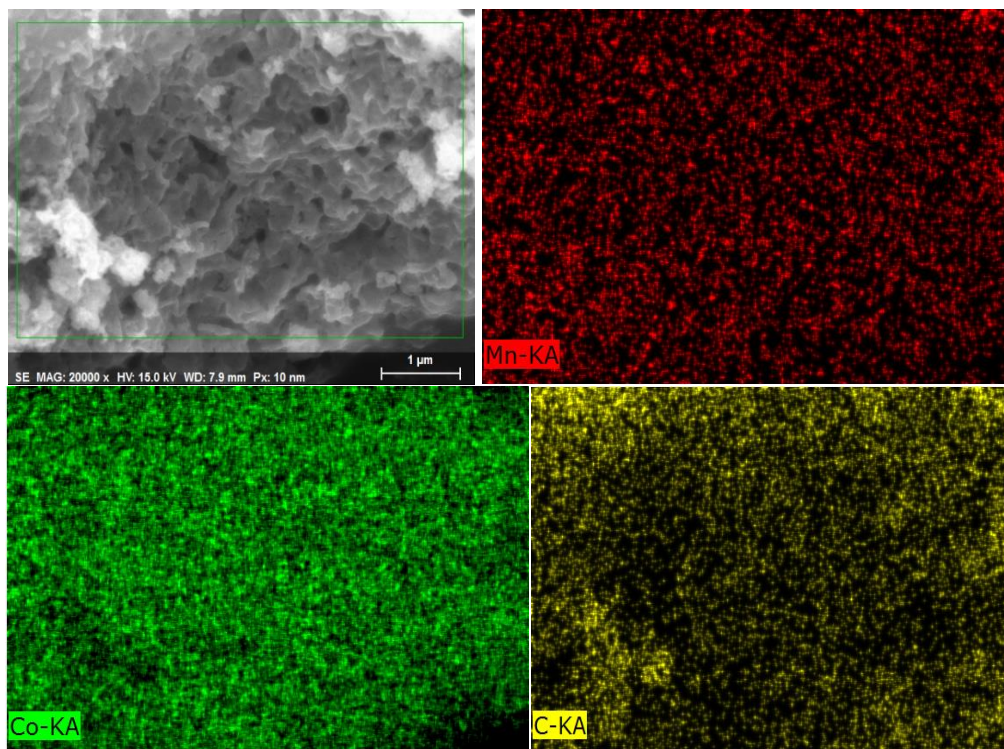
Co/Zn/C(M)



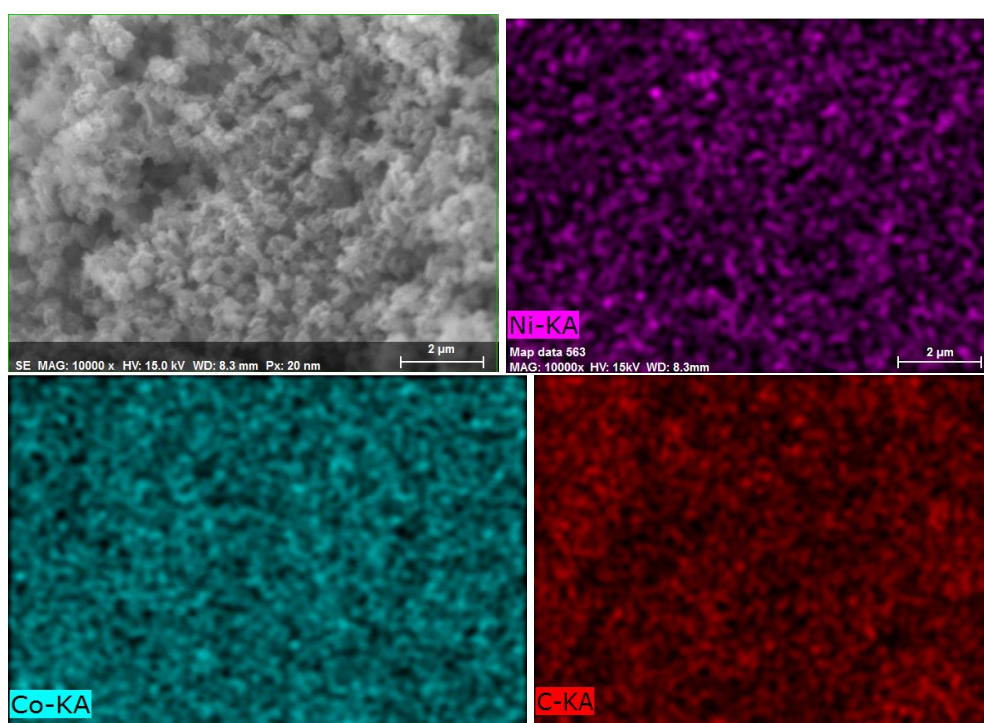
APÊNDICE B

Imagens de mapeamento de EDS para Co/Mn/C(M), Co/Ni/C(M) e Co/Zn/C(M).

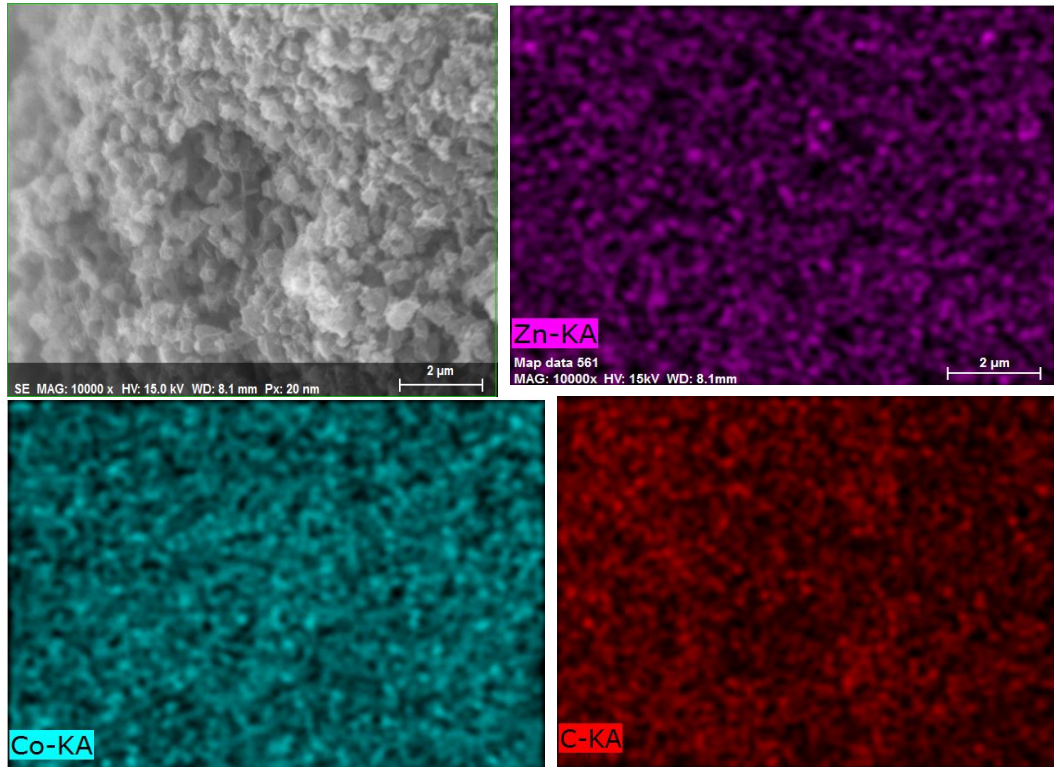
Co/Mn/C(M)



Co/Ni/C(M)

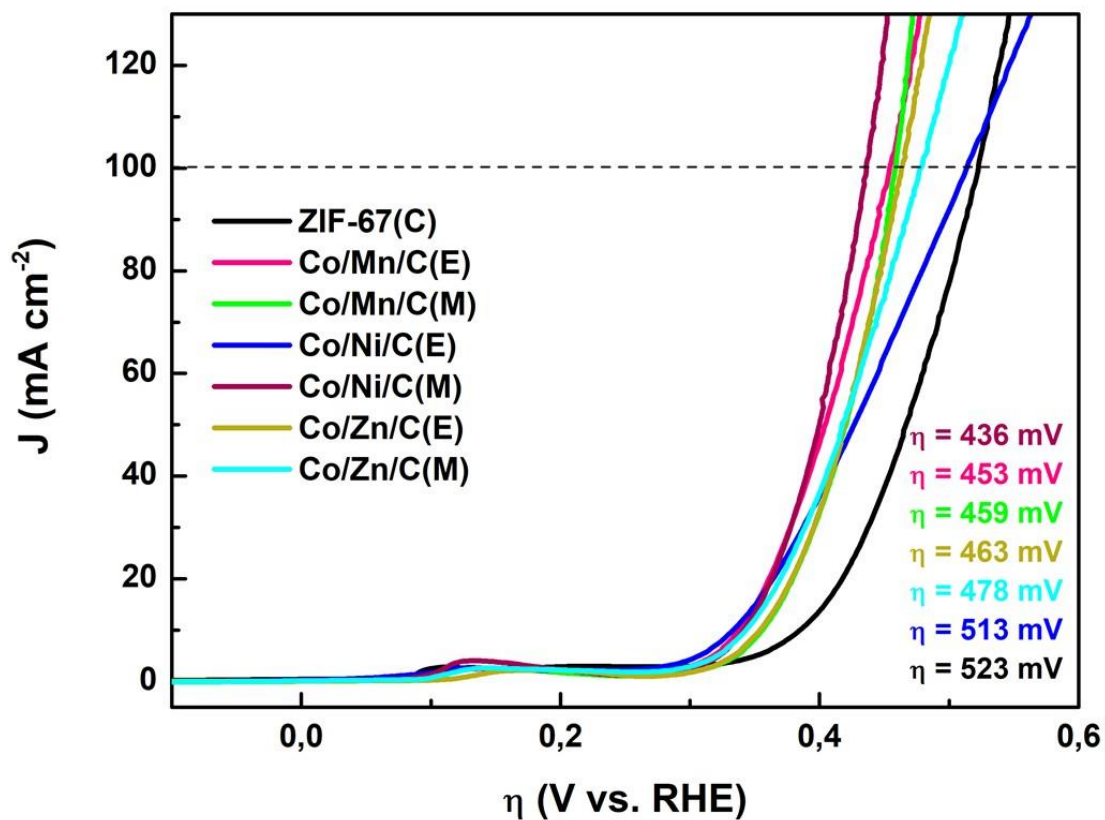


Co/Zn/C(M)



APÊNDICE C

Imagem representando os sobrepotenciais para densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} dos eletrodos utilizados.



APÊNDICE D

Imagem representando as inclinações de Tafel para densidade de corrente acima de 100 mA cm^{-2} dos eletrodos utilizados.

