



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado - Doutorado

Tese de Doutorado

**Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de
transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores
altamente eficientes para Reação de Evolução de
Oxigênio**

Rafael Alexandre Raimundo

JOÃO PESSOA - PARAÍBA
Maio de 2021

RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO

**Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de
transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores
altamente eficientes para Reação de Evolução de
Oxigênio**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres

JOÃO PESSOA - PARAÍBA

Maio de 2021

Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores altamente eficientes para Reação de Evolução de Oxigênio

Rafael Alexandre Raimundo

Este trabalho foi avaliado como adequado para a obtenção do título de "Doutor em Engenharia Mecânica" e aprovado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

Comitê avaliador:



Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

Orientador e presidente do comitê de avaliação (DEM-UFPB)



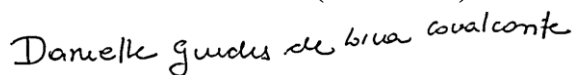
Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres

Co-orientador (DFTE-UFRN)



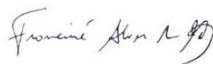
Prof. Dr. Sandro Marden Torres

Examinador interno (DEM-UFPB)



Prof. Dr^a. Danielle Guedes de Lima Cavalcante

Examinador interno (DEM-UFPB)



Prof. Dr. Franciné Alves da Costa

Examinador externo (DEM-UFRN)



Prof. Dr. Daniel Araújo Macedo

Examinador interno (DEMAT-UFPB)



Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes

Examinador externo (DFTE-UFRN)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

R1531 Raimundo, Rafael Alexandre.

Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores altamente eficientes para Reação de Evolução de Oxigênio / Rafael Alexandre Raimundo. - João Pessoa, 2021.

200 f. : il.

Orientação: Rodinei Medeiros Gomes, Marco Antonio Morales Torres.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ligas bimetálicas. 2. Propriedades magnéticas. 3. Reação de Evolução de Oxigênio. I. Gomes, Rodinei Medeiros. II. Torres, Marco Antonio Morales. III. Título.

UFPB/BC

CDU 669.018(043)

Declaração

Nenhuma parte do trabalho referido nesta tese foi submetida em apoio a uma solicitação de outro grau ou qualificação desta ou de qualquer outra universidade ou outro instituto de aprendizagem.

João Pessoa, maio de 2021

Declaração de direitos autorais

Autorizo a reprodução total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte. É proibido fazer qualquer tipo de uso deste trabalho para revenda ou fins comerciais. Esta página deve fazer parte de quaisquer cópias feitas.

Mais informações sobre as condições sob as quais a divulgação, publicação e comercialização desta tese, os direitos autorais e qualquer propriedade intelectual e/ou reproduções descritas estão disponíveis na Política de propriedade intelectual da universidade em qualquer declaração de restrição de tese relevante depositada na Biblioteca da Universidade, Regulamentos da Biblioteca da Universidade e na política da Universidade sobre a apresentação de teses.

Biografia do candidato

Rafael Alexandre Raimundo nasceu na cidade de São Paulo no dia 20 de fevereiro de 1991. É Filho de Severina Alexandre da Costa Sobrinho e Francisco Raimundo Sobrinho.

Toda a educação básica de Rafael A. Raimundo foi obtida em escolas públicas. Inicialmente, no ano de 1996, iniciou os estudos na escola *“Pinguinho de Gente”*, onde cursou a pré-escola, na cidade de Santa Cruz, Rio Grande do Norte. Posteriormente, cursou o ensino fundamental, da 5 a 8 º Série, nas Escolas Estaduais *“Educandário Evangélico Pastor Francisco Bezerra da Silva”* e *“José Bezerra Cavalcante”*. Em seguida, a segunda parte de ensino básico (3 anos, ensino médio) foi realizada na escola *“Estadual Professor Francisco de Assis Dias Ribeiro”*, que era para estudantes seletivos de acordo com as notas da primeira parte do ensino básico. Além disso, durante toda a infância e adolescência, participou de atividades extracurriculares promovidas pela Prefeitura Municipal de Santa Cruz, através do projeto ACT – Associação Comunitária do Trairi ou Projeto Cidadãos do Amanhã. Neste projeto, a instituição oferecia fardamento, alimentação, transporte, reforço escolar e a prática de esportes e projetos culturais, com o intuito de promover a educação, lazer e responsabilidade sócio-ambiental.

Com o passar dos anos e, principalmente durante o ensino médio, começou a estudar para o vestibular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). No ano de 2009, foi contemplado com uma bolsa pelo Prouni para cursar Petróleo e Gás, pela *“Universidade Potiguar-RN”*. Finalizou o curso em 2012. Antes de concluir o Curso de Petróleo e Gás, prestou vestibular para o curso de Física na *“UFRN”*, e conseguiu ficar na 12º posição, entre 120 participantes. Em Física, se formou no ano de 2016, e recebeu a medalha de mérito acadêmico por ter sido considerado o melhor concluinte do período letivo 2015.2.

Durante os cursos de Petróleo e Gás e Física, fez diversas amizades, as quais preserva até hoje. No 2º período do curso de física, conheceu o colega Franciné Alves da Costa e após algum tempo descobriu que ele era Professor Associado no Departamento de Engenharia mecânica da UFRN. Num certo dia, recebeu o convite deste colega para participar da seleção de Mestrado do PPGEM-UFRN sob sua orientação, a qual passou e cursou de 2014 a 2016, concomitantemente com a Graduação em Física. No mestrado,

cursado dentro do prazo legal de 2 anos, estudou o Efeito da moagem de alta energia na microestrutura de pós compostos de Cu-20%WC preparados com WC reciclado, bem como, a sinterização e propriedades mecânicas e magnéticas. Deste trabalho de dissertação, foram produzidos dois artigos científicos.

No ano de 2016, participou da seleção de Doutorado do PPGEM-UFPB. Neste processo seletivo foi selecionado na 3ª posição para realizar um trabalho de doutorado na área de processos de fabricação, sob a orientação do Saudoso Professor Dr. Severino Jackson Guedes de Lima (*“in memorian”*). Posteriormente, ficou sob a orientação dos professores Dr. Rodinei Medeiros Gomes e Dr. Marco Antonio Morales Torres e desenvolveu o trabalho de Tese intitulado: *“Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores altamente eficientes para a Reação de Evolução de Oxigênio”*.

Durante o período do Doutorado, 18 publicações em revistas internacionais e 1 pedido de patente junto ao INOVA foram concebidas, nos mais variados temas: Moagem de Alta Energia, Síntese Verde, Síntese Sol-gel, Eletroquímica (OER e Supercapacitores), magnetismo, materiais magnéticos e materiais para conversão de energia. Rafael A. Raimundo tem experiência principalmente em análises utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (TEM e SEM), XRD (Método de Rietveld (MAUD, TOPAS, GSAS E HighScore Plus)), assim como possui experiência em técnicas de Espectroscopia Mössbauer e Raman, medições magnéticas, XRF, FTIR, TGA, Granulometria a Laser e Dilatometria. Além disso, atuou como estagiário em diversas disciplinas do ensino superior, tais como, Física III, Eletromagnetismo, Processos de fabricação mecânica, Tratamentos térmicos, Metalurgia do pó e Cristalografia, bem como, colaborou na elaboração de projetos de pesquisas.

Dedicatória

A minha família, em especial, aos meus pais, avós maternos (*in memorian*) e paternos, minhas referências, com todo amor e gratidão.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela dádiva da vida plena, a saúde, a paz espiritual, a paciência e a bênção de realizar o sonho de tornar-me Doutor. Sempre foste meu melhor amigo, aquele que nunca me abandonou ou desamparou, mas sim, ajudou a superar as dificuldades encontradas perante o caminho e alcançar o êxito.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes, pela amizade, orientação e empenho dedicado à elaboração deste trabalho. Obrigado por tudo, mestre!

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres, pela amizade, paciência, orientação e apoio nas realizações das medidas e construção da discussão das propriedades físicas. Sou grato por todos os conhecimentos e experiências compartilhados comigo. Obrigado por acreditar no meu futuro e ajudar a chegar onde estou.

Ao meu primeiro orientador, Prof. Dr. Jackson Severino Guedes de Lima (*in memoriam*), que deixou em cada discente uma marca indestrutível de sua sabedoria, seja ela nas ciências exatas ou relações humanas. Fica aqui registrada toda minha gratidão.

Aos Professores Dr. Daniel Araújo de Macedo, Dr. Eliton Souto de Medeiros, Dr. Franciné Alves da Costa e Dr. Uílame Umbelino Gomes pelos valiosos conhecimentos ensinados, pelas excelentes estruturas laboratoriais fornecidas, dedicação, perseverança e apoio em busca do saber.

A todos os Professores, pela persistência, pela vontade de querer ensinar e nos fazer pessoas melhores, pela transmissão do conhecimento, pela dedicação, desempenho, competência, capacidade, profissionalismo, respeito, e as incansáveis tentativas de nos fazer refletir; por nos fazer ouvir e entender as estrelas, por tudo, por ter sido PROFESSOR.

As Universidades Federais da Paraíba e Rio Grande do Norte (UFPB, UFRN).

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM-UFPB), aqui representadas pelas técnicas Mônica e Rosângela, funcionárias pacientes e empenhadas no auxílio aos alunos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro através da Bolsa de Doutorado (Código financeiro – 001).

Aos técnicos Laboratoriais e Professores do LSR-UFPB, LAMAB-UFPB DFTE-UFRN e DEMAT-UFRN, nas pessoas de Abner, André, Breno, Carla, Igor, Joelma, Lucas e Meysom pelas caracterizações realizadas utilizando a estrutura,

principalmente, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB), Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME), Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais, Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e o Laboratório de Altos Campos e Baixas Temperaturas.

A todos os meus amigos, pela fraternidade e convívio diário, Obrigado! A Vocês (Allan, Amanda, Ariadne, Cleber, David, Edson, Heytor, Hugo, Jaqueline, José marques, Luciena, Luís Mateus, Nailton, Roberta, Thayse, Thiago e Vinícius) agradeço as valiosas contribuições científicas e pessoais. Aqui, não poderia esquecer de meus colegas de graduação (Alexandre, Arthur, Daniel, Denise, Ewerton, Felipe, Fernanda, Franciné, Isadora, Lucas, Manuela, Nívea, Rodolfo, Thiago e Vanessa), onde tudo começou. Meu muito obrigado. Agradeço também aos amigos Dinarte Paulino e Juliana Azevedo, pelo acolhimento na cidade de João Pessoa.

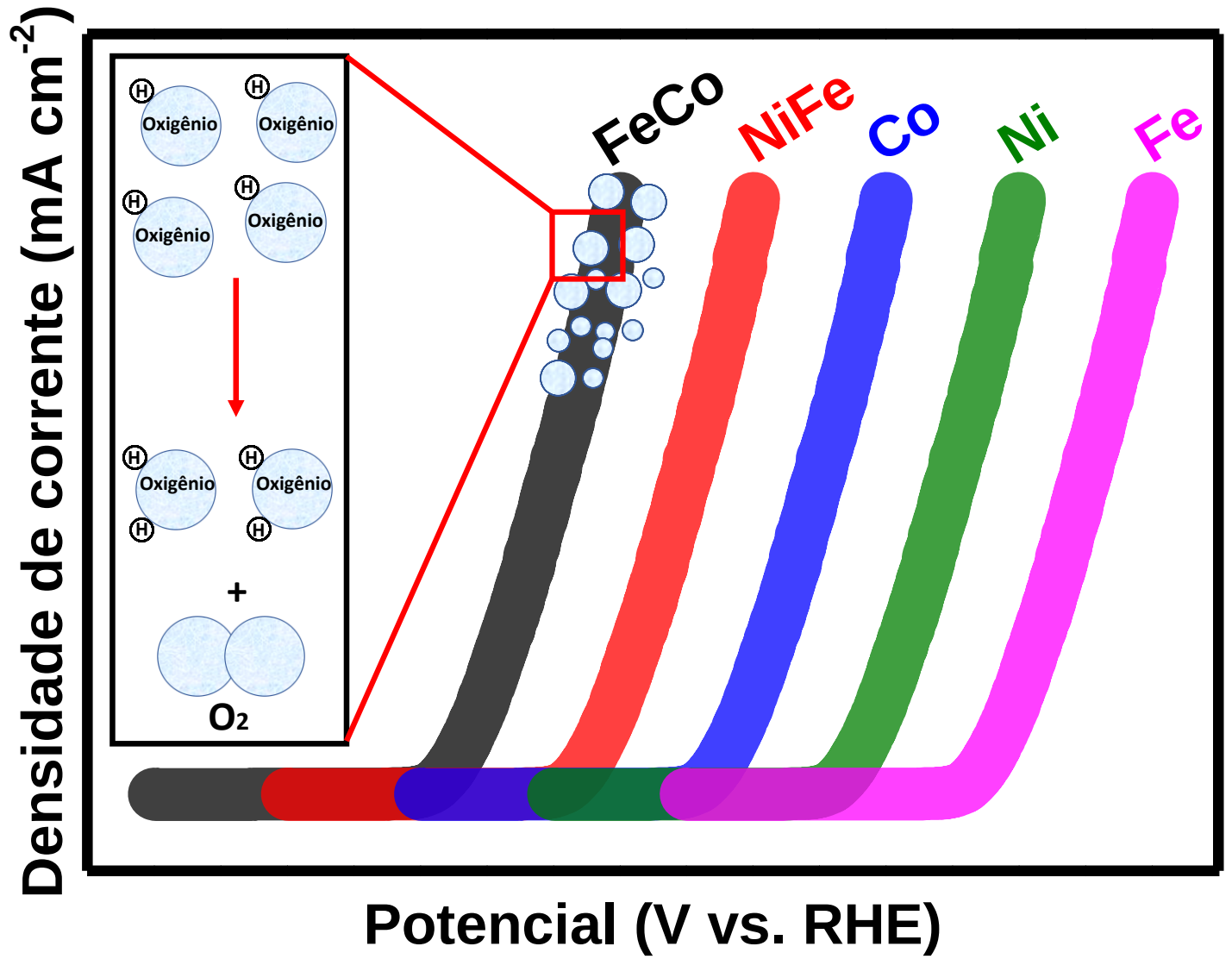
Aos amigos do Doutorado da UFPB turma 2016, nas pessoas de Ana, Micheline, Valeska, Saulo, meu muito obrigado pelo convívio saudável proporcionado.

A minha família. Te amo família. Como diz o cantor Fábio Jr. em sua música intitulada “Família”: “Família é coisa mais maluca que eu conheço; Família tem cheiro, tem cor, tem endereço; Família é uma pessoa que vem com defeito; Família é fonte de amor inesgotável; Família é um monte de dor inexplicável; Família faz coisas que ninguém explica; Família não vai embora, família fica; Família as vezes briga quase todo dia; Família é tempestade num copo d'água; Família mágoa, mas perdoa toda mágoa; Família eu sou, família amor”. Enfim, neste momento de vitória, gostaria de agradecer a minha Família todo o apoio, compreensão, conforto, segurança, palavras, amor, momentos de felicidade e amizade. Sem vocês, nada seria possível. Obrigado por tudo, Família! Aqui, incluo meus familiares (Mãe, Pai, avós/avôs maternos e paternos, irmã, sobrinho, tias/tios e primos), bem como, Ana Walkissia e Lineide Leite.

A máquina, que produz abundância, tem-nos deixado em penúria. Nossos conhecimentos fizeram-nos céticos; nossa inteligência, empedernidos e cruéis. Pensamos em demasia e sentimos bem pouco. Mais do que de máquinas, precisamos de humanidade. Mais do que de inteligência, precisamos de afeição e doçura. Sem essas virtudes, a vida será de violência e tudo será perdido. (...) Soldados! Não batalheis pela escravidão! Lutai pela liberdade! No décimo sétimo capítulo de São Lucas está escrito que o Reino de Deus está dentro do homem – não de um só homem ou grupo de homens, mas dos homens todos! Está em vós! Vós, o povo, tendes o poder – o poder de criar máquinas. O poder de criar felicidade! Vós, o povo, tendes o poder de tornar esta vida livre e bela... de fazê-la uma aventura maravilhosa. Portanto – em nome da democracia – usemos desse poder, unamos todos nós. Lutemos por um mundo novo... um mundo bom que a todos assegure o ensejo de trabalho, que dê futuro à mocidade e segurança à velhice.

(Charles Chaplin, "filme: O grande ditador", 1940).

Resumo gráfico



Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores altamente eficientes para Reação de Evolução de Oxigênio

Raimundo, R. A. **Ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) como eletrocatalisadores altamente eficientes para Reação de Evolução de Oxigênio.** 2021. 202p. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

Resumo

A necessidade de combustíveis renováveis e limpos, tais como hidrogênio gasoso (H_2), tem atraído considerável interesse nos últimos anos. Nesse contexto, a eletrólise da água (*water splitting*) é capaz de produzir estes gases através de duas semirreações, a OER (Reação de Evolução de Oxigênio) e a HER (Reação de Evolução de Hidrogênio). Assim, neste trabalho apresenta-se um estudo, de cunho experimental, de ligas bimetálicas magnéticas à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) que foram produzidas por duas metodologias de síntese, Solution Blow Spinning (SBS) e Sol-gel Protéico (SG), com nanoestruturas de nanofibras e nanopartículas, respectivamente. Estas ligas bimetálicas apresentam potencial aplicação em eletrocatalisadores para OER em meio alcalino. Um total de sete amostras foram produzidas, sendo três por SBS (NiFe-NiFe₂O₄, NiFe-carbono e Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O₄/carbono) e quatro por SG (NiFe-500, NiFe-700, CoFe₂/CoFe₂O₄ e CoFe₂). Técnicas de caracterização elementares e avançadas, tais como, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, difração de raios-x com refinamento Rietveld, espectroscopia de fotoelétrons de raios-x, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização em função do campo (MXH) e da temperatura (MXT), voltametria linear-cíclica (LSV e CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram aplicadas para fornecer um entendimento detalhado sobre as propriedades morfológicas, estruturais, magnéticas e eletroquímicas das ligas bimetálicas produzidas. As fibras produzidas por SBS apresentavam diâmetro médio que variavam de 51-1503 nm, enquanto as nanopartículas dispersas na matriz carbonácea apresentam diâmetro médio que varia de 7-55 nm. A distribuição de tamanho das nanopartículas produzidas por SG está na faixa de 30-588 nm. A difração de raios-x confirma a característica policristalina das amostras; os tamanhos dos cristalitos variou

de 7-64 nm. A espectroscopia Mössbauer, técnica de identificação de espécies químicas usando radiação Gama, confirma a formação das ligas bimetálicas. Do ponto de vista eletroquímico, a amostra CoFe_2 produzida por SG apresenta o menor sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} , $\eta = 288 \text{ mV}$, seguida pelas amostras NiFe-carbono ($\eta = 296 \text{ mV}$, produzida por SBS), $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($\eta = 304 \text{ mV}$, produzida por SG), NiFe-700 ($\eta = 307 \text{ mV}$, produzida por SG), $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ ($\eta = 308 \text{ mV}$, produzida por SBS), NiFe-NiFe₂O₄ ($\eta = 316 \text{ mV}$, produzida por SBS) e NiFe-500 ($\eta = 319 \text{ mV}$, produzida por SG). Todas as amostras apresentam excelente estabilidade química/mecânica dos eletrodos. Além disso, foi observado que as propriedades magnéticas, magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_R), coercividade (H_c) e temperatura de Curie (T_C), dependem da quantidade atômica de Ni, Fe e Co contida nas ligas, bem como, das fases presentes e estruturas cristalinas formadas. Os resultados magnéticos mostraram que ligas produzidas pela rota Sol-gel protéico apresentam maior magnetização de saturação (M_s): 226 emu/g para CoFe_2 , 196 emu/g para $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $173,6 \text{ emu/g}$ para NiFe-700, $164,2 \text{ emu/g}$ para NiFe-500, 116 emu/g para NiFe-NiFe₂O₄ e $30,2 \text{ emu/g}$ para NiFe-carbono. A partir das curvas MXT, as temperaturas de bloqueio (T_B) das amostras NiFe-NiFe₂O₄ e NiFe-carbono foram determinadas como sendo 117 e 115 K , respectivamente. A amostra NiFe-NiFe₂O₄ apresentou permeabilidade magnética aprimorada, ou seja, rápida resposta a pequenas variações de campo magnético. No geral, observa-se que as nanopartículas apresentam as melhores atividades catalíticas e propriedades magnéticas, em particular, a amostra CoFe_2 , que apresenta o menor sobrepotencial ($\eta = 288 \text{ mV}$) e a maior magnetização de saturação ($M_s = 226 \text{ emu/g}$).

Palavras-chave: Ligas bimetálicas; Propriedades magnéticas; Reação de Evolução de Oxigênio.

Bimetallic magnetic alloys based on transition metals (Ni, Fe and Co) as highly efficient electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction

Raimundo, R. A. **Bimetallic magnetic alloys based on transition metals (Ni, Fe and Co) as highly efficient electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction.** 2021. 202p. PhD thesis – Federal University of Paraiba, João Pessoa, 2021.

Abstract

The need for renewable and clean fuels, such as hydrogen gas (H_2) has attracted considerable interest in recent years. In this context, water electrolysis (water splitting) is capable of producing these gases through two semi-reactions, OER (Oxygen Evolution Reaction) and HER (Hydrogen Evolution Reaction). Thus, this work presents an experimental study of bimetallic magnetic alloys based on transition metals (Ni, Fe and Co) that were produced by two synthesis methodologies, Solution Blow Spinning (SBS) and Sol-gel Proteic (SG), with nanofibers and nanoparticles nanostructures, respectively. These bimetallic alloys have potential application in electrocatalysts for OER in an alkaline medium. A total of seven samples were produced, three by SBS (NiFe-NiFe₂O₄, NiFe-carbon and Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O₄/carbon) and four by SG (NiFe-500, NiFe-700, CoFe₂/CoFe₂O₄ and CoFe₂). Elementary and advanced characterization techniques, such as scanning and transmission electron microscopes, X-ray dispersive energy spectroscopy, X-ray diffraction with Rietveld refinement, X-ray photoelectron spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, magnetization measurements in the function of field (MXH) and temperature (MXT), linear-cyclic voltammetry (LSV and CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) have been applied to provide a detailed understanding of the morphological, structural, magnetic and electrochemical properties of bimetallic alloys produced. The fibers produced by SBS had an average diameter ranging from 51-1503 nm, while the nanoparticles dispersed in the carbonaceous matrix have an average diameter ranging from 7-55 nm. The size distribution of the nanoparticles produced by SG is in the range of 30-588 nm. X-ray diffraction confirms the polycrystalline characteristic of the samples; crystallite sizes ranged from 7-64 nm. Mössbauer spectroscopy, a technique for identifying chemical species using gamma radiation, confirms the formation of bimetallic alloys. From the electrochemical point of view, the CoFe₂ sample produced by SG presents the smallest superpotential at 10 mA

cm^{-2} , $\eta = 288 \text{ mV}$, followed by NiFe-carbon samples ($\eta = 296 \text{ mV}$, produced by SBS), $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($\eta = 304 \text{ mV}$, produced by SG), NiFe-700 ($\eta = 307 \text{ mV}$, produced by SG), $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbon}$ ($\eta = 308 \text{ mV}$, produced by SBS), NiFe-NiFe₂O₄ ($\eta = 316 \text{ mV}$, produced by SBS) and NiFe-500 ($\eta = 319 \text{ mV}$, produced by SG). All samples have excellent chemical/mechanical stability of the electrodes. In addition, it was observed that the magnetic properties, such as saturation magnetization (M_s), remnant magnetization (M_R), coercivity (H_c) and Curie temperature (T_C), depending on the atomic amount of Ni, Fe and Co contained in the alloys, as well as, of the present phases and crystalline structures formed. The magnetic results showed that alloys produced by the Sol-gel proteic route have greater saturation magnetization (M_s): 226 emu/g for CoFe_2 , 196 emu/g for $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, 173,6 emu/g for NiFe-700, 164,2 emu/g for NiFe-500, 116 emu/g for NiFe-NiFe₂O₄ and 30,2 emu/g for NiFe-carbon. From the MXT curves, the blocking temperatures (T_B) of the NiFe-NiFe₂O₄ and NiFe-carbon samples were determined to be 117 and 115 K, respectively. The NiFe-NiFe₂O₄ sample showed improved magnetic permeability, that is, rapid response to small variations in the magnetic field. In general, it is observed that nanoparticles have the best catalytic activities and magnetic properties, in particular, the CoFe_2 sample, which has the lowest superpotential ($\eta = 288 \text{ mV}$) and the highest saturation magnetization ($M_s = 226 \text{ emu/g}$).

Keywords: Bimetallic alloys; Magnetic properties; Oxygen Evolution Reaction.

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO:

Artigos publicados:

- [1] SILVA, R. MENDES; **RAIMUNDO, R.A.**; FERNANDES, W.V; TORRES, S.M; SILVA, V.D; GRILO, J.P.F., MORALES, M.A.; MACEDO, D.A.; Proteic Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders, *Ceramics International* (CI).
- [2] **RAIMUNDO, R.A.**; SILVA, V.D; MEDEIROS, E.S.; MACEDO, D.A.; SIMÕES, T.A.; GOMES, U.U.; MORALES, M.A.; GOMES, R.M.; Multifunctional solution blow spun NiFe-NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (JPCS).
- [3] AZEVÊDO, H.V.S.B.; **RAIMUNDO, R.A.**; FERREIRA, L.S.; SILVA, M.M.S.; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A.; GOMES, U.U.; CAVALCANTE, D.G.L; Green synthesis of CoWO₄ powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): structure, magnetic properties and battery-like behavior, *Materials Chemistry and Physics* (MCP).
- [4] FERREIRA, L.S.; SILVA, T.R.; SANTOS, J.R.D.; SILVA, V.D; **RAIMUNDO, R.A.**; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A.; Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Materials Chemistry and Physics* (MCP).
- [5] **RAIMUNDO, R.A.**; COSTA, F.A.; MORALES, M.A.; SILVA, A.G.P.; GOMES, U.U.; Effect of the high energy milling on the microstructure of Cu-20%WC composite powders prepared with recycled WC, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* (IJRMHM).
- [6] **RAIMUNDO, R.A.**; SILVA, V.D; SIMÕES, T.A.; MEDEIROS, E.S.; MACEDO, D.A.; MORALES, M.A.; Ni/NiO-carbon composite fibers prepared by solution blow spinning: Structure and magnetic properties, *Ceramics International* (CI).
- [7] MAIA, D.B.; **RAIMUNDO, R.A.**; PASSOS, T.A.; TORQUATO, R.A.; Analysis of the structural, morphological and magnetic properties of the diluted magnetic semiconductor ZnO:Eu obtained by combustion reaction, *Cerâmica*.
- [8] SILVA, D.D.S.; **RAIMUNDO, R.A.**; TORQUATO, R.A.; FARIA, G.L.; MORALES, M.A.; SIMÕES, T.A.; GOMES, R.M.; Low-Field Magnetic Analysis for Sigma Phase Embrittlement Monitoring in Thermally aged 22Cr Duplex Stainless Steel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (JMMM).

- [9] LIMA, M.J.S.; SILVA, F.E.S.; LIMA, H.D.; SOUTO, M.V.M.; OLIVEIRA, A.G.F.; **RAIMUNDO, R.A.**; SOUZA, C.P.; GOMES, U.U.; Spark Plasma Sintering of nanostructured powder composites (WC-Ni) prepared by carboreduction reaction, Materials Chemistry and Physics (MCP).
- [10] **RAIMUNDO, R.A.**; REINALDO, R.S.S.; CÂMARA, N.T.; LOURENÇO, C.S.; COSTA, F.A.; MACEDO, D.A.; GOMES, U.U.; MORALES, M.A.; Al₂O₃-10-wt% Fe composite prepared by high energy ball milling: Structure and magnetic properties, Ceramics International (CI).
- [11] **RAIMUNDO, R.A.**; SANTOS, K.V.A.; LOURENÇO, C.S.; COSTA, F.A.; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A.; SILVA, A.G.P.; GOMES, U.U.; Effect of high energy milling on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-10-wt% Co composites consolidated by spark plasma sintering (SPS), Ceramics International (CI).
- [12] SILVA, V.D.; **RAIMUNDO, R.A.**; SIMÕES, T.A.; LOUREIRO, F.J.A.; FAGG, D.P.; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A.; MEDEIROS, E.S.; Nonwoven Ni-NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, International Journal of Hydrogen Energy (IJHE).
- [13] MATIAS, J.A.L.; SILVA, E.B.S.; **RAIMUNDO, R.A.**; SILVA, D.R.; OLIVEIRA, J.B.L.; MORALES, M.A.; (Bi₁₃Co₁₁)Co₂O₄₀-Co₃O₄ composites: Synthesis, structural and magnetic properties, Journal Alloys and Compounds (JALCOM).
- [14] AZEVÊDO, H.V.S.B.; **RAIMUNDO, R.A.**; SILVA, D.D.S.; MORAIS, L.M.F.; MACEDO, D.A.; CAVALCANTE, D.G.L; GOMES, U.U.; Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-WC-Co composites obtained by spark plasma sintering, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials (IJRMHM).
- [15] SILVA, D.D.S.; LIMA, L.S.D.C.; ARAÚJO, A.J.M.; SILVA, V.D.; **RAIMUNDO, R.A.**; DAMASCENO, I.Z.; SIMÕES, T.A.; GOMES, R.M.; The effect of crystallographic changes on mechanical and electrochemical corrosion properties of duplex stainless steel aged for short periods, Materials (MDPI).
- [16] AZEVÊDO, H.V.S.B.; **RAIMUNDO, R.A.**; SILVA, D.D.S.; MORAIS, L.M.F.; COSTA, F.A.; MACEDO, D.A.; CAVALCANTE, D.G.L; GOMES, U.U.; Effect of high energy milling and sintering temperature on the properties of Al₂O₃-WC-Co composites, Journal of Materials Engineering and Performance (JMEP).
- [17] LIMA, C.G.M; ARAÚJO, A.J.M.; SILVA, R. M.; **RAIMUNDO, R.A.**; GRILO, J.P.F.; CONSTANTINESCU, G.; KOVALEVSKY, A.V.; MACEDO, D.A.; Electrical assessment of brownmillerite-type calcium ferrite materials obtained by proteic Sol-gel

route and by solid-state reaction using mollusk shells, Journal of Solid State Chemistry (JSSC).

[18] GARCIA, M.F.L; ARAÚJO, A.J.M.; **RAIMUNDO, R.A.**; NASCIMENTO, R.M.; GRILO, J.P.F.; MACEDO, D.A.; Electrical properties of Ca-doped ceria electrolytes prepared by proteic Sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells, International Journal of Hydrogen Energy (IJHE).

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.	Padrão de raios-x das nanofibras compósitas NiFe-NiFe ₂ O ₄ preparadas por “ <i>Solution blow spinning</i> ”.	47
Fig. 2.	Inspeção morfológica de nanofibras compósitas de NiFe-NiFe ₂ O ₄ : (a) esquema experimental do “ <i>solution blow spinning</i> ”; (b-c) imagens FESEM com histograma de distribuição de diâmetro das fibras; e (d-f) análise por EDS.	48
Fig. 3.	Espectro Mössbauer das nanofibras NiFe-NiFe ₂ O ₄ registrado em 20 K. O painel direito representa a distribuição do campo magnético hiperfino usada para ajustar o espectro.	51
Fig. 4.	(a) Histerese isotérmica das nanofibras NiFe-NiFe ₂ O ₄ registradas a 4 K e 300 K. (b) M _{zfc} e M _{fc} em função da temperatura. (c) Curva M _{fc} em função da temperatura e sua relação com o campo magnético aplicado.	53
Fig. 5.	(a) LSV e (b) inclinação de Tafel para os eletrodos de espuma de NiFe-NiFe ₂ O ₄ e Ni em branco; (c) voltametria cíclica para medições de (d) capacitância de camada dupla (C _{DL}) para determinação do ECSA.	55
Fig. 6.	(a) Frequência de rotatividade (TOF), (b) teste de cronopotenciometria em J = 10 mA cm ⁻² por 15 horas e em várias etapas e várias densidades de corrente (10 - 20 mA cm ⁻²) com incrementos de 2 mA cm ⁻² a cada 1000 s (inserido b).	57
Fig. 7.	(a) Gráfico EIS Nyquist e (b) gráfico EIS Bode do eletrocatalisador NiFe-NiFe ₂ O ₄ a 1,3 V, 1,5 V e 1,7 V vs RHE.	59
Fig. 8.	Imagens FESEM e TEM de fibras e seus histogramas de distribuição de diâmetro: (a) como fiadas e (b-d) calcinadas.	73
Fig. 9.	(a) Padrões de difração de raios-x experimental e refinado e (b) espectro Raman de fibras NiFe-carbono.	74
Fig. 10.	Espectro Mössbauer registrado em 300 K.	75
Fig. 11.	(a) M _{zfc} e M _{fc} em função da temperatura e (b) histerese isotérmica das fibras NiFe-carbono registradas a 4 K e 300 K.	77
Fig. 12.	(a) LSV (b) e inclinação Tafel para eletrodos de NiFe-carbono e espuma de Ni; (c) voltamogramas cíclicos (CV) e (d) capacitância de camada dupla (C _{dl}) para determinar o ECSA do eletrodo de NiFe-carbono. (e) Frequência de rotação (TOF) e (f) cronopotenciometria em J = 10 mA cm ⁻² por 15 horas.	79
Fig. 13.	Espectros EIS do eletrocatalisador de NiFe-carbono a 1,45 V vs. RHE.	81
Fig. 14.	Representação esquemática do processo de fabricação das nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ e NiFe.	91
Fig. 15.	(a) imagem FESEM, (b) distribuição de tamanho de partícula, (c) espectro de FTIR e (d) padrão de difração de raios-x refinado de ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄) sintetizada pelo método Sol-gel protéico.	94
Fig. 16.	Padrões de raios-x das ligas Fe-Ni obtidos a partir da redução da ferrita de Ni sob atmosfera de H ₂ nas temperaturas de 500 °C (NiFe-500) e 700	96

	°C (NiFe-700). Padrões de raios-x simulados (de acordo com arquivos CIF) usados para refinar os difratogramas também são mostrados.	
Fig. 17.	(a, g) imagens FESEM, (b, h) distribuições de tamanho de partícula e mapeamento EDS (c-f) e (i-l) de nanopartículas reduzidas a 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700), respectivamente.	98
Fig. 18.	Imagens TEM, distribuição de tamanho e padrões SAED das ligas de NiFe: (a, c, e, g) NiFe-500 e (b, d, f, h) NiFe-700.	100
Fig. 19.	Espectros XPS de alta resolução de (a-b) Ni ($2p_{3/2}$) e (c-d) Fe (2p) das ligas de NiFe.	102
Fig. 20.	(a) Espectro Mössbauer registrado a 300 K para a amostra NiFe-500. (b) Distribuição de campos magnéticos para o Fe em NiFe-CCC. (c) Distribuição de campos magnéticos para o Fe em NiFe-CFC.	104
Fig. 21.	(a) Espectro Mössbauer registrado em 300 K para a amostra NiFe-700. (b) Distribuição do campo magnético para o Fe em NiFe-CFC.	105
Fig. 22.	(a) Magnetização versus temperatura (faixa 300-900 K) medida em $H = 160$ Oe da amostra NiFe-500. (b) Derivada da medição M-T. (c) Inverso de magnetização versus temperatura. A linha vermelha é o ajuste dos dados na faixa 855-900 K.	107
Fig. 23.	(a) Magnetização versus temperatura (faixa 300-900 K) medida em $H = 160$ Oe e visão ampliada na faixa 540-900 K da amostra NiFe-700. (b) Derivada da medição M-T e visualização ampliada no intervalo 590-900 K. (c) Inverso da magnetização versus temperatura. A linha vermelha é o ajuste dos dados do intervalo 869-900 K.	108
Fig. 24.	Histerese magnética medida a 5 K para amostras obtidas a partir da redução de NiFe_2O_4 a 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700). Inserção mostra uma visão ampliada dos dados em torno de $H = 0$.	109
Fig. 25.	Ajustes lineares das curvas de magnetização versus $1/H^2$ registrados a 5 K para as amostras (a) NiFe-500 e (b) NiFe-700. A equação em cada figura é considerada o ajuste linear.	110
Fig. 26.	(a) LSV e (b) inclinação Tafel para eletrodos de NiFe-500, NiFe-700 e espuma de Ni; voltametria cíclica de 10 - 200 mV s^{-1} para (c) NiFe-500 (c) e (d) NiFe-700; (e) gráfico de corrente anódica (J_{ia}) versus taxa de varredura para determinar C_{DL} ; (f) cronopotenciometria em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por um período de 15 horas.	113
Fig. 27.	(a) Nyquist e (b) Gráficos de Bode obtidos no potencial DC de 1,6 V vs RHE para NiFe-500 e NiFe-700, respectivamente. Inserido em (a) o modelo de circuito de Randles, ($RS(RCTCPE)$), usado para ajustar os espectros.	115
Fig. 28.	Diagrama esquemático do “SBS” utilizado neste trabalho: Ar pressurizado, tendo como fonte um compressor e regulador de pressão; bomba de injeção: responsável por controlar a taxa de injeção de soluções poliméricas; matriz concêntrica de bico; e coletor fixo.	133
Fig. 29.	Inspeção morfológica da fibra como fiada: (a-b) Imagem FESEM com histograma de distribuição do tamanho da fibra; e (c-h) análise por EDS.	136

Fig. 30.	Espectros FT-IR da (a) Polivinilpirrolidona (PVP), (b) fibra verde como fiada e (c) ampliação mostrando o pico de adsorção de íons de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).	137
Fig. 31.	Curva termogravimétrica (TG) de fibras compostas de PVP/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ como fiadas.	138
Fig. 32.	Padrão de difração de raios-X refinado das fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono preparadas em uma atmosfera de argônio a 620 °C/1 h.	140
Fig. 33.	Análise morfológica das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono: (a-b) Imagens FESEM com distribuição do diâmetro da fibra; (c-e) TEM com distribuição de diâmetro de nanopartículas; (f) Padrão SAED.	142
Fig. 34.	Espectro Raman das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono preparadas por SBS.	143
Fig. 35.	Espectro Mössbauer das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono registrado a 100 K.	144
Fig. 36.	(a) LSV e (b) inclinação de Tafel para eletrodos de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono e espuma de Ni; (c) voltametria cíclica para medições de (d) capacitância de camada dupla (C_{DL}) para determinação do ECSA.	147
Fig. 37.	(a) Frequência de rotação (TOF) e (b) teste de cronopotenciometria a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono.	149
Fig. 38.	Impedância eletroquímica do eletrocatalisador de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono a 1,3 V e 1,5 V vs RHE.	150
Fig. 39.	Representação esquemática do processo de fabricação das nanopartículas a base dos metais de Co e Fe.	164
Fig. 40.	(a) imagem FESEM, (b) distribuição de tamanho de partícula, (c) padrão de raios-x refinado e (d) espectro de Mössbauer registrado a 12 K da ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol-gel protéico.	167
Fig. 41.	Padrões de difração de raios-X do (a) compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e da (b) liga CoFe_2 obtidos a partir da redução da ferrita de cobalto na atmosfera de H_2 nas temperaturas de 300 e 500 °C, respectivamente.	169
Fig. 42.	Imagens FESEM, distribuições de tamanho de partícula e mapeamento EDS de nanopartículas do compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a, c, e, g) e liga CoFe_2 (b, d, f, h) obtidas a partir da redução da CoFe_2O_4 a 300 e 500 °C, respectivamente.	171
Fig. 43.	Imagens TEM, distribuições de tamanho de partícula e difração de elétrons de área selecionada (SAED) de nanopartículas do compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a,c,e) e da liga de CoFe_2 (b,d,f) obtidas a partir da redução da CoFe_2O_4 a 300 e 500 °C, respectivamente.	173
Fig. 44.	Espectros Mössbauer registrados a 300 K para o (a) compósito de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e a (b) liga de CoFe_2 . Essas amostras foram obtidas por redução da ferrita de cobalto em H_2 a 300 e 500 °C, respectivamente.	175

Fig. 45.	M_{zfc} e M_{fc} versus temperatura para o (a) compósito de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e para a (b) liga de CoFe_2 obtida da redução da ferrita de cobalto a 300 e 500 °C, respectivamente, medida a $H = 160$ Oe.	177
Fig. 46.	Histerese magnética medida a 4 K para o (a) compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e para a (b) liga de CoFe_2 obtida da redução da ferrita de cobalto a 300 e 500 °C, respectivamente.	179
Fig. 47.	Análise DSC para o (a) compósito de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e para a (b) liga de CoFe_2 .	181
Fig. 48.	LSV (a) e inclinação Tafel (b) para eletrodos de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, CoFe_2 e de espuma de Ni; voltametria cíclica de 10-200 mV s^{-1} para $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (c) e CoFe_2 (d); gráfico de corrente anódica (J_{ia}) versus taxa de varredura para determinar C_{DL} (e); Frequência de rotação (TOF) (f); cronopotenciometria a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por um período de 15 horas (g).	185
Fig. 49.	Gráficos de Nyquist de eletrodos de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 obtidos em 1,3 e 1,55 V vs RHE. Inserido na Fig. 49 o modelo de circuito de Randles usado para ajustar os espectros.	188
Fig. 50.	Esquema do aparato experimental para estudos de OER e HER com aplicação de campo magnético.	202

LISTA DE TABELAS

Tab. 1.	Tamanhos de cristalitos (D) e parâmetros de rede (a) obtidos do refinamento de Rietveld para as fases NiFe e NiFe ₂ O ₄ . Os números entre parênteses são o percentual em massa de cada fase.	47
Tab. 2.	Parâmetros hiperfinos obtidos pelo ajuste do espectro de Mössbauer das nanofibras compósitas de NiFe-NiFe ₂ O ₄ , registradas em 20 K. Fe-A e Fe-B são Fe ³⁺ nos sítios A e B, respectivamente.	51
Tab. 3.	Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em NiFe para OER relatados na literatura.	56
Tab. 4.	Resultados obtidos ao ajustar os espectros de impedância.	59
Tab. 5.	Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em NiFe para OER relatados na literatura.	80
Tab. 6.	Parâmetros obtidos a partir de refinamentos de Rietveld. Os números entre parênteses são as concentrações relativas.	97
Tab. 7.	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer registrados a 300 K para amostras de NiFe-500 e NiFe-700.	105
Tab. 8.	Parâmetros magnéticos das medições M-H registradas a 5 K.	109
Tab. 9.	Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em NiFe para OER relatados na literatura.	114
Tab. 10	EIS - Resultados de ajuste dos espectros de impedância na Fig. 27.	116
Tab. 11	Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em FeCo para OER relatados na literatura.	148
Tab. 12	Resultados obtidos ao ajustar os espectros de impedância.	151
Tab. 13	Parâmetros de difração de raios-x obtidos a partir de refinamentos de Rietveld.	168
Tab. 14	Parâmetros hiperfinos dos espectros registrados a 300 K para as amostras de CoFe ₂ /CoFe ₂ O ₄ e CoFe ₂ .	176
Tab. 15	Parâmetros magnéticos das medições M-H registradas a 4 K.	180
Tab. 16	Comparação do desempenho magnético de vários compostos e ligas com base em Fe e Co	180
Tab. 17	Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores à base de Co e Fe para OER relatados na literatura.	186
Tab. 18	Resultados dos ajustes dos espectros de impedância eletroquímica obtidos sob polarização DC (1,3 e 1,55 V vs. RHE).	188

ACRÔNIMOS

CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CIF	Crystallographic information files, Arquivos de informação cristalográfica
CO	Monóxido de carbono
CPE	Constant Phase Element, Elemento de fase constante
CV	Cyclic Voltammetry, Voltametria cíclica
DC	Direct current, Corrente direta
dec.	década
DRX	Difração de raios-x
ECSA	Electrochemically Active Surface Area, Área de Superfície Eletroquimicamente Ativa
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy, Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, Espectroscopia de impedância eletroquímica
FESEM	Field emission scanning electron microscopy, Microscopia eletrônica por emissão de campo
HC	Hexagonal compacta
HER	Hydrogen Evolution Reaction, Reação de evolução de hidrogênio
ICSD	Inorganic Crystal Structure database, Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
LSV	Linear Sweep Voltammetry, Voltametria de varredura linear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M-H	Magnetização em função do campo aplicado
M-T	Magnetização em função da temperatura
min.	Minutos
OER	Oxygen Evolution Reaction, Reação de evolução de oxigênio
ORR	Oxygen reduction reaction, reação de redução de oxigênio
PM	Fase paramagnética
PPMS	Physical Property Measurement System, Sistema de Medição de Propriedades Físicas
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
PVA	Polyvinylacetate
PVP	Polivinilpirrolidona
REA	Relação Estrutura-Atividade
RHE	Reversible hydrogen electrode, Eletrodo reversível de hidrogênio
SAED	Selected Area Electron Diffraction, Difração de elétrons da área selecionada
SBS	Solution Blow Spinning
SEECO	Science Engineering & Education Co.
TCP	Tetragonal centrado na face
TEM	Transmission electron microscopy, Microscopia eletrônica de transmissão
TOF	Turnover frequency, Frequência de rotatividade
TOPAS	Total pattern analysis solution, Solução de análise de padrão total
VSM	Vibrating-sample magnetometer, magnetômetro de amostra vibrante
WS	Water splitting, Divisão da água
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

%wt	% em peso
°C	Grau Celsius
μ	Permeabilidade Magnética
μ_B	Magneto de Bohr
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
^{57}Co	Isótopo natural do Co
^{57}Fe	Isótopo natural do Fe
a	Parâmetro de rede
A	Área da superfície do eletrodo
$\text{\AA}$	Angstrom
Ag/AgCl	Prata/cloreto de prata (eletrodo de referência)
Al_2O_3	Alumina
Ar	Argônio
at. %	% atômico
b	Constante de ajuste relacionada à anisotropia magnetocristalina da liga
C	Capacitância verdadeira ou carbono (analisar contexto)
C_{ad}	Capacitancia das especies intermediarias
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
cm	Centímetro
cm^2	Centímetro quadrado
Co	Cobalto
CoFe_2O_4	Ferrita de Cobalto
$\text{CuK}\alpha$	Copper K-alpha radiation, radiação K-alfa de cobre
Cs	Capacitância específica
D	Tamanho de Cristalito
$E_{\text{Ag/AgCl}}$	Potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata
emu/g	Unidade de magnetização
E_{RHE}	Potencial do eletrodo reversível de hidrogênio
eV	Elétron-volt
F	Constante de Faraday
Fe ou Fe^0	Ferro
Fe-A	Ferro no sítio A
Fe-B	Ferro no sítio B
Fe^{+2}	Ferro com grau de oxidação 2
Fe^{+3}	Ferro com grau de oxidação 3
g	Grama, unidade de medida de massa
h	Hora
H	Hidrogênio e campo magnético (analisar contexto)
H_c	Campo coercitivo
H_{hf}	Campo Magnético Hiperfino
He	Hélio
Ir	Irídio
IS	Deslocamento Isomérico
J ou J_0	Densidade de corrente
J_{ia}	Densidade de corrente anônica
K	Kelvin
KCl	Cloreto de potássio
KHz	Quilo-Hertz
KOH	Hidróxido de potássio
La	Lantânio
M	Molar (analisar contexto)
M^*	Superfície do metal ativo
mA	Miliampere

mci	Atividade nominal
M_{FC}	Magnetização resfriada a campo
mF	Milifaraday
mg	Miligrama
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Mn	Mangânes
MPa	Mega pascal
Mr	Magnetização ramanente
Ms	Magnetização de saturação
mV	Milívolte
M_{ZFC}	Magnetização resfriado em capo zero
N°	Número
n	Número de moles
N	Nitrogênio
Ni ou Ni ⁰	Níquel
Ni ²⁺	Níquel com grau de oxidação 2
Ni ³⁺	Níquel com grau de oxidação 3
NiFe	Liga metálica composta de Ni e Fe
NiFe ₂ O ₄	Ferrita de Níquel
nm	Nanômetro
NPs	Naopartículas
O	Oxigênio
Oe	Oersted
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pt	Platina
Q	Parâmetro de pseudocapacitancia
QS	Desdobramento Quadrupolar
RAA	Áreas de absorção relativa
R _{ad}	Resistencia associada a espécies intermediárias
R _{CT}	Resistência a transferência de carga
R _{exp}	Intensidade esperada
R _D	Resistencia de polarização
R _s	Resistência ôhmica
Ru	Rutênio
R _{wd}	Intensidade observada
s	Segundo
S	Estado de rotação
T	Tesla ou temperature (analisar contexto)
T _C	Temperatura de Curie
T _B	Temperature de bloqueio
V	Vanádio
vs	Versus
v	Taxa de varredura
γ	Gama
γ	Grau de inversão
η	Sobrepotencial
λ	Lambda
θ	Teta ou constante de Curie (Analisar contexto)
χ ²	Qui-quadrado
τ	Constante de tempo
Δ	Delta
Ω	Ohms

SUMÁRIO

1. Introdução	31
1.1. Metas	34
1.1.1. Objetivo principal	34
1.1.2. Objetivos específicos	35
1.2. Motivação	35
1.3. Referências	36
2. Nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ preparadas por Solution Blow Spinning: Estrutura, propriedades magnéticas e atividade de OER	42
2.1. Resumo	43
2.2. Introdução	43
2.3. Materiais e métodos	45
2.4. Resultados e discussão	46
2.4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica	46
2.4.2. Espectroscopia Mössbauer e caracterização Magnética	48
2.4.3. Caracterização Eletroquímica	54
2.5. Conclusões	60
2.6. Referências	60
3. Avaliação magnética e aplicação para a reação de evolução de oxigênio de fibras de NiFe-carbono preparadas por Solution Blow Spinning	68
3.1. Resumo	69
3.2. Introdução	69
3.3. Materiais e métodos	70
3.3.1. Materiais	70
3.3.2. Fabricação das fibras de NiFe-carbono	70
3.3.3. Caracterizações morfológicas, estruturais e magnéticas	70
3.3.4. Preparação do eletrodo e análises eletroquímicas	71
3.4. Resultados e discussão	72
3.4.1. Caracterização estrutural e morfológica	72
3.4.2. Espectroscopia Mössbauer e caracterização magnética	74
3.4.3. Caracterização eletroquímica	78
3.5. Conclusões	81
3.6. Referências	82
4. Nanopartículas magnéticas da liga NiFe aplicadas à catálise da reação de evolução de oxigênio em meio alcalino	86
4.1. Resumo	87
4.2. Introdução	88
4.3. Materiais e métodos	90
4.3.1. Materiais	90
4.3.2. Preparação de pós de ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄) e ligas de NiFe	90
4.3.3. Caracterização morfológica, estrutural, química e magnética	91
4.3.4. Preparação de eletrodos e caracterização eletroquímica	92
4.4. Resultados e discussão	93
4.4.1. Caracterização da ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄) produzida por síntese Sol-gel protéico	93
4.4.2. Caracterização estrutural, morfológica e química	94

4.4.3. Espectroscopia Mössbauer e propriedades magnéticas	102
4.4.4. Propriedades eletroquímicas.....	110
4.5. Conclusões.....	116
4.6. Referências.....	117
5. Fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$/carbono preparadas por Solution Blow Spinning: estrutura, morfologia, espectroscopia Mössbauer e aplicação como catalisadores para oxidação eletroquímica de água.....	128
5.1. Resumo.....	129
5.2. Introdução.....	130
5.3. Materiais e métodos.....	132
5.3.1. Materiais.....	132
5.3.2. Fabricação de fibras por Solution Blow Spinning.....	132
5.3.3. Estudos estruturais, morfológicos, térmicos e espectroscopia Mössbauer.....	133
5.3.4. Preparação do eletrodo e caracterização eletroquímica.....	134
5.4 Resultados e discussão.....	135
5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (FESEM), infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TG) das fibras de PVP/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ como fiadas	135
5.4.2. Difração de raios-x, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão e espectroscopias Raman e Mössbauer das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono preparada por SBS	139
5.4.3. Caracterização eletroquímica das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono	145
5.5. Conclusões.....	151
5.6. Referências.....	151
6. Alto momento magnético de compósitos e ligas semelhantes a nanopartículas à base de Co e Fe preparados por síntese Sol-gel protéico: estrutura, estudo magnético e atividade OER.....	159
6.1. Resumo.....	160
6.2. Introdução.....	161
6.3. Materiais e métodos.....	163
6.3.1. Materiais.....	163
6.3.2. Preparação de pós de CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2	163
6.3.3. Caracterização estrutural, morfológica, magnética e espectroscopia Mössbauer	164
6.3.4. Preparação dos eletrodos e caracterização eletroquímica.....	165
6.4 Resultados e discussão.....	166
6.4.1. Caracterização da CoFe_2O_4 produzida por síntese Sol-gel protéico	166
6.4.2. Caracterização estrutural e morfológica	167
6.4.3. Espectroscopia Mössbauer, propriedades magnéticas e análise térmica...	174
6.4.4. Caracterização eletroquímica	182
6.5. Conclusões.....	189
6.6. Referências.....	189
7. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	201
7.1 Conclusões.....	201
7.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	202

1. Introdução

As ligas metálicas são uma classe de materiais que têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas. Dentre estes, as ligas metálicas a base de metais de transição (Ni, Fe e Co) são amplamente utilizadas para a produção de novos materiais que demandem propriedades químicas, físicas (elétricas e magnéticas) e eletroquímicas específicas. As ligas bimetálicas de NiFe e FeCo estudadas detalhadamente nesta tese apresentam uma ampla gama de aplicações, que incluem agentes terapêuticos e diagnósticos, catálise, armazenamento de energia, absorvedores de ondas eletromagnéticas e sensores, gravação magnética em armazenamento de dados, dispositivos eletromagnéticos, extração magnética, biossensores, hipertermia e vetorização magnética de drogas [1–15]. Estas ligas bimetálicas fornecem uma contribuição significativa para a sociedade atual devido às suas propriedades de alta resistência à corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica e excelentes propriedades magnéticas.

A fabricação de ligas bimetálicas de NiFe e FeCo pode ser obtida através de diversas técnicas de processamento, incluindo redução de poliol [16,17], fusão por indução a vácuo [18], precipitação química [19], metalurgia do pó [20,21], síntese hidrotérmica [22], fusão seletiva a laser [23], sol gel com posterior redução em atmosfera de H₂ [24,25], condensação de fase gasosa [26], galvanoplastia [27], fiação por sopro em solução [28], eletrofiação [29], co-precipitação [30], melt spinning [31], electrodeposição [32], pulverização catódica [33], micro emulsão [34,35], descarga de arco em metano [36] e deposição por laser pulsado [37]. No entanto, duas técnicas de processamento, a Sol-gel protéico e a Solution blow spinning, têm se destacado devido ao baixo custo e bom controle das variáveis experimentais, bem como, apresentam fácil controle estequiométrico, boa homogeneidade química e tamanho de partícula reduzido. De fato, seguindo nossa própria experiência com as rotas de síntese Sol-gel protéico e Solution blow spinning, nosso grupo de pesquisa já relatou diversos trabalhos de elevada relevância científica, sejam com óxidos de metais de transição e/ou ligas metálicas que apresentam uma gama elevada de aplicações.

Do ponto de vista magnético, as ligas bimetálicas de NiFe são extremamente versáteis em diversas aplicações práticas. Por exemplo, ligas permalloy (70-90 % de Ni) e elinvar são frequentemente aplicadas em atuadores e motores magnéticos [38], enquanto as ligas invar (Ni₃₆Fe₆₄) são utilizadas extensivamente em grandes recipientes de líquidos

criogênicos porque apresenta coeficiente de expansão quase zero [7]. Ligas de NiFe com 80 at.% de Ni apresentam alta permeabilidade magnética, enquanto as ligas com 50 at.% e 30 at.% em Ni apresentam valores máximos de magnetização de saturação e resistividade elétrica, respectivamente [39]. No geral, ligas bimetálicas de NiFe com composição de ferro de 10-90 em at.% são as mais utilizadas. Já as ligas de FeCo apresentam magnetização de saturação superior as ligas de NiFe, bem como, alta temperatura de Curie, baixa coercividade, alta permeabilidade e boa condutividade elétrica [8,9,40–44].

No contexto da visão energética, a produção de energia e a preservação do meio ambiente estão entre os maiores desafios do mundo moderno. Então, as chamadas tecnologias de “energia verde”, a exemplo das células fotovoltaicas, dispositivos termoelétricos, células a combustível e eletrolisadores de soluções alcalinas vêm se destacando como alternativas promissoras para atender à crescente demanda energética da humanidade, contribuindo para minimizar os problemas ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis [45].

O Hidrogênio é considerado um vetor energético, visto que o Brasil possui um grande potencial para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. Há uma grande disponibilidade e variação de insumos capazes de produzir hidrogênio e aplicar seu uso na geração de energia. Dentre os diversos meios de obtenção de H₂, a produção via eletrólise da água por um processo denominado *water splitting* tem se consolidado como o método mais promissor para a obtenção de H₂ como combustível [46,47].

Duas reações estão presentes na *water splitting*, a HER e a OER, que são reações fundamentais para vários dispositivos e tecnologias relacionadas à geração e armazenamento de energia, tais como: baterias metal-ar, células a combustíveis e células de eletrólise (eletrolisadores) [48].

Diversos eletrocatalisadores já foram utilizados para a aplicação na *water splitting*, incluindo catalisadores baseados em metais nobres (Ir, Ru e Pt) que apresentam elevado custo. Assim, diversos materiais não-nobres estão sendo aplicados para substituir os materiais a base de Ir e Ru para as aplicações de OER e HER. Dentre eles, podemos citar as ligas de NiFe e FeCo, que são mais baratos e favorecerem a comercialização dessa tecnologia. Assim, a função dos eletrocatalisadores é reduzir o sobrepotencial ao máximo possível [49].

As principais estratégias para melhorar o desempenho catalítico tem sido regular a estrutura eletrônica intrínseca, ajustar a morfologia e otimizar a interface do eletrodo de

trabalho. Essas estratégias contribuem para diminuir o sobrepotencial e acelerar o transporte de carga via expansão da área eletroquimicamente ativa, expondo um grande número de sítios ativos e aumentando a condutividade elétrica. No entanto, a melhoria de desempenho é geralmente muito limitada em comparação aos catalisadores de metais nobres.

Neste contexto, a presente tese visa desenvolver ligas bimetálicas de NiFe e FeCo através dos métodos Sol-gel protéico e fiação de sopro em solução para aplicação na evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino, bem como, avaliar com profundidade as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas através de um protocolo rígido de caracterização. A presente tese está estruturada em seis capítulos. Cada capítulo é baseado em um manuscrito submetido. Em cada capítulo, é apresentado uma breve revisão da literatura, assim como, novidades da pesquisa, objetivos e resultados alcançados que definem as bases intelectuais sobre as quais a lógica da pesquisa está sendo estruturada.

Portanto, espera-se que o leitor descubra que cada capítulo pode ser lido independentemente do outro. A tese está, portanto, organizada da seguinte forma:

No **Capítulo 1**, destina-se à organização do trabalho, incluindo a introdução, metas, objetivo principal, objetivos específicos e motivação.

No **Capítulo 2**, é apresentado o trabalho intitulado de *“Nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ preparadas por Solution Blow Spinning: Estrutura, propriedades magnéticas e atividade de OER”*, onde é apresentada pela primeira vez a preparação de nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ pelo SBS, com subsequente avaliação estrutural, magnética e eletroquímica.

No **Capítulo 3**, é apresentado o trabalho intitulado de *“Avaliação magnética e aplicação para a reação de evolução de oxigênio de fibras de NiFe-carbono preparadas por Solution Blow Spinning”*. Este trabalho é o primeiro relatório sobre a síntese de fibras de NiFe-carbono equimolares e suas propriedades estruturais, vibracionais, morfológicas e magnéticas. O desempenho eletroquímico em relação à reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino também é avaliado.

No **Capítulo 4**, é apresentado o trabalho intitulado de *“Nanopartículas magnéticas da liga NiFe aplicadas à catálise da reação de evolução de oxigênio em meio alcalino”*. Neste capítulo, foram avaliadas a eficácia do uso de um método de Sol-gel protéico para produzir partículas magnéticas de ferrita de níquel de domínio único; (ii) o processo de redução química para a síntese da liga de Ni-Fe; (iii) as propriedades morfológicas, estruturais, químicas e magnéticas, e (iv) a aplicação das ligas de Ni-Fe como

eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino.

No **Capítulo 5**, é apresentado o trabalho intitulado de “*Fibras compostas de $Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ /carbono preparadas por Solution Blow Spinning: estrutura, morfologia, espectroscopia Mössbauer e aplicação como catalisadores para oxidação eletroquímica de água*”. Neste capítulo, é apresentado o primeiro relatório sobre a preparação de fibras com nanopartículas de $Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ homogeneamente dispersas em uma matriz de carbono, usando polivinilpirrolidona (PVP) como fonte de carbono. Foram avaliadas as propriedades morfológicas e estruturais por meio de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios-X com refinamento de Rietveld, espectroscopias Raman e espectroscopia Mössbauer. Além disso, avaliamos a aplicabilidade de fibras compostas para a reação de evolução de oxigênio (OER) através das técnicas de voltametria linear e cíclica, espectroscopia de impedância e cronopotenciometria.

No **Capítulo 6**, é apresentado o trabalho intitulado de “*Alto momento magnético de compósitos e ligas semelhantes a nanopartículas à base de Co e Fe preparados por síntese Sol-gel protéico: estrutura, estudo magnético e atividade OER*”. Neste capítulo, apresentamos a síntese de ligas $CoFe_2$ de alto momento magnético e estruturas de nanocompósitos semelhantes a esferas $CoFe_2/CoFe_2O_4$ obtidas por redução química (sob atmosfera de H_2) de partículas de $CoFe_2O_4$ preparadas por um método de Sol-gel protéico que usa gelatina como agente polimerizante. A morfologia, cristalinidade e propriedades magnéticas via MEV, espectroscopia Mössbauer e magnetometria DC; e a eletroquímica por meio da reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino foram investigadas

No **Capítulo 7**, é apresentada as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

1.1. Metas

1.1.1. Objetivo principal

Este trabalho de tese tem como objetivo principal desenvolver eletrolisadores de soluções alcalinas usando materiais à base de metais de transição (Ni, Fe e Co) como eletrodos para as reações de evolução de oxigênio (O_2), OER, em meio alcalino. Neste

trabalho será abordado o efeito da morfologia (fibra e nanopartícula) na atividade eletrocatalítica.

1.1.2. Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- Estudar as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas de ligas de NiFe e FeCo que possuem morfologia de fibras e nanopartículas, bem como avaliar a atividade eletrocatalítica das ligas bimetálicas para as reação de OER;
- Avaliar os efeitos das estruturas cristalinas e das fases secundárias no desempenho de eletrodos à base de Ni, Fe e Co para OER;
- Entender a natureza das interações de troca (“Sinergia”) entre os metais adicionados, bem como, compreender influência da cinética de transferência de carga na eletrocatalise.

Este trabalho de tese contemplou a colaboração de pesquisadores da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e Universidade de Aveiro (UA). A colaboração entre os grupos de pesquisa envolvidos neste trabalho de tese permitiu agregar uma infraestrutura de alto nível e uma visão global dos problemas que foram abordados, pavimentando o desenvolvimento de tecnologias e produtos de inovação no âmbito nacional, mas com impacto a nível global.

1.2. Motivação

As ligas bimetálicas são bastante estudadas e estão em constante desenvolvimento e pesquisa, seja do ponto de vista científico, tecnológico, econômico e ambiental. De fato, a relevância dos estudos das ligas metálicas estão intimamente relacionadas com sua importância na sociedade atual. Este estudo é motivado pelo crescente uso de ligas metálicas em diversas aplicações que englobam os temas “energia limpa”, “desenvolvimento sustentável” e “tecnologias de conversão e armazenamento de energia”, ou seja, temas atuais que contribuem para a inovação tecnológica. Esta área de estudo é inerentemente interdisciplinar, pois engloba conceitos das diversas áreas do conhecimento: Física, química, engenharia e energia. Logo, é essencial o entendimento de conceitos fundamentais adquiridos na formação acadêmica para elucidar os resultados,

que as vezes são surpreendentes e inesperados sobre processos eletroquímicos, bem como, para entender as novas aplicações práticas.

1.3. Referências

- [1] O. Veiseh, J.W. Gunn, M. Zhang, Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 62 (2010) 284–304. doi:10.1016/j.addr.2009.11.002.
- [2] P. Khramtsov, M. Kropaneva, I. Byzov, A. Minin, A. Mysik, V. Timganova, M. Bochkova, M. Uimin, S. Zamorina, A. Yermakov, M. Rayev, Conjugation of carbon coated-iron nanoparticles with biomolecules for NMR-based assay, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 176 (2019) 256–264. doi:10.1016/j.colsurfb.2019.01.009.
- [3] A. Azizi, S.K. Sadrnezhad, Synthesis of Fe-Ni nano-particles by low-temperature hydrogen reduction of mechanically alloyed Ni-ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*. 485 (2009) 484–487. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.147.
- [4] G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, T.F. Otero, Magnetic nanocomposites formed by FeNi₃ nanoparticles embedded in graphene. Application as supercapacitors, *Particle and Particle Systems Characterization*. 30 (2013) 853–863. doi:10.1002/ppsc.201300186.
- [5] Y. Feng, T. Qiu, Enhancement of electromagnetic and microwave absorbing properties of gas atomized Fe-50 wt%Ni alloy by shape modification, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2528–2533. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.029.
- [6] H.D. Arnold, G.W. Elmen, Permalloy, A New Magnetic Material of Very High Permeability, *Bell System Technical Journal*. 2 (1923) 101–111. doi:10.1002/j.1538-7305.1923.tb03595.x.
- [7] I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, Properties of Ni_{1-x}Fe_x(0.1<x<0.9) and Invar (x=0.64) alloys obtained by electrodeposition, 55 (2010) 6749–6754. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.095.
- [8] B. Yang, X. Li, R. Guo, R. Yu, Oxidation fabrication and enhanced soft magnetic properties for core-shell FeCo/CoFe₂O₄ micron-nano composites, *Materials and Design*. 121 (2017) 272–279. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.073.

- [9] F.J. Yang, J. Yao, J.J. Min, J.H. Li, X.Q. Chen, Synthesis of high saturation magnetization FeCo nanoparticles by polyol reduction method, *Chemical Physics Letters*. 648 (2016) 143–146. doi:10.1016/j.cplett.2016.02.022.
- [10] O. Crisan, A.D. Crisan, I. Mercioniu, R. Nicula, F. Vasiliu, Development and structural characterization of exchange-spring-like nanomagnets in (Fe,Co)-Pt bulk nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401 (2016) 711–715. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.114.
- [11] N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, Magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 2532–2542. doi:10.1039/b815548h.
- [12] T.L. Doane, C. Burda, The unique role of nanoparticles in nanomedicine: Imaging, drug delivery and therapy, *Chemical Society Reviews*. 41 (2012) 2885–2911. doi:10.1039/c2cs15260f.
- [13] W.S. Seo, J.H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P.C. Yang, M. V. McConnell, D.G. Nishimura, H. Dai, FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents, *Nature Materials*. 5 (2006) 971–976. doi:10.1038/nmat1775.
- [14] E.P. Furlani, K.C. Ng, Analytical model of magnetic nanoparticle transport and capture in the microvasculature, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 73 (2006) 1–10. doi:10.1103/PhysRevE.73.061919.
- [15] R.J. Joseyphus, K. Shinoda, D. Kodama, B. Jeyadevan, Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties, *Materials Chemistry and Physics*. 123 (2010) 487–493. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.05.001.
- [16] K.S. Dijith, R. Aiswarya, M. Praveen, S. Pillai, K.P. Surendran, Polyol derived Ni and NiFe alloys for effective shielding of electromagnetic interference, *Materials Chemistry Frontiers*. 2 (2018) 1829–1841. doi:10.1039/c8qm00264a.
- [17] P. Karipoth, A. Thirumurugan, R. Justin Joseyphus, Synthesis and magnetic properties of flower-like FeCo particles through a one pot polyol process, *Journal of Colloid and Interface Science*. 404 (2013) 49–55. doi:10.1016/j.jcis.2013.04.041.
- [18] P. Vahdati Yekta, E. Mohammad Sharifi, A. Ghasemi, The effect of

- thermomechanical treatment on the magnetic and mechanical properties of Fe-48Ni alloy, *Physica B: Condensed Matter*. 558 (2019) 28–37. doi:10.1016/j.physb.2019.01.031.
- [19] V.L. Kurichenko, D.Y. Karpenkov, A.Y. Karpenkov, M.B. Lyakhova, V. V. Khovaylo, Synthesis of FeNi tetrataenite phase by means of chemical precipitation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 470 (2019) 33–37. doi:10.1016/j.jmmm.2017.11.040.
- [20] N. Singh, O. Parkash, D. Kumar, Phase evolution, mechanical and corrosion behavior of Fe(100-x) Ni(x) alloys synthesized by powder metallurgy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 114 (2018) 8–20. doi:10.1016/j.jpics.2017.10.045.
- [21] A.J. Albaaji, E.G. Castle, M.J. Reece, J.P. Hall, S.L. Evans, Effect of ball-milling time on mechanical and magnetic properties of carbon nanotube reinforced FeCo alloy composites, *Materials and Design*. 122 (2017) 296–306. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.091.
- [22] A. Bouremana, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, Low temperature hydrothermal synthesis of Ni₇₅Fe₂₅ nanostructured powders: Microstructure, morphology and magnetic behaviour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 466 (2018) 212–218. doi:10.1016/j.jmmm.2018.07.015.
- [23] B. Zhang, N.E. Fenineche, H. Liao, C. Coddet, Magnetic properties of in-situ synthesized FeNi₃ by selective laser melting Fe-80%Ni powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 336 (2013) 49–54. doi:10.1016/j.jmmm.2013.02.014.
- [24] X. Sun, X. Zhang, P. Wang, M. Yang, J.Q. Ma, Z.L. Ding, B.Q. Geng, M. Wang, Y.Q. Ma, Evolution of structure and magnetism from Ni_x Fe_{3-x} O₄ (x = 0, 0.5, 1 and 1.5) to Ni-Fe alloys and to Ni-Fe-N, *Materials Research Bulletin*. 95 (2017) 261–266. doi:10.1016/j.materresbull.2017.07.030.
- [25] T.P. Braga, D.F. Dias, M.F. De Sousa, J.M. Soares, J.M. Sasaki, Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven, *Journal of Alloys and Compounds*. 622 (2015) 408–417. doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.074.
- [26] N.S. Kanhe, A. Kumar, S.M. Yusuf, A.B. Nawale, S.S. Gaikwad, S.A. Raut, S.V.

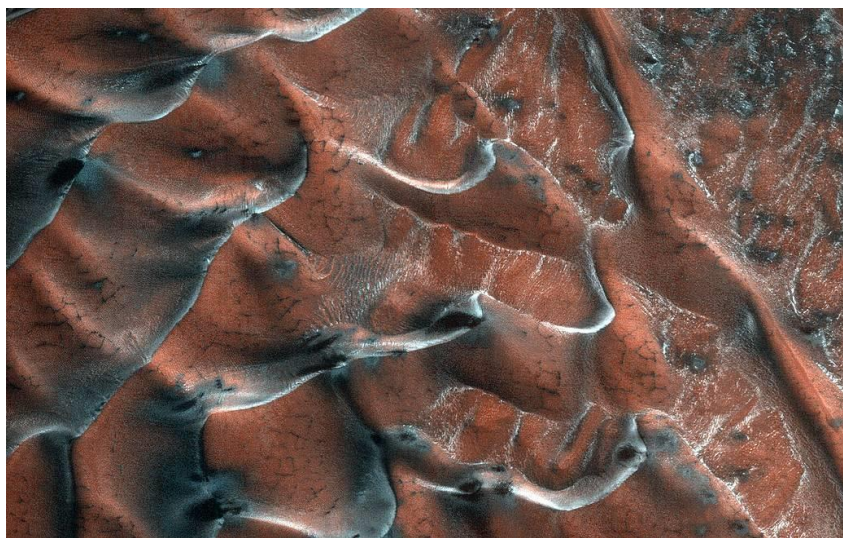
- Bhoraskar, S.Y. W., A.K. Das, V.L. Mathe, Investigation of structural and magnetic properties of thermal plasma-synthesized Fe_{1-x}Ni_x alloy nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 663 (2016) 30–40. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.178.
- [27] M. Poroch-Seritan, I. Cretescu, C. Cojocaru, S. Amariei, C. Suci, Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process, *Chemical Engineering Research and Design*. 96 (2015) 138–149. doi:10.1016/j.cherd.2015.02.014.
- [28] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 139 (2020) 109325. doi:10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [29] J. Xiang, X. Shen, F. Song, M. Liu, G. Zhou, Y. Chu, Fabrication and characterization of Fe-Ni alloy/nickel ferrite composite nanofibers by electrospinning and partial reduction, *Materials Research Bulletin*. 46 (2011) 258–261. doi:10.1016/j.materresbull.2010.11.004.
- [30] M. Hesani, A. Yazdani, B. Abedi Ravan, M. Ghazanfari, The effect of particle size on the characteristics of FeCo nanoparticles, *Solid State Communications*. 150 (2010) 594–597. doi:10.1016/j.ssc.2009.12.043.
- [31] Y. Han, Z. Wang, Excellent high-temperature magnetic softness in a wide temperature for FeCo-based nanocrystalline alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 434 (2016) 92–95. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.014.
- [32] D.H. Qin, L. Cao, Q.Y. Sun, Y. Huang, H.L. Li, Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays, *Chemical Physics Letters*. 358 (2002) 484–488. doi:10.1016/S0009-2614(02)00649-8.
- [33] Y. Jing, H. Sohn, T. Kline, R.H. Victora, J.P. Wang, Experimental and theoretical investigation of cubic FeCo nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 1–4. doi:10.1063/1.3074136.
- [34] S.S.S. Afghahi, A. Shokuhfar, Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core-shell nanostructure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 370 (2014) 37–44. doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.040.

- [35] S.K. Pal, D. Bahadur, Shape controlled synthesis of iron-cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method, *Materials Letters*. 64 (2010) 1127–1129. doi:10.1016/j.matlet.2010.01.086.
- [36] X.L. Dong, Z.D. Zhang, S.R. Jin, B.K. Kim, Carbon-coated Fe-Co(C) nanocapsules prepared by arc discharge in methane, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 6701–6706. doi:10.1063/1.371747.
- [37] T. Fix, S. Colis, K. Sauvet, J.L. Loison, G. Versini, G. Pourroy, A. Dinia, Exchange coupling in NiO/CoFe₂ and CoFe₂O₄/CoFe₂ systems grown by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 1–4. doi:10.1063/1.2173045.
- [38] J.L. Mccrea, G. Palumbo, G.D. Hibbard, U. Erb, Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys, *Rev.Adv.Mater.Sci*. 5 (2003) 252–258.
- [39] D.C. Heck, *Magnetic Materials and their Applications*, (1974) 392.
- [40] R.H. Yu, L. Ren, S. Basu, A. Parvizi-Majidi, Y. Zhang, K.M. Unruh, J.Q. Xiao, High temperature soft magnetic materials: FeCo alloys and composites, *IEEE Transactions on Magnetics*. 36 (2002) 3388–3393. doi:10.1109/20.908809.
- [41] M.D.C. Aguirre, E. Farías, J. Abraham, S.E. Urreta, Co_{100-x}Fe_x magnetic thick films prepared by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*. 627 (2015) 674–676. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.197.
- [42] F. Schreiber, Z. Frait, Spin-wave resonance in high-conductivity films: The Fe-Co alloy system, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 54 (1996) 6473–6480. doi:10.1103/PhysRevB.54.6473.
- [43] D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R.J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, B. Jeyadevan, Chemical synthesis of sub-micrometer- to nanometer-sized magnetic FeCo dice, *Advanced Materials*. 18 (2006) 3154–3159. doi:10.1002/adma.200601292.
- [44] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles, *Nature Materials*. 4 (2005) 750–753. doi:10.1038/nmat1480.
- [45] S. Chu, A. Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature*. 488 (2012) 294–303. doi:10.1038/nature11475.
- [46] A. da Silva César, T. da Silva Veras, T.S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder

- dos Santos, M.A. Conejero, Hydrogen productive chain in Brazil: An analysis of the competitiveness' drivers, *Journal of Cleaner Production*. 207 (2019) 751–763. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.157.
- [47] M.A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, *Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis*, Springer Singapore, 2018. doi:10.1007/s41918-018-0014-z.
- [48] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, *Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond*, *Chemical Reviews*. 117 (2017) 10121–10211. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00051.
- [49] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nature Reviews Chemistry*. 1 (2017). doi:10.1038/s41570-016-0003.

2. Nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ preparadas por Solution Blow Spinning: Estrutura, propriedades magnéticas e atividade de OER

Dunas de areia gelada de Marte. Um campo de dunas de areia ocupa esta cratera gelada de 5 quilômetros de diâmetro nas altas latitudes das planícies no norte de Marte. Registro e cortesia da NASA/JPL-Caltech/University of Arizona.



Novidades deste capítulo:

- ✓ Primeiro relato de nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ preparadas por “*Solution Blow Spinning*”;
- ✓ Permeabilidade magnética (μ) aprimorada, com potencial aplicação em sensores magnéticos para pequenos campos magnéticos, devido a rápida resposta a pequenas variações de campo magnético;
- ✓ Excelente comportamento eletroquímico, com baixo sobrepotencial (316 mV vs RHE) e boa estabilidade química e mecânica do eletrodo.

2.1. Resumo

Este estudo relata a estrutura e propriedades magnéticas de nanofibras compósitas (NiFe-NiFe₂O₄) preparadas por solution blow spinning (SBS) com diâmetro médio de 133,4 nm. A análise por difração de raios X (DRX) revelou que os cristalitos da liga de NiFe têm um tamanho médio de 26,3 nm. As medidas de magnetização versus temperatura (M-T) e magnetização versus campo magnético (M-H) mostram magnetização de saturação de 123 emu/g e temperatura de bloqueio térmico de 117 K. As medidas de M-T mostram uma resposta rápida da amostra às variações de campo magnético de $\pm 0,3$ Oe, indicando que o material fiado por sopro da solução tem um grande potencial para aplicações em sensores magnéticos. Do ponto de vista eletrocatalítico, as nanofibras apresentam baixo potencial (316 mV vs RHE) a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e frequência de rotatividade significativa (TOF) de $4,03 \text{ s}^{-1}$ a apenas 400 mV. As nanofibras de NiFe-NiFe₂O₄ têm uma excelente estabilidade química, como revelado pela análise de cronopotenciometria ao longo de 15 h. Esses resultados estão alinhados com os melhores catalisadores à base de NiFe relatados na literatura.

Palavras-Chave: NiFe-NiFe₂O₄; SBS; nanofibras compósitas; propriedades magnéticas; OER.

2.2. Introdução

Os nanomateriais têm atraído considerável atenção nos campos da física, química e ciência dos materiais, devido à sua ampla gama de aplicações tecnológicas [1–3]. Entre elas, as ligas metálicas de NiFe têm sido utilizadas em aplicações como sensores [4], transformadores [5], catalisadores [6], absorvedores de ondas eletromagnéticas [7], armazenamento de energia [8], biotecnologia/biomedicina [9] e hipertermia [10]. As ligas de NiFe possuem alta magnetização de saturação, alta permeabilidade magnética, baixa força coercitiva e alta temperatura de Curie [11–15]. Vários métodos foram descritos para preparar ligas de NiFe, incluindo eletrodeposição [16], explosão elétrica de fio [17], mecanossíntese [18], eletrofiação [19] e síntese hidrotérmica [20]. Nanoestruturas de liga de NiFe mostraram várias morfologias, tais como, esféricas [20], nano cadeias [21] e nano fios [19] com composições controláveis [22].

As ligas de NiFe (50-80 wt% Ni e as ligas invar (30-40 wt% Ni) são tecnologicamente importantes devido às suas propriedades magnéticas e ao baixo coeficiente de expansão térmica [23]. Para aplicações eletromagnéticas, as ligas com concentrações de Ni acima de 30 wt% são as mais versáteis entre os materiais magnéticos macios com altas temperaturas de Curie. Abaixo de 30 wt% de Ni, essas ligas têm uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), antiferromagnética com temperatura Néel relativamente baixa. A permeabilidade magnética é maior para ligas com teor de Ni próximo a 80 wt%, enquanto a magnetização por saturação e a resistividade elétrica atingem seus valores mais altos nas proximidades de 50 e 30 wt% de Ni, respectivamente [24].

No campo dos materiais para a sustentabilidade energética, os eletrocatalisadores baseados em NiFe foram desenvolvidos para a produção de hidrogênio por meio da divisão da água [25–27]. O WS (Water Splitting ou divisão da água) ocorre por duas meias-reações, reação de evolução de hidrogênio e reação de evolução de oxigênio. A reação de evolução de oxigênio tem cinética lenta devido às várias etapas da reação, o que impulsionou a pesquisa sobre o desenvolvimento de catalisadores eficientes [28]. Os materiais compósitos à base de NiFe, ligas e óxidos/hidróxidos foram relatados como os melhores catalisadores para reação de evolução de oxigênio [27,29–31]. Isto é devido aos seus baixos valores de excesso de potencial e alta resistência à degradação química e mecânica [26].

Os materiais magnéticos compostos semelhantes a fibras receberam considerável atenção por causa de suas propriedades relacionadas a aspectos distintos, em comparação com seus pares a granel. Nesse contexto, nanofibras contendo Ni, Co e Fe por eletrofiação, com sua característica de baixa produção de fibras e a necessidade de alta tensão já foram relatadas na literatura [32,33]. Por outro lado, “*Solution Blow Spinning*” (SBS) é uma técnica rápida, fácil, barata, ecológica e altamente eficiente para fabricar materiais semelhantes a fibras [34,35]. As vantagens do SBS sobre as técnicas de eletrofiação são baixo custo, alto rendimento e segurança [34,36]. Materiais como fibras de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) contendo nanopartículas de Ni com propriedades magnéticas incomuns foram preparados com sucesso pelo SBS [37]. Na literatura estudada, não há relatos sobre a produção de nanofibras de NiFe-NiFe₂O₄ usando a técnica SBS. Portanto, apresenta-se aqui uma pesquisa sobre a preparação de nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ pelo SBS, com subsequente avaliação estrutural, magnética e eletroquímica.

2.3. Materiais e métodos

Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica Ltda), nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), polivinilpirrolidona (PVP-K90, 1.300.000 g/mol, Engenharia das essências) e metanol (99%, Vetec) foram utilizados como materiais de partida.

Primeiramente, dissolveram-se 0,6948 g de PVP-K90 em 11,58 mL de metanol. Em seguida, foram adicionados 0,404 g de nitrato de ferro e 0,2908 g de nitrato de níquel à solução acima; a razão molar de Fe: Ni era de 1:1 e a PVP: nitratos de metal era de 1:1. As fibras PVP-K90 impregnadas com nitratos de níquel e ferro foram produzidas utilizando os seguintes parâmetros experimentais: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de 3,0 mL/h e distância de trabalho de 60 cm [35]. As esteiras compostas (nitrato/PVP-K90) foram coletadas em um recipiente de vidro, mantidas a 80 °C por 12 h para remoção completa do solvente. Em seguida, as fibras foram calcinadas na presença de gás argônio a uma taxa de fluxo de 315 mL/min por 1 h, a uma temperatura de 620 °C.

A estrutura cristalina foi estudada por difração de raios X (DRX) (Miniflex II, Rigaku), usando radiação de raios X de uma fonte de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O padrão de DRX foi refinado através do método Rietveld usando o software TOPAS [38]. A caracterização morfológica das fibras foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (FESEM, Carl Zeiss, modelo supra 35-VP) equipado com um detector Bruker EDS (XFlash 410-M). O software ImageJ [39] foi utilizado para determinar a distribuição do tamanho dos diâmetros das fibras, sendo consideradas 230 fibras a partir de imagens com 10000x de ampliação. O espectro de Mössbauer foi registrado a 12 K usando um espectrômetro da SEECO equipado com um criostato He de ciclo fechado da Janis; a fonte de radiação gama é de ^{57}Co : Rh com atividade de 20 mCi. O valor de deslocamento do isômero é relativo ao $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K. As medições magnéticas de corrente contínua foram realizadas usando um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS-Dynacool, Quantum Design) equipado com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). O resfriamento de campo zero da magnetização (M_zfc) e o resfriamento de campo (M_{fc}) foram realizados no modo de aquecimento, ou seja, a amostra foi resfriada a 5 K na ausência (ou presença) de um campo magnético, depois a amostra é aquecida até a temperatura ambiente e a medida foi registrada.

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados usando um Metrohm Autolab PGSTAT204-FRA32M em uma instalação de três eletrodos com solução alcalina de

KOH (1 M, pH = $13,58 \pm 0,03$) a 25 °C. Arame de platina e Ag/AgCl (3M KCl) foram utilizados como eletrodos de contador e referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando uma tinta catalítica sob um substrato coletor de corrente (espuma de Ni). O substrato de espuma de Ni foi inicialmente limpo por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e finalmente em água deionizada, cada processo em períodos de 10 min. As tintas catalíticas foram preparadas misturando 1,5 mg de catalisador (nanofibras de NiFe-NiFe₂O₄) e 10 µL de solução de Nafion (5% em peso) dispersas em 250 µL de isopropanol. Em seguida, a tinta foi vazada sobre substratos de espuma de Ni (1 x 1 cm) e seca à temperatura ambiente por 5 h para formar o eletrodo de trabalho. A carga de massa ativa foi de 0,57 mg.

A voltametria de varredura linear (LSV) foi realizada a 5 mV s⁻¹. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada utilizando a faixa de frequência de 0,01 KHz - 10 kHz, sob potenciais de corrente contínua (1,3 V, 1,5 V e 1,7 V vs. RHE) e amplitude de tensão de 5 mV. Os testes de estabilidade foram conduzidos por análise cronopotenciométrica por um período constante de 15 h e em várias etapas, no intervalo de 10 mA cm⁻² a 20 mA cm⁻² (incrementado a cada 1000 s). Todos os valores de potenciais (com iR corrigido) foram convertidos no eletrodo reversível de hidrogênio usando a equação de Nernst Eq. (1) [35]. Os valores de excesso de potencial (η) foram calculados pela Eq. (2):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \cdot \text{pH} + 0.1976 \quad (1)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (2)$$

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

A Fig. 1 mostra o padrão de raios-x refinado das nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄. A amostra possui uma estrutura do tipo cfc (ccp)-Cu, com parâmetro de rede $a = 0,357 \text{ nm}$ (ICSD N° 103556), referente a fase NiFe. Uma fase secundária menor devido à ferrita de Ni (NiFe₂O₄), com $a = 0,8337 \text{ nm}$ (ICSD N° 40040), foi detectada. O padrão de raios-x mostra três picos característicos da fase NiFe em $2\theta = \{43.5^\circ, 50.73^\circ \text{ e } 74.59^\circ\}$, atribuídos aos planos (111), (200) e (220), respectivamente. Outros picos em $2\theta = \{30.1^\circ, 35.48^\circ, 56.95^\circ, 62.62^\circ\}$ estão relacionados aos planos (002), (311), (333) e (044) da fase NiFe₂O₄. Os resultados do refinamento de Rietveld são mostrados na Tab. 1. Os

valores de R_{wp} e R_{exp} são 3,55% e 2,29%, resultando em $\chi^2 \leq 1,55$, o que indica uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo de ajuste. Os tamanhos de cristalitos para as fases NiFe e NiFe₂O₄ são 26,3 nm e 32,9 nm, respectivamente. A análise quantitativa da fase indica que a fiação por sopro da solução seguida de um tratamento térmico em atmosfera de argônio permite obter nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ com 94% em peso de NiFe.

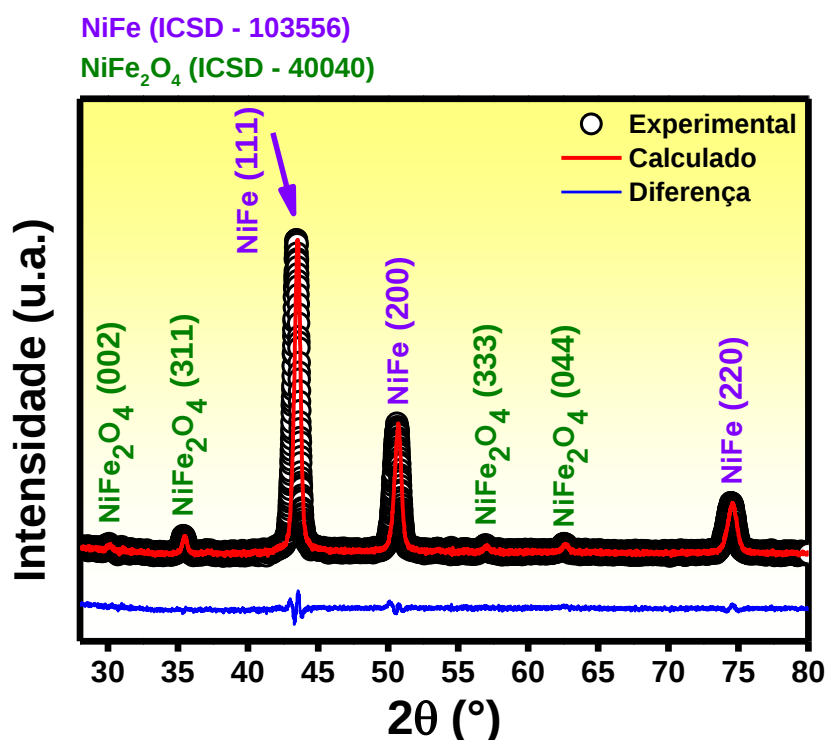


Fig. 1. Padrão de raios-x das nanofibras compósitas NiFe-NiFe₂O₄ preparadas por “*Solution blow spinning*”.

Tab. 1. Tamanhos de cristalitos (D) e parâmetros de rede (a) obtidos do refinamento de Rietveld para as fases NiFe e NiFe₂O₄. Os números entre parênteses são o percentual em massa de cada fase.

NiFe		NiFe ₂ O ₄		Fatores de concordância		
D (nm)	a (Å)	D (nm)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
26.3 [94%]	3.599	32.9 [6%]	8.382	3.55	2.29	1.55

O esquema do conjunto do SBS e as imagens FESEM de nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ são mostradas na Fig. 2. As Figs. 2 (b,c) indicam a obtenção de fibras com mais de 3 μ m de comprimento. A rugosidade da superfície indica a presença de

nanopartículas de NiFe e NiFe_2O_4 incorporadas, com distribuição do diâmetro das nanofibras e o respectivo histograma indicando uma forma lognormal com um diâmetro principal de 133,4 nm. Estes resultados indicam que a técnica SBS é capaz de produzir fibras compósitas com diâmetros e tamanhos de partículas menores em comparação com a técnica de eletrofiação [19]. A distribuição espacial do oxigênio, níquel e ferro nas nanofibras foi adquirida por medidas de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) (Fig. 2c). As Figs. 2 (e-f) mostram a distribuição de Fe, Ni e O ao longo das nanofibras. Observa-se um maior número de manchas verdes (Fe) e amarelas (Ni) em comparação com as vermelhas (O), resultado que está em estreita concordância com o baixo teor de NiFe_2O_4 na amostra. Esses elementos são dispersos homogeneamente nas nanofibras e revelam que a técnica de SBS permite a síntese de materiais fibrosos homogêneos.

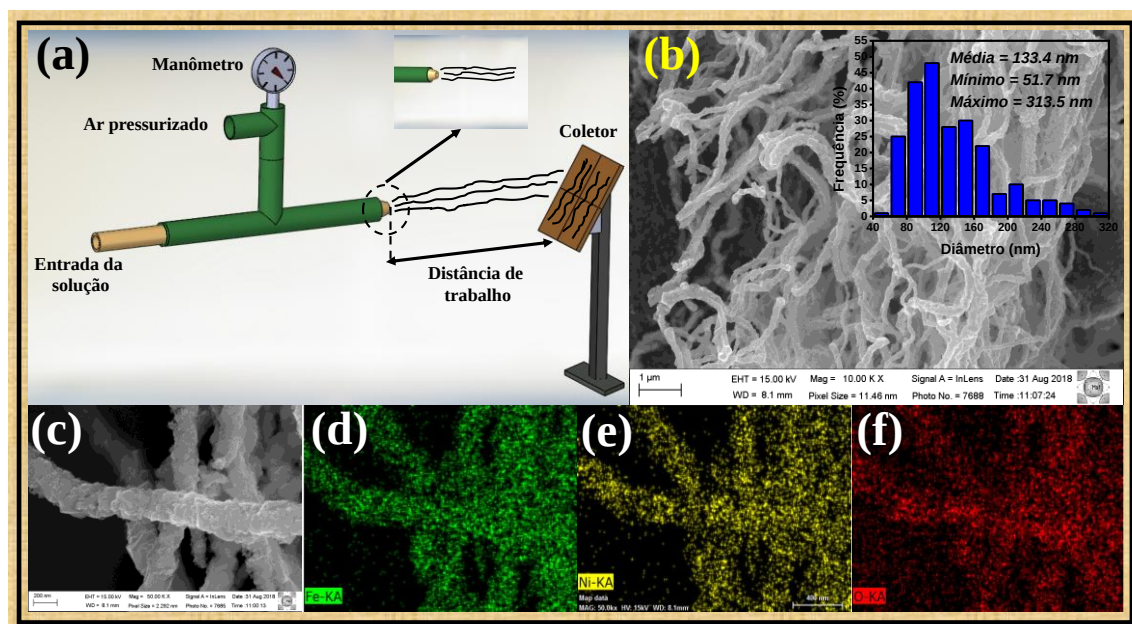


Fig. 2. Inspeção morfológica de nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄: (a) esquema experimental do “*solution blow spinning*”; (b-c) imagens FESEM com histograma de distribuição de diâmetro das fibras; e (d-f) análise por EDS.

2.4.2. Espectroscopia Mössbauer e caracterização Magnética

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica útil para estudar a valência e o estado magnético das amostras que contêm o isótopo ^{57}Fe . O espectro consiste na contagem de raios gama provenientes da amostra após uma transição nuclear entre os estados excitado e fundamental. Três parâmetros hiperfinos estão presentes em cada espectro: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e campo magnético

hiperfino (H_{hf}). O IS surge devido ao volume finito do núcleo e a densidade total de elétrons sobrepondo-se ao volume nuclear. Isso leva a uma interação monopolar que altera os níveis de energia nuclear e, portanto, desloca todo o espectro ao longo da escala de velocidade. Para fins de comparação, o IS obtido é calculado tendo como referência o de α -Fe (obtido com a mesma fonte de radiação gama). O QS ocorre porque o núcleo possui uma distribuição de carga não esférica, produzindo um momento quadrupolo nuclear. Na presença de um campo elétrico assimétrico (produzido por uma distribuição eletrônica de carga ou arranjo de ligantes), os níveis de energia nuclear se desdobram. A magnitude da divisão está relacionada ao momento do quadrupolo nuclear e ao gradiente do campo elétrico produzido pelo campo elétrico assimétrico. Finalmente, quando o momento magnético nuclear interage com o campo magnético, produz o desdobramento dos níveis nucleares fundamental e excitados. Na ausência de um campo magnético externo aplicado, o campo magnético efetivo interno (H_{hf}) é devido ao campo de contato de Fermi, que é proporcional aos elétrons 1s, 2s 3s polarizados. O espectro obtido em 20 K foi ajustado com três componentes, o primeiro é atribuído à liga de NiFe e é ajustado com uma distribuição de H_{hf} devido a átomos de Fe com diferentes vizinhanças de Ni-Fe. O segundo e o terceiro componentes são sextetos devido à fase de óxido de NiFe; esses componentes são atribuídos ao Fe^{3+} em sítios tetraédricos e octaédricos, conforme mostrado na Fig. 3. Os parâmetros de ajuste são apresentados na Tab. 2. O IS muito pequeno da liga de NiFe (0,050 mm/s) é semelhante ao IS do α -Fe e revela a natureza metálica da liga de NiFe. O IS dos componentes de óxido de NiFe está na faixa de 0,25 mm/s a 0,68 mm/s, atribuídos ao alto spin Fe^{3+} ($S = 5/2$), como mostrado por Gütlich et al. [40]. Sabe-se que o α -Fe tem um momento magnético de $2,2 \mu_B$, onde μ_B é o magneto de Bohr. O H_{hf} da liga NiFe (31,1 T) está muito próximo do H_{hf} do metal α -Fe (33,0 T). Os sextetos com campos magnéticos mais altos estão relacionados ao óxido de NiFe, de acordo com o estado de momento de spin do Fe^{3+} ($S = 5/2$) e o seu alto momento magnético de $\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ ($\sim 5.9 \mu_B$). A fase óxido de NiFe é ajustada com dois sextetos atribuídos aos sítios octaédrico coordenado por oxigênio (sítio B) e tetraédrico (sítio A). Foi demonstrado por Greenwood [41] que o H_{hf} e o IS nos sítios B são maiores do que nos sítios A. Portanto, os sextetos atribuídos ao óxido de NiFe têm H_{hf} (e IS) de 49,9 T (0,258 mm/s) e 52,1 T (0,393 mm/s) e estão relacionados ao Fe no sítio A e no sítio B, respectivamente. Além disso, a partir das áreas de absorção relativa, pode-se determinar o grau de inversão da estrutura do espinélio. A unidade de fórmula química

da ferrita de Ni pode ser escrita como: $(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)[\text{Ni}_y\text{Fe}_{2-y}]\text{O}_4$, onde y é o grau de inversão, que é definido como a fração de íons Fe que ocupa os sítios tetraédricos. Na fórmula acima, cátions entre parênteses e colchetes são Fe^{3+} nos sítios A e B, respectivamente. Ferritas são completamente invertidas quando $y = 1$, parcialmente invertidas quando $0 < y < 1$ e espinélio normal quando $y = 0$. O grau de inversão pode ser calculado a partir da razão de RAA para o subespectro devido ao Fe nos sítios A e B, ou seja, $\text{RAA(A)}/\text{RAA(B)} = (f_A/f_B)y/(2-y)$, onde $f_B/f_A = 0,99$ é a razão de frações sem recuo a baixa temperatura de Fe^{3+} nos sítios B e A [42]. A partir dos valores de RAA mostrados na Tab. 2, foi observado uma razão de $\text{RAA(A)}/\text{RAA(B)} = 0,659$. Então, $y = 0,79$ e a fórmula química será $(\text{Ni}_{0,21}\text{Fe}_{0,79})[\text{Ni}_{0,79}\text{Fe}_{1,21}]\text{O}_4$. Portanto, o óxido de NiFe é semelhante ao Ni-ferrita com uma estrutura parcialmente inversa; os parâmetros hiperfinos encontrados para os sítios de Fe nos sítios A e B são semelhantes aos relatados na literatura para amostras de NiFe_2O_4 preparadas pelo método de Pechini com tratamento térmico a 100 °C [43].

O componente atribuído à liga de NiFe mostra um desdobramento quadrupolar menor indicando uma estrutura cúbica com uma pequena distorção devido às ocupações de Ni-Fe; esse valor é semelhante ao relatado por Ping et al. para amostras com quantidades equimolares de Fe e Ni [44]. Além disso, parâmetros hiperfinos semelhantes foram encontrados em amostras de liga de NiFe preparadas pelos métodos de moagem [45,46], eletrodeposição [47] e síntese hidrotérmica [48]. Além disso, o resultado do ajuste de Mössbauer da fase NiFe-óxido é semelhante às amostras de NiFe_2O_4 preparadas pelos métodos Sol-gel [49], síntese térmica [50], reação em estado sólido [51] e co-precipitação [52]. Os resultados obtidos pelo método de espectroscopia de Mössbauer diferem significativamente da composição de fases calculada a partir dos dados de DRX com refinamento de Rietveld. Como se pode notar, o espectro a 20 K tem uma absorção relativa total de $\sim 1,0\%$ e o óxido de NiFe tem uma absorção de $\sim 0,35\%$. Para comparar efetivamente as composições obtidas pelas duas técnicas, medições de Mössbauer a 300 K deveriam ter sido feitas; nessa temperatura, a relação sinal/ruído será muito pequena e provavelmente afetará a precisão dos resultados. Estudos adicionais para melhorar a confiabilidade de ambos os métodos na aplicação e determinação da composição de fases de compostos de óxido de metal serão conduzidos, incluindo o estudo de Mössbauer usando uma fonte gama de ^{57}Co com atividade mais alta que a utilizada neste trabalho.

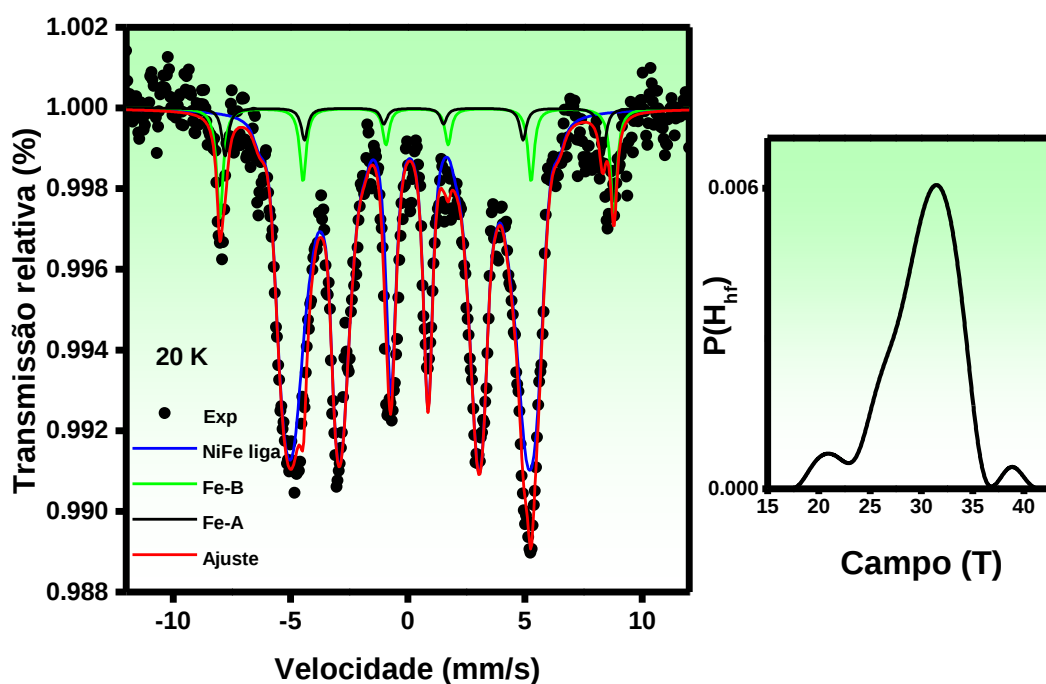


Fig. 3. Espectro Mössbauer das nanofibras NiFe-NiFe₂O₄ registrado em 20 K. O painel direito representa a distribuição do campo magnético hiperfino usada para ajustar o espectro.

Tab. 2. Parâmetros hiperfinos obtidos pelo ajuste do espectro de Mössbauer das nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄, registradas em 20 K. Fe-A e Fe-B são Fe³⁺ nos sítios A e B, respectivamente.

<i>Ni-Fe nanofibras</i>	<i>NiFe-óxido</i>		
	<i>NiFe</i>	<i>Fe-A</i>	<i>Fe-B</i>
IS (mm/s)	0.050	0.258	0.393
QS (mm/s)	0.015	0.005	-0.008
Hhf (T)	30.8	49.9	52.1
RAA (%)	32	27	41

A Fig. 4 mostra as medições magnéticas de corrente contínua. A Fig. 4a mostra as medidas isotérmicas em 4 K e 300 K; sua magnetização de saturação (M_s) é de 116 emu/g e 106 emu/g, respectivamente. A massa utilizada para normalizar o momento magnético é a massa total devido a fase carbono e materiais magnéticos. As magnetizações de saturação são resultado dos valores de M_s das fases da liga de NiFe e NiFe₂O₄.

Considerando que o NiFe_2O_4 tem uma M_s mais baixa (geralmente da ordem de 56 emu/g) [53], a magnetização total seria menor do que o esperado para a liga pura de NiFe. No entanto, usando a contribuição da liga NiFe obtida do espectro de Mössbauer a 20 K, foi possível estimar a M_s devido à fase do metal como $(116-56 \times 0.11) / 0.89 \text{ emu/g} = 123,4 \text{ emu/g}$. Estudo semelhante foi relatado por *Kesavapillai et al.* para amostras de ligas de NiFe nanocristalinas preparadas pelo método poliol [54]. *Ashokkumar et al.* prepararam ligas de FeNi por moagem de bolas com subsequente sinterização por plasma pulsado [55] e *Vitta et al.* [56] estudaram as propriedades magnéticas dos pós policristalinos de $\text{Fe}_{(100-x)}\text{Ni}_{(x)}$ e encontraram uma M_s máxima de 124 emu/g quando $x = 25$. O campo de coercividade e as magnetizações de remanência em 4 K e 300 K foram de 130 Oe e 160 Oe, e 6,5 emu/g e 5,3 emu/g, respectivamente.

A magnetização em função da temperatura é mostrada na Fig. 4b. Essas medições são realizadas sob um campo magnético de 150 Oe a 4 K/min e revelaram uma temperatura de bloqueio de 117 K, com as curvas M_{zfc} e M_{fc} se juntando em 245 K. Observa-se uma ligeira variação na magnetização à medida que a temperatura aumenta; esse resultado é devido a uma variação muito pequena do campo aplicado usado para executar a medição. O painel inferior da Fig. 4c mostra os picos do campo magnético e a curva M_{fc} . Observa-se uma rápida mudança na magnetização onde o campo muda; em geral o campo magnético variou entre $150,0 \text{ Oe} \pm 0,3 \text{ Oe}$. O comportamento do campo magnético é um artefato instrumental de nosso sistema de bobina supercondutora. De fato, usando o mesmo magnetômetro, foram relatados recentemente resultados de M_{zfc} - M_{fc} para ligas de Ni-Cu [57], $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ [58], várias ferritas [59], e em nenhum desses sistemas foi observado um comportamento semelhante nas Curvas M_{zfc} e M_{fc} , como observado no presente trabalho. De fato, todos esses sistemas têm baixa permeabilidade magnética. Entretanto, as ligas $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ ($0,40 < x < 0,80$) são bem conhecidas por sua alta permeabilidade magnética (μ) [60]. Sua permeabilidade aprimorada permite o aprisionamento de linhas de campo magnético e a rápida resposta da amostra a essas variações. Esses resultados fazem desta amostra um candidato ideal para sensores magnéticos para pequenos campos magnéticos.

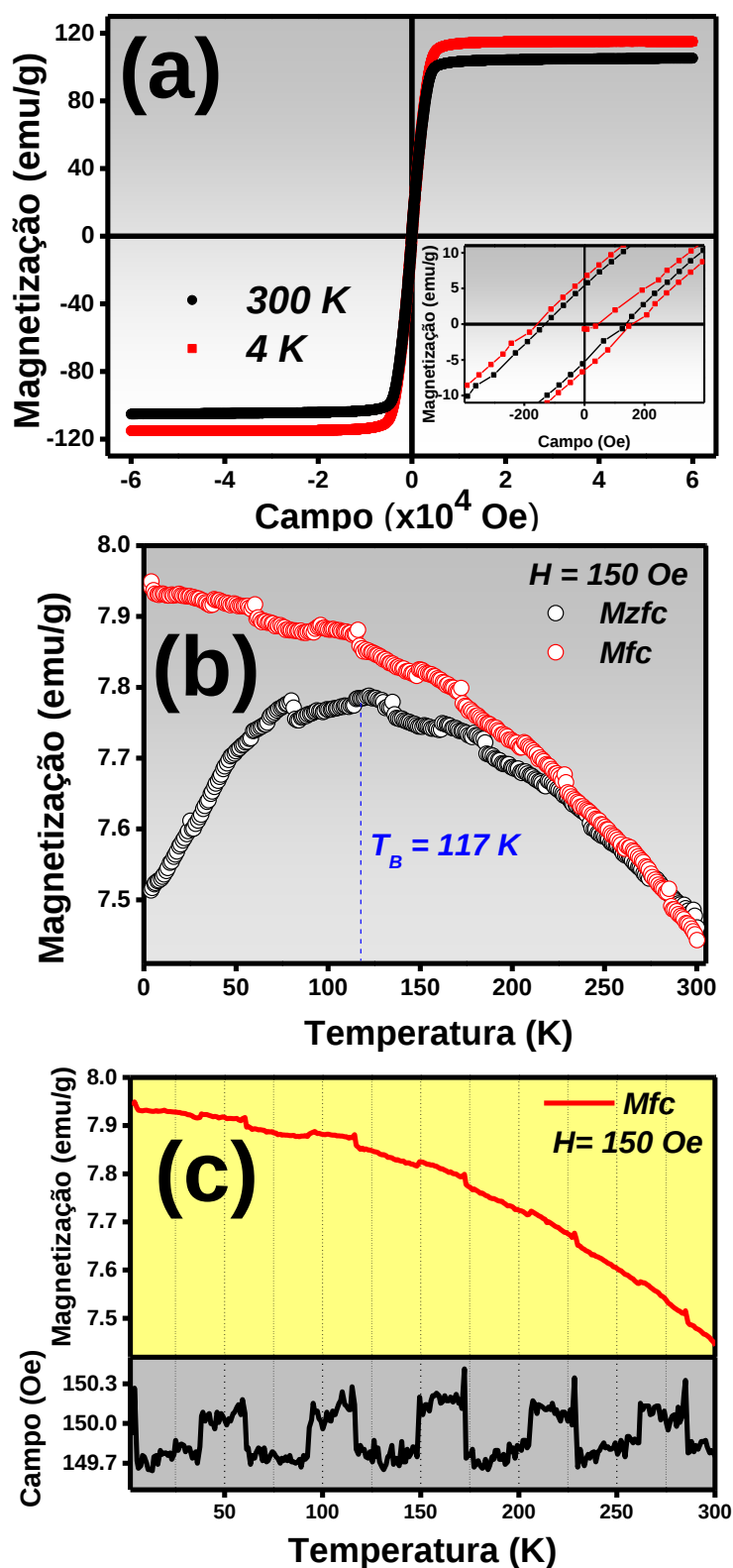
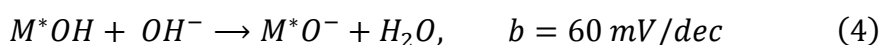


Fig. 4. (a) Histerese isotérmica das nanofibras NiFe-NiFe₂O₄ registradas a 4 K e 300 K. (b) M_{zfc} e M_{fc} em função da temperatura. (c) Curva M_{fc} em função da temperatura e sua relação com o campo magnético aplicado.

2.4.3. Caracterização Eletroquímica

A avaliação das propriedades catalíticas em relação ao OER foi realizada por curvas de polarização de LSV tomadas a uma taxa de varredura lenta de 5 mV s^{-1} em uma solução de KOH de 1 M. Uma peça de espuma de Ni ($1 \times 1 \text{ cm}$) foi usada para efeito comparativo. A partir dos resultados das curvas de polarização anódica (Fig. 5a), os eletrodos de NiFe-NiFe₂O₄ e espuma de Ni apresentaram valores de sobrepotenciais de 316 e 515 mV vs RHE, respectivamente, para registrar uma densidade de corrente $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. O baixo valor de excesso de potencial apresentado pela NiFe-NiFe₂O₄ está alinhado com alguns dos melhores eletrodos baseados em NiFe relatados na literatura, como pode ser visto na Tab. 3. As análises de gráficos de Tafel extraídas das curvas de LSV foram usadas para avaliar a cinética dos eletrocatalisadores. As inclinações de Tafel podem ser obtidas a partir da equação ($\eta = a + b \log j_0$), onde: η (excesso de potencial), j_0 (densidade de corrente), a (interceptação em relação à densidade de corrente de troca j_0) e b (inclinação de Tafel). Na Fig. 5b, os valores da inclinação de Tafel foram 74 e 127 mV dec^{-1} para os eletrodos de NiFe-NiFe₂O₄ e espuma de Níquel, respectivamente. Obviamente, o eletrodo NiFe-NiFe₂O₄ mostra a melhor cinética para OER. No entanto, o valor de Tafel acima de 60 mV dec^{-1} para NiFe-NiFe₂O₄ sugere que a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante da taxa para esse eletrodo, com base no modelo de reação proposto por Krasil'shchikov para o OER de quatro etapas em solução alcalina (Eqs. (3-6), em que M^* é a superfície do metal ativo) [61–63]:



A área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foi estimada medindo-se a capacitância de dupla camada (C_{DL}) via voltametria cíclica (CV) realizada em uma região não faradáica a uma taxa de varredura de $5\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$ [62,64]. O C_{DL} é extraído da relação linear entre a densidade de corrente anódica (J_{ia}) e a taxa de varredura (v), de acordo com a equação ($J_{ia} = v \times C_{DL}$). Finalmente, o ECSA é calculado pela equação ($ECSA = C_{DL}/C_s$) [65], onde C_s é a capacitância específica. Para eletrodos à base de NiFe em solução alcalina, foi utilizado um valor típico de $C_s = 0,040 \text{ mF cm}^{-2}$ [29]. A Fig. 5c

mostra os resultados das curvas CV obtidas para o eletrodo NiFe-NiFe₂O₄, enquanto a Fig. 5d mostra o resultado gráfico de J_{ia} versus v , com a inclinação correspondente representando o C_{DL} obtido, sendo 8,23 mF. O ECSA calculado para o eletrodo de nanofibras de NiFe-NiFe₂O₄ foi de 205,75 cm². Esse valor é quase cinco vezes superior ao relatado para eletrocatalisadores de NiFe-nanopartículas/fibra de carbono (41,75 cm²) [29].

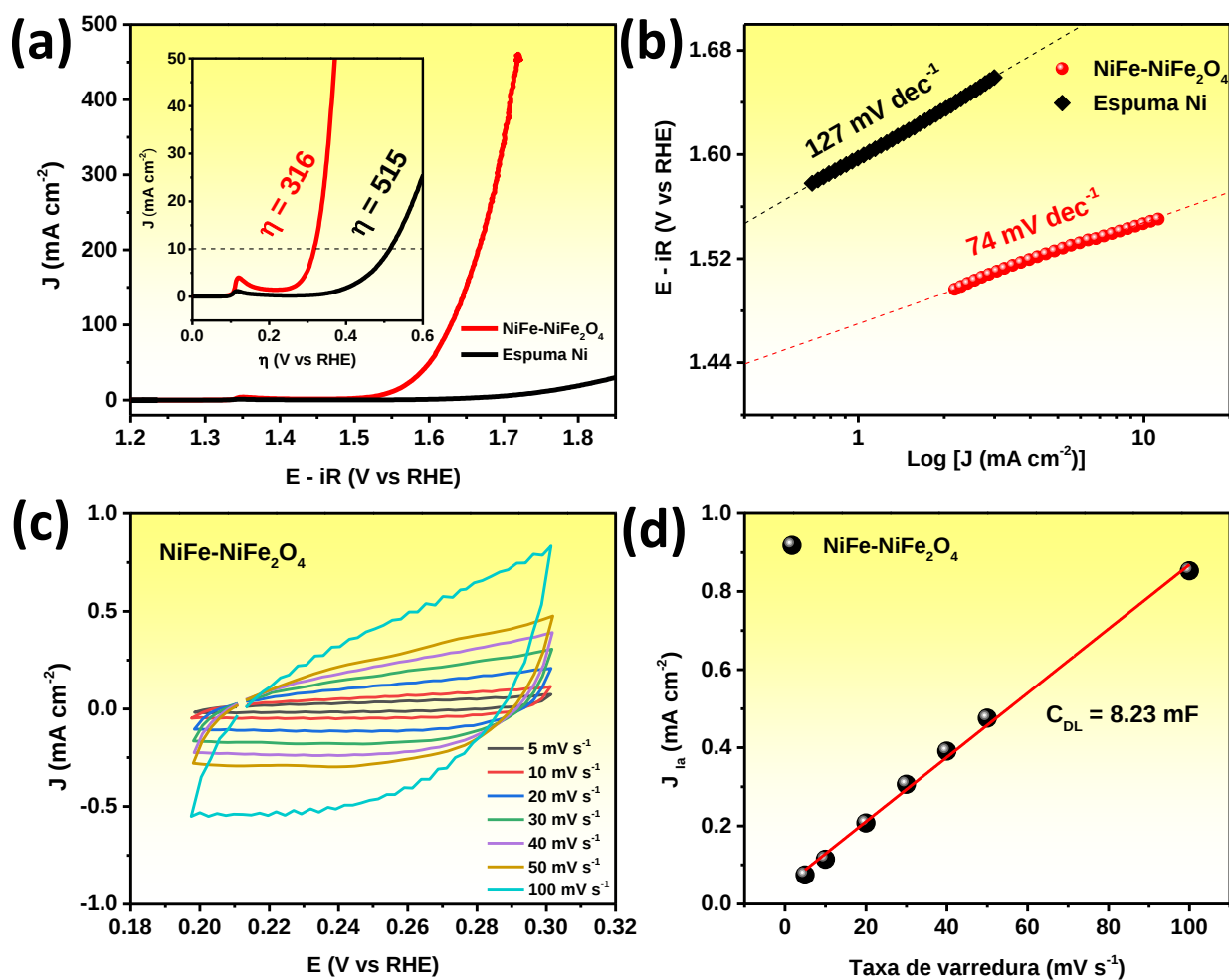


Fig. 5. (a) LSV e (b) inclinação de Tafel para os eletrodos de espuma de NiFe-NiFe₂O₄ e Ni em branco; (c) voltametria cíclica para medições de (d) capacitância de camada dupla (C_{DL}) para determinação do ECSA.

Tab. 3. Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em NiFe para OER relatados na literatura.

Catalisador	Substrato	η_{10} (mV vs RHE) /electrólito	Inclinação de tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
NiFe-NiFe₂O₄ por SBS	Espuma de Ni	316 (1 M KOH)	74	Este trabalho
NiFe espuma	Espuma de NiFe	320 (1 M KOH)	56	[30]
NiFe filmes finos	Malha de platina	370 (1 M KOH)	37	[66]
NiFe/grafeno	Folha de platina	350	59	[67]
NiFe/CC	Pano de carbono	281-340 (1 M KOH)	64-71	[29]
NiFe LDH	Carbono vítreo	347 (1 M KOH)	67	[31]

A frequência de rotatividade (TOF), que representa a taxa de espécies produzidas em mol por átomo de metal da superfície por segundo (aqui, mol O₂ s⁻¹) [65] também foi usada para avaliar o eletrocatalisador. O TOF foi obtido por ($\text{TOF} = jA/4Fn$) [68], onde j é a densidade da corrente em um determinado sobrepotencial (no entanto, aqui foi calculado em uma faixa de sobrepotenciais [64,69]), A é a área da superfície do eletrodo (1 cm²), 4 é o número de elétrons envolvidos no OER, F é a constante de Faraday (96 485 C/mol) e n é o número de moles de Ni e Fe, assumindo que todos os sítios estejam envolvidos a reação. A Fig. 6a mostra o gráfico de TOF *versus* η (na faixa de 200–500 mV vs RHE). No excesso de potencial de 316 mV vs RHE (10 mA cm⁻²), o TOF calculado foi de 0,39 s⁻¹. No entanto, esse valor aumenta consideravelmente para 4,03 s⁻¹ (acima de 1 ordem de magnitude) quando atinge um excesso de potencial de apenas 400 mV vs RHE.

O teste de estabilidade foi realizado por cronopotenciometria por 15 h (em KOH, 1 M) a uma constante de densidade de corrente de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e em várias etapas e várias densidades de corrente. A Fig. 6b mostra a boa estabilidade catalítica e mecânica do eletrodo (NiFe-NiFe₂O₄) compreendendo todo o regime durante as 15 h de teste, como também na avaliação em várias etapas na faixa de 10-20 mA cm⁻². No entanto, a oscilação

durante o teste mais longo é devida à retenção e liberação de bolhas na superfície do eletrodo, causando uma variação no excesso de potencial [35].

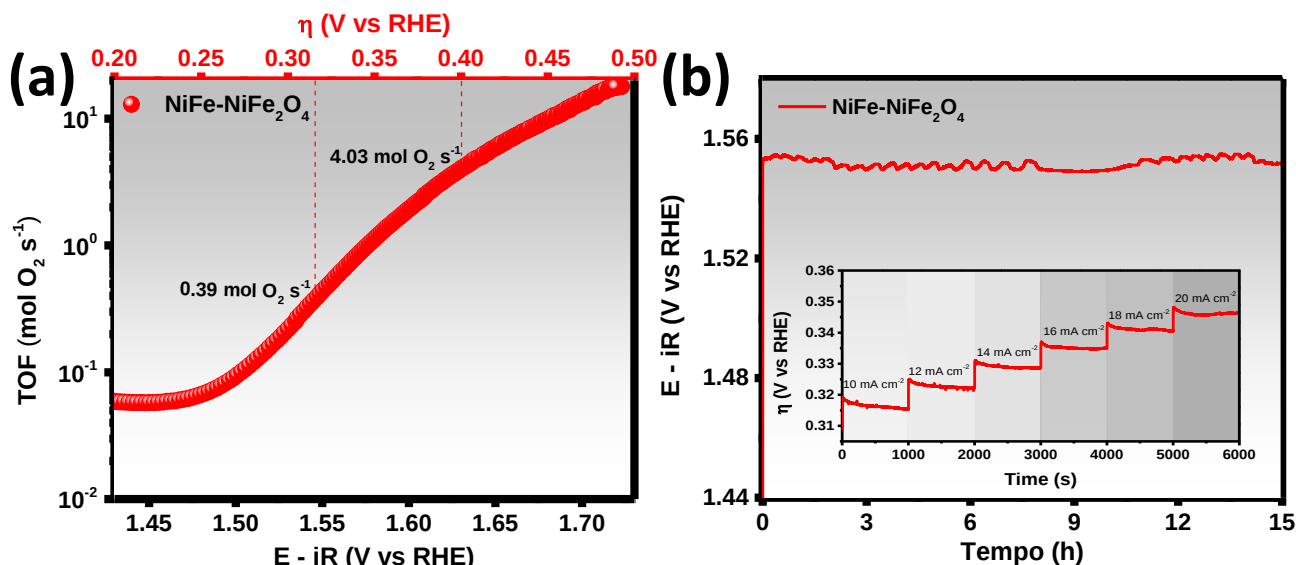


Fig. 6. (a) Frequência de rotatividade (TOF), (b) teste de cronopotenciometria em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas e em várias etapas e várias densidades de corrente ($10 - 20 \text{ mA cm}^{-2}$) com incrementos de 2 mA cm^{-2} a cada 1000 s (inserido b).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada para investigar a cinética do eletrocatalisador de $\text{NiFe-NiFe}_2\text{O}_4$. A análise ocorreu em vários potenciais DC (1,3 V, 1,5 V e 1,7 V vs. RHE), ou seja, antes e durante o regime de OER. As Figs. 7 (a,b) mostram os gráficos de *Nyquist* e *Bode*, respectivamente. De acordo com as plotagens de *Bode* (Fig. 7b), observa-se que o OER é governado por duas constantes de tempo ($\tau = RC$) [70], o que implica que processos mais complexos envolvendo a eletrossorção de espécies intermediárias estão ocorrendo. Portanto, isso sugere a adoção de um modelo de circuito equivalente proposto por *Harrington* e *Conway* [71] para descrever processos de impedância no OER em eletrocatalisadores baseados em NiFe [72,73].

O modelo de circuito $R_s(C_{dl}[R_p(R_{ad}C_{ad})])$ usado para ajustar espectros (inserido na Fig. 7a), consiste no elemento R_s que representa a resistência ôhmica; C_{dl} é a capacitância de dupla camada; R_p é a resistência de polarização (representando a taxa geral do OER e soma todas as resistências para carregar transferências durante as várias etapas da reação); R_{ad} é a resistência associada a espécies intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo e C_{ad} descreve a capacitância dessas espécies durante a reação. Os elementos R_p , R_{ad} e

C_{ad} descrevem os processos faradaicos na OER [72,73]. 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 ($C = R^{(1-n)/n} Q_{CPE}^{1/n}$), em que R é R_p ou R_{ad} e Q_{CPE} pode ser Q_{CPE-dl} ou Q_{CPE-ad} [35,64,72,73].

Como mostrado na Fig. 7a, o eletrodo NiFe-NiFe₂O₄ mostrou semicírculos completos em polarização mais alta (1,5 e 1,7 V vs. RHE), sugerindo que as limitações dos processos de transferência de massa ocorrem em potenciais menores (1,3 V vs. RHE) [62,69]. Como esperado, o valor de R_p diminui com o aumento da polarização (22,71 Ω (1,3 V vs RHE) para 10,87 Ω (1,5 V vs RHE)) e cai drasticamente para 0,12 Ω (1,7 V vs RHE) à medida que se aproxima da reação máxima, representando a evolução da taxa global de OER [74]. Antes do início da reação (1,3 V vs RHE, $\eta = 70$ mV), o valor de $C_{dl} = 7,75$ mF concorda bem com o obtido pela voltametria cíclica (8,2 mF). No entanto, a pequena diferença em $\Delta C_{dl} = 0,48$ mF pode ser atribuída à instabilidade de espécies intermediárias, o que se reflete no alto valor de $R_{ad} = 1288$ Ω [73]. A 1,5 V vs RHE ($\eta = 270$ mV), os valores de $C_{dl} = 30,03$ mF e $C_{ad} = 72,90$ mF foram os máximos calculados, e esses altos valores de capacitância foram atribuídos ao aumento da corrente e concentração de espécies intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo durante o progresso da evolução do oxigênio [74]. À medida que a polarização se aproxima da reação máxima (1,7 V vs RHE, $\eta = 470$ mV), os valores de capacitância diminuem consideravelmente para $C_{dl} = 0,19$ mF e $C_{ad} = 8,29$ mF devido à forte turbulência causada pela liberação de bolhas na superfície do eletrodo, o que dificulta a reconstrução da dupla camada e também causa bloqueio dos sítios ativos [64,73]. Além disso, a variação na capacitância é acompanhada por uma redução no R_{ad} com o aumento da polarização, o que está de acordo com as reações faradaicas [73]. Todos os resultados de ajuste estão listados na Tab. 4.

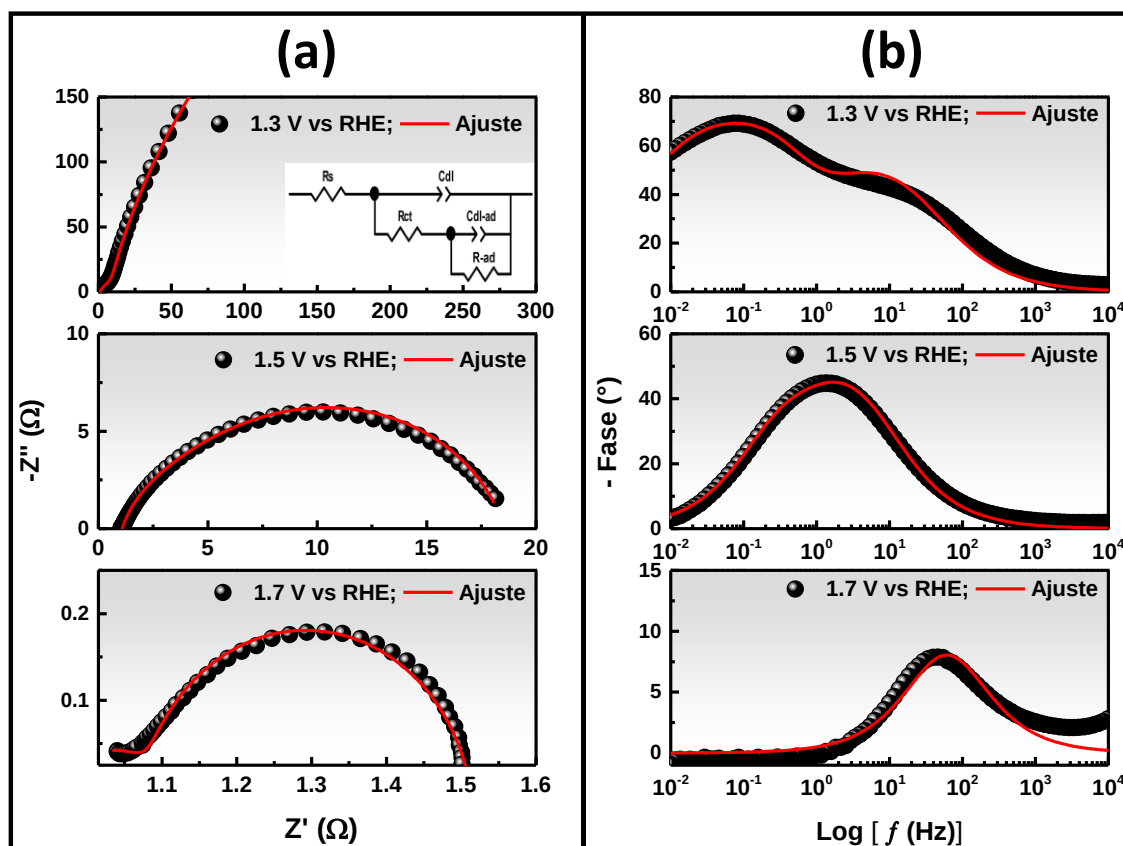


Fig. 7. (a) Gráfico EIS Nyquist e (b) gráfico EIS Bode do eletrocatalisador NiFe-NiFe₂O₄ a 1,3 V, 1,5 V e 1,7 V vs RHE.

Tab. 4. Resultados obtidos ao ajustar os espectros de impedância.

Potencial (V vs RHE)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	C_{dl} (mF)	R_{ad} (Ω)	C_{ad} (mF)
1.3	1.20	22.71	7.75	1288	12.18
1.5	1.08	10.87	30.03	6.60	72.90
1.7	0.97	0.12	0.19	0.42	8.29

2.5. Conclusões

Nanofibras compostas de NiFe-NiFe₂O₄ foram sintetizadas com sucesso por “*solution blow spinning*” (SBS). A amostra apresentou um alto rendimento de liga de NiFe e uma pequena contribuição da NiFe₂O₄. O espectro de Mossbauer a baixa temperatura confirma a alta contribuição da fase metálica. As medições de magnetização isotérmica em 4 K e 300 K mostram uma magnetização de alta saturação, estando de acordo com relatórios anteriores relatados na literatura. A medição M-T mostra uma resposta magnética rápida da amostra às variações do campo magnético de décimos de Oe. O desempenho eletroquímico notável para o OER inclui um baixo potencial (316 mV vs RHE), inclinação de Tafel de 74 mV dec⁻¹, alto ECSA (205,75 cm²), frequência de rotatividade expressiva de 4,03 s⁻¹ a apenas 400 mV vs RHE, e boa estabilidade sobre o teste de eletrólise por 15 h de operação ininterrupta. Esses resultados mantêm as nanofibras de NiFe-NiFe₂O₄ centrifugadas por solução em consonância com outros eletrocatalisadores baseados em NiFe relatados na literatura.

2.6. Referências

- [1] H.R.M. Hosseini, A. Bahrami, Preparation of nanocrystalline Fe-Si-Ni soft magnetic powders by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 123 (2005) 74–79. doi:10.1016/j.mseb.2005.07.013.
- [2] M. Menzel, V. Šepelák, K.D. Becker, Mechanochemical reduction of nickel ferrite, *Solid State Ionics*. 141–142 (2001) 663–669. doi:10.1016/S0167-2738(01)00802-5.
- [3] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*. 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [4] H.D. Arnold, G.W. Elmen, Permalloy, A New Magnetic Material of Very High Permeability, *Bell System Technical Journal*. 2 (1923) 101–111. doi:10.1002/j.1538-7305.1923.tb03595.x.
- [5] B. Zhang, N.E. Fenineche, L. Zhu, H. Liao, C. Coddet, Studies of magnetic properties of permalloy (Fe30%Ni) prepared by SLM technology, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 495–500. doi:10.1016/j.jmmm.2011.08.030.

- [6] A. Azizi, S.K. Sadrnezhaad, Synthesis of Fe-Ni nano-particles by low-temperature hydrogen reduction of mechanically alloyed Ni-ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*. 485 (2009) 484–487. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.147.
- [7] Y. Feng, T. Qiu, Enhancement of electromagnetic and microwave absorbing properties of gas atomized Fe-50 wt%Ni alloy by shape modification, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2528–2533. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.029.
- [8] G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, T.F. Otero, Magnetic nanocomposites formed by FeNi₃ nanoparticles embedded in graphene. Application as supercapacitors, *Particle and Particle Systems Characterization*. 30 (2013) 853–863. doi:10.1002/ppsc.201300186.
- [9] M.A.A. Mohamed, Facile directing agent-free synthesis and magnetism of nanocrystalline Fe-Ni alloy with tunable shape, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 190 (2014) 7–12. doi:10.1016/j.mseb.2014.09.007.
- [10] X. Lu, J. Wu, G. Huo, Q. Sun, Y. Huang, Z. Han, G. Liang, Protein-passivated FeNi₃ particles with low toxicity and high inductive heating efficiency for thermal therapy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 414 (2012) 168–173. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.062.
- [11] H. Li, P.K. Liaw, H. Choo, E.D. Tabachnikova, A. V. Podolskiy, S.N. Smirnov, V.Z. Bengus, Temperature-dependent mechanical behavior of a nanostructured Ni-Fe alloy, *Materials Science and Engineering A*. 493 (2008) 93–96. doi:10.1016/j.msea.2007.08.085.
- [12] K. Gheisari, S. Javadpour, J.T. Oh, M. Ghaffari, The effect of milling speed on the structural properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni powders, *Journal of Alloys and Compounds*. 472 (2009) 416–420. doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.074.
- [13] B. Jia, S. Li, M. Qin, D. Zhang, M. Huang, L. Zhang, Y. Liu, X. Qu, Solution combustion synthesis of nanocrystalline Fe–50%Ni alloy powder, *Powder Technology*. 267 (2014) 68–73. doi:10.1016/j.powtec.2014.07.003.
- [14] M. Nirouei, A. Jafari, K. Boustani, Magnetic and Structural Study of FeNi₃Nanoparticles: Effect of Calcination Temperature, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 27 (2014) 2803–2811. doi:10.1007/s10948-014-2727-5.
- [15] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, NiFe

- nanoparticles: A soft magnetic material?, *Small*. 3 (2007) 451–458. doi:10.1002/sml.200600329.
- [16] M. Poroch-Seritan, I. Cretescu, C. Cojocaru, S. Amariei, C. Suci, Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process, *Chemical Engineering Research and Design*. 96 (2015) 138–149. doi:10.1016/j.cherd.2015.02.014.
- [17] Y.S. Kwon, D.W. Lee, L.H. Bac, J.S. Kim, J.C. Kim, Y.I. Lee, Synthesis and characteristic of FeNi₃ intermetallic compound obtained by electrical explosion of wire, *Materials Research Bulletin*. 45 (2009) 352–354. doi:10.1016/j.materresbull.2009.12.008.
- [18] A. Kumar, S.S. Meena, S. Banerjee, V. Sudarsan, S.M. Yusuf, Fe-Ni solid solutions in nano-size dimensions: Effect of hydrogen annealing, *Materials Research Bulletin*. 74 (2016) 447–451. doi:10.1016/j.materresbull.2015.10.058.
- [19] J. Xiang, X. Shen, F. Song, M. Liu, G. Zhou, Y. Chu, Fabrication and characterization of Fe-Ni alloy/nickel ferrite composite nanofibers by electrospinning and partial reduction, *Materials Research Bulletin*. 46 (2011) 258–261. doi:10.1016/j.materresbull.2010.11.004.
- [20] Q. Liao, R. Tannenbaum, Z.L. Wang, Synthesis of FeNi₃ alloyed nanoparticles by hydrothermal reduction, *Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 14262–14265. doi:10.1021/jp0625154.
- [21] J. Jia, J.C. Yu, Y.X.J. Wang, K.M. Chan, Magnetic nanochains of FeNi₃ prepared by a template-free microwave-hydrothermal method, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2 (2010) 2579–2584. doi:10.1021/am100410r.
- [22] Y. Liu, Y. Chi, S. Shan, J. Yin, J. Luo, C.J. Zhong, Characterization of magnetic NiFe nanoparticles with controlled bimetallic composition, *Journal of Alloys and Compounds*. 587 (2014) 260–266. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.203.
- [23] X. Sun, X. Zhang, P. Wang, M. Yang, J.Q. Ma, Z.L. Ding, B.Q. Geng, M. Wang, Y.Q. Ma, Evolution of structure and magnetism from Ni_xFe_{3-x}O₄ (x = 0, 0.5, 1 and 1.5) to Ni-Fe alloys and to Ni-Fe-N, *Materials Research Bulletin*. 95 (2017) 261–266. doi:10.1016/j.materresbull.2017.07.030.
- [24] D.C. Heck, *Magnetic Materials and their Applications*, (1974) 392.
- [25] M. Gong, H. Dai, A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts, *Nano Research*. 8 (2015) 23–39. doi:10.1007/s12274-014-0591-z.

- [26] X. Lu, C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, *Nature Communications*. 6 (2015) 6616. doi:10.1038/ncomms7616.
- [27] F. Dionigi, P. Strasser, NiFe-Based (Oxy)hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes, *Advanced Energy Materials*. 6 (2016) 1600621. doi:10.1002/aenm.201600621.
- [28] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, *Nano Energy*. 37 (2017) 136–157. doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [29] Y. Lv, A. Batool, Y. Wei, Q. Xin, R. Boddula, S.U. Jan, M.Z. Akram, L. Tian, B. Guo, J.R. Gong, Homogeneously Distributed NiFe Alloy Nanoparticles on 3D Carbon Fiber Network as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, *ChemElectroChem*. 6 (2019) 2497–2502. doi:10.1002/celec.201900185.
- [30] Y. Liang, Q. Liu, A.M. Asiri, X. Sun, Y. He, Nickel-iron foam as a three-dimensional robust oxygen evolution electrode with high activity, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 13258–13263. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.165.
- [31] F. Song, X. Hu, Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis, *Nature Communications*. 5 (2014) 4477. doi:10.1038/ncomms5477.
- [32] H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, W. Pan, Electrospinning of Fe, Co, and Ni nanofibers: Synthesis, assembly, and magnetic properties, *Chemistry of Materials*. 19 (2007) 3506–3511. doi:10.1021/cm070280i.
- [33] N.A.M. Barakat, B. Kim, H.Y. Kim, Production of smooth and pure nickel metal nanofibers by the electrospinning technique: Nanofibers possess splendid magnetic properties, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 531–536. doi:10.1021/jp805692r.
- [34] S.M. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso, Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions, *Journal of applied polymer science*. 113 (2009) 2322–2330. doi:10.1002/app.
- [35] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite

- hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [36] M.W. Lee, S.S. Yoon, A.L. Yarin, Solution-Blown Core–Shell Self-Healing Nano- and Microfibers, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8 (2016) 4955–4962. doi:10.1021/acsami.5b12358.
- [37] Y.J. Dias, T.C. Gimenes, S.A.P.V. Torres, J.A. Malmonge, A.J. Gualdi, F.R. de Paula, PVDF/Ni fibers synthesis by solution blow spinning technique, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 (2018) 514–518. doi:10.1007/s10854-017-7941-z.
- [38] A.X.S. Bruker, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, *Scientific American*. 302 (2009) 4–4. doi:10.1038/scientificamerican0610-4.
- [39] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [40] P. Gutlich, E. Bill, A.. Trautwein, *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Application*, 2011.
- [41] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mossbauer spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1971.
- [42] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, Recoilless-Fraction Ratios for Fe⁵⁷ in Octahedral and Tetrahedral Sites of a Spinel and a Garnet, *Physical Review*. 183 (1969) 383–386. doi:10.1103/PhysRev.183.383.
- [43] K. Pubby, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S. Bindra Narang, Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 466 (2018) 430–445. doi:10.1016/j.jmmm.2018.07.038.
- [44] R.A. Dunlap, J.Y. Ping, D.G. Rancour, Physical basis and break down of hyperfine field distribution analysis in fcc Fe-Ni (5-70 at%Fe), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 103 (1992) 285–313.
- [45] Y. Jiraskova, J. Bursik, I. Turek, M. Hapla, A. Titov, O. Zivotsky, Phase and magnetic studies of the high-energy alloyed Ni-Fe, *Journal of Alloys and Compounds*. 594 (2014) 133–140. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.138.
- [46] J.M. González, J.F. Marco, J.J. Romero, J.M. Greneche, H.D. Colorado, J.F. Valderruten, G.A. Pérez Alcázar, J.L. Valenzuela, Low temperature study of

- mechanically alloyed Fe 67.5 Ni 32.5 Invar sample, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 385 (2015) 83–87. doi:10.1016/j.jmmm.2015.03.001.
- [47] A. Zhanbotin, A. Ozeroy, I. Manakova, M. Zdorovets, K. Kadyrzhanov, A. Kozlovskiy, V. Rusakov, Study of Ni/Fe nanotube properties, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 365 (2015) 663–667. doi:10.1016/j.nimb.2015.09.090.
- [48] A. Bouremana, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, Low temperature hydrothermal synthesis of Ni₇₅Fe₂₅ nanostructured powders: Microstructure, morphology and magnetic behaviour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 466 (2018) 212–218. doi:10.1016/j.jmmm.2018.07.015.
- [49] R. Malik, S. Annapoorni, S. Lamba, V. Raghavendra Reddy, A. Gupta, P. Sharma, A. Inoue, Mössbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: Effect of size distribution, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 322 (2010) 3742–3747. doi:10.1016/j.jmmm.2010.07.019.
- [50] N. Velinov, V. Petkova, E. Manova, K. Tenchev, B. Kunev, C. Estournès, I. Mitov, D. Paneva, K. Koleva, T. Tsoncheva, Spark plasma sintering synthesis of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites: Mössbauer and catalytic study, *Solid State Sciences*. 14 (2012) 1092–1099. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.023.
- [51] H. Salazar-Tamayo, K.E. García, C.A. Barrero, New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in NiFe₂O₄. Magnetic, morphological and structural properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 471 (2019) 242–249. doi:10.1016/j.jmmm.2018.09.066.
- [52] J. Jacob, M.A. Khadar, Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite, *Journal of Applied Physics*. 107 (2010). doi:10.1063/1.3429202.
- [53] J.smit; H.P.J WIJN, *Ferrites*, Wiley, New York, 1959, p.157, New York, 1959.
- [54] K.S. Dijith, R. Aiswarya, M. Praveen, S. Pillai, K.P. Surendran, Polyol derived Ni and NiFe alloys for effective shielding of electromagnetic interference, *Materials Chemistry Frontiers*. 2 (2018) 1829–1841. doi:10.1039/c8qm00264a.
- [55] T. Ashokkumar, A. Rajadurai, Gouthama, S.C.B. Gopinath, Saturation magnetization studies on iron-nickel ball milling nanopowders and spark plasma sintered specimens, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 465 (2018) 621–625. doi:10.1016/j.jmmm.2018.06.008.
- [56] S. Vitta, A. Khuntia, G. Ravikumar, D. Bahadur, Electrical and magnetic

- properties of nanocrystalline Fe_{100-x}Ni_x alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 320 (2008) 182–189. doi:10.1016/j.jmmm.2007.05.021.
- [57] S. Araújo-Barbosa, M.A. Morales, Nanoparticles of Ni_{1-x} Cu_x alloys for enhanced heating in magnetic hyperthermia, *Journal of Alloys and Compounds*. 787 (2019) 935–943. doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.148.
- [58] J.B. de Azevedo Filho, J.H. de Araújo, M.A. Morales, C.L. Firme, J.B. de Oliveira, Exchange bias and spin glass in La₂FeMnO₆ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 471 (2019) 177–184. doi:10.1016/j.jmmm.2018.09.093.
- [59] A.F.R. Rodriguez, R.D. Piazza, M.Z. Iqbal, F.S.E.D. V Faria, C.C. dos Santos, L.A. Mariuba, C.O. Rocha, M. Jafelicci, L. Barbosa, Y.O. Chaves, R.F.C. Marques, M.A. Morales, Synthesis, characterization and applications of maghemite beads functionalized with rabbit antibodies, *Nanotechnology*. (2018). doi:10.1088/1361-6528/aacc21.
- [60] D.C. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Second edi, CRC press, 1998.
- [61] J. Lian, Y. Wu, H. Zhang, S. Gu, Z. Zeng, X. Ye, One-step synthesis of amorphous Ni–Fe–P alloy as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 12929–12938. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.107.
- [62] G. Li, L. Anderson, Y. Chen, M. Pan, P.-Y. Abel Chuang, New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media, *Sustainable Energy & Fuels*. 2 (2018) 237–251. doi:10.1039/C7SE00337D.
- [63] Y. Matsumoto, E. Sato, Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction, *Materials Chemistry and Physics*. 14 (1986) 397–426. doi:10.1016/0254-0584(86)90045-3.
- [64] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*. 540 (2019) 59–65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [65] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 16977–16987. doi:10.1021/ja407115p.
- [66] M. Biset-Peiró, S. Murcia-López, C. Fàbrega, J.R. Morante, T. Andreu, Multilayer Ni/Fe thin films as oxygen evolution catalysts for solar fuel production, *Journal of*

- Physics D: Applied Physics. 50 (2017). doi:10.1088/1361-6463/aa562b.
- [67] J. Wang, L. Gan, W. Zhang, Y. Peng, H. Yu, Q. Yan, X. Xia, X. Wang, In situ formation of molecular Ni-Fe active sites on heteroatom-doped graphene as a heterogeneous electrocatalyst toward oxygen evolution, *Science Advances*. 4 (2018) 1–9. doi:10.1126/sciadv.aap7970.
- [68] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Karthick, S. Sam Sankar, K. Sangeetha, P.E. Karthik, S. Kundu, Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment, *Energy and Environmental Science*. 11 (2018) 744–771. doi:10.1039/c7ee03457a.
- [69] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Materials Chemistry and Physics*. (2019) 121847. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121847.
- [70] P. Chakthranont, J. Kibsgaard, A. Gallo, J. Park, M. Mitani, D. Sokaras, T. Kroll, R. Sinclair, M.B. Mogensen, T.F. Jaramillo, Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts, *ACS Catalysis*. 7 (2017) 5399–5409. doi:10.1021/acscatal.7b01070.
- [71] D.A. Harrington, B.E. Conway, ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory, *Electrochimica Acta*. 32 (1987) 1703–1712. doi:10.1016/0013-4686(87)80005-1.
- [72] M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 631 (2009) 62–70. doi:10.1016/j.jelechem.2009.03.019.
- [73] J.R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A.T. Bell, T.D. Tilley, Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 19022–19029. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05861.
- [74] R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base, *Journal of The Electrochemical Society*. 160 (2013) H142–H154. doi:10.1149/2.015303jes.

3. Avaliação magnética e aplicação para a reação de evolução de oxigênio de fibras de NiFe-carbono preparadas por Solution Blow Spinning

“Nebulosa de Orion (M42). Registro e cortesia do Professor Heber Sivini (DEMAT/UFPB). João Pessoa. Data de registro: 17/03/2021, às 19:40 h.



Novidades deste capítulo:

- ✓ Primeiro relato da fabricação de fibras NiFe-carbono preparadas por Solution Blow Spinning.
- ✓ Estudos Mössbauer e magnéticos de materiais fibrosos.
- ✓ As fibras de NiFe-carbono mostram um baixo sobrepotencial de 296 mV vs RHE a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

3.1. Resumo

Fibras de NiFe-carbono foram obtidas por Solution Blow Spinning (SBS) e tiveram sua microestrutura, propriedades e comportamento eletroquímico como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER) sistematicamente estudados. Microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer mostraram que as fibras de carbono NiFe consistem em nanopartículas de NiFe semelhantes a esferas (com diâmetros na faixa de 4-12 nm) uniformemente dispersas na matriz de carbono fibrilar. A espectroscopia Raman revelou a contraparte de carbono com bandas D e G mostrando uma razão de intensidade de 0,8235. As curvas de histerese magnética em 4 e 300 K são típicas de um material ferromagnético. A atividade catalítica das fibras de NiFe-carbono para OER sob meio alcalino mostrou um sobrepotencial de 296 mV vs. RHE em 10 mA cm^{-2} , e uma alta estabilidade eletroquímica ao longo de 15 h sob uma corrente de eletrólise de 10 mA cm^{-2} .

Palavras-Chave: NiFe-carbono; Solution Blow Spinning; Propriedades magnéticas; OER.

3.2. Introdução

As ligas de NiFe têm sido amplamente estudadas devido à sua aplicabilidade em novas tecnologias que requerem características específicas, como resistência à corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica e propriedades magnéticas adequadas. Algumas dessas aplicações são em transformadores, materiais magnéticos para armazenamento de dados, hipertermia magnética, absorvedores de ondas eletromagnéticas e conversão de energia [1–5]. Do ponto de vista da eficiência energética e do desenvolvimento sustentável, as ligas à base de NiFe são classificadas como excelentes eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER) devido ao seu alto desempenho, alta resistência à degradação químico-mecânica e baixo custo de produção [6,7].

As propriedades magnéticas e eletroquímicas das ligas bimetálicas de NiFe foram relatadas em vários estudos [6,8]. No entanto, nenhum relato é encontrado sobre nanopartículas bimetálicas de NiFe equimolares incorporadas em fibras de carbono. Seguindo nossa própria experiência na síntese de fibras compostas usando Solution Blow Spinning (SBS), uma técnica de baixo custo, escalonável e ecologicamente correta

[6,9,10], este trabalho é o primeiro relatório sobre a síntese de fibras de NiFe-carbono equimolares e suas propriedades estruturais, vibracionais, morfológicas e magnéticas. O desempenho eletroquímico em relação à reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino também é avaliado.

3.3. Materiais e métodos

3.3.1. Materiais

Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica química contemporânea Ltda.), Nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), poli(vinil pirrolidona) (PVP-K90, 1300.000 g mol⁻¹, Engenharia das essências), metanol (99%, Vetec), solução Nafion® 5% em peso (Sigma-Aldrich), isopropanol (99%, Vetec) e espuma de Ni comercial (Ni 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd.) foram usados como recebido.

3.3.2. Fabricação das fibras de NiFe-carbono

Inicialmente, uma solução de PVP-K90 (0,6948 g) foi dissolvida em 11,58 mL de metanol. Então, 0,404 g de nitrato de ferro e 0,2908 g de nitrato de níquel foram adicionados à solução acima. A razão molar de Fe:Ni e PVP-K90:nitratos metálicos foi de 1:1. As fibras foram produzidas utilizando os seguintes parâmetros experimentais: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de 3,0 mL/h, distância de trabalho de 60 cm. As mantas compostas (nitrato/PVP-K90) foram coletadas em um recipiente de vidro, permanecendo a 80 °C por 12 h para a completa remoção do solvente. Em seguida, as fibras foram calcinadas na presença de gás argônio a uma taxa de fluxo de 318 mL/min por 1 h a uma temperatura de 620 °C. A decomposição térmica do PVP a 620 °C leva à formação de monóxido de carbono (CO), que é o principal agente redutor responsável pela conversão de Fe^{3+} e Ni^{2+} , embutidos no fiado, em liga zerovalente de FeNi.

3.3.3. Caracterizações morfológicas, estruturais e magnéticas

A estrutura cristalina da amostra foi estudada por difração de raios X (Miniflex II, Rigaku), usando uma radiação de raios X de uma fonte de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os

difratograma foi refinado pelo método Rietveld usando o software TOPAS [11]. A caracterização morfológica das fibras foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (FESEM, Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP) equipado com detector Bruker EDS (XFlash 410-M). Para avaliar a morfologia das nanopartículas de NiFe depositadas na matriz de carbono, micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas usando um microscópio comercial (JEOL, JEM2100). O software ImageJ [12] foi usado para determinar a distribuição do tamanho das fibras e NPs. O espectro Mössbauer foi registrado a 300 K usando um espectrômetro da SEEEO equipado com um criostato de ciclo fechado de He da Janis; a fonte de radiação gama é de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ e apresenta atividade de 20 mCi. O valor de deslocamento isomérico é relativo a $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K. As medições magnéticas DC foram realizadas usando um sistema de medição de propriedade física (PPMS-Dynacool, Quantum Design) equipado com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). O resfriamento de campo zero de magnetização (Mzfc) e resfriamento de campo (Mfc) foram realizados no modo de aquecimento, ou seja, a amostra foi resfriada a 5 K na ausência (ou presença) de um campo magnético, então a amostra é aquecida até a temperatura ambiente e a medição foi registrada.

3.3.4. Preparação do eletrodo e análises eletroquímicas

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados usando um Metrohm Autolab PGSTAT204-FRA32M em uma configuração de três eletrodos com solução alcalina de KOH (1 M, pH = $13,58 \pm 0,03$) a 25 °C. Fio de platina e Ag/AgCl (3M KCl) foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando uma tinta catalítica sob um substrato coletor de corrente (espuma de Ni). O substrato de espuma de Ni foi inicialmente limpo por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e, finalmente, em água deionizada. Cada processo em períodos de 10 minutos. As tintas catalíticas foram preparadas pela mistura de 1,5 mg de catalisador (fibras de NiFe-carbono) e 10 μL de solução de Nafion (5% em peso) dispersos em 250 μL de isopropanol. Em seguida, a tinta foi moldada por gota em substratos de espuma de Ni (1 cm x 1 cm) e seca em temperatura ambiente por 5 h para formar o eletrodo de trabalho. A carga de massa ativa foi de 0,5 mg.

A voltametria de varredura linear (LSV) foi realizada a 5 mV s^{-1} . A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na faixa de frequência 0,01 KHz - 10 KHz, sob potencial DC (1,45 V vs. RHE) e amplitude de tensão de 5 mV. Os testes de

estabilidade foram realizados por análise cronopotenciométrica por um período constante de 15 h. Todos os valores de potenciais (com iR corrigido) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst Eq. (7) [13]. Os valores de sobrepotencial (η) foram calculados pela Eq. (8):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.1976 \quad (7)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (8)$$

Os voltamogramas cíclicos das fibras de NiFe-carbono foram obtidos em diferentes taxas de varredura em uma faixa de potencial fixo (1,09-1,19 V vs RHE). O TOF do eletrocatalisador foi determinado usando a equação Eq. (9):

$$\text{TOF} = jA/4Fn \quad (9)$$

Onde, A é a área de superfície do eletrodo (1 cm²), 4 é o número de elétrons envolvidos no OER, F é a constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹) e n é o número de moles de Ni e Fe, assumindo que todos os locais estão envolvidos na reação.

A partir dos dados EIS, um elemento de fase constante (CPE) foi usado para modelar um capacitor imperfeito e usado para calcular a capacitância verdadeira (CDL) através da Eq. (10) [13]:

$$C_{\text{DL}} = R_{\text{CT}}^{(1-n)/n} \text{CPE}^{1/n} \quad (10)$$

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

As imagens FESEM na Fig. 8 revelaram diâmetros médios de 1,39 μm e 827 nm para as fibras de NiFe-carbono como fiadas (Fig. 8a) e calcinadas (Fig. 8b), respectivamente. Ambos têm comprimentos que chegam a algumas centenas de microns. O diâmetro médio das fibras de NiFe-carbono é maior que o das fibras Ni-NiO/carbono e NiFe-NiFe₂O₄ previamente preparadas por SBS [6,9,10]. A Fig. 8c mostra que as fibras de NiFe-carbono consistem em nanopartículas de NiFe semelhantes a esferas (Nps) com diâmetros variando de 4 a 12 nm (pico principal em $\pm 7,47$ nm). As Nps de NiFe estão uniformemente dispersos na matriz fibrilar de carbono. A Fig. 8d mostra uma partícula saliente com diâmetro de 8,47 nm, com franjas relacionadas a camadas atômicas com espaçamento de 0,207, que podem ser atribuídas ao NiFe (111).

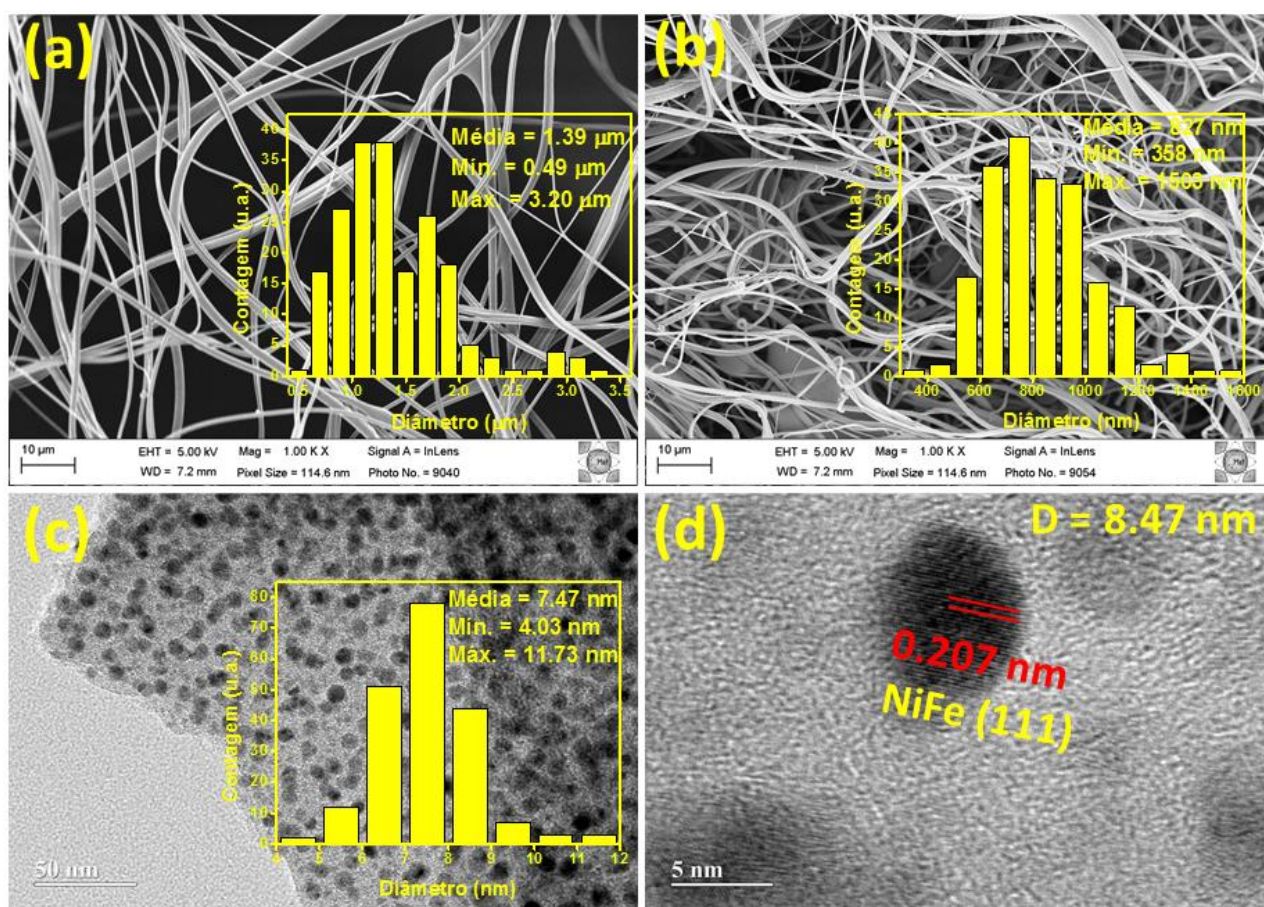


Fig. 8. Imagens FESEM e TEM de fibras e seus histogramas de distribuição de diâmetro: (a) como fiadas e (b-d) calcinadas.

A Fig. 9a mostra o padrão de XRD refinado das fibras de NiFe-carbono. Todos os picos são característicos da fase NiFe-FCC (ICSD 103556), com grupo espacial “Fm-3m (225)”. O tamanho do cristalito e o parâmetro de rede são 7,4 nm e 3,5570 Å, respectivamente. O tamanho do cristalito determinado por DRX concorda bem com aquele medido por TEM. O valor $\chi^2 \leq 1,32$ indica uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo ajustado. O espectro Raman das fibras de NiFe-carbono é mostrado na Fig. 9b. As bandas D e G, localizadas nas posições 1359 e 1580 cm^{-1} , respectivamente, confirmam a presença de carbono na amostra.

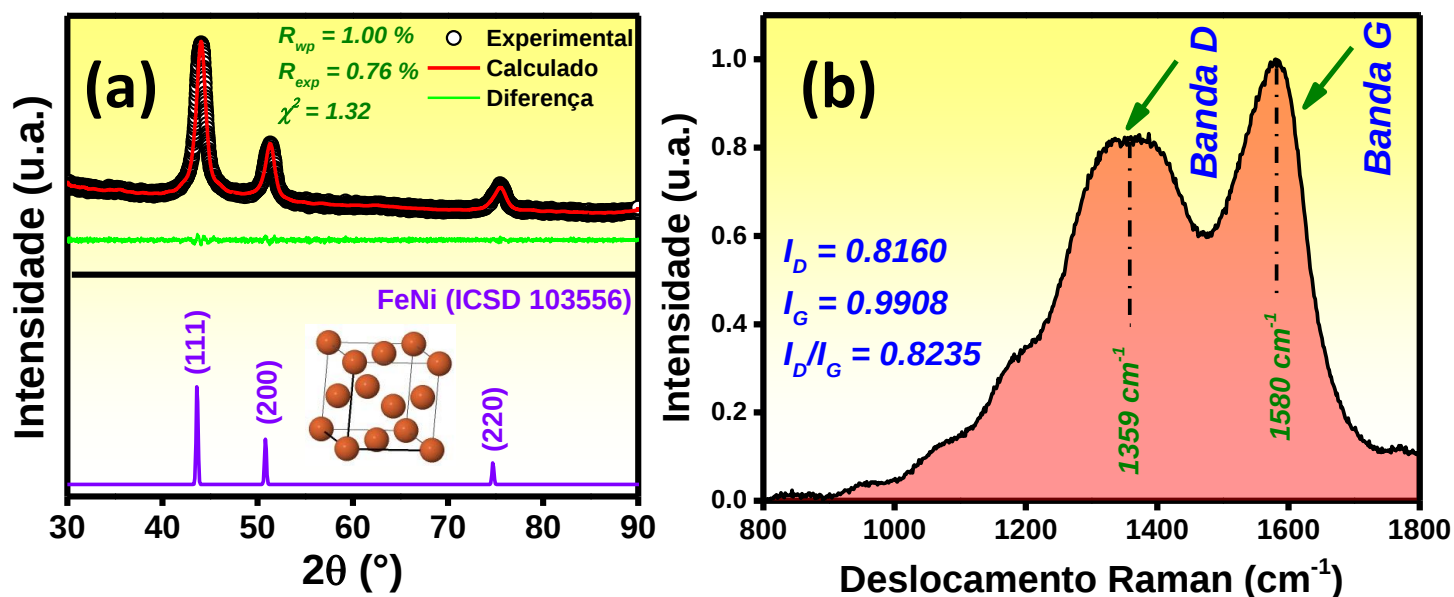


Fig. 9. (a) Padrões de difração de raios-x experimental e refinado e (b) espectro Raman de fibras NiFe-carbono.

3.4.2. Espectroscopia Mössbauer e caracterização Magnética

O espectro Mössbauer registrado em 300 K é mostrado na Fig. 10. Dois subespectros podem ser vistos: magnético (sexteto) e paramagnético (duplete), atribuídos a Nps com relaxamento lento e superparamagnético. O sexteto tem uma ampla distribuição de campos magnéticos hiperfinos (H_{hf}), indicando a presença de momentos relaxantes magnéticos lentos do Fe. O duplete e o sexteto têm áreas de absorção de 66 e 34 %, respectivamente, indicando que a temperatura de bloqueio Mössbauer é próxima a 300 K. Não há evidência de fase de NiFe-óxida bloqueada termicamente. Tal fase deve ser um sexteto com H_{hf} na faixa de 51-54 T [6]. A inserção na Fig. 10 mostra que a distribuição de H_{hf} tem dois picos localizados em 33,1 e 26,6 T. O primeiro é devido a momentos de Fe bloqueados termicamente na liga de NiFe-Nps, e o segundo está associado a momentos magnéticos de NiFe de relaxamento lento.

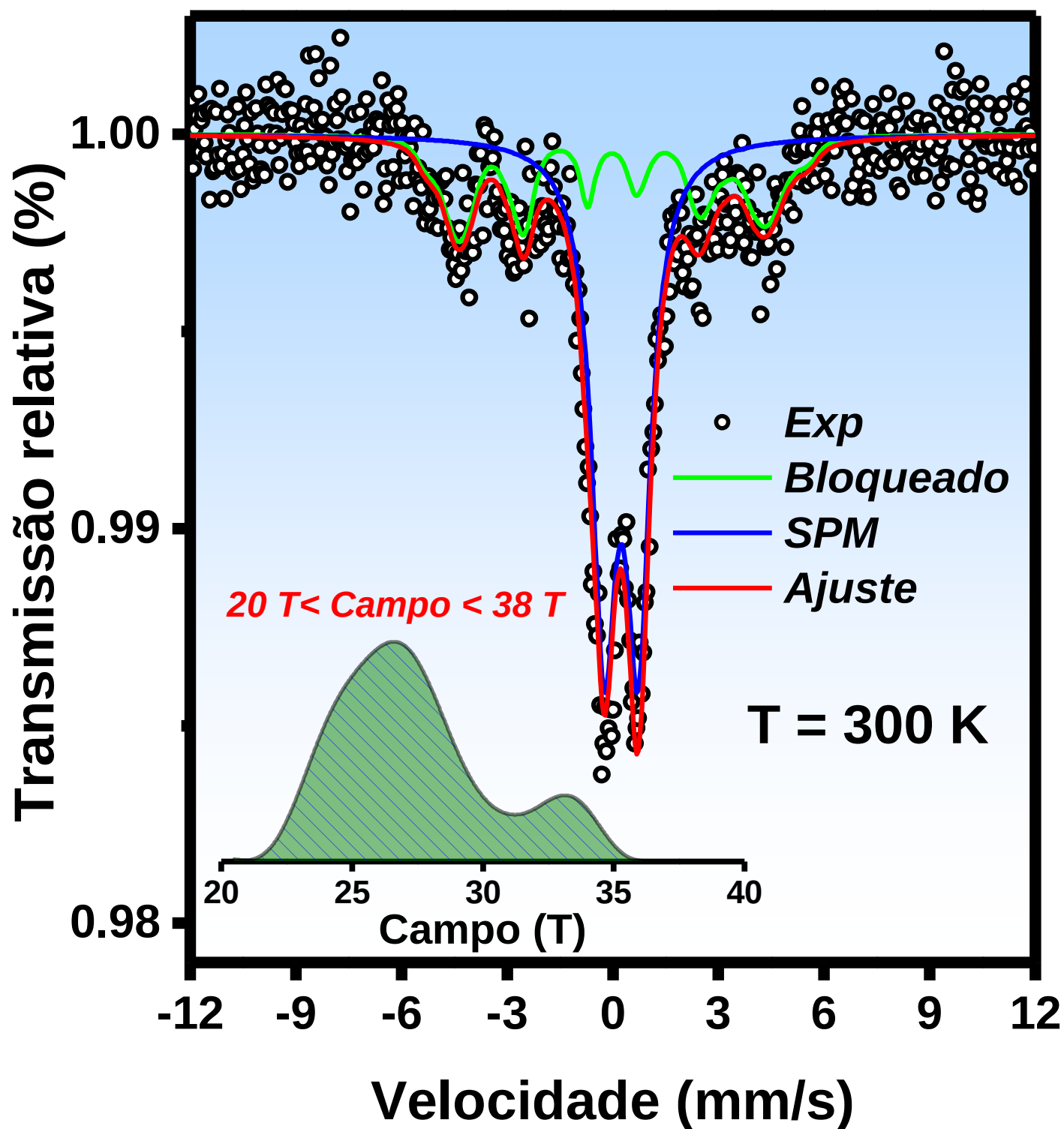


Fig. 10. Espectro Mössbauer registrado em 300 K.

A Fig. 11a mostra as medições M-T. A magnetização M_{fc} mostra um pico amplo com seu máximo em 115 K. As curvas M_{fc} e M_{zfc} se fundem a uma temperatura próxima a 300 K. Ambos os fatos indicam uma ampla faixa de temperaturas do tipo bloqueio. Isso é devido as interações magnéticas dipolares entre as Nps de NiFe e também devido a uma distribuição de tamanhos de partículas. O sistema não parece estar em um regime de spin glass, pois o M_{fc} não se aplanar abaixo de 115 K, ao invés disso, segue uma tendência linear na faixa de 5-300 K.

A Fig. 11b mostra as medições M-H a 4 e 300 K. A magnetização de saturação (M_s) a 4 e 300 K foi determinada como 30,2 e 24,5 emu/g, respectivamente. Esses valores são menores quando comparados com as amostras a granel. A hipótese é que essa redução se deva à dissolução do carbono na liga NiFe-Nps no processo de redução química. Na verdade, menores valores de M_s também foram obtidos em amostras de nanocompósitos de metal-carbono de Fe-C, Ni-C, Co-C, CoFe-C, NiFe-C [8,14,15].

A inserção na Fig. 11b mostra uma visão ampliada de ambas curvas de histerese. Como observado, a medição em 4 K tem valores mais altos de magnetização de remanência (M_r) e campo de coercividade (H_c), que são de 11,6 emu/g e 350 Oe. Assim, a 4 K, $M_r/M_s = 0,38$. Um valor de $M_r/M_s = 0,5$ é para partículas uniaxiais não interagentes de domínio único com o eixo fácil de magnetização sendo orientado aleatoriamente e $M_r/M_s < 0,5$ significa que as partículas interagem por interações dipolares antiferromagnéticas.

Recentemente, Manukyan et al. [16] estudaram Nps de Ni com tamanhos na faixa de 4-40 nm que foram revestidas por carbono. Uma grande diminuição de M_s foi observada quando o tamanho da partícula diminuiu, apresentando um paramagnetismo gigante na faixa de 4-10 nm. O momento magnético de Nps de Ni, com $d \approx 10$ nm, nos nanocompósitos de Ni-C foi de $0,06 \mu B/\text{átomo}$ em $T = 10$ K. Esse valor era uma ordem de magnitude menor do que o Ni em massa. Manukyan et al. concluíram que a transferência de elétrons de uma matriz de carbono para Nps de Ni acarreta à formação de uma camada não magnética na superfície e leva a uma redução na densidade de estados no nível de Fermi do Ni.

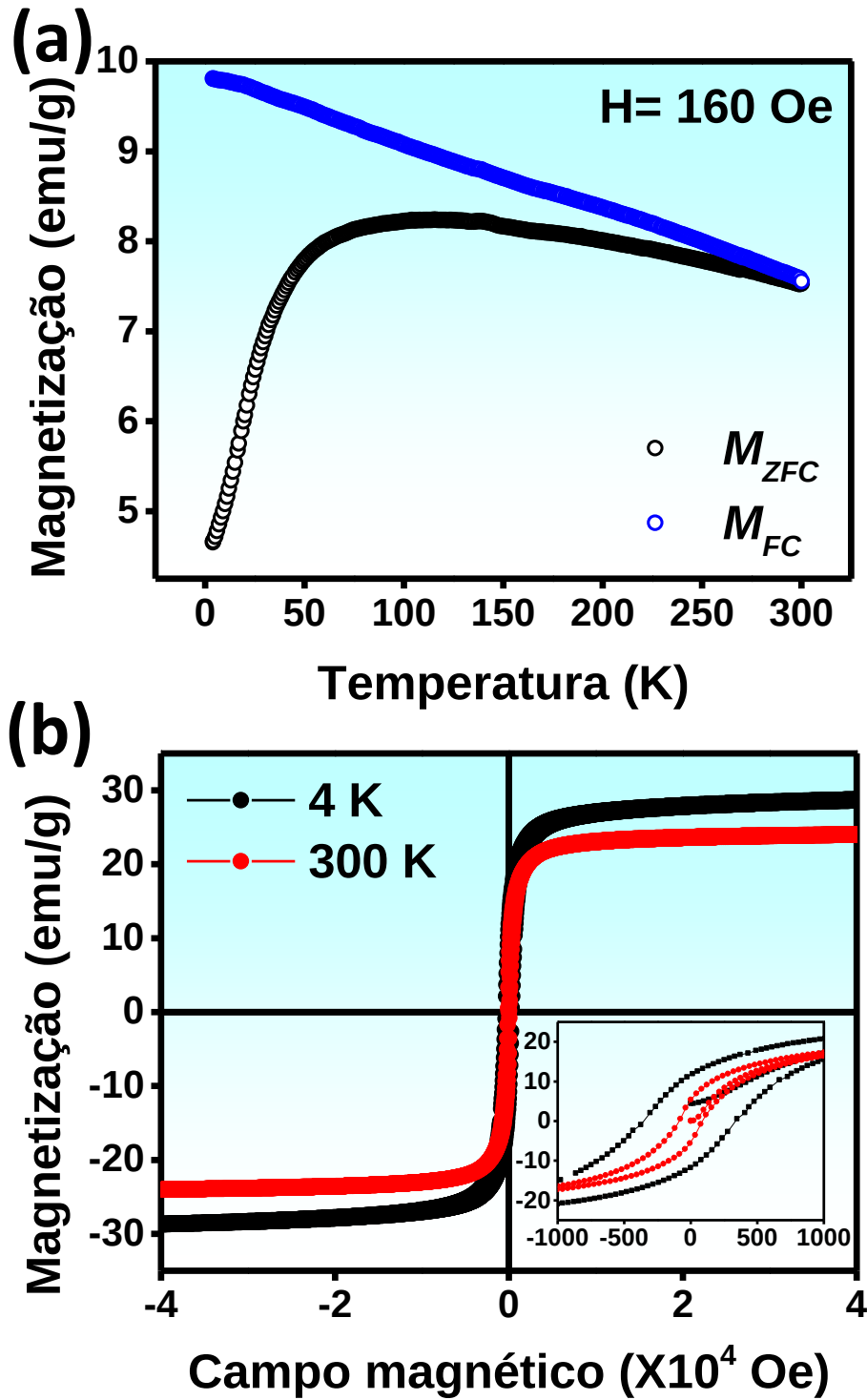


Fig. 11. (a) M_{zfc} e M_{fc} em função da temperatura e (b) histerese isotérmica das fibras NiFe-carbono registradas a 4 K e 300 K.

3.4.3. Caracterização Eletroquímica

O desempenho catalítico das fibras de NiFe-carbono foi avaliado usando as técnicas de voltametria linear (LSV) e cíclica (CV), cronopotenciometria por 15 h e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). [Figs. 12 \(a,b\)](#) mostram as curvas LSV e as inclinações Tafel dos eletrodos de NiFe-carbono e espuma de Ni. Conforme observado, os valores dos sobrepotenciais (η) para eletrodos feitos com fibras de NiFe-carbono e espuma de Ni foram de 296 e 515 mV vs. RHE a 10 mA cm⁻², enquanto as inclinações de Tafel foram de 56 e 127 mV dec⁻¹, respectivamente. De acordo com o modelo de reação proposto por Krasil'shchikov para OER, a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante no eletrocatalisador de NiFe-carbono, devido ao valor do declive de Tafel ser próximo a 60 mV dec⁻¹ [6]. A atividade eletrocatalítica das fibras de NiFe-carbono obtidas por solution blow spinning está de acordo com os principais eletrocatalisadores à base de NiFe relatados na literatura (consulte a [Tab. 5](#)). Com base nos resultados de CV ([Fig. 12c](#)), a capacitância de camada dupla (C_{dl}) do eletrocatalisador de NiFe-carbono foi determinada como 3,4 mF (ver [Fig. 12d](#)). A área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foi determinada usando a equação $ECSA = C_{dl}/C_s$ [6], onde C_s é a capacitância específica adotada como 0,040 mF cm⁻² para materiais à base de NiFe [6]. Então, o ECSA calculado para o eletrodo de NiFe-carbono foi de 85 cm². A frequência de rotação (TOF) para valores de η de 296 e 350 mV foram determinadas como sendo 6×10^{-3} e $4,11 \times 10^{-2}$ mol O₂ s⁻¹ (ver [Fig. 12e](#)), respectivamente. O eletrodo de NiFe-carbono exibe excelente estabilidade química e mecânica ao longo de 15 h sob uma corrente de eletrólise de 10 mA cm⁻² (ver [Fig. 12f](#)). Nenhuma evidência de degradação foi observada.

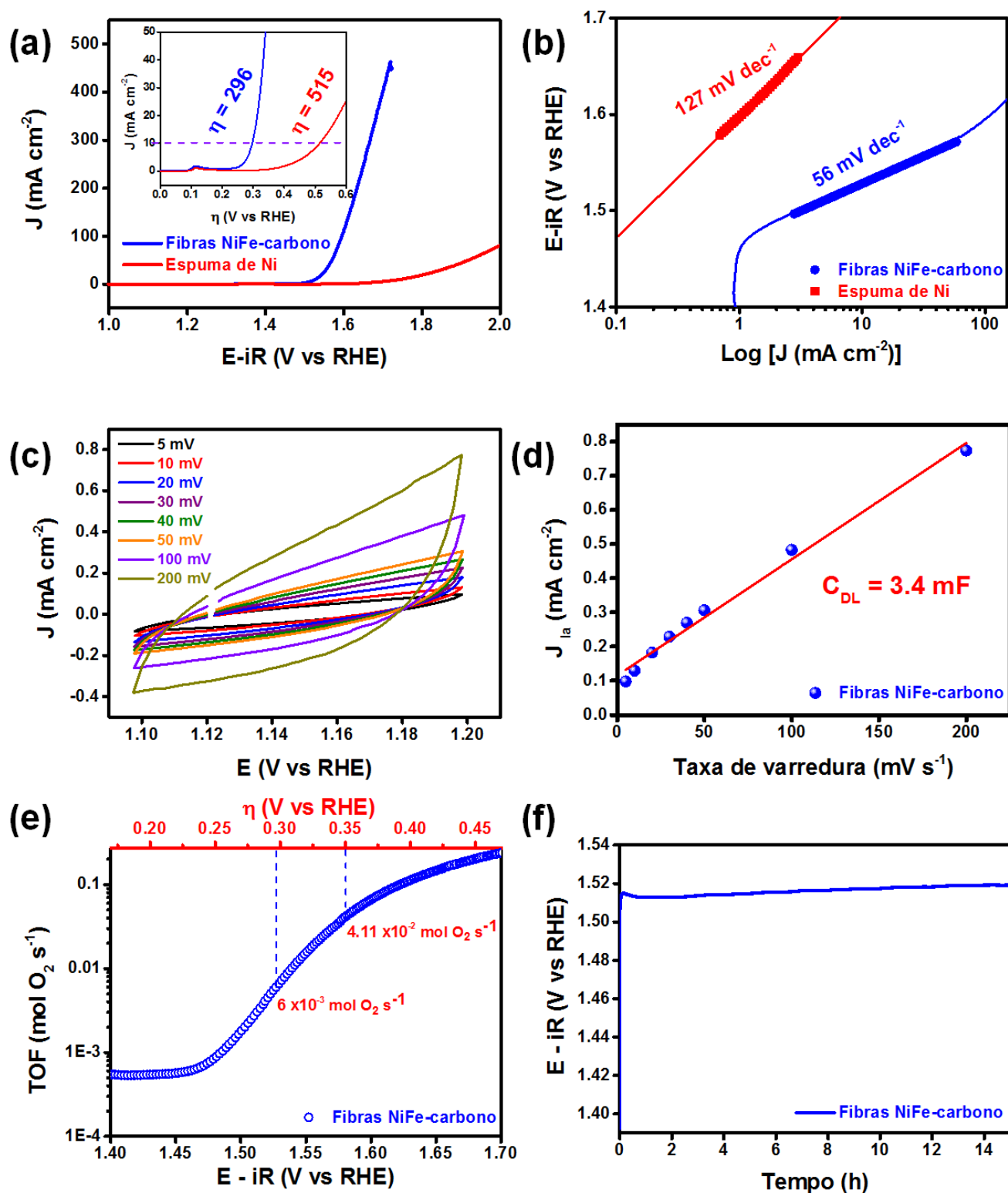


Fig. 12. (a) LSV (b) e inclinação Tafel para eletrodos de NiFe-carbono e espuma de Ni; (c) voltamogramas cíclicos (CV) e (d) capacitância de camada dupla (C_{dl}) para determinar o ECSA do eletrodo de NiFe-carbono. (e) Frequência de rotação (TOF) e (f) cronopotenciometria em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas.

Tab. 5. Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em NiFe para OER relatados na literatura.

Catalisador	Substrato	η_{10} (mV vs RHE) / eletrólito	Inclinação de Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Referência
NiFe-carbono por SBS	Espuma de Ni	296 (1 M KOH)	56	Este trabalho
NiFe-NiFe ₂ O ₄ por SBS	Espuma de Ni	316 (1 M KOH)	74	[6]
NiFe@PCN	Carbono vítreo	310 (1 M KOH)	38	[17]
DS ⁻ -NiFe LDH	Carbono vítreo	300 (1 M KOH)	36	[18]
NiFe LDH/Co,N-CNF	Carbono vítreo	312 (0.1 M KOH)	60	[19]
Fe ₂ Ni-BPTC ^{MOF}	Pano de carbono	365 (0.1 M KOH)	81.8	[20]
NiFe@NC	Pano de carbono	297 (1 M KOH)	48	[21]
NiFe-NC ^{AC}	Carbono vítreo	330 (0.1 M KOH)	59	[22]
FeNi-NiFe ₂ O ₄ @NC HMB	Carbono vítreo	316 (1 M KOH)	60	[23]
FeNi-NPC	Papel-carbono	310 (0.1 M KOH)	62	[24]
Fe _{0.5} Ni _{0.5} - glycerolates MS	Carbono vítreo	320 (1 M KOH)	50	[25]

O espectro de impedância foi coletado no potencial (DC) de 1,45 V vs. RHE, para obter informações sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo em relação a OER. Os gráficos de Nyquist (Fig. 13) e Bode (inserida na Fig. 13) revelam que o mecanismo é dominado por um processo de transferência de carga. No entanto, o semicírculo incompleto sugere limitações no processo de transferência de massa [10]. Como uma única constante de tempo foi observada no domínio da impedância do eletrodo, o circuito de Randles (inserido na Fig. 13) foi usado para ajustar o espectro. A impedância da solução (R_s) de 0,36 Ω confirma o bom contato físico entre o catalisador e o coletor de corrente. O baixo valor encontrado para a resistência de transferência de carga ($R_{CT} = 68 \Omega$) favorece a transferência de elétrons durante as reações faradáicas de OER. A alta

capacitância ($C_{dl} = 15,96$ mF) obtida nesta polarização pode ser atribuída à adsorção das espécies eletroativas, o que aumenta a taxa de OER [26].

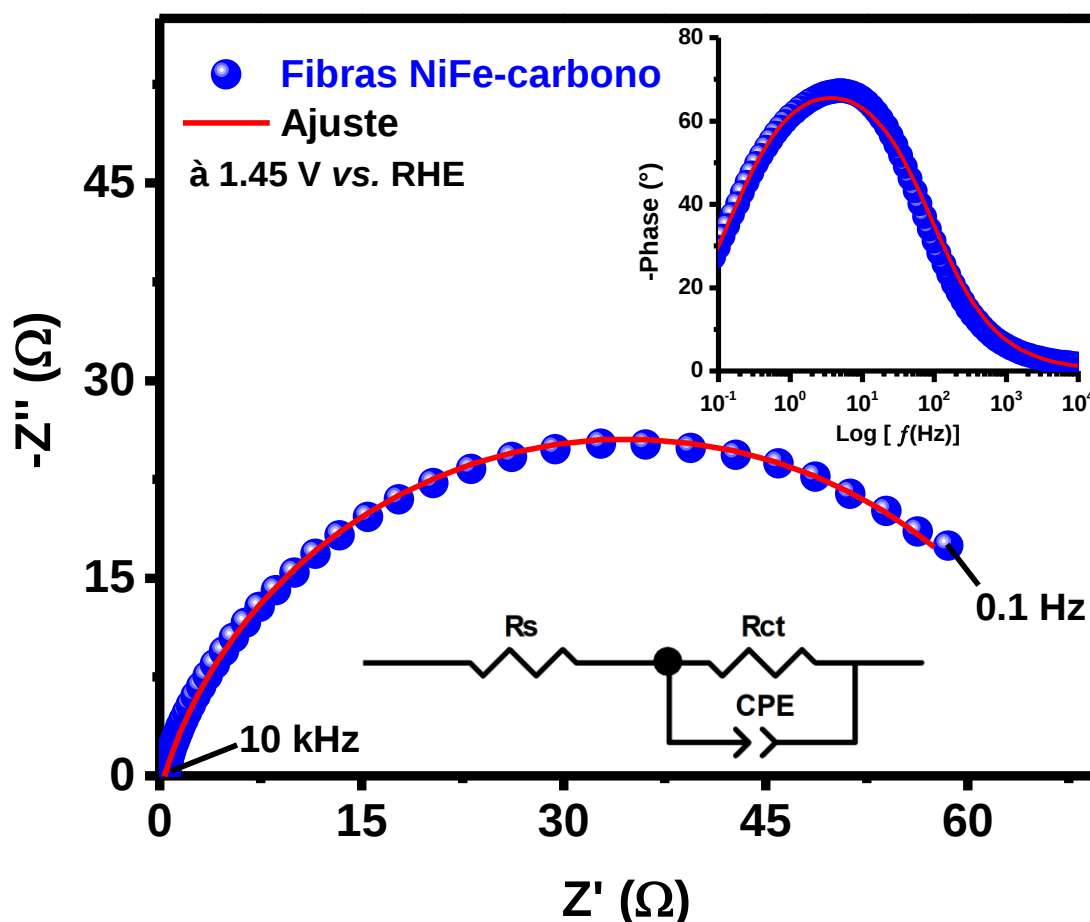


Fig. 13. Espectros EIS do eletrocatalisador de NiFe-carbono a 1,45 V vs. RHE.

3.5. Conclusões

Nps de NiFe embutidas em fibras de carbono foram obtidos com sucesso por SBS a partir de soluções de poli(vinilpirrolidona) e precursores de Ni e Fe. As fibras de NiFe-carbono são compostas de NiFe-Nps com diâmetros variando de 4 a 12 nm, enquanto as fibras de carbono têm um diâmetro médio de 827 nm. Em baixas temperaturas, Nps superparamagnéticas com tamanho de 7,47 nm e uma temperatura do tipo bloqueio de 115 K foram observadas. A magnetização de saturação (M_s) a 4 e 300 K foi de 30,2 emu/g e 24,5 emu/g, respectivamente. O M_s baixo pode ser devido à dois fatores: (1) incorporação de carbono nas Nps de NiFe e (2) formação de uma fina camada de óxido na superfície que pode criar uma camada magneticamente morta. Por fim, o

eletrocatalisador apresenta baixo sobrepotencial ($\eta = 296 \text{ mV}$) a 10 mA cm^{-2} e alta estabilidade química e mecânica.

3.6. Referências

- [1] X. Sun, X. Zhang, P. Wang, M. Yang, J.Q. Ma, Z.L. Ding, B.Q. Geng, M. Wang, Y.Q. Ma, Evolution of structure and magnetism from $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 1$ and 1.5) to Ni-Fe alloys and to Ni-Fe-N, *Materials Research Bulletin*. 95 (2017) 261–266. doi:10.1016/j.materresbull.2017.07.030.
- [2] G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, T.F. Otero, Magnetic nanocomposites formed by FeNi_3 nanoparticles embedded in graphene. Application as supercapacitors, *Particle and Particle Systems Characterization*. 30 (2013) 853–863. doi:10.1002/ppsc.201300186.
- [3] B. Zhang, N.E. Fenineche, L. Zhu, H. Liao, C. Coddet, Studies of magnetic properties of permalloy ($\text{Fe}_{30\%}\text{Ni}$) prepared by SLM technology, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 495–500. doi:10.1016/j.jmmm.2011.08.030.
- [4] X. Lu, J. Wu, G. Huo, Q. Sun, Y. Huang, Z. Han, G. Liang, Protein-passivated FeNi_3 particles with low toxicity and high inductive heating efficiency for thermal therapy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 414 (2012) 168–173. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.062.
- [5] Y. Feng, T. Qiu, Enhancement of electromagnetic and microwave absorbing properties of gas atomized Fe-50 wt%Ni alloy by shape modification, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2528–2533. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.029.
- [6] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun $\text{NiFe-NiFe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 139 (2020) 109325. doi:10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [7] M. Gong, H. Dai, A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts, *Nano Research*. 8 (2015) 23–39. doi:10.1007/s12274-014-0591-z.
- [8] Z. Yang, H. Lv, R. Wu, Rational construction of graphene oxide with MOF-

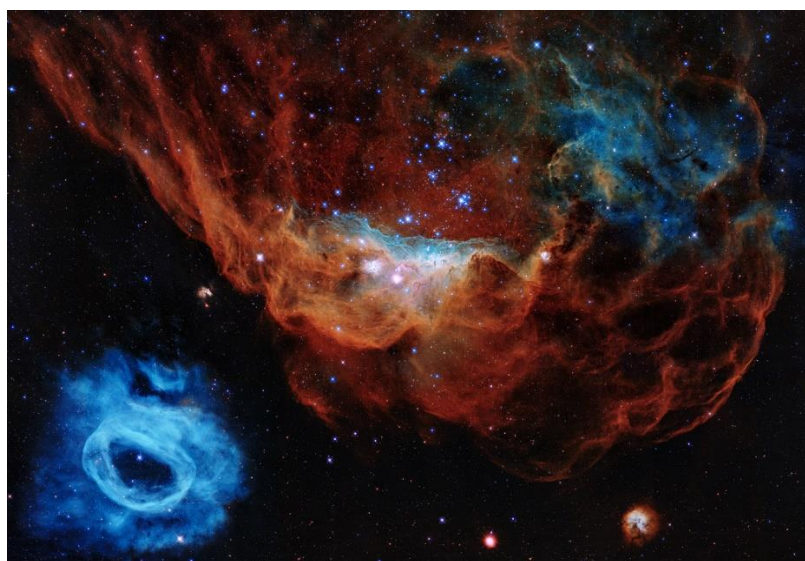
- derived porous NiFe@C nanocubes for high-performance microwave attenuation, *Nano Research*. 9 (2016) 3671–3682. doi:10.1007/s12274-016-1238-z.
- [9] R.A. Raimundo, V.D. Silva, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, M.A. Morales, Ni/NiO-carbon composite fibers prepared by solution blow spinning : Structure and magnetic properties, *Ceramics International*. 46 (2020) 18933–18939. doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.216.
- [10] V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 3798–3810. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.156.
- [11] A.X.S. Bruker, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, *Scientific American*. 302 (2009) 4–4. doi:10.1038/scientificamerican0610-4.
- [12] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [13] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [14] I. V. Byzov, A.A. Mysik, A.S. Konev, S.I. Novikov, A.Y. Yermakov, Synthesis, Magnetic Properties, and Relaxivity of CoFe@C and NiFe@C Nanocomposites, *Physics of Metals and Metallography*. 120 (2019) 254–259. doi:10.1134/S0031918X19030037.
- [15] I. V. Byzov, A.A. Mysik, M.A. Uimin, A.E. Ermakov, A.S. Konev, S.I. Novikov, Magnetic nanopowders FeC, CoC, NiC, Fe₃O₄ as materials for biosensors with the use of nuclear magnetic relaxometry, *Mezhdunar. Zh. Priklad. Fundam. Issled.* 1 (2018) 41–45.
- [16] A. Manukyan, A. Elsukova, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, S. Sulyanov, M. Spasova, F. Römer, M. Farle, E. Sharoyan, Structure and size dependence of the magnetic properties of Ni@C nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 467 (2018) 150–159. doi:10.1016/j.jmmm.2018.07.056.
- [17] C. Wu, X. Zhang, Z. Xia, M. Shu, H. Li, X. Xu, R. S, A.I. Rykov, J. Wang, S. Yu,

- S. Wang, G. Sun, Insight into the Role of Ni-Fe Dual Sites towards Oxygen Evolution Reaction Based on Atomically Metal-Doped Polymeric Carbon Nitride, *Journal of Materials Chemistry A*. (2012) 1–11. doi:10.1039/C9TA03163D.
- [18] L. Dang, H. Liang, J. Zhuo, B.K. Lamb, H. Sheng, Y. Yang, S. Jin, Direct Synthesis and Anion Exchange of Noncarbonate-Intercalated NiFe-Layered Double Hydroxides and the Influence on Electrocatalysis, *Chemistry of Materials*. 30 (2018) 4321–4330. doi:10.1021/acs.chemmater.8b01334.
- [19] Q. Wang, L. Shang, R. Shi, X. Zhang, Y. Zhao, G.I.N. Waterhouse, NiFe Layered Double Hydroxide Nanoparticles on Co,N-Codoped Carbon Nanoframes as Efficient Bifunctional Catalysts for Rechargeable Zinc – Air Batteries, *Advanced Energy Materials*. 1700467 (2017) 1–7. doi:10.1002/aenm.201700467.
- [20] X. Wang, L. Dong, M. Qiao, Y. Tang, J. Liu, Y. Li, S. Li, J. Su, Y. Lan, Exploring the Performance Improvement of the Oxygen Evolution Reaction in a Stable Bimetal – Organic Framework System, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 9660–9664. doi:10.1002/anie.201803587.
- [21] Y. Zhang, X. Xia, X. Cao, B. Zhang, N.H. Tiep, H. He, S. Chen, Y. Huang, H.J. Fan, Ultrafine Metal Nanoparticles/N-Doped Porous Carbon Hybrids Coated on Carbon Fibers as Flexible and Binder-Free Water Splitting Catalysts, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1–8. doi:10.1002/aenm.201700220.
- [22] C. Andronesco, S. Barwe, E. Ventosa, J. Masa, E. Vasile, B. Konkena, S. Mçller, W. Schuhmann, Powder Catalyst Fixation for Post-Electrolysis Structural Characterization of NiFe Layered Double Hydroxide Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts, *Angew.Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 11258–11262. doi:10.1002/anie.201705385.
- [23] Y. Ma, X. Dai, M. Liu, J. Yong, H. Qiao, A. Jin, Z. Li, X. Huang, H. Wang, X. Zhang, Strongly Coupled FeNi Alloys/NiFe₂O₄@Carbonitride Layers-Assembled Microboxes for Enhanced Oxygen Evolution Reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8 (2016) 34396–34404. doi:10.1021/acsami.6b11821.
- [24] H.X. Zhong, J. Wang, Q. Zhang, F. Meng, D. Bao, T. Liu, X.Y. Yang, Z.W. Chang, J.M. Yan, X.B. Zhang, In Situ Coupling FeM (M = Ni, Co) with Nitrogen-Doped Porous Carbon toward Highly Efficient Trifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Rechargeable Zn–Air Battery, *Advanced Sustainable Systems*. 1 (2017) 1–8. doi:10.1002/adsu.201700020.
- [25] M. Wang, J. Jiang, L. Ai, Layered Bimetallic Iron-Nickel Alkoxide Microspheres

- as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 6 (2018) 6117–6125. doi:10.1021/acssuschemeng.7b04784.
- [26] J.R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A.T. Bell, T.D. Tilley, Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 19022–19029. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05861.

4. Nanopartículas magnéticas da liga NiFe aplicadas à catálise da reação de evolução de oxigênio em meio alcalino

Nesta imagem que comemora o 30º aniversário do Hubble, a nebulosa vermelha gigante (NGC 2014) e sua vizinha azul menor (NGC 2020) fazem parte de uma vasta região de formação de estrelas na Grande Nuvem de Magalhães, uma galáxia satélite da Via Láctea, localizada 163.000 anos luz de distância. Registro e cortesia da NASA/JPL-Caltech/University of Arizona, através do Telescópio Espacial Hubble.



Novidades deste capítulo:

- ✓ Nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) monodispersas de alta pureza preparadas por um método Sol-gel protéico.
- ✓ Ligas NiFe-CCC e NiFe-CFC obtidas a partir da redução química de nanopartículas de ferrita de níquel.
- ✓ Medições magnéticas até 900 K.
- ✓ Nanopartículas de ligas de NiFe possuem aglomerados ricos em Fe.
- ✓ Ligas metálicas com baixo sobrepotencial em 10 mA cm^{-2} e alta durabilidade para OER.

4.1. Resumo

Neste estudo, nanopartículas da liga de NiFe foram preparadas utilizando o método sol-gel protéico seguido de redução química em atmosfera de H_2 nas temperaturas de 500 e 700 °C. As amostras são rotuladas como NiFe-500 e NiFe-700. As propriedades morfológicas, estruturais, magnéticas e a aplicação como eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER) foram avaliadas por técnicas como XPS, TEM, espectroscopia Mössbauer, medidas magnéticas DC e medidas eletroquímicas. A amostra NiFe-500 tem ligas CFC e CC de NiFe, enquanto a amostra NiFe-700 apresenta apenas liga CFC de NiFe. Para ambas as amostras, medidas de magnetização na faixa de 300-900 K mostraram a presença da fase de Griffiths, indicando a formação de aglomerados de ligas de Fe ou NiFe ricas em Fe. A amostra NiFe-500 teve transições ferromagnéticas (FM) em 533, 700 e 834 K, atribuídas às ligas $Ni_{37}Fe_{63}$ -CFC, $Ni_{46}Fe_{54}$ -CFC e $Ni_{55}Fe_{45}$ -CFC, respectivamente. A liga CCC de NiFe tem sua transição FM acima de 900 K e não é possível observar com configuração experimental. Enquanto isso, para a amostra NiFe-700 são observadas três transições em 480, 655 e 825 K, atribuídas às ligas $Ni_{34}Fe_{66}$ -CFC, $Ni_{43}Fe_{57}$ -CFC e $Ni_{54}Fe_{46}$ -CFC, respectivamente. A 5 K, as amostras NiFe-500 e NiFe-700 tiveram magnetizações de saturação (M_s) de 164,2 e 173,6 emu/g, respectivamente. Para aplicações de OER as amostras NiFe-500 e NiFe-700 apresentaram sobrepotenciais de 319 e 307 mV a 10 mA cm^{-2} . Esses potenciais indicaram uma atividade eletrocatalítica superior em comparação aos catalisadores convencionais de RuO_2 e IrO_2 . Além disso, as amostras apresentaram alta estabilidade eletroquímica em estudos cronopotenciométricos por até 15 h. Esses resultados sugerem que as ligas de NiFe são promissoras no desenvolvimento de eletrodos para sistemas de armazenamento e conversão de energia, devido ao seu alto desempenho e baixo custo de fabricação.

Palavras-chave: Liga de NiFe, Propriedades magnéticas, OER.

4.2. Introdução

Há um interesse crescente em nanoligas de Ni-Fe (Cúbico de face centrada, CFC) devido às suas estruturas e propriedades exclusivas, incluindo alta permeabilidade magnética, alta temperatura de Curie, alta magnetização de saturação e boa condutividade elétrica [1–5]. Esses nanomateriais são aplicados em biomedicina como agentes terapêuticos e diagnósticos [6,7], catálise [8], armazenamento de energia [9], absorvedores de ondas eletromagnéticas [10] e sensores [11], sendo as ligas de Ni-Fe com cerca de 10-90 em at.% ferro as mais utilizadas [12]. As composições $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (permalloy) e $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$ (elinvar) são utilizadas em blindagem magnética, atuadores e motores magnéticos [13]. Ligas Invar, em particular a composição $\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{64}$, têm sido extensivamente exploradas em pesquisas porque têm expansão térmica quase zero em uma ampla faixa de temperatura e são aplicadas a grandes recipientes de líquidos criogênicos e telas coloridas de alta definição [12]. Ligas com concentrações de níquel acima de 30 at.% são as mais versáteis entre os materiais magnéticos macios e são usadas em aplicações eletromagnéticas. Abaixo de 30 at.% Ni, essas ligas têm uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) antiferromagnética com temperatura de Néel relativamente baixa. Ligas com teor de níquel próximo a 80 at.% têm alta permeabilidade magnética, enquanto os valores máximos de magnetização de saturação e resistividade elétrica são observados em 50 at.% e 30 at.% em Ni [14].

Por essas razões, nanopartículas de Ni-Fe com morfologias específicas e composição e controle de estrutura rigorosos têm ganhado cada vez mais atenção [15]. A literatura relata a síntese de ligas de Ni-Fe por redução de poliol [16], fusão por indução a vácuo [17], precipitação química [18], metalurgia do pó [19], síntese hidrotérmica [20], fusão seletiva a laser [21], Sol-gel [22], condensação de fase gasosa [23], galvanoplastia [24], solution blow spinning [25], eletrospinning [26] e assim por diante. Dentre as técnicas citadas, a obtenção de ligas de Ni-Fe por redução química (sob atmosfera de hidrogênio) de ferritas do tipo espinélio (NiFe_2O_4) é uma forma relativamente simples que requer baixas temperaturas de processamento. A produção de ligas metálicas através da redução de ferritas de cobalto [27] e níquel [22], bem como, hexaferritas de estrôncio [28,29] e bário [30] tem sido amplamente investigadas. Lima et al. [31] relataram a produção de ligas de Ni-Fe pela redução da ferrita de Ni, resultando na fase de tetraenita com temperatura de Curie (T_c) muito próxima da amostra meteórica de tetrataenita. Sun et al. [22] estudaram a estrutura e as propriedades magnéticas do $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}$ ($x = 0; 0,5; 1;$

1,5) preparado por Sol-gel, e alcançaram um alto momento magnético para ligas com $x = 0,5$ e $1,5$. Azizi et al. [8,32] sintetizaram ligas de Ni-Fe e Ni-Co-Fe pelas reduções químicas das ferritas Ni e Ni-Co, respectivamente, obtendo os seguintes resultados: (a) agregados de ligas metálicas com tamanhos micrométricos; (b) magnetização de saturação (M_s) de 45,9 emu/g e 42,9 emu/g; (c) campo de coercividade (H_c) de 69,2 Oe e 116,2 Oe; e (d) magnetização remanente (M_r) de 3,4 emu/g e 2,7 emu/g.

Do ponto de vista da sustentabilidade energética, as ligas metálicas são candidatos promissores para a reação de evolução de oxigênio (OER, $4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$), que tem sido usado na conversão de energia e tecnologias de armazenamento, como baterias de metal-ar, células de combustível e células de eletrólise [33]. Em particular, a liga de NiFe tem despertado interesse dos pesquisadores devido ao seu excelente desempenho como eletrocatalisador para OER em meio alcalino, apresentando alta eficiência e estabilidade, alta resistência à degradação química/mecânica e baixo sobrepotencial (η) para gerar uma densidade de corrente de referência de 10 mA cm^{-2} [34].

Os nanomateriais de ligas metálicas, em geral, podem cristalizar nas mais diversas formas: Hexagonal compacto (HC), Cúbica de face centrada (CFC), Cúbica de corpo centrado (CCC) e Tetragonal centrado na face (TCF) [35]. Cada tipo de estrutura cristalina possui propriedades eletrônicas exclusivas que influenciam diretamente a atividade catalítica. Portanto, a escolha (seletividade) da estrutura cristalina que apresenta uma alta proporção de facetas expostas pode ser uma estratégia para melhorar o desempenho catalítico [36–38]. Na verdade, alguns trabalhos já foram realizados para estudar o efeito da estrutura cristalina (CFC, HC, TCF) nas propriedades eletrocatalíticas. Por exemplo, nanopartículas de liga de NiFe com estrutura cristalina HC têm atividade catalítica superior para OER em comparação com sua contraparte CFC [37], enquanto nanopartículas de FePt com fase TCF têm maior atividade e durabilidade do que a fase CFC para a reação de redução de oxigênio (ORR) [39].

O desempenho dos eletrocatalisadores também pode ser melhorado pelo controle da composição da liga. De acordo com Vo et al. [40], o aumento do teor de Ni nas ligas $\text{Ni}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x = 0, 25, 50, 75$ e 100) preparadas por eletrodeposição de filme controlável leva a uma redução no valor do sobrepotencial. As ligas $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ e $\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{75}$ apresentam sobrepotencial de 316, 321 e 361 mV, respectivamente.

A revisão escrita por Jamesh Mohammed-Ibrahim [34] relata que a relação estrutura-atividade de materiais à base de NiFe desempenha um papel crucial na geração

de sítios ativos com energia de ligação ideal, diminuindo assim a barreira de energia para a OER. Portanto, projetar catalisadores com uma estrutura eletrônica adequada é um dos grandes desafios da área. Recentemente, relatei a produção de fibras NiFe-NiFe₂O₄ por solution blow spinning com excelente estabilidade química, baixo potencial excessivo ($\eta = 316$ mV vs. RHE a 10 mA cm^{-2}) e uma frequência de rotação (TOF) expressiva de $4,03 \text{ s}^{-1}$ para um sobrepotencial de 400 mV [25] (Capítulo 3 desta tese). Y. Liang et al. [41] relataram o primeiro uso de espuma de NiFe comercial, alcançando atividade catalítica estável por até 10 horas e um sobrepotencial de 320 mV a 10 mA cm^{-2} . M. Biset-Peiró et al. [42] produziram filmes uniformes por evaporação térmica sequencial de Ni e Fe e registraram um sobrepotencial de 370 mV a 10 mA cm^{-2} .

O objetivo desta pesquisa é estudar (i) a eficácia do uso de um método de sol-gel protéico [43–45] para produzir partículas magnéticas de ferrita de níquel de domínio único; (ii) o processo de redução química para a síntese da liga de Ni-Fe; (iii) as propriedades morfológicas, estruturais, químicas e magnéticas, e (iv) a aplicação das ligas de Ni-Fe como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino.

4.3. Materiais e métodos

4.3.1. Materiais

Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Dinâmica Ltda), nitrato de ferro nonahidratado (Fe(NO₃)₂·9H₂O, Sigma Aldrich), gelatina sem sabor (Dr. Oetker, Brasil), metanol (99%, Vetec), solução Nafion® 5% em peso (Sigma-Aldrich), isopropanol (99%, Vetec) e espuma de Ni comercial (Ni 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd.) foram utilizados como materiais de partida.

4.3.2. Preparação de pós de ferrita de níquel (NiFe₂O₄) e ligas de NiFe

(Ni(NO₃)₂·6H₂O, Dinâmica Ltda), Fe(NO₃)₃·9H₂O (99%, Sigma-Aldrich) e gelatina sem sabor (Dr. Oetker, Brasil) foram usados para sintetizar NiFe₂O₄. Inicialmente, 2,0 g de gelatina foram dissolvidos em 50 ml de água destilada a 70 °C. Posteriormente, foram adicionados 2,477 g de nitrato de níquel e 6,894 g de nitrato de ferro (proporção molar Ni:Fe de 1:2). A solução final foi agitada a 90 °C até a evaporação

da água e formação do gel. O precursor foi tratado a 800 °C durante 2 h na presença de ar. Em seguida, o pó de ferrita de níquel foi tratado termicamente a 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700) por 2 h e sob fluxo de H₂. As amostras quimicamente reduzidas foram resfriadas até a temperatura ambiente na presença de gás H₂. A Fig. 14 mostra a representação esquemática do processo de fabricação das nanopartículas da liga de NiFe. Imediatamente após a produção, as amostras reduzidas foram encerradas em gás argônio para evitar a oxidação.

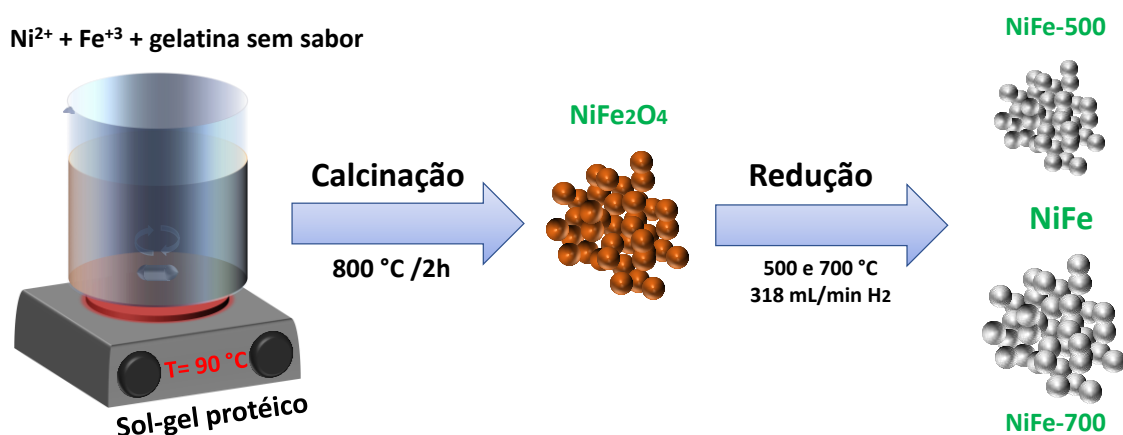


Fig. 14. Representação esquemática do processo de fabricação das nanopartículas de NiFe_2O_4 e NiFe.

4.3.3. Caracterização morfológica, estrutural, química e magnética

A morfologia e os tamanhos das partículas foram determinados com um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss, Supra 35-VP) equipado com um detector Bruker EDS (XFlash 410-M). Para avaliar a morfologia das amostras, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas usando um microscópio comercial (JEOL, JEM-2100). O software ImageJ [46] foi aplicado para determinar a distribuição do tamanho médio de partícula após a análise de 300 partículas.

A estrutura cristalina foi estudada por difratometria de raios X (Miniflex II, Rigaku), utilizando radiação monocromática de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). Os dados foram registrados no intervalo 2θ de 10° a 80° , com tamanhos de passo de $0,02^{\circ}$. Os modos vibracionais da NiFe_2O_4 foram estudados em um espectrômetro de infravermelho (IRPrestige-21, Shimadzu). Os tamanhos de cristalito e parâmetros de rede foram determinados pelo refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios-X usando o

software TOPAS [47].

A natureza química da superfície das amostras foi estudada usando espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A análise foi efetuada num sistema de ultra-alto vácuo com uma pressão de base de 2×10^{-10} mbar localizado no TEMA, Universidade de Aveiro (Portugal), utilizando um espectrômetro SPECS Phoibos 150 com fonte de raios X monocromática Al K α de alta intensidade (1486,6 eV). Os espectros de alta resolução foram registrados no ângulo de decolagem de emissão normal e com uma energia de passagem de 20 eV, que fornece um alargamento de pico instrumental geral de 0,5 eV. A energia de ligação foi referenciada à linha C 1s em 284,5 eV para calibração. Usando o software de ajuste XPSPEAK 4.1, a altura, área e posição dos picos foram determinadas aliando a separação dos espectros XPS medidos.

Os espectros Mössbauer foram registrados a 300 K usando um espectrômetro SEECO e uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ com atividade de 20 mCi, e foram ajustados usando o software NORMOS90 [48]. Os deslocamentos do isômero são relativos ao $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K.

As medições magnéticas em função do campo magnético e da temperatura (M-H e M-T) foram realizadas utilizando um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS-Dynacool, Quantum Design) equipado com um magnetômetro de amostra vibratória (VSM). As medições M-H foram registradas a 5 K sob um campo máximo de 10 T. As medições M-T foram registradas de 300 K a 900 K sob um campo magnético de 160 Oe.

4.3.4. Preparação de eletrodos e caracterização eletroquímica

A atividade eletroquímica para OER das amostras de NiFe foram avaliadas usando um Metrohm Autolab PGSTAT204-FRA32 M em um sistema de três eletrodos com uma solução alcalina de KOH (1 M, pH = $13,58 \pm 0,03$) a 25 °C. Fio de platina e Ag/AgCl (3 M KCl) foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando a tinta catalítica sob um substrato (espuma de níquel). Antes do processo de deposição, o substrato de espuma de Ni foi limpo por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e finalmente em água deionizada, cada processo em períodos de 10 minutos. As tintas catalíticas foram preparadas com 5 mg do catalisador (NiFe-500 e NiFe-700) e 20 μL de Nafion 5%, sendo posteriormente misturadas em 500 μL de isopropanol e sonicadas por 10 minutos para preparar uma tinta com dispersão adequada. Em seguida, as tintas foram depositadas em substratos de Ni (1

cm x 1 cm) e secas em temperatura ambiente por 5 h.

Todos os valores de potencial (com iR corrigido) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Eq. (11)), enquanto os valores de sobrepotencial (η) foram calculados pela Eq. (12). A voltametria de varredura linear (LSV) foi verificada em 5 mV s^{-1} na faixa de potencial de 0,1 a 1,5 V. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na faixa de frequência de 0,1 Hz a 10 kHz, sob potencial DC (1,6 V vs. RHE) e amplitude de tensão de 5 mV. Os experimentos de cronopotenciometria por 15 horas a 10 mA cm^{-2} foram realizados para verificar a estabilidade a longo prazo.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \cdot \text{pH} + 0.1976 \quad (11)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (12)$$

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Caracterização da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) produzida por síntese Sol-gel protéico

Os resultados de Microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanho de partícula, FT-IR e difração de raios-X (XRD) do pó de ferrita de níquel sintetizado pelo método de sol-gel protéico são mostrados na Fig. 15. A imagem FESEM (Fig. 15a) foi expandida para fornecer características mais visíveis das propriedades microestruturais e morfológicas do NiFe_2O_4 . As nanopartículas estão bastante aglomeradas e possuem uma morfologia quase esférica com um diâmetro médio de 40 nm (Fig. 15b). A formação da estrutura espinélica (NiFe_2O_4) é sugerida pela técnica FT-IR (Fig. 15c), na faixa de frequência $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, uma vez que uma banda cátion-oxigênio é observada em 590 cm^{-1} e é atribuída ao alongamento da vibração do tetraedro Fe-O. Além disso, três bandas largas são observadas em 1650 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} e são atribuídas a vibrações H-O-H devido à água absorvida/livre, enquanto a banda de 1130 cm^{-1} é atribuída a traços de íons nitrato. Uma única banda observada próxima a 3000 cm^{-1} está associada ao alongamento C-H. O padrão de difração de raios-x refinado (Fig. 15d) confirma uma fase única com picos de difração característicos da estrutura cristalina do tipo espinélio de NiFe_2O_4 (cartão ICSD n° 40040, grupo espacial Fd-3mS, 227, parâmetro de rede $a = 8,33$

Å) [49]. Onze picos de difração são observados nas posições $2\theta = \{30,2^\circ; 35,6^\circ; 37,2^\circ; 43,3^\circ; 53,7^\circ; 57,3^\circ; 62,9^\circ; 71,4^\circ; 74,5^\circ; 75,5^\circ; \text{e } 79,54^\circ\}$ e são indexados aos índices de Miller (110), (200), (211), (110), (200), (211), (110), (200), (211), (110) e (200), respectivamente. O parâmetro de rede refinado de NiFe_2O_4 é 8,337 Å, que está de acordo com o relatado anteriormente. Os valores de 2,38% e 0,91% foram determinados para R_{wp} e R_{exp} , respectivamente. O valor $\chi^2 = 2,61$ sugere um bom ajuste entre o modelo experimental e calculado. O pó de NiFe_2O_4 apresentou tamanho de cristalito de 39 nm, que está de acordo com o tamanho de partícula (40 nm) calculado pela FESEM. Com base nesses resultados, a síntese sol-gel protéico mostra-se uma abordagem química eficiente para a obtenção de partículas de pó monodispersas de alta pureza.

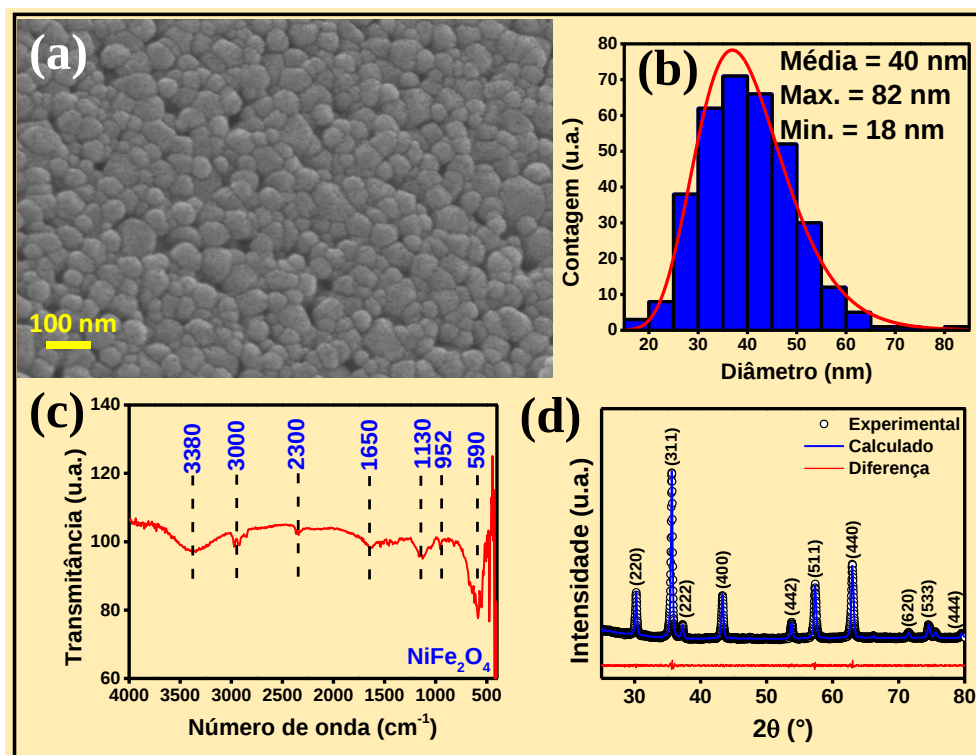


Fig. 15. (a) imagem FESEM, (b) distribuição de tamanho de partícula, (c) espectro de FTIR e (d) padrão de difração de raios-x refinado de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) sintetizada pelo método Sol-gel protéico.

4.4.2. Caracterização estrutural, morfológica e química

Os padrões de difração das ligas de Ni-Fe produzidas por redução sob atmosfera de H_2 são mostrados na Fig. 16. As amostras preparadas apresentam picos de difração

intensos e bem definidos, com pequena largura à meia altura. Os picos observados nos experimentos de difração estão associados às fases cristalinas de soluções sólidas de Ni na base de γ -Fe (CFC, Cúbica, Estrutura do tipo cfc (ccp)-Cu) e α -Fe (CCC, Cúbica, Estrutura do tipo ccc-W). A amostra NiFe-500 mostra uma estrutura cristalina bifásica (CFC e CCC), enquanto a amostra NiFe-700 mostra uma única estrutura cristalina CFC. Os picos de difração da fase CFC estão relacionados aos planos cristalinos (111), (200) e (220), estando localizados em $2\theta = \{43,57^\circ, 50,87^\circ \text{ e } 74,61^\circ\}$, enquanto a fase CCC mostra picos indexados aos planos cristalinos (110), (200) e (211), e são observados nas posições $2\theta = \{44,62^\circ, 64,95^\circ \text{ e } 82,20^\circ\}$, respectivamente. Fases adicionais devido aos óxidos não são detectadas, mostrando que o processo de redução foi realizado com sucesso.

As amostras foram refinadas pelo método de Rietveld, com arquivos de cartões (banco de dados ICSD) das fases $\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{66}$ -CFC ($a = 3,5928 \text{ \AA}$, ICSD n° 632924, Fm-3m (225)) [50] e NiFe-CCC rica em Fe ($a = 2,8650 \text{ \AA}$, ICSD n° 103560, Im-3m (229)) [51]. A Fig. 16 mostra que a amostra NiFe-700 é de fase única CFC e a amostra NiFe-500 é bifásica com ligas de NiFe-CFC e NiFe-CCC. A amostra NiFe-500 possui as mesmas fases da liga NiFe produzida por Dongwook Lim et al. [52] em uma síntese de dois estágios: (i) produção de NiFe_2O_4 por síntese hidrotérmica a 200°C por 12 h, e (ii) subsequente redução a 500°C por 5 h em uma atmosfera mista de 10% H_2 /90 % Ar. A simulação de picos de difração de raios-x usando os cartões CIF também é mostrada na Fig. 16. A ampliação apresentada em forma de inserção na Fig. 16 mostra apenas o pico (111) da fase $\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{66}$ -CFC. Notamos que este pico é simétrico, indicando uma fase homogênea. No entanto, não podemos descartar a presença de ligas de CFC com tamanhos de cristalitos abaixo de 2-3 nm, que não são observadas pela técnica de difração de raios-x, devido ao limite de detecção. O tamanho do cristalito, composição de fase, parâmetros de rede (teóricos e calculados) e fatores de concordância são mostrados na Tab. 6. Os parâmetros de rede das fases $\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{66}$ -CFC e NiFe-CCC estão de acordo com aqueles relatados em seus respectivos cartões ICSD. Os valores máximos dos fatores de concordância $R_{wp} (\%)$ e $R_{exp} (\%)$ são de 3,95% e 3,22%, respectivamente. $\chi^2 \leq 1,23$ indica excelente concordância entre os modelos experimentais e refinados.

Em ambas as amostras, $\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{66}$ -CFC é a fase dominante. Os tamanhos dos cristalitos da fase CFC nas amostras NiFe-500 e NiFe-700 são de 37 nm e 52 nm. O tamanho do cristalito da fase CCC presente na amostra NiFe-500 é de 60 nm. Esses resultados estão de acordo com o diagrama de fases da liga de Ni-Fe para soluções sólidas,

proposto por Swartzendruber et al. [53], J.J. Goldstein et al. [54] e O. Kubaschewsk [55]: **(1)** solução sólida (CFC) (γ Fe, Ni) em uma ampla faixa de composição (20-100% em peso de Ni) e **(2)** solução sólida (CCC) na região rica em ferro (0-10% em peso de Ni) em baixa temperatura (α Fe, $T < 912^\circ \text{C}$), que são destaques desta pesquisa. Nossos resultados concordam bem com outros estudos que utilizaram os métodos de eletrodeposição [12] e explosão elétrica [56] para produzir ligas de NiFe com estrutura bifásica (CFC/CCC) em baixas temperaturas.

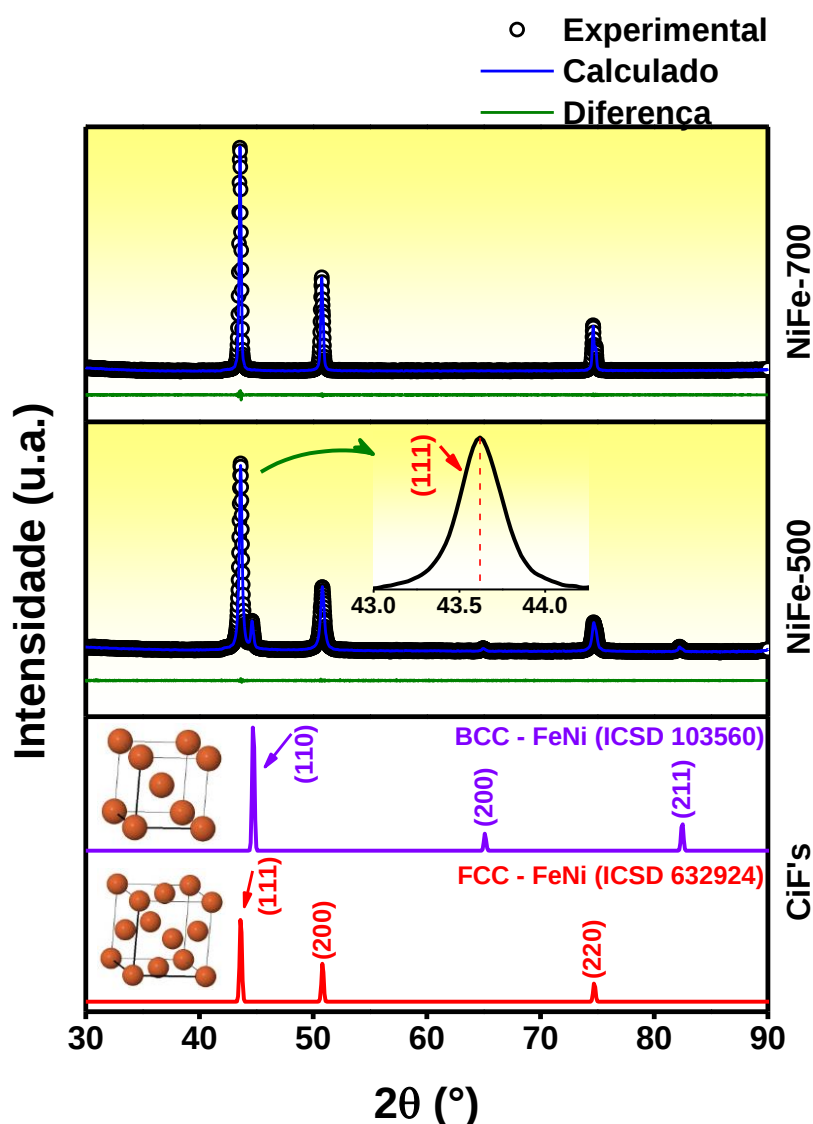


Fig. 16. Padrões de raios-x das ligas Fe-Ni obtidos a partir da redução da ferrita de Ni sob atmosfera de H_2 nas temperaturas de 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700). Padrões de raios-x simulados (de acordo com arquivos CIF) usados para refinar os difratogramas também são mostrados.

Tab. 6. Parâmetros obtidos a partir de refinamentos de Rietveld. Os números entre parênteses são as concentrações relativas.

<i>Amostra</i>	<i>NiFe - CFC (632924)</i>		<i>NiFe - CCC (103560)</i>		<i>Fatores de concordância</i>		
	D (nm)	a (Å)	D (nm)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Ni ₃₄ Fe ₆₆ -(CFC) – ICSD 632924	-----	3.5928	-----	-----	-----	-----	-----
NiFe-(CCC) - ICSD 103560	-----	-----	-----	2.8650	-----	-----	-----
NiFe-500	37 [93 wt%]	3.5906	60 [7 wt%]	2.8685	4.26	3.78	1.13
NiFe-700	52 [100 wt%]	3.5912	-----	-----	3.95	3.22	1.23

Imagens FESEM de amostras de Ni-Fe após o processo de redução a 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700) são mostradas na [Fig. 17](#). Uma análise detalhada das imagens FESEM permitiu determinar a morfologia das partículas e distribuição de tamanho. As micrografias mostram aglomerados compostos por grãos quase esféricos ([Figs. 17 \(a, g\)](#)), indicando que o processo de redução em altas temperaturas causou a coalescência das partículas. As amostras NiFe-500 (tamanho médio de partícula de 72 nm, [Fig. 17b](#)) e NiFe-700 (tamanho médio de partícula de 287 nm, [Fig. 17h](#)) tiveram seus tamanhos de partícula variando de 31 a 140 nm e 170 a 570 nm, respectivamente. Ambas as amostras têm tamanhos de partículas maiores do que aqueles da amostra do precursor de ferrita de níquel ([Fig. 15b](#)). A distribuição espacial dos metais de Ni e Fe nesses materiais é inspecionada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), conforme mostrado nas [Figs. 17 \(d-f, j-l\)](#). A análise de mapeamento de EDS indica alta pureza das ligas de Ni-Fe, com uma composição atômica de NiFe₂ (ou seja, Ni₃₄Fe₆₆). Como se pode ver, há uma distribuição homogênea de manchas vermelhas (Fe) e verdes (Ni) indicando que esses elementos estão homogeneamente dispersos nas amostras. Além disso, o oxigênio residual não foi detectado, indicando que o processo de redução sob o fluxo de H₂ foi realizado com sucesso. A composição das ligas determinada via EDS concorda com os resultados obtidos por difração de raios-x e posteriormente confirmados por espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas.

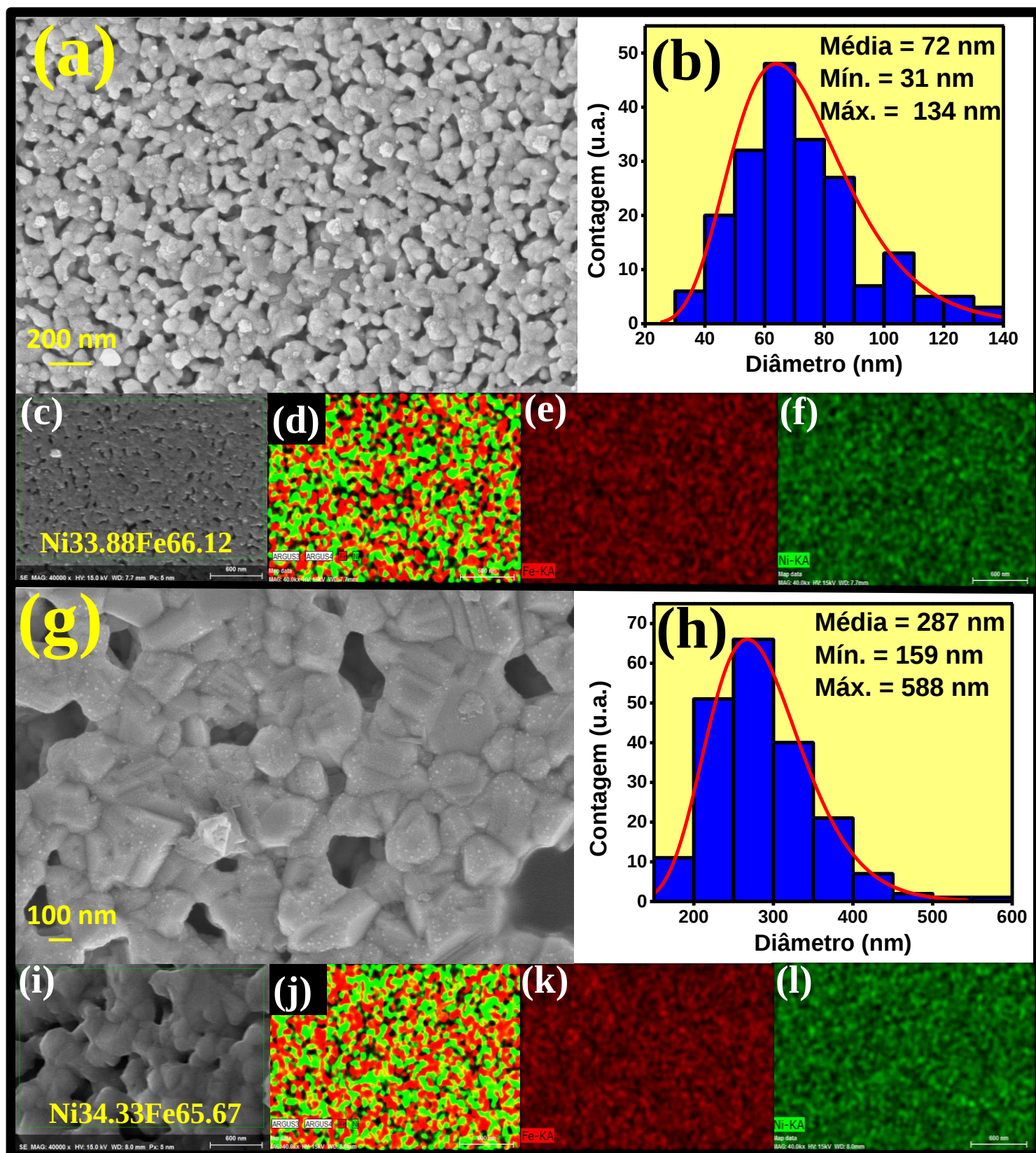


Fig. 17. (a, g) imagens FESEM, (b, h) distribuições de tamanho de partícula e mapeamento EDS (c-f) e (i-l) de nanopartículas reduzidas a 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700), respectivamente.

Imagens TEM de amostras de NiFe-500 e NiFe-700 são mostradas nas Fig. 18a e Fig. 18b, respectivamente. Ao inspecionar cuidadosamente as morfologias, observamos que as nanopartículas são quase esféricas com diâmetros variados. Em ambas as amostras, as nanopartículas formam agregados esféricos. As amostras de NiFe-500 (Fig. 18c) e NiFe-700 (Fig. 18d) têm um tamanho médio de partícula de 61 e 164 nm, respectivamente, com distribuições de tamanho variando de 18,5 a 128 nm (Fig. 18c) e 73 a 310 nm (Fig. 18d), respectivamente. Os tamanhos de partícula obtidos nas medições TEM (Figs. 18 (c, d)) e XRD (Tab. 6) são ligeiramente diferentes. Considera-se que a divergência observada é motivada pelo alto grau de agregação das nanopartículas. O crescimento das nanopartículas bimetálicas, assim como, suas propriedades estruturais e físicas são influenciadas por fatores complexos, como temperatura, energia total e ordenação química de Ni e Fe [15]. A Fig. 18g mostra o padrão SAED da amostra bifásica NiFe-500, com anéis de difração originados dos planos cristalinos da fase NiFe-CFC marcados em verde [(111), (200), (220), (311), (440)] e aqueles da fase NiFe-CCC marcados em vermelho [(211)]. A Fig. 18h mostra o padrão SAED da amostra monofásica NiFe-700 com planos referentes à fase NiFe-CFC. Esses resultados confirmam a cristalinidade das nanopartículas de NiFe. Imagens TEM de alta ampliação (Figs. 18 (e, f)) revelam franjas muito finas com um espaçamento atômico de 0,207 nm, que são característicos do plano (111) da liga de NiFe.

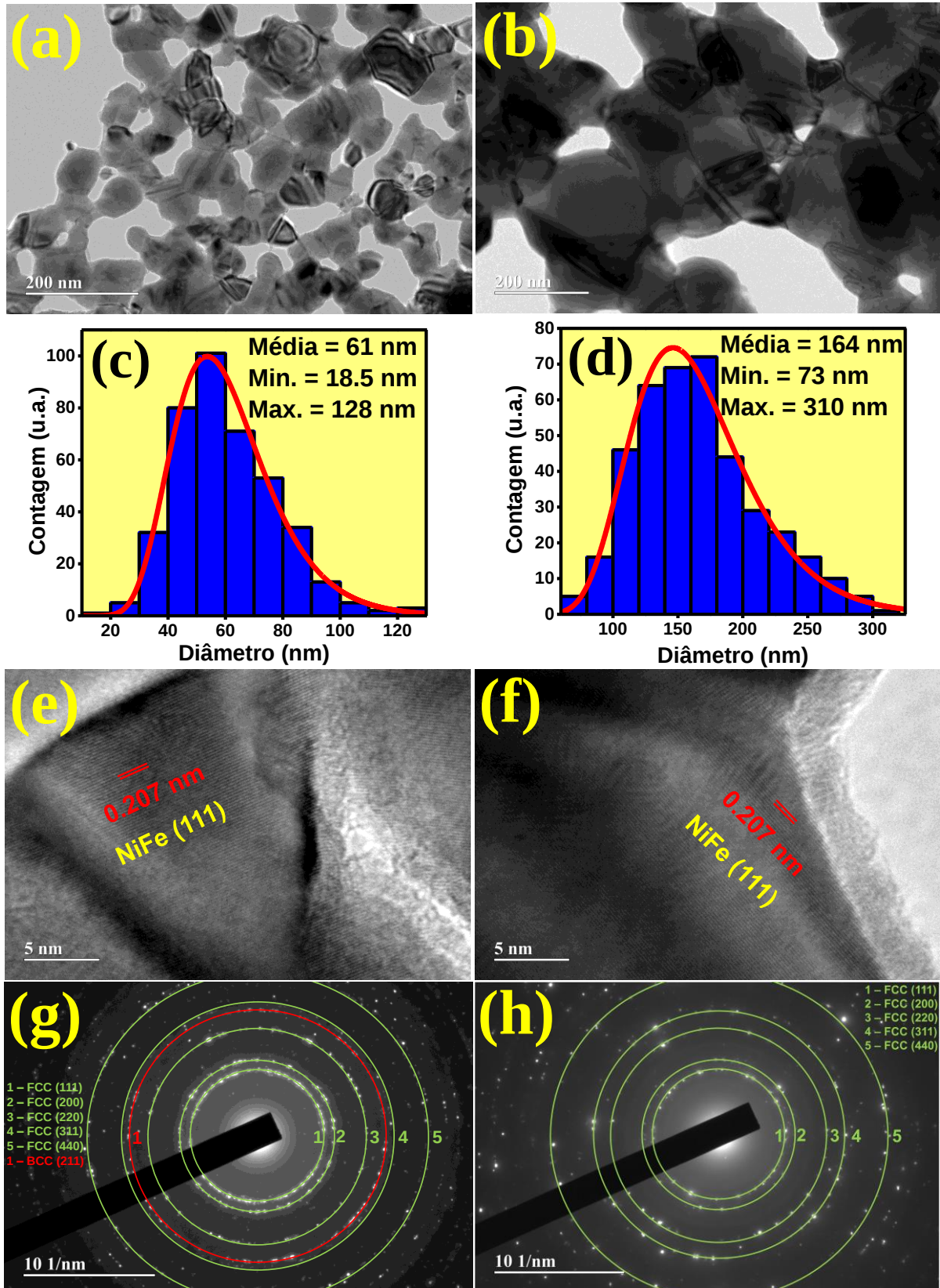


Fig. 18. Imagens TEM, distribuição de tamanho e padrões SAED das ligas de NiFe: (a, c, e g) NiFe-500 e (b, d, f, h) NiFe-700.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi usada para investigar a composição química e o estado de oxidação da superfície das amostras de NiFe-500 e NiFe-700. As Figs. 19 (a,b) representam os espectros XPS do Ni ($2p_{3/2}$), onde a deconvolução de pico levou à identificação dos estados de oxidação 3^+ e 2^+ , em, respectivamente, 855,88 e 857,41 eV para a amostra NiFe-500; e 855,88 e 857,41 eV para a amostra NiFe-70. Estes resultados estão alinhados com trabalhos anteriores [57,58]. A presença do par redox Ni^{2+}/Ni^{3+} provavelmente resulta da oxidação parcial da superfície. Nesse caso, a presença de Ni^{2+} pode ser atribuída à formação de NiO ou $Ni(OH)_2$, que pode estar relacionada a alguma umidade adsorvida; enquanto, oxidação posterior, relacionada ao Ni^{3+} , é possível devido à formação de NiOOH, como sugerido anteriormente [59,60].

No entanto, um pequeno pico relacionado ao Ni^0 metálico, em 852,40 e 853,03 eV para as amostras de NiFe-500 e NiFe-700, correspondentemente, também foi identificado. Portanto, para comparar a redutibilidade de Ni, calculamos a razão entre o níquel metálico e oxidado, ou seja, $[Ni^0]/([Ni^{2+}] + [Ni^{3+}])$, que aumentou com o aumento da temperatura de redução, ou seja, de 0,13 para 0,17. Tal comportamento é esperado devido à maior redutibilidade do Ni em altas temperaturas, conforme previsto pelo equilíbrio termodinâmico ($Ni_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons NiO_{(s)}$) [61]. Além disso, dois picos de satélite também foram deconvoluídos em 860,89 e 862,91 eV para a amostra NiFe-500 e 861,12 e 862,86 eV para a amostra NiFe-700.

Figs. 19 (c, d) representam os espectros XPS do Fe ($2p$) da superfície das amostras de NiFe-500 e NiFe-700. Neste caso, os orbit-spins $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ foram usados no procedimento de ajuste para facilitar o cálculo do background. Semelhante ao observado para o Ni, a presença de Fe em estados de oxidação mais elevados provavelmente ocorre devido à oxidação espontânea do Fe na exposição ao ar atmosférico [62,63]. Além disso, a razão entre o ferro metálico (Fe^0) e oxidado (Fe^{2+} e Fe^{3+}), ou seja, $[Fe^0]/([Fe^{2+}] + [Fe^{3+}])$ também foi determinado e aumenta com o aumento da temperatura de redução, ou seja, de 0,04 para 0,11.

Apesar de todas essas características, a existência de Ni^0 e Fe^0 é consistente com o observado nas análises de difração de raios-x e SAED, como resultado do processo de redução. Sabe-se que o sinal XPS fornece informações químicas a partir de uma fina camada com alguns nanômetros de espessura da superfície das nanopartículas. Por outro lado, a técnica de difração de raios-x fornece informações cristalinas de todo o cristalito.

Nossas amostras têm tamanhos de cristalitos variando de 37 a 60 nm (ver Fig. 16). Esta discussão é, portanto, crucial para fornecer conhecimentos sobre o desempenho dos eletrocatalisadores produzidos.

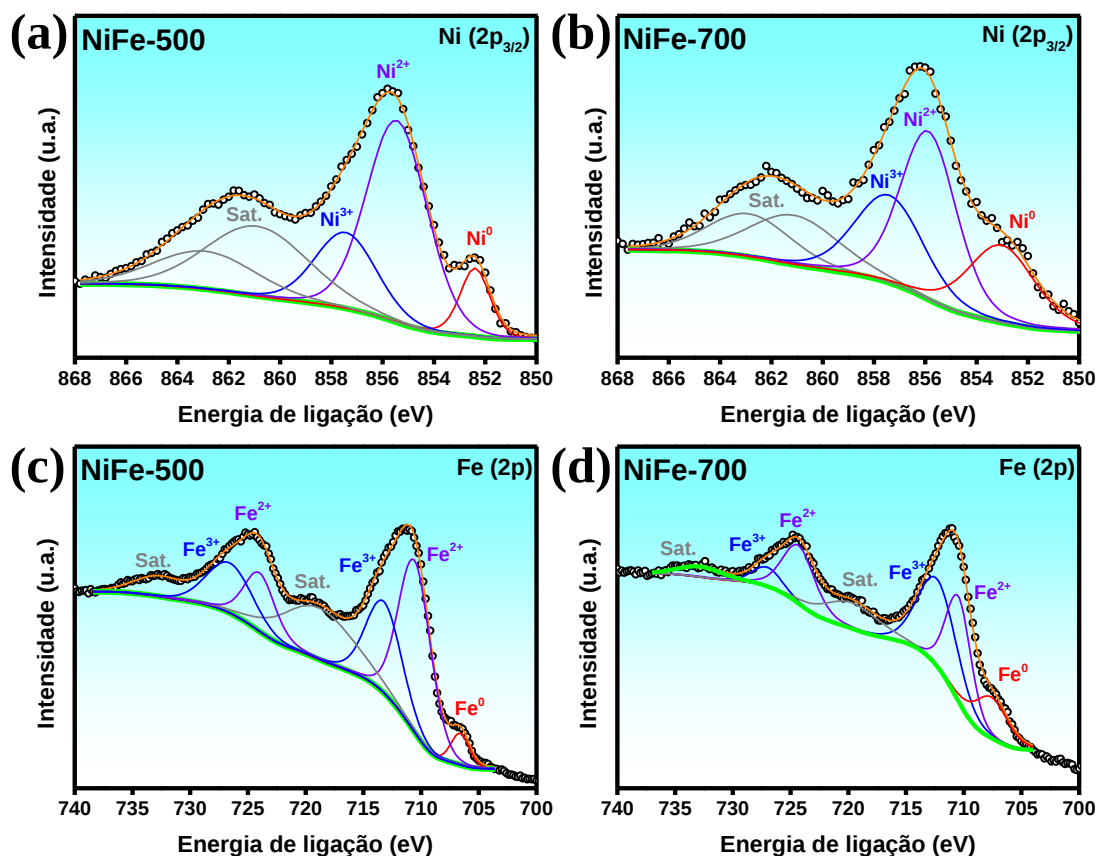


Fig. 19. Espectros XPS de alta resolução de (a-b) Ni ($2p_{3/2}$) e (c-d) Fe (2p) das ligas de NiFe.

4.4.3. Espectroscopia Mössbauer e propriedades magnéticas

Os espectros Mössbauer das amostras de NiFe-500 e NiFe-700 são mostrados nas Fig. 20 e Fig. 21, respectivamente. Ambos os espectros apresentam características de momentos magnéticos lentos de relaxamento, portanto, as intensidades dos picos não possuem a relação 3: 2: 1: 1: 2: 3. Para a amostra NiFe-500, o espectro é adequado para três componentes (Fig. 20). O primeiro e o segundo componentes são atribuídos ao Fe em ligas NiFe-CFC e NiFe-CCC, e esses componentes são ajustados usando uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (H_{hf}). O terceiro componente é um singlete que está relacionado a uma fase paramagnética (PM). Não há evidência da fase $NiFe_2O_4$. É bem

conhecido que as ferritas de Ni têm H_{hf} variando de 51 a 54 T e nem a Fig. 20 nem a Fig. 21 mostram características que poderiam ser atribuídas a esta fase. A Fig. 20a mostra os dados experimentais e o ajuste aos três componentes, enquanto as Figs. 20 (b, c) mostram as distribuições de H_{hf} para o Fe em NiFe-CCC e em NiFe-CFC, respectivamente. Amostras desordenadas geralmente têm uma variedade de vizinhos próximos diferentes e seu H_{hf} mudará dependendo da quantidade de vizinhos próximos de Fe. O ajuste usando uma distribuição de campo magnético indica um átomo de Fe central com um vizinho mais próximo diferente. Em estruturas CCC ou CFC, os átomos de Fe terão $N = 8$ ou 12 vizinhos mais próximos, respectivamente. Alguns desses vizinhos podem ser átomos de Fe. Assim, em qualquer lugar atômico na estrutura CFC das ligas Fe_xNi_{1-x} , a probabilidade $P(n)$ de obter n átomos de Fe na primeira camada de coordenação de Fe (e $N-n$, átomos de Ni na primeira camada de coordenação de Fe) é dada pela distribuição binomial da Eq. (13):

$$P(n) = \binom{N}{n} x^n (1 - x)^{N-n} \quad (13)$$

Onde $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Para uma liga $Ni_{34}Fe_{66}$ – CFC desordenada, as coordenadas de Fe que têm altas probabilidades são $P(4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) = (1.7, 5.2, 11.8, 19.6, 23.8, 20.5, 12.0, 4.2)\%$. Esses resultados evidenciam a necessidade de usar uma distribuição de H_{hf} para se ajustar ao espectro da liga desordenada de NiFe. A Tab. 7 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes. O pequeno deslocamento do centro da liga de NiFe é semelhante ao deslocamento do α -Fe e revela o caráter metálico da liga de NiFe. O H_{hf} das ligas de NiFe estava na faixa de 26,5 - 27,5 T e 33,5 T para Fe nas células CFC e CCC, respectivamente. Os H_{hf} e deslocamento obtidos estão em estreita concordância com os resultados anteriores apresentados por vários autores [64–66]. Esses componentes mostram uma divisão quadrupolar muito pequena (~ 0.002 mm/s), indicando uma rede cúbica com uma pequena distorção devido às ocupações de Ni-Fe. Este valor é semelhante ao relatado por Ping et al. [65] para amostras metálicas de ligas de Ni-Fe.

O componente PM pode ser atribuído à fase Ni-Fe – CFC rica em Fe. É bem sabido que Fe-CFC (γ -Fe) é paramagnético a 300 K. γ -Fe é conhecido por mostrar comportamento de Curie-Weiss com grande temperatura negativa de Curie-Weiss [67]. Os primeiros estudos experimentais mostraram que esta substância é um antiferromagneto itinerante fraco com temperatura Neel da ordem de 100 K [68]. Um

componente singlete semelhante foi encontrado por Rodríguez et al. em uma amostra de $\text{Fe}_{67.5}\text{Ni}_{32.5}$ preparada por liga mecânica, e os autores presumiram que este subespectro era devido a aglomerados semelhantes a $\gamma\text{-Fe}$ [69].

Para a amostra NiFe-700, o espectro Mössbauer mostrado na Fig. 21a é analisado levando em consideração uma fase CFC. Não há presença de fase paramagnética ou óxida, indicando que a redução a 700 °C (NiFe-700) sob H_2 é eficiente na remoção de oxigênio e na transformação de cátions Ni e Fe em metais zerovalentes. O espectro foi deconvoluído usando uma distribuição de H_{hf} , conforme mostrado na Fig. 21b, apresentando um pico em 26,5 T, que revela a formação da fase $\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{66}\text{-CFC}$. Este resultado está de acordo com relatórios anteriores relatados na literatura [64,65] e também está de acordo com o resultado obtido para a amostra NiFe-500.

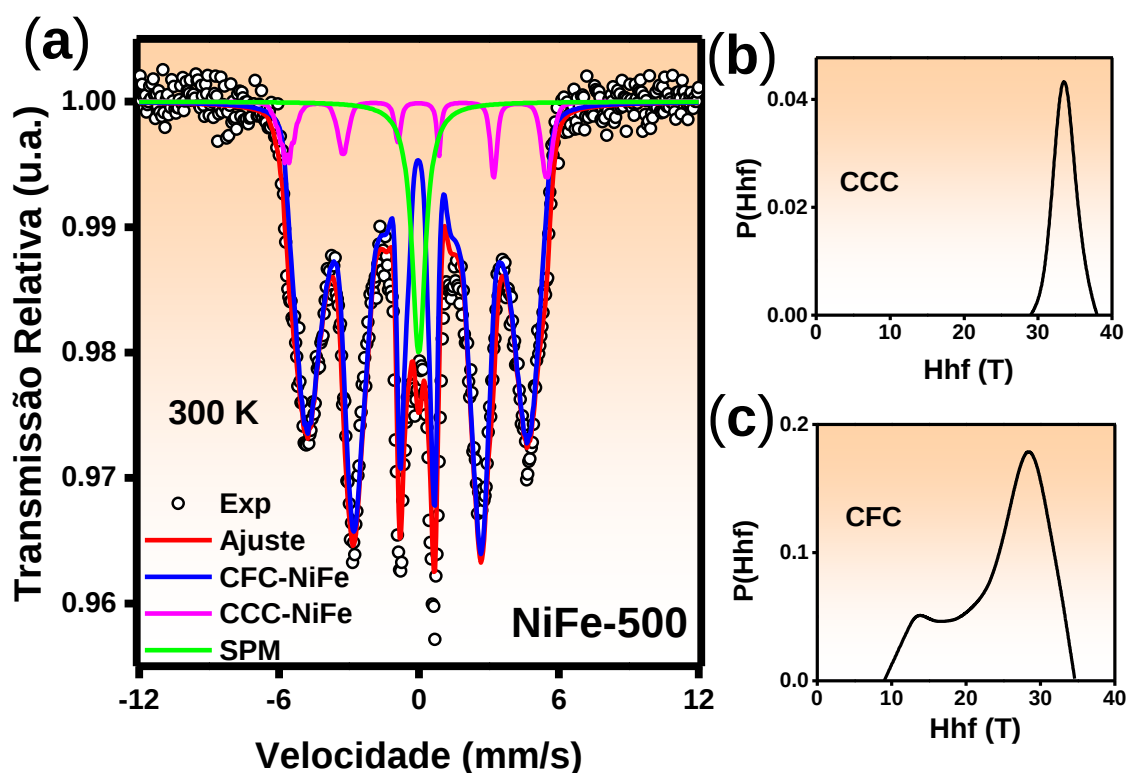


Fig. 20. (a) Espectro Mössbauer registrado a 300 K para a amostra NiFe-500. (b) Distribuição de campos magnéticos para o Fe em NiFe-CCC. (c) Distribuição de campos magnéticos para o Fe em NiFe-CFC.

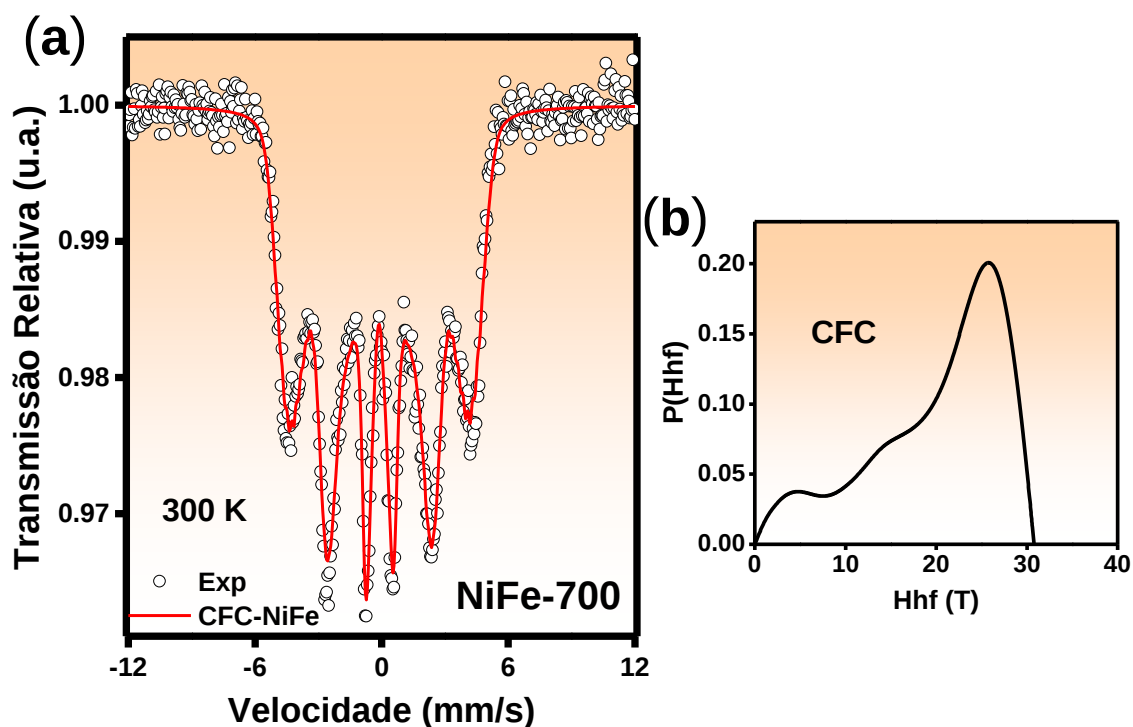


Fig. 21. (a) Espectro Mössbauer registrado em 300 K para a amostra NiFe-700. (b) Distribuição do campo magnético para o Fe em NiFe-CFC.

Tab. 7. Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer registrados a 300 K para amostras de NiFe-500 e NiFe-700.

Amostra	Sítio	IS (mm/s)	H_{hf} (T)	Q_s (mm/s)	RAA (%)
NiFe-500	Fe em CFC	0.042	27.5	-0.005	85
	Fe em CCC	0.068	33.5	-0.022	7
	Fe em PM	<0.035>	-	-	8
NiFe-700	Fe em CFC	0.021	26.5	-	100

As medições de magnetização foram realizadas em alta temperatura para determinar as temperaturas nas quais as fases ferromagnéticas se tornam paramagnéticas. Para ambas as amostras, as magnetizações em função da temperatura na faixa de 300-900 K são mostradas nas Fig. 22 e Fig. 23. A medição para a amostra NiFe-500 (Fig. 22a) mostra um pico em 455 K e então o sinal diminui seguindo três características distintas. O pico a 455 K pode ser considerado uma temperatura de bloqueio de partículas grandes. Os outros sinais são melhor apresentados na Fig. 22b. A derivada da magnetização, com

picos localizados em 533, 700 e 834 K, são observadas na [Fig. 22b](#). O primeiro pico, a 533 K, representa a transição ferromagnética de Curie-Weiss para a fase $\text{Ni}_{37}\text{Fe}_{63}$ -CFC, enquanto os demais picos são relacionados às fases $\text{Ni}_{46}\text{Fe}_{54}$ -CFC e $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{45}$ -CFC [70], respectivamente. As duas últimas fases não apareceram na difração de raios-x, indicando que podem ser atribuídas a cristalitos muito pequenos que estão abaixo do limite de detecção da técnica. A liga Ni-Fe-CCC desordenada tem sua transição Curie-Weiss acima de 900 K. Esta transição não é possível observar com nosso magnetômetro de alta temperatura. A transição magnética para ligas de Ni-Fe-CCC está na faixa de 1020-1041 K [70]. Além disso, a [Fig. 22c](#) mostra o gráfico do inverso da magnetização versus temperatura. A curva em temperaturas acima de 834 K mostra uma redução clara da magnetização e, portanto, não mostra um comportamento linear esperado para um comportamento paramagnético seguindo a lei de Curie-Weiss: $1/M = (T - \theta)/CH$, onde C e θ são a constante de Curie e a temperatura de Curie-Weiss, e H é o campo usado para executar a medição. O acostamento próximo a 855 K parece ser um indicativo da presença da fase de Griffiths que é devido a aglomerados ferromagnéticos ordenados de curto alcance embutidos em uma matriz paramagnética. Esses aglomerados podem estar relacionados a aglomerados de Fe ou ligas de Ni-Fe com baixas concentrações de Ni. Comportamento semelhante da curva $(1/M)$ - T foi observado em ligas Y-Fe [71], e nas soluções sólidas ferromagnéticas de $\text{Ni}_{(1-x)}\text{V}_x$ [72] e $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x$ [73]. De fato, na liga $\text{Ni}_{(1-x)}\text{V}_x$ a transição ferromagnética pode ser ajustada pela substituição de V por Ni. Na fase paramagnética constatou-se a existência de grandes aglomerados magnéticos com momentos locais gigantes. O ombro na curva $(1/M)$ - T ([Fig. 22c](#)) é atribuído à fase de Griffiths e geralmente é estudado através da [Eq. \(14\)](#):

$$1/M \sim (T - T_{cm})^{1-\lambda} \quad (14)$$

Onde λ é o expoente de suscetibilidade e deve ser menor que a unidade, T_{cm} e λ são parâmetros ajustados [71]. A presença da fase de Griffiths está de acordo com uma liga de Ni-Fe desordenada, conforme evidenciado no estudo de Mössbauer.

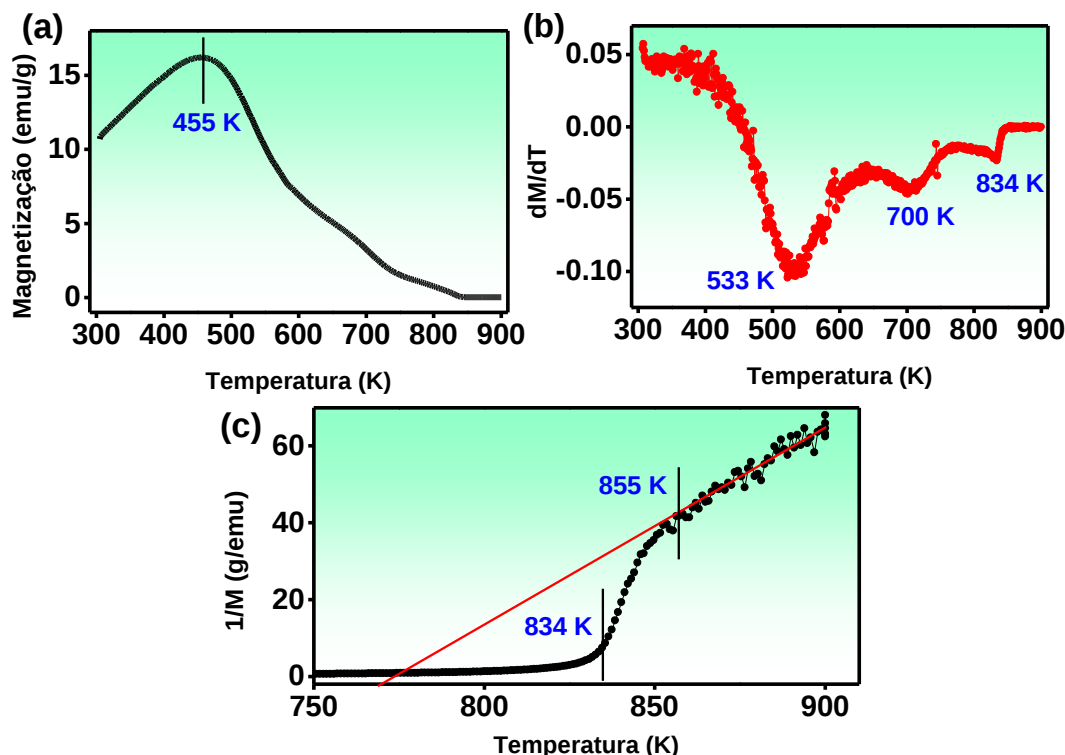


Fig. 22. (a) Magnetização versus temperatura (faixa 300-900 K) medida em $H = 160$ Oe da amostra NiFe-500. (b) Derivada da medição M-T. (c) Inverso de magnetização versus temperatura. A linha vermelha é o ajuste dos dados na faixa 855-900 K.

A magnetização em função da temperatura para a amostra NiFe-700 é mostrada na Fig. 23a. Na faixa de 300-550 K, ele tem um comportamento monótono (Fig. 23a). Ele diminui suavemente até atingir um valor baixo em uma temperatura próxima a 550 K. Porém, em temperaturas acima de 550 K (ver inserção na Fig. 23a), observa-se um sinal ascendente rápido com pico em 655 K. Então, o sinal diminui e atinge um valor muito pequeno em temperaturas acima de 850 K. A derivada da medição M-T é mostrada na Fig. 23b. Ela mostra claramente várias transições magnéticas. O pico em 480 K é muito intenso e indica uma grande contribuição da liga $\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{66}$ -CFC [70]. Além disso, na faixa entre 600 e 850 K existem vários picos com pequenas intensidades indicando ligas de NiFe ricas em Fe com transições ferromagnéticas aproximadamente na faixa de 655 K ($\text{Ni}_{43}\text{Fe}_{57}$ -CFC) a 825 K ($\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{46}$ -CFC) [70]. A Fig. 23c mostra a curva $(1/M)$ -T; Ela possui um comportamento semelhante ao observado na amostra NiFe-500, na Fig. 22c. O acostamento da magnetização ocorre a uma temperatura de 869 K. Isso indica que a

amostra NiFe-700 também possui a presença de aglomerados de Fe embutidos na matriz paramagnética devido às ligas de Ni-Fe.

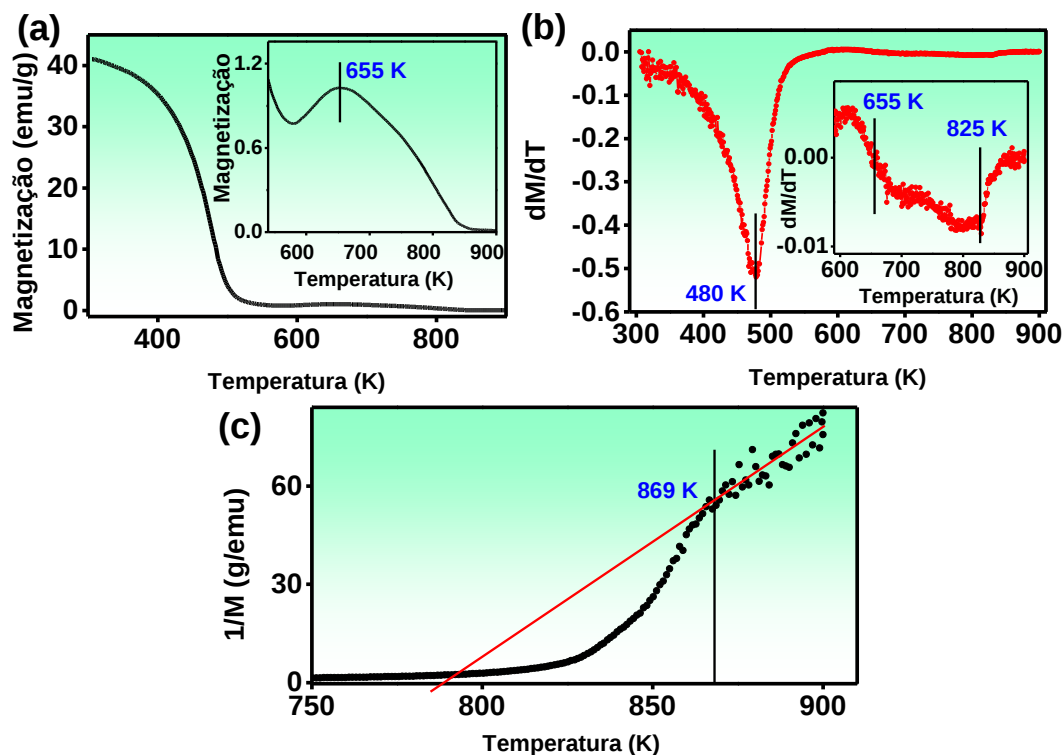


Fig. 23. (a) Magnetização versus temperatura (faixa 300-900 K) medida em $H = 160$ Oe e visão ampliada na faixa 540-900 K da amostra NiFe-700. (b) Derivada da medição M-T e visualização ampliada no intervalo 590-900 K. (c) Inverso da magnetização versus temperatura. A linha vermelha é o ajuste dos dados do intervalo 869-900 K.

A Fig. 24 mostra as medições M-H a 5 K, enquanto a Tab. 8 reúne todos os parâmetros magnéticos coletados das medições M-H (M_s , M_r , M_r/M_s e H_c). A magnetização de saturação (M_s) pode ser determinada a partir da Lei de aproximação da saturação, $M(H) = M_s(1 + b/H^2)$, onde b é uma constante de ajuste relacionada à anisotropia magnetocristalina da liga. Os dados $M(H)$ são escolhidos como $H \gg H_c$ (H_c é o campo de coercividade) [74]. Uma vez que cada amostra tem ligas com várias concentrações de Ni e Fe, é difícil atribuir a constante de anisotropia magnetocristalina que se pode calcular a partir do parâmetro de ajuste, b .

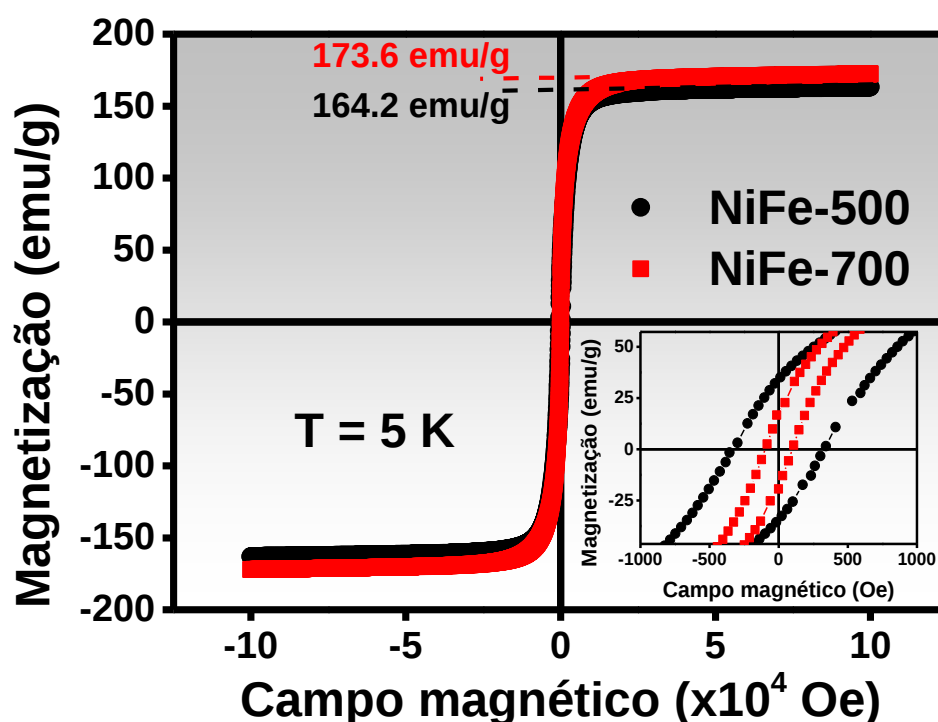


Fig. 24. Histerese magnética medida a 5 K para amostras obtidas a partir da redução de NiFe_2O_4 a 500 °C (NiFe-500) e 700 °C (NiFe-700). Inserção mostra uma visão ampliada dos dados em torno de $H = 0$.

Tab. 8. Parâmetros magnéticos das medições M-H registradas a 5 K.

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	H_c (Oe)
NiFe-500	164.2	34.27	0.21	335.45
NiFe-700	173.6	17.58	0.10	98.83

Os ajustes das curvas $M-H^{-2}$ para campos magnéticos acima de 80 kOe são mostrados nas [Figs. 25 \(a-b\)](#). A magnetização de saturação (M_s) para as amostras NiFe-500 e NiFe-700 são 164,2 emu/g e 173,6 emu/g, respectivamente. Esses valores são maiores do que o M_s esperado para as fases encontradas na análise de difração de raios-x e magnetização em função da temperatura ($M-T$). De acordo com a literatura [74], para ligas $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{-CFC}$, o maior valor de M_s de ~ 158 emu/g corresponde a liga $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}\text{-CFC}$. No presente trabalho, para ambas as amostras, constatou-se a presença de ligas com razões molares $x/(1-x)$ maiores que 1/2, indicando a formação de ligas com concentração

de Ni acima de 33 %. Como a quantidade nominal de Ni usada para preparar as amostras foi de 33%, fica claro que ao lado das ligas encontradas em ambas as amostras deveria haver ligas com uma concentração de Fe muito grande e também aglomerados de Fe puro. A presença da fase de Griffiths em temperaturas acima de 855 K e 869 K são fortes evidências de que os aglomerados de Fe e ligas NiFe-CCC potencializam as magnetizações de saturação em ambas as amostras. Na inserção inferior direita da Fig. 24 há uma visão ampliada da região do baixo campo magnético, mostrando a magnetização remanescente (M_r) e o campo de coercividade (H_c) para essas amostras. Seus campos de coercividade indicam o caráter magnético suave dessas amostras. No entanto, como o estudo XPS indicou que existe uma fina camada de óxido na superfície das nanopartículas, os momentos magnéticos na superfície podem ser desordenados e fixados, portanto, aumentará o H_c .

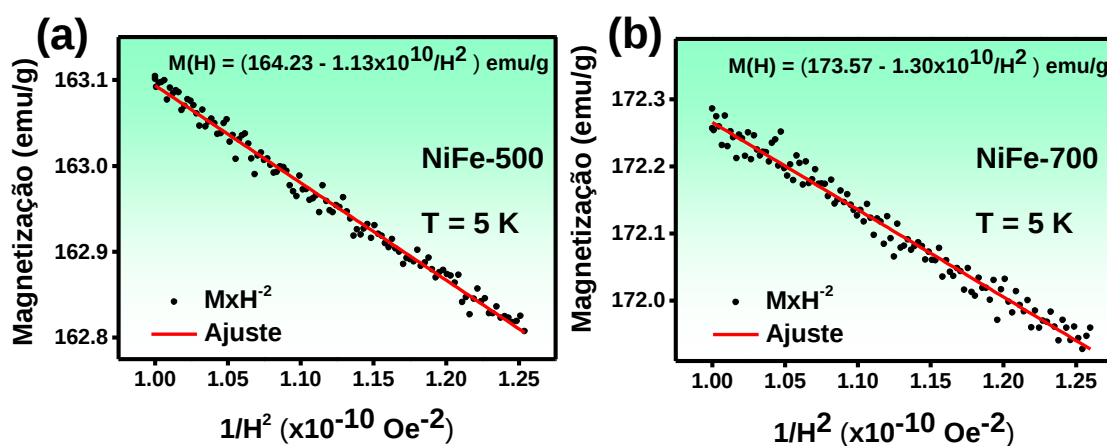


Fig. 25. Ajustes lineares das curvas de magnetização versus $1/H^2$ registrados a 5 K para as amostras (a) NiFe-500 e (b) NiFe-700. A equação em cada figura é considerada o ajuste linear.

4.4.4. Propriedades eletroquímicas

As atividades eletrocatalíticas das nanopartículas magnéticas da liga de NiFe como ânodo para OER foram avaliadas em meio alcalino (1 M KOH). Nesse sentido, curvas de polarização por voltametria de varredura linear foram obtidas. A Fig. 26a mostra a atividade dos eletrodos de NiFe-500, NiFe-700 e da espuma de Ni (usada como referência). A partir dos resultados, conclui-se que para gerar uma densidade de corrente

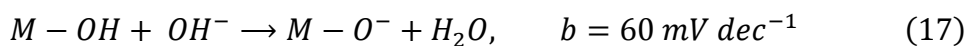
de 10 mA cm^{-2} , os sobrepotenciais observados para a espuma de Ni, NiFe-500 e NiFe-700 foram de 517, 319 e 307 mV, respectivamente. Além do bom desempenho na corrente de referência ($J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$), o eletrodo NiFe-700 pode atingir altas densidades de corrente (400 mA cm^{-2} a 490 mV) abaixo de 500 mV, que é uma característica desejável dos eletrodos comerciais [75]. A amostra NiFe-500 deveria ter exibido um sobrepotencial menor em 10 mA cm^{-2} , devido apresentar nanopartículas menores (ver Figs. 17 e 18). No entanto, a melhor resposta para OER é da NiFe-700. Este resultado pode ser explicado pela presença da estrutura cristalina CCC na NiFe-500. A fase CCC tem atividade catalítica abaixo da fase CFC, devido ao número de átomos expostos em cada face. (ver estruturas cristalinas na Fig. 16). Dentre todas as estruturas possíveis para cristalização da liga de NiFe, a quantidade de átomos expostos é maior na estrutura HC, seguida por CFC e CCC [37].

O sobrepotencial da NiFe-500 é compatível com o de materiais à base de NiFe preparados por Solution Blow Spun (NiFe-NiFe₂O₄, $\eta = 316 \text{ mV}$) [25] e eletrodeposição (Ni₇₅Fe₂₅ ($\eta = 316 \text{ mV}$) e Ni₅₀Fe₅₀ ($\eta = 321 \text{ mV}$)) [40], enquanto o da amostra NiFe-700 é semelhante ao da liga de Ni-Fe-P ($\eta = 309 \text{ mV}$) [76] e ao hidróxido de NiFe ($\eta = 310 \text{ mV}$) [77] preparados pelas metodologias de eletrodeposição de corrente contínua e reação hidrotérmica leve em duas etapas, respectivamente.

A inclinação de Tafel foi usada para fornecer informações sobre a cinética de superfície e ajudar na elucidação do mecanismo de reação na OER [78]. As inclinações foram obtidas a partir da equação de Tafel (Eq. 15):

$$\eta = a + b \log j_0 \quad (15)$$

Onde η é o sobrepotencial, a é a interceptação em relação à densidade da corrente de troca j_0 e b é a inclinação de Tafel [79]. Conforme mostrado na Fig. 26b, os valores das encostas Tafel foram de 57, 72 e 182 mV dec⁻¹ para NiFe-700, NiFe-500 e espuma de Ni, respectivamente. O menor valor encontrado para a amostra NiFe-700 implica em uma maior cinética para OER, o que pode ser atribuído a um maior número de sítios ativos. Além disso, o valor de Tafel encontrado próximo a 60 mV dec⁻¹ para os eletrodos à base de NiFe sugere que a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante da taxa, de acordo com o modelo de reação de *Krasil'shchikov* para a OER de quatro etapas em solução alcalina (Eqs. (16-19), onde M é o metal ativo) [25,80]:



A área do eletrodo que fica efetivamente exposta ao eletrólito, ou seja, a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA), foi estimada por voltametria cíclica (CV) para obtenção da capacitância de camada dupla (C_{DL}). As [Figs. 26 \(c-d\)](#) mostram os resultados das curvas CV obtidas para os eletrodos de NiFe-500 e NiFe-700. Os ensaios foram realizados em uma região não faradáica (1,2-1,3 V vs RHE) com uma taxa de varredura de 10 a 200 mV s⁻¹. Em seguida, os valores de C_{DL} foram extraídos da relação entre corrente anódica (J_{ia}) medida a 1,25 V vs RHE versus a taxa de varredura (v), de acordo com ($J_{ia} = v \times C_{DL}$) [81].

Na [Fig. 26e](#) pode-se ver que o eletrodo NiFe-700 tem um valor $C_{DL} = 1,24$ mF, contra 0,94 mF do NiFe-500. Logicamente, se refere a um ECSA muito maior para o eletrodo NiFe-700 dada a relação ($ECSA = C_{DL}/C_s$), onde C_s é a capacitância específica para eletrodos à base de materiais de Ni-Fe em solução alcalina, que vale 0,040 mF cm⁻² [25,79,81]. Assim, os valores de ECSA calculados foram de 31 cm² (NiFe-700) e 23,5 cm² (NiFe-500), que estão de acordo com eletrodos baseados em ligas de NiFe [79]. Portanto, o maior valor de ECSA apresentado pelo eletrodo de NiFe-700 é um dos motivos para seu melhor desempenho eletroquímico.

O teste de estabilidade operacional foi realizado por cronopotenciometria em solução alcalina (1 M KOH) por um período ininterrupto de 15 horas e uma densidade de corrente constante de $J = 10$ mA cm⁻² (ver [Fig. 26f](#)). Ambos os eletrodos mostraram um pequeno aumento insignificante no potencial de ≈ 13 mV vs RHE para manter a densidade de corrente aplicada. Isso foi atribuído ao bloqueio dos sítios ativos pelas bolhas de O₂ geradas [25]. A [Tab. 9](#) resume alguns eletrocatalisadores baseados em NiFe relatados na literatura.

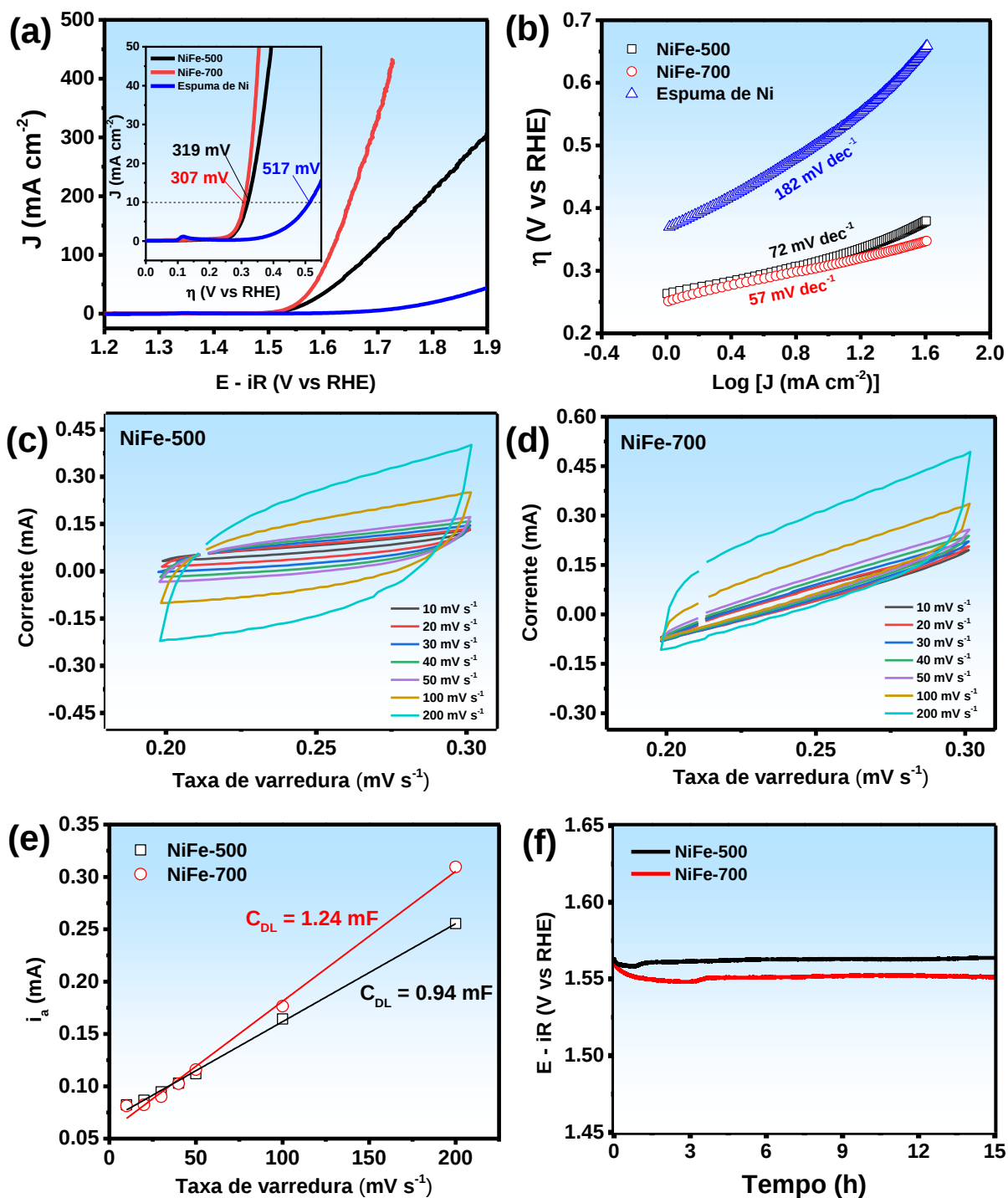


Fig. 26. (a) LSV e (b) inclinação Tafel para eletrodos de NiFe-500, NiFe-700 e espuma de Ni; voltametria cíclica de 10 - 200 mV s⁻¹ para (c) NiFe-500 (c) e (d) NiFe-700; (e) gráfico de corrente anódica (J_{ia}) versus taxa de varredura para determinar C_{DL} ; (f) cronopotenciometria em $J = 10$ mA cm⁻² por um período de 15 horas.

Tab. 9. Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em NiFe para OER relatados na literatura.

Catalisador	Substrato	Método de síntese	η_{10} (mV vs RHE) / eletrólito	Inclinação Tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
NiFe-500 NPs NiFe-700 NPs	Espuma de Ni	Síntese sol-gel seguida por redução em H ₂	319 307	72 57	Este trabalho
NiFe-NiFe ₂ O ₄ fibras	Espuma de Ni	Solution blow spinning	316	74	
Espuma de NiFe	Espuma de NiFe	-	320	56	[41]
Filmes finos de NiFe	Malha de platina	Evaporação térmica	370	37	[42]
NiFe/grafeno	Folha PT	Método de Hummers seguido por eletrodeposição	350	59	[82]
NiFe/CC	Pano de carbono	Banho químico à temperatura ambiente seguido por redução	281-340	64-71	[79]
NiFe LDH	Carbono vítreo	Processo hidrotérmico	347	67	[83]
NiFeO	Carbono vítreo	Co-precipitação	328	42	[84]
NiFe/Au	Au-RDE	Eletrodeposição	330	58	[85]
Ni _{0.9} Fe _{0.1} /NC	Carbono vítreo	Pirólise	330	45	[86]
NiFeOH/NF	Espuma de Ni	Impregnação	342	55	[87]
Lida de Ni-Fe-P	Carbono vítreo	Eletrodeposição de corrente contínua	309	79.4	[76]
Ni NP/NiFe LDH	-	Hidrotermal	328	62	[88]
NiFe LDH	Carbono vítreo	Hidrotermal	328	59.9	[89]
FeNi-FeNiO/CNS- 700	Carbono vítreo	Processo de Fosfatização	355	80.1	[90]
NiFe-LDH/NF	Espuma de Ni	Eletrodeposição	370	131.2	[91]
Hidróxido de NiFe	Carbono vítreo	Reação hidrotérmica leve de duas etapas	310	107	[77]
Ni _{4/5} Fe _{1/5} -LDHs	Carbono vítreo	Hidrotermal	325	86.1	[92]
Ni ₇₅ Fe ₂₅	Folha de Cobre	Eletrodeposição	316	62	[40]
Ni ₅₀ Fe ₅₀		em DES	321	58	
Ni ₂₅ Fe ₇₅			361	44	

O estudo cinético dos eletrocatalisadores foi conduzido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em regime OER (potencial DC de 1,6 V vs RHE por 15 minutos para estabilização) para eletrodos de NiFe-500 e NiFe-700. Como mostra a Fig. 27a, o gráfico de Nyquist revela a presença de um semicírculo único que descreve a impedância do eletrodo, confirmado pelos gráficos de Bode na Fig. 27b. Assim, um circuito Randles ($(R_s(R_{CT}CPE))$), inserido na Fig. 27a), considerando todo o processo governado por uma constante de tempo ($\tau = RC$), foi adotado no estudo. Neste circuito utilizado, R_s e R_{CT} representam as resistências da solução e da transferência de carga, respectivamente, enquanto o CPE é um elemento de fase constante. A capacitância de camada dupla (C_{DL}) foi calculada a partir dos parâmetros do CPE de acordo com a expressão: $C_{DL} = R_{CT}^{(1-n)/n} CPE^{1/n}$ [78]. O eletrodo NiFe-700 apresentou um valor R_s inferior, sugerindo um bom contato elétrico entre o catalisador/substrato [93]. Além disso, a baixa impedância da solução favorece o fluxo da corrente através do eletrólito pela mobilidade dos íons. Uma vez que o R_{CT} está relacionado à taxa geral de OER [94], a baixa impedância do eletrodo NiFe-700 confirma seu melhor desempenho em relação a OER. Esperava-se que os valores de C_{DL} (Tab. 10) para ambos os eletrodos fossem maiores do que aqueles obtidos por CV (Fig. 26e) devido às contribuições faradáicas no regime OER e na adsorção (espécies intermediárias). Todos os resultados de ajuste estão listados na Tab. 10.

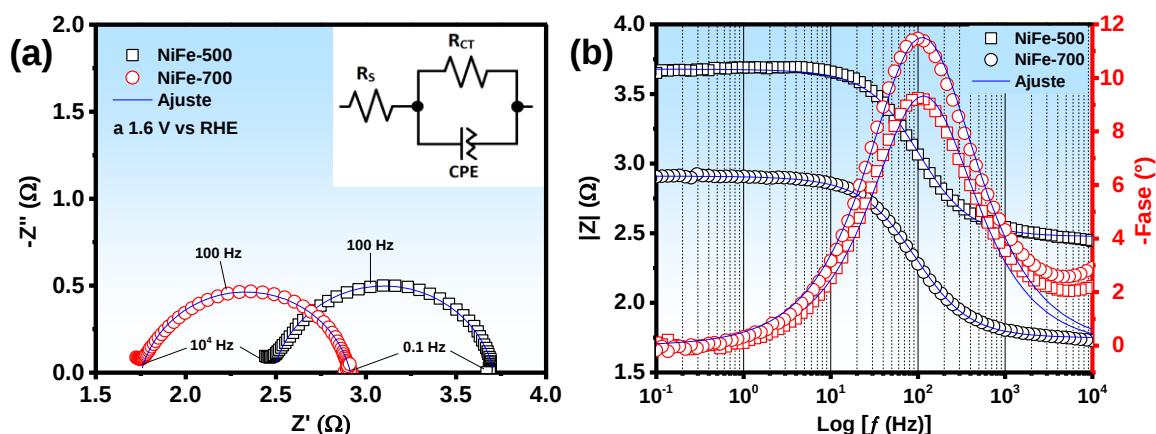


Fig. 27. (a) Nyquist e (b) Gráficos de Bode obtidos no potencial DC de 1,6 V vs RHE para NiFe-500 e NiFe-700, respectivamente. Inserido em (a) o modelo de circuito de Randles, ($R_s(R_{CT}CPE)$), usado para ajustar os espectros.

Tab. 10. EIS - Resultados de ajuste dos espectros de impedância na [Fig. 27](#).

Electrodo	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	CPE ($S.s^{-1}$)	n	C_{DL} (mF)
NiFe-500	2.48 ± 0.004	1.22 ± 0.006	0.00339 ± 0.0001	0.8689 ± 0.0050	1.49
NiFe-700	1.75 ± 0.003	1.16 ± 0.004	0.00407 ± 0.0001	0.8569 ± 0.0047	1.67

4.5. Conclusões

Nps de ligas de NiFe foram preparadas com sucesso pelo método sol-gel protéico com posterior redução química em atmosfera de H_2 . As Nps das ligas de NiFe apresentaram tamanhos na faixa de 37 a 60 nm. As amostras mostraram a presença de fases de liga com várias composições levando a várias transições FM. Uma camada muito fina de óxidos também foi formada como mostrado por XPS. No entanto, os estudos de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer mostraram apenas fases metálicas. Medidas M-T mostraram, em altas temperaturas, evidências da fase de Griffith devido aos aglomerados ricos em Fe. As medidas M-H, a 5 K, mostraram valores de M_s de 164,2 e 173,6 emu/g para as amostras de NiFe-500 e NiFe-700, respectivamente. Esses resultados indicaram o maior teor de fases da liga de NiFe. Por fim, os eletrocatalisadores apresentaram sobrepotenciais relativamente baixos de 319 e 307 mV a 10 mA cm^{-2} e alta estabilidade eletroquímica.

4.6. Referências

- [1] H. Li, P.K. Liaw, H. Choo, E.D. Tabachnikova, A. V. Podolskiy, S.N. Smirnov, V.Z. Bengus, Temperature-dependent mechanical behavior of a nanostructured Ni-Fe alloy, *Materials Science and Engineering A*. 493 (2008) 93–96. doi:10.1016/j.msea.2007.08.085.
- [2] K. Gheisari, S. Javadpour, J.T. Oh, M. Ghaffari, The effect of milling speed on the structural properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni powders, *Journal of Alloys and Compounds*. 472 (2009) 416–420. doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.074.
- [3] B. Jia, S. Li, M. Qin, D. Zhang, M. Huang, L. Zhang, Y. Liu, X. Qu, Solution combustion synthesis of nanocrystalline Fe–50%Ni alloy powder, *Powder Technology*. 267 (2014) 68–73. doi:10.1016/j.powtec.2014.07.003.
- [4] M. Nirouei, A. Jafari, K. Boustani, Magnetic and Structural Study of FeNi₃Nanoparticles: Effect of Calcination Temperature, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 27 (2014) 2803–2811. doi:10.1007/s10948-014-2727-5.
- [5] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, NiFe nanoparticles: A soft magnetic material?, *Small*. 3 (2007) 451–458. doi:10.1002/sml.200600329.
- [6] O. Veisheh, J.W. Gunn, M. Zhang, Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 62 (2010) 284–304. doi:10.1016/j.addr.2009.11.002.
- [7] P. Khramtsov, M. Kropaneva, I. Byzov, A. Minin, A. Mysik, V. Timganova, M. Bochkova, M. Uimin, S. Zamorina, A. Yermakov, M. Rayev, Conjugation of carbon coated-iron nanoparticles with biomolecules for NMR-based assay, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 176 (2019) 256–264. doi:10.1016/j.colsurfb.2019.01.009.
- [8] A. Azizi, S.K. Sadrnezhaad, Synthesis of Fe-Ni nano-particles by low-temperature hydrogen reduction of mechanically alloyed Ni-ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*. 485 (2009) 484–487. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.147.
- [9] G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, T.F. Otero, Magnetic

- nanocomposites formed by FeNi₃ nanoparticles embedded in graphene. Application as supercapacitors, *Particle and Particle Systems Characterization*. 30 (2013) 853–863. doi:10.1002/ppsc.201300186.
- [10] Y. Feng, T. Qiu, Enhancement of electromagnetic and microwave absorbing properties of gas atomized Fe-50 wt%Ni alloy by shape modification, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2528–2533. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.029.
- [11] H.D. Arnold, G.W. Elmen, Permalloy, A New Magnetic Material of Very High Permeability, *Bell System Technical Journal*. 2 (1923) 101–111. doi:10.1002/j.1538-7305.1923.tb03595.x.
- [12] I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, Properties of Ni_{1-x}Fe_x(0.1<x<0.9) and Invar (x=0.64) alloys obtained by electrodeposition, 55 (2010) 6749–6754. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.095.
- [13] J.L. Mccrea, G. Palumbo, G.D. Hibbard, U. Erb, Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys, *Rev.Adv.Mater.Sci*. 5 (2003) 252–258.
- [14] D.C. Heck, *Magnetic Materials and their Applications*, (1974) 392.
- [15] Y. Liu, Y. Chi, S. Shan, J. Yin, J. Luo, C.J. Zhong, Characterization of magnetic NiFe nanoparticles with controlled bimetallic composition, *Journal of Alloys and Compounds*. 587 (2014) 260–266. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.203.
- [16] K.S. Dijith, R. Aiswarya, M. Praveen, S. Pillai, K.P. Surendran, Polyol derived Ni and NiFe alloys for effective shielding of electromagnetic interference, *Materials Chemistry Frontiers*. 2 (2018) 1829–1841. doi:10.1039/c8qm00264a.
- [17] P. Vahdati Yekta, E. Mohammad Sharifi, A. Ghasemi, The effect of thermomechanical treatment on the magnetic and mechanical properties of Fe-48Ni alloy, *Physica B: Condensed Matter*. 558 (2019) 28–37. doi:10.1016/j.physb.2019.01.031.
- [18] V.L. Kurichenko, D.Y. Karpenkov, A.Y. Karpenkov, M.B. Lyakhova, V. V. Khovaylo, Synthesis of FeNi tetrataenite phase by means of chemical precipitation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 470 (2019) 33–37. doi:10.1016/j.jmmm.2017.11.040.

- [19] N. Singh, O. Parkash, D. Kumar, Phase evolution, mechanical and corrosion behavior of Fe(100-x) Ni(x) alloys synthesized by powder metallurgy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 114 (2018) 8–20. doi:10.1016/j.jpccs.2017.10.045.
- [20] A. Bouremana, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, Low temperature hydrothermal synthesis of Ni₇₅Fe₂₅ nanostructured powders: Microstructure, morphology and magnetic behaviour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 466 (2018) 212–218. doi:10.1016/j.jmmm.2018.07.015.
- [21] B. Zhang, N.E. Fenineche, H. Liao, C. Coddet, Magnetic properties of in-situ synthesized FeNi₃ by selective laser melting Fe-80%Ni powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 336 (2013) 49–54. doi:10.1016/j.jmmm.2013.02.014.
- [22] X. Sun, X. Zhang, P. Wang, M. Yang, J.Q. Ma, Z.L. Ding, B.Q. Geng, M. Wang, Y.Q. Ma, Evolution of structure and magnetism from Ni_x Fe_{3-x} O₄ (x = 0, 0.5, 1 and 1.5) to Ni-Fe alloys and to Ni-Fe-N, *Materials Research Bulletin*. 95 (2017) 261–266. doi:10.1016/j.materresbull.2017.07.030.
- [23] N.S. Kanhe, A. Kumar, S.M. Yusuf, A.B. Nawale, S.S. Gaikwad, S.A. Raut, S.V. Bhoraskar, S.Y. W., A.K. Das, V.L. Mathe, Investigation of structural and magnetic properties of thermal plasma-synthesized Fe_{1-x}Ni_x alloy nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 663 (2016) 30–40. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.178.
- [24] M. Poroch-Seritan, I. Cretescu, C. Cojocaru, S. Amariei, C. Suci, Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process, *Chemical Engineering Research and Design*. 96 (2015) 138–149. doi:10.1016/j.cherd.2015.02.014.
- [25] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 139 (2020) 109325. doi:10.1016/j.jpccs.2019.109325.
- [26] J. Xiang, X. Shen, F. Song, M. Liu, G. Zhou, Y. Chu, Fabrication and

- characterization of Fe-Ni alloy/nickel ferrite composite nanofibers by electrospinning and partial reduction, *Materials Research Bulletin*. 46 (2011) 258–261. doi:10.1016/j.materresbull.2010.11.004.
- [27] G.C.P. Leite, E.F. Chagas, R. Pereira, R.J. Prado, A.J. Terezo, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe₂O₄/CoFe₂ nanocomposite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2711–2716. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.034.
- [28] A. Yourdkhani, S.A. Seyyed Ebrahimi, H.R. Koohdar, Preparation of strontium hexaferrite nano-crystalline powder by carbon monoxide heat treatment and re-calcination from conventionally synthesized powder, *Journal of Alloys and Compounds*. 470 (2009) 561–564. doi:10.1016/j.jallcom.2008.03.021.
- [29] H.R. Koohdar, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Yourdkhani, R. Dehghan, F. Zajkaniha, Optimization of hydrogen dynamic heat treatment and re-calcination for preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder, *Journal of Alloys and Compounds*. 479 (2009) 638–641. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.020.
- [30] M.M. Hessien, M. Radwan, M.M. Rashad, Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 78 (2007) 282–287. doi:10.1016/j.jaap.2006.08.005.
- [31] E. Lima, V. Drago, P.F.P. Fichtner, P.H.P. Domingues, Tetrataenite and other Fe-Ni equilibrium phases produced by reduction of nanocrystalline NiFe₂O₄, *Solid State Communications*. 128 (2003) 345–350. doi:10.1016/j.ssc.2003.08.046.
- [32] A. Azizi, H. Yoozbashizadeh, S.K. Sadrnezhaad, Effect of hydrogen reduction on microstructure and magnetic properties of mechanochemically synthesized Fe-16.5Ni-16.5Co nano-powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (2009) 2729–2732. doi:10.1016/j.jmmm.2009.03.085.
- [33] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond, *Chemical Reviews*. 117 (2017) 10121–10211. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00051.
- [34] J. Mohammed-Ibrahim, A review on NiFe-based electrocatalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction, *Journal of Power Sources*. 448 (2020) 227375. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227375.

- [35] Z. Fan, H. Zhang, Crystal phase-controlled synthesis, properties and applications of noble metal nanomaterials, *Chemical Society Reviews*. 45 (2016) 63–82. doi:10.1039/c5cs00467e.
- [36] Z.P. Wu, S. Shan, Z.H. Xie, N. Kang, K. Park, E. Hopkins, S. Yan, A. Sharma, J. Luo, J. Wang, V. Petkov, L. Wang, C.J. Zhong, Revealing the Role of Phase Structures of Bimetallic Nanocatalysts in the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catalysis*. 8 (2018) 11302–11313. doi:10.1021/acscatal.8b03106.
- [37] C. Wang, H. Yang, Y. Zhang, Q. Wang, NiFe Alloy Nanoparticles with hcp Crystal Structure Stimulate Superior Oxygen Evolution Reaction Electrocatalytic Activity, *Angewandte Chemie*. 131 (2019) 6160–6164. doi:10.1002/ange.201902446.
- [38] J. Gu, Y. Guo, Y.Y. Jiang, W. Zhu, Y.S. Xu, Z.Q. Zhao, J.X. Liu, W.X. Li, C.H. Jin, C.H. Yan, Y.W. Zhang, Robust Phase Control through Hetero-Seeded Epitaxial Growth for Face-Centered Cubic Pt@Ru Nanotetrahedrons with Superior Hydrogen Electro-Oxidation Activity, *Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 17697–17706. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04587.
- [39] J. Kim, Y. Lee, S. Sun, Structurally ordered FePt nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction, *Journal of the American Chemical Society*. 132 (2010) 4996–4997. doi:10.1021/ja1009629.
- [40] T.G. Vo, S.D.S. Hidalgo, C.Y. Chiang, Controllable electrodeposition of binary metal films from deep eutectic solvent as an efficient and durable catalyst for the oxygen evolution reaction, *Dalton Transactions*. 48 (2019) 14748–14757. doi:10.1039/c9dt03028j.
- [41] Y. Liang, Q. Liu, A.M. Asiri, X. Sun, Y. He, Nickel-iron foam as a three-dimensional robust oxygen evolution electrode with high activity, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 13258–13263. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.165.
- [42] M. Biset-Peiró, S. Murcia-López, C. Fàbrega, J.R. Morante, T. Andreu, Multilayer Ni/Fe thin films as oxygen evolution catalysts for solar fuel production, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 50 (2017). doi:10.1088/1361-6463/aa562b.
- [43] C.G.M. Lima, R.M. Silva, F. de M. Aquino, B. Raveau, V. Caignaert, M.R. Cesário, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-

- cobaltites with potential SOFC application, *Materials Chemistry and Physics*. 187 (2017) 177–182. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.11.063.
- [44] R.M. Silva, R.A. Raimundo, W. V. Fernandes, S.M. Torres, V.D. Silva, J.P.F. Grilo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders, *Ceramics International*. 44 (2018) 6152–6156. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.248.
- [45] J.R.D. Santos, F.J.A. Loureiro, J.P.F. Grilo, V.D. Silva, T.A. Simões, D.P. Fagg, D.A. Macedo, Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]\text{q}[\text{CoO}_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC, *Electrochimica Acta*. 285 (2018) 214–220. doi:10.1016/j.electacta.2018.08.018.
- [46] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [47] A.X.S. Bruker, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, *Scientific American*. 302 (2009) 4–4. doi:10.1038/scientificamerican0610-4.
- [48] R.A. Brand, Normos Programs, Normos Mössbauer Fitting Programm, University of Duisburg. (Germany) (2002).
- [49] E.W. Gorter, *Saturation Magnetization and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic Oxides*, 1954.
- [50] F. Ono, T. Kittaka, H. Maeta, Thermal expansion measurements in Fe-base invar alloys, *Physica B+C*. 119 (1983) 78–83. doi:10.1016/0378-4363(83)90170-5.
- [51] D.K. Chaudhuri, P.A. Ravindran, J.J. Wert, Comparative x-ray diffraction and electron microscopic study of the transformation-induced substructures in the iron-nickel martensites and their influence on the martensite properties, *Journal of Applied Physics*. 43 (1972) 778–788. doi:10.1063/1.1661280.
- [52] D. Lim, E. Oh, C. Lim, S.E. Shim, S.H. Baeck, Bimetallic NiFe alloys as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Catalysis Today*. 352 (2020) 27–33. doi:10.1016/j.cattod.2019.09.046.
- [53] L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C.B. Alcock, The Fe-Ni (Iron-Nickel) System, *Journal of Phase Equilibria*. 12 (1991) 288–312.

- [54] C.W. Yang, D.B. Williams, J.I. Goldstein, A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$), *Journal of Phase Equilibria*. 17 (1996) 522–531. doi:10.1007/BF02665999.
- [55] O. Kubaschewski, *Iron - Binary Phase Diagrams*, 1982. doi:10.1007/978-3-662-08024-5.
- [56] G. V. Kurlyandskaya, S.M. Bhagat, A. V. Bagazeev, A.I. Medvedev, A. Ballesteros, I. V. Beketov, A.P. Safronov, Structure, magnetic and microwave properties of FeNi invar nanoparticles obtained by electrical explosion of wire in different preparation conditions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 98 (2016) 255–262. doi:10.1016/j.jpcs.2016.06.015.
- [57] D. Lim, E. Oh, C. Lim, S.E. Shim, S.-H. Baeck, Bimetallic NiFe alloys as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Catalysis Today*. 352 (2020) 27–33. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.046.
- [58] T.-G. Vo, S.D.S. Hidalgo, C.-Y. Chiang, Controllable electrodeposition of binary metal films from deep eutectic solvent as an efficient and durable catalyst for the oxygen evolution reaction, *Dalton Transactions*. 48 (2019) 14748–14757. doi:10.1039/C9DT03028J.
- [59] K.L. Nardi, N. Yang, C.F. Dickens, A.L. Strickler, S.F. Bent, Creating Highly Active Atomic Layer Deposited NiO Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1500412. doi:10.1002/aenm.201500412.
- [60] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [61] F.J.A. Loureiro, G.S. Souza, V.C.D. Graça, A.J.M. Araújo, P.F. Grilo, D.A. Macedo, D.P. Fagg, Nickel-copper based anodes for solid oxide fuel cells running on hydrogen and biogas: Study using ceria-based electrolytes with electronic short-circuiting correction, *Journal of Power Sources*. 438 (2019) 227041–227049. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227041.

- [62] T.T.H. Hoang, A.A. Gewirth, High Activity Oxygen Evolution Reaction Catalysts from Additive-Controlled Electrodeposited Ni and NiFe Films, *ACS Catalysis*. 6 (2016) 1159–1164. doi:10.1021/acscatal.5b02365.
- [63] H.A. Bandal, A.R. Jadhav, H. Kim, Facile synthesis of bicontinuous Ni₃Fe alloy for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*. 726 (2017) 875–884. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.290.
- [64] H. Franco, H.R. Rechenberg, A Mossbauer study of the miscibility gap in iron-nickel Invar alloys, *Journal of Physics F: Metal Physics*. 15 (1985) 719–725. doi:10.1088/0305-4608/15/3/023.
- [65] J.Y. Ping, D.G. Rancourt, R.A. Dunlap, Physical basis and break down of hyperfine field distribution analysis in fcc Fe-Ni (5-70 at%Fe), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 103 (1992) 285–313. doi:10.1016/0304-8853(92)90201-X.
- [66] J.F. Valderruten, G.A. Pérez Alcazar, J.M. Greneche, Study of Fe-Ni alloys produced by mechanical alloying, *Physica B: Condensed Matter*. 384 (2006) 316–318. doi:10.1016/j.physb.2006.06.031.
- [67] S. Arajs, D.S. Miller, Paramagnetic susceptibilities of Fe and Fe-Si alloys, *Journal of Applied Physics*. 31 (1960) 986–991. doi:10.1063/1.1735788.
- [68] W. Keune, R. Halbauer, U. Gonser, J. Lauer, D.L. Williamson, Antiferromagnetism of fcc Fe thin films, *Journal of Applied Physics*. 48 (1977) 2976–2979. doi:10.1063/1.324113.
- [69] E.D. Benitez Rodríguez, H. Bustos Rodríguez, D. Oyola Lozano, Y.A. Rojas Martínez, G.A. Pérez Alcázar, Mössbauer study of alloy Fe_{67.5}Ni_{32.5}, prepared by mechanical alloying, *Hyperfine Interactions*. 232 (2015) 87–95. doi:10.1007/s10751-015-1138-8.
- [70] J. Yang, J.I. Goldstein, Magnetic contribution to the interdiffusion coefficients in Bcc (α) and Fcc (γ) Fe-Ni alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 35 A (2004) 1681–1690. doi:10.1007/s11661-004-0077-9.
- [71] Y. Öner, A. Guler, Evidence of a Griffiths phase in a mixed compound of YFe₂

- and YFe₃, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 5–8. doi:10.1063/1.4798623.
- [72] S. Ubaid-Kassis, T. Vojta, A. Schroeder, Quantum griffiths phase in the weak itinerant ferromagnetic alloy Ni_{1-x}V_x, *Physical Review Letters*. 104 (2010). doi:10.1103/PhysRevLett.104.066402.
- [73] S. Araújo-Barbosa, M.A. Morales, Nanoparticles of Ni_{1-x}Cu_x alloys for enhanced heating in magnetic hyperthermia, *Journal of Alloys and Compounds*. 787 (2019) 935–943. doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.148.
- [74] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, Second Edi, 2009.
- [75] A.A. Lourenço, V.D. Silva, R.B. da Silva, U.C. Silva, C. Chesman, C. Salvador, T.A. Simões, D.A. Macedo, F.F. da Silva, Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*. 582 (2021) 124–136. doi:10.1016/j.jcis.2020.08.041.
- [76] J. Lian, Y. Wu, H. Zhang, S. Gu, Z. Zeng, X. Ye, One-step synthesis of amorphous Ni-Fe-P alloy as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 12929–12938. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.107.
- [77] D. Jia, H. Gao, J. Zhao, L. Xing, X. Chen, X. Huang, R. Dang, G. Wang, Self-templating synthesis of hollow NiFe hydroxide nanospheres for efficient oxygen evolution reaction, *Electrochimica Acta*. 357 (2020) 136869. doi:10.1016/j.electacta.2020.136869.
- [78] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*. 540 (2019) 59–65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [79] Y. Lv, A. Batool, Y. Wei, Q. Xin, R. Boddula, S.U. Jan, M.Z. Akram, L. Tian, B. Guo, J.R. Gong, Homogeneously Distributed NiFe Alloy Nanoparticles on 3D Carbon Fiber Network as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, *ChemElectroChem*. 6 (2019) 2497–2502. doi:10.1002/celec.201900185.
- [80] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Karthick, S. Sam Sankar, K. Sangeetha, P.E. Karthik, S. Kundu, Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water

- splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment, *Energy & Environmental Science*. 11 (2018) 744–771. doi:10.1039/C7EE03457A.
- [81] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 16977–16987. doi:10.1021/ja407115p.
- [82] J. Wang, L. Gan, W. Zhang, Y. Peng, H. Yu, Q. Yan, X. Xia, X. Wang, In situ formation of molecular Ni-Fe active sites on heteroatom-doped graphene as a heterogeneous electrocatalyst toward oxygen evolution, *Science Advances*. 4 (2018) 1–9. doi:10.1126/sciadv.aap7970.
- [83] F. Song, X. Hu, Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis, *Nature Communications*. 5 (2014) 4477. doi:10.1038/ncomms5477.
- [84] J. Qi, W. Zhang, R. Xiang, K. Liu, H.Y. Wang, M. Chen, Y. Han, R. Cao, Porous Nickel–Iron Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction, *Advanced Science*. 2 (2015) 1–8. doi:10.1002/advs.201500199.
- [85] X. Yu, M. Zhang, W. Yuan, G. Shi, High-performance three-dimensional Ni-Fe layered double hydroxide/graphene electrode for water oxidation, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 6921–6928. doi:10.1039/C5TA01034A.
- [86] X. Zhang, H. Xu, X. Li, Y. Li, T. Yang, Y. Liang, J. Accepted, Facile Synthesis of Nickel-Iron/ Nanocarbon Hybrids as Advanced Electrocatalysts for Efficient Water Splitting, *ACS Catalysis*. 6 (2016) 580–588. doi:10.1021/acscatal.5b02291.
- [87] L. Wu, Y. Zhu, M. Liu, G. Hou, Y. Tang, H. Cao, H. Zhang, G. Zheng, Ultrafast fabrication of amorphous bimetallic hydroxide layer on nickel nanocones array for oxygen evolution electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 5899–5911. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.058.
- [88] X. Gao, X. Long, H. Yu, X. Pan, Z. Yi, Ni Nanoparticles Decorated NiFe Layered Double Hydroxide as Bifunctional Electrochemical Catalyst, *Journal of The Electrochemical Society*. 164 (2017) H307–H310. doi:10.1149/2.0561706jes.
- [89] S. Si, H. Hu, R. Liu, Z. Xu, C. Wang, Y. Feng, Co-NiFe layered double hydroxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for the electrochemical evolution of oxygen, *International Journal of Hydrogen Energy*. 16 (2020) 9368–9379.

- doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.241.
- [90] Z. Liu, B. Tang, X. Gu, H. Liu, L. Feng, Selective structure transformation for NiFe/NiFe₂O₄ embedded porous nitrogen-doped carbon nanosphere with improved oxygen evolution reaction activity, *Chemical Engineering Journal*. 395 (2020) 125170. doi:10.1016/j.cej.2020.125170.
- [91] J. Hu, S. Zhu, Y. Liang, S. Wu, Z. Li, S. Luo, Z. Cui, Self-supported Ni₃Se₂@NiFe layered double hydroxide bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *Journal of Colloid And Interface Science*. 587 (2021) 79–89. doi:10.1016/j.jcis.2020.12.016.
- [92] S. Li, J. Liu, S. Duan, T. Wang, Q. Li, Tuning the oxygen evolution electrocatalysis on NiFe-layered double hydroxides via sulfur doping, *Chinese Journal of Catalysis*. 41 (2020) 847–852. doi:10.1016/S1872-2067(19)63356-5.
- [93] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Materials Chemistry and Physics*. (2019) 121847. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121847.
- [94] J.R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A.T. Bell, T.D. Tilley, Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 19022–19029. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05861.

5. Fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono preparadas por Solution Blow Spinning: estrutura, morfologia, espectroscopia Mössbauer e aplicação como catalisadores para oxidação eletroquímica de água

Esta imagem obtida pelo Telescópio Espacial Hubble da NASA/ESA revisita a Nebulosa do Véu ("Veil Nebula"), que foi apresentada em um lançamento de imagem anterior do Hubble. Nessa imagem, novas técnicas de processamento foram aplicadas, destacando os detalhes dos delicados fios e filamentos de gás ionizado da nebulosa. Registro e cortesia da NASA e ESA. Crédito do texto: European Space Agency (ESA); Crédito da imagem: ESA/Hubble & Nasa, Z. Levay.



Novidades deste capítulo:

- ✓ Primeiro relato de fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono preparadas por “*Solution Blow Spinning*”;
- ✓ Excelente comportamento eletroquímico, com baixo sobrepotencial (308 mV vs RHE) e boa estabilidade química e mecânica do eletrodo.

5.1. Resumo

Neste trabalho, a síntese de fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono pela técnica de Solution Blow Spinning (SBS), e um estudo de sua estrutura, morfologia e atividade catalítica para a reação de evolução de oxigênio (OER, oxidação eletroquímica da água através da reação de evolução de oxigênio) em meio alcalino foram relatados. As fibras preparadas com nitratos (Fe e Co) e PVP foram calcinadas a 620 °C por 1 h em atmosfera de argônio. O ensaio de termogravimetria mostra que a estabilização da perda de massa e a formação do composto ocorre a ~ 600 °C. A difração de raios-X revelou a presença de duas fases cristalinas, $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$, com tamanhos de cristalito de 16,5 nm e 18,1 nm, respectivamente, enquanto microscopias eletrônicas de varredura e transmissão mostram que o diâmetro das fibras e das nanopartículas são de 362 nm e 28,41 nm, respectivamente. A quantificação das fases de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ determinada pelo refinamento de Rietveld concorda bem com os valores da área de absorção relativa (RAA) obtidos por espectroscopia Mössbauer. As análises eletroquímicas das fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono suportadas por espuma de Ni comercial revelam um baixo valor de sobrepotencial de $\eta = 308$ mV a 10 mA cm^{-2} e frequências de turnover (TOF) de $3,87 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ e $0,0014 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ nos potenciais de 308 mV e 360 mV, respectivamente. O teste de cronopotenciometria ao longo de 15 h indica que as fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono apresentam excelente estabilidade química e mecânica do eletrodo.

Palavras-chave: $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono; SBS; fibras compostas; Reação de evolução de oxigênio (OER).

5.2. Introdução

Nanocompósitos à base de Fe e Co têm ganhado amplo interesse científico e tecnológico devido às suas excelentes propriedades magnéticas, sendo utilizados em diversas aplicações, incluindo dispositivos eletromagnéticos, biossensores, armazenamento de dados, extração magnética, registro magnético, geradores elétricos, núcleos de transformadores, motores elétricos, hipertermia, administração de drogas magnéticas, conversão eficiente de energia e dispositivos de armazenamento [1–10].

Os temas conversão de energia, dispositivos de armazenamento e desenvolvimento sustentável estão sendo cada vez mais debatidos no mundo científico e acadêmico, devido às crescentes preocupações com a escassez de energia e os danos ambientais causados por fontes de energia não renováveis, por exemplo, os combustíveis fósseis [11]. Portanto, é um desafio constante e urgente para a sociedade atual desenvolver novas tecnologias limpas para conversão e armazenamento de energia. Três tipos de reações foram extensivamente estudadas para aplicação em células de combustível, baterias de metal-ar e células de divisão de água, que são: ORR (reação de redução de oxigênio), OER (reação de evolução de oxigênio) e HER (reação de evolução de hidrogênio) [12]. A OER ($4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$) é uma semi-reação anódica lenta que ocorre em várias etapas e gera água líquida e gás oxigênio como produtos [13]. Atualmente, compostos à base de metais nobres (Ru e Ir) são os catalisadores mais eficientes para OER [12,14]. No entanto, baixa estabilidade de longo prazo, escassez e alto custo limitam sua aplicação prática em larga escala na indústria [15]. Logo, é essencial projetar e desenvolver novos eletrocatalisadores com alta eficiência, baixo custo, excelentes propriedades redox, alta estabilidade e durabilidade excepcional [10,12]. Vários eletrocatalisadores foram testados para OER, mas recentemente, o uso de metais de transição (Fe, Co, Ni) ganhou destaque [16], devido ao efeito sinérgico proporcionado pela junção de dois ou mais metais, que combinados, proporcionam o aumento da polaridade e promovem a transferência de carga [17,18]. Em particular, podemos destacar os compostos bimetalícos à base de Fe e Co, seja na forma de metal [19], sulfetos [20] e/ou hidróxidos [9]. Em ligas bimetalícas FeCo, verificou-se que o acoplamento dos sítios Fe e Co pode induzir maior atividade para OER. Os sítios de Fe são importantes centros catalíticos ativos, enquanto o Co fornece redes condutoras e a sinergia necessária para os sítios Fe [21,22].

Examinadas as principais aplicações e propriedades eletroquímicas das ligas à base de Fe e Co, agora pode-se explorar os principais métodos de síntese usados com sucesso

para a fabricação de nanomateriais de fase dupla automontáveis (FeCo/CoFe₂O₄) com várias morfologias (nanopartículas, nanofibras, entre outras), que inclui spray pirólise [23], redução de poliol [24], rota oxalato [25], eletrofiação [26], deposição por laser pulsado [27], síntese hidrotérmica [28], condensação de gás inerte [29], coordenação iônica [30], oxidação controlável de FeCo [1] e método solvotérmico com subsequente redução térmica em atmosfera de hidrogênio [31]. Dentre as morfologias citadas anteriormente, as nanofibras nanoestruturadas apresentam excelentes propriedades advindas de sua alta proporção (comprimento/diâmetro) [32]. Em relatórios anteriores da literatura, nanofibras FeCo-CoFe₂O₄ foram sintetizadas por técnicas de Sol-gel e eletrofiação [26,33]. A técnica de solution blow spinning surge como alternativa para a produção de micro e nanofibras, com características de baixo custo, alto rendimento (cerca de 100 vezes mais produtivo) e fácil implementação [34]. As principais variáveis de processamento são divididas em duas classes: parâmetros de solução (viscosidade e concentração de polímero/precursor) e parâmetros de processamento (taxa de injeção de solução, pressão de gás e distância de trabalho) [34–36].

Seguindo nossa própria experiência com a técnica de Solution Blow Spinning, relatamos recentemente o estudo das propriedades eletroquímicas de materiais compósitos multifuncionais à base de Ni. As nanofibras compósitas de NiFe-NiFe₂O₄ [37] mostraram um baixo potencial excessivo (316 mV vs RHE em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) e uma frequência de rotação significativa (TOF) de $4,03 \text{ s}^{-1}$ em apenas 400 mV. As nanofibras de NiFe-NiFe₂O₄ apresentam excelente estabilidade química, conforme revelado pela análise cronopotenciométrica ao longo de 15 h. Nas nanofibras compostas de NiO/NiO-carbono, estudamos o efeito da concentração de Ni/PVA na propriedade eletroquímica [38]. Do ponto de vista eletroquímico, as nanofibras compostas de Ni/NiO-carbono (60% em peso Ni / PVA) têm excelente estabilidade de longo prazo (24 h), baixo potencial excessivo (278 mV vs RHE) e frequência de rotação de $1,38 \text{ s}^{-1}$ a 10 mA cm^{-2} para OER [38].

Aqui, é apresentado o primeiro relatório sobre a preparação de fibras com nanopartículas de Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O₄ homogeneamente dispersas em uma matriz de carbono, usando polivinilpirrolidona (PVP) como fonte de carbono. Foram avaliadas as propriedades morfológicas e estruturais por meio de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios-X com refinamento de Rietveld, espectroscopias Raman e espectroscopia Mössbauer. Além disso, avaliamos a aplicabilidade de fibras compostas para a reação de evolução de oxigênio (OER) através das técnicas de voltametria linear e

cíclica, espectroscopia de impedância e cronopotenciometria.

5.3. Materiais e métodos

5.3.1. Materiais

Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Sigma Aldrich), Nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma Aldrich), Polivinilpirrolidona (PVP-K90, 1.300.000 g/mol, Engenharia das essências) e metanol (99%, Vetec) foram utilizados como materiais de partida. Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem qualquer purificação adicional.

5.3.2. Fabricação de fibras por *Solution Blow Spinning*

Inicialmente, uma solução aquosa foi preparada dissolvendo 0,69503 g de PVP-K90 em 11,58 mL de metanol. Subsequentemente, nitratos de ferro (0,404 g) e cobalto (0,29103 g) foram adicionados a uma razão molar de Fe:Co de 1:1 e PVP: nitratos de 1:1. As fibras de PVP-K90 impregnadas com nitratos de ferro e cobalto foram produzidas utilizando os seguintes parâmetros: (a) pressão de 0,41 MPa, (b) taxa de injeção de 3,0 mL h⁻¹ e (c) distância de trabalho de 60 cm. Fibras compostas (nitratos (Fe: Co)/PVP) foram coletadas e armazenadas em uma estufa a 80 °C por 12 h para a completa remoção do solvente. Por fim, as fibras foram calcinadas em atmosfera de argônio a 620 °C/1h, com fluxo de gás e taxa de aquecimento de 315 mL min⁻¹ e 10 °C/min, respectivamente. Esta amostra foi encerrada em gás argônio para evitar a oxidação. O esquema da configuração do SBS é mostrado na [Fig. 28](#).

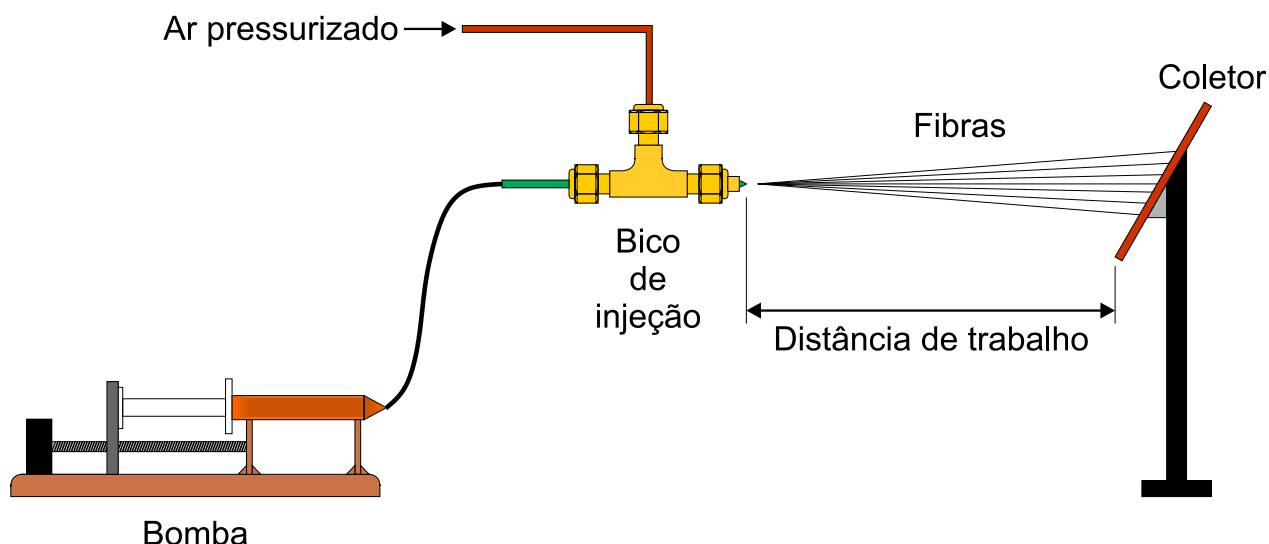


Fig. 28. Diagrama esquemático do “SBS” utilizado neste trabalho: Ar pressurizado, tendo como fonte um compressor e regulador de pressão; bomba de injeção: responsável por controlar a taxa de injeção de soluções poliméricas; matriz concêntrica de bico; e coletor fixo.

5.3.3. Estudos estruturais, morfológicos, térmicos e espectroscopia Mössbauer

A caracterização estrutural foi realizada através das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X e espectroscopia Raman. Os espectros de FTIR-KBr (1% em peso de fibra) de uma fibra composta típica (PVP/nitratos) foram obtidos em um espectrômetro (IRPrestige-21, Shimadzu). Os dados foram coletados de uma média de 32 varreduras na faixa de 500- 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . A difração de raios X (Miniflex II, Rigaku) foi realizada para identificar e confirmar as fases cristalinas das fibras compostas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono. A fibra calcinada foi depositada em um suporte de amostra de silício de fundo zero e os dados foram coletados na faixa de 28-90° usando radiação $\text{K}\alpha_{1,2}$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com tamanhos de passo de 0,02° e 1 s de velocidade de varredura. Os parâmetros de rede e tamanhos de cristalito foram determinados através do refinamento da estrutura pelo método de Rietveld usando o software TOPAS [39], que usa a abordagem de parâmetros fundamentais. A espectroscopia Raman (LabRAM-HR Evolution-HORIBA) foi realizada à temperatura ambiente usando um laser de 532 nm com potência mantida a 1% e tempo de aquisição de 10 s. A análise térmica da fibra como-fiada foi realizada em um analisador térmico simultâneo (SDT650TA, instrumentos) usando uma atmosfera de

argônio e os mesmos parâmetros de calcinação. A morfologia foi inspecionada com um microscópio eletrônico de varredura (FESEM, Carl Zeiss, modelo supra 35-VP) implementado com um detector Bruker EDS (XFlash 410-M) usando elétrons secundários e uma tensão de aceleração máxima de 5 kV. Para verificar a impregnação das nanopartículas compostas ($\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$) na matriz de carbono, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas usando um microscópio comercial (JEOL, JEM-2100) a 120 kV.

O espectro Mössbauer foi registrado a 100 K usando um espectrômetro da SEECO equipado com um criostato de ciclo fechado de He da Janis e uma fonte de radiação gama (^{57}Co : Rh) com atividade de 12 mCi. Uma folha de $\alpha\text{-Fe}$ medida a 300 K foi usada como amostra de calibração. O espectro Mössbauer foi ajustado usando o software Normos 90 da Wissel.

5.3.4. Preparação do eletrodo e caracterização eletroquímica

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados usando um Metrohm Autolab PGSTAT204-FRA32M em uma configuração de três eletrodos com solução alcalina KOH (1 M, $\text{pH} = 13,58 \pm 0,03$) a 25 °C. Fio de platina e Ag/AgCl (3M KCl) foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando uma tinta catalítica sob um substrato coletor de corrente (espuma de Ni). O substrato de espuma de Ni foi inicialmente limpo por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e, finalmente, em água deionizada, cada processo em períodos de 10 min. As tintas catalíticas foram preparadas pela mistura do catalisador ($\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono) e 10 μL de solução de Nafion (5% em peso) dispersos em 250 μL de isopropanol. Em seguida, a tinta foi moldada por gota em substrato de espuma de Ni (1 cm x 1 cm) e seca em temperatura ambiente por 5 h para formar o eletrodo de trabalho.

A voltametria de varredura linear (LSV) foi realizada a 5 mV s^{-1} . A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na faixa de frequência 0,01 kHz - 10 kHz, sob potenciais DC (1,3 V e 1,5 V vs. RHE) e amplitude de tensão de 5 mV. Os testes de estabilidade foram realizados por análise cronopotenciométrica por um período constante de 15 h a 10 mA cm^{-2} . Todos os valores de potenciais (com iR corrigido) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst [Eq. \(20\)](#) [40]. O valor do sobrepotencial (η) foi calculado através da [Eq. \(21\)](#):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \cdot \text{pH} + 0.1976 \quad (20)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (21)$$

5.4. Resultados e discussão

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (FESEM), infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TG) das fibras de PVP/Fe(NO₃)₃Co(NO₃)₃ como fiadas

As microfibras fiadas (PVP + Fe e nitratos de Co) foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM). Uma imagem FESEM típica das microfibras é mostrada na [Fig. 29a](#) com uma escala de 10 µm. As fibras são cilíndricas e estão isentas de defeitos como grânulos, gotas ou bolhas. A ausência de defeitos superficiais nas fibras como fiadas indica a definição adequada dos parâmetros de fiação experimentais, que tem sido amplamente adotado em diversos trabalhos [37,38,41]. As microfibras têm vários micrômetros de comprimento e ramificações nos pontos de contato. A [Fig. 29b](#) mostra a função de distribuição do diâmetro das fibras, obtida a partir da avaliação de 300 fibras de diferentes imagens. A distribuição é ampla e monomodal, variando de 0,397 a 2,775 µm, com frequência máxima centrada em torno de 1,1 µm. O resultado apresentado para o diâmetro médio das microfibras está alinhado com o das microfibras de poli(vinilpirrolidona) produzidas por SBS [42]. A distribuição dos elementos Co, Fe, O, C e N nas microfibras é mostrada nas imagens EDS com uma escala de 10 µm, [Figs. 29 \(c-h\)](#), sendo exibidos nas cores roxo, azul claro, verde, azul escuro e vermelho, respectivamente. Isso indica uma distribuição homogênea dos precursores (nitratos de Fe e Co) incorporados nas microfibras de PVP.

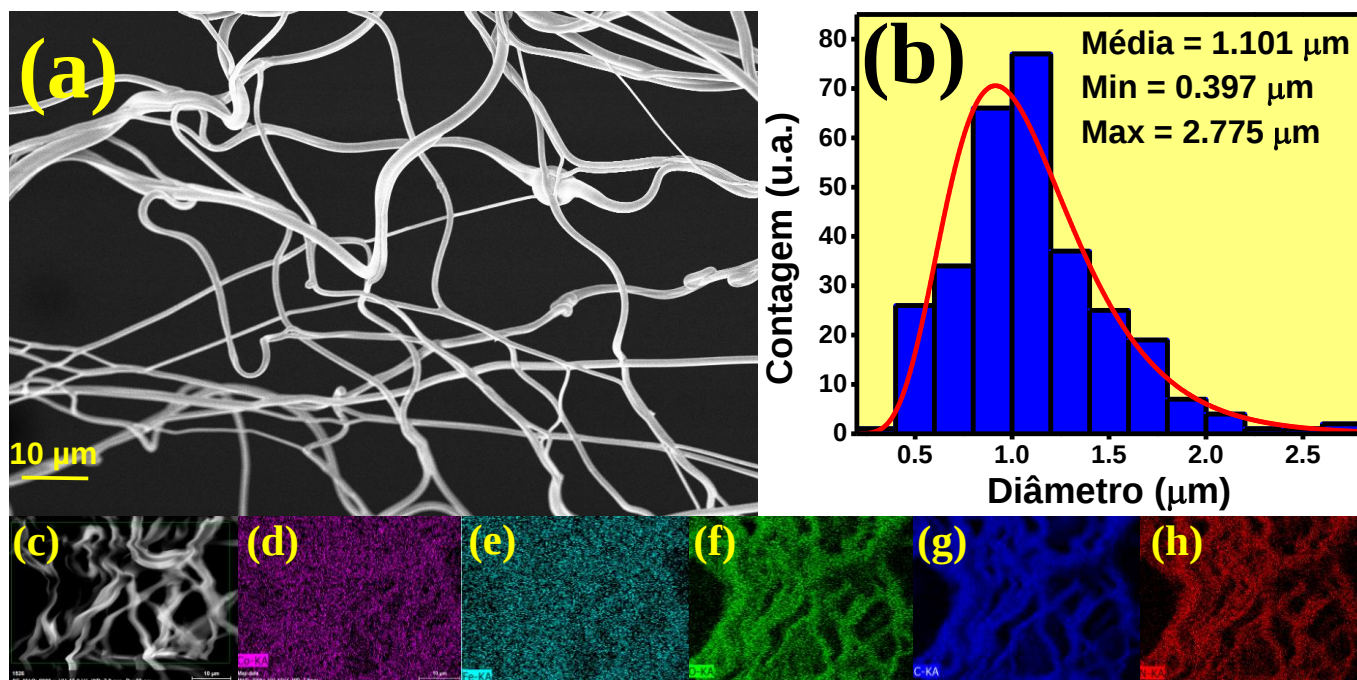


Fig. 29. Inspeção morfológica da fibra como fiada: (a-b) Imagem FESEM com histograma de distribuição do tamanho da fibra; e (c-h) análise por EDS.

A técnica analítica de espectroscopia FT-IR foi usada para observar a natureza das interações eletrônicas. Os espectros FT-IR do PVP puro e da fibra verde como fiada (com nitratos de Fe e Co mais PVP) são mostrados na Fig. 30. O espectro FT-IR da fibra verde (Fig. 30b) é análogo ao do PVP (Fig. 30a), com um ligeiro aumento na transmitância. A Fig. 30a mostra o espectro de FT-IR do PVP puro. O pico de absorção em 3400 cm^{-1} corresponde ao grupo -OH. As bandas localizadas em 2956 , 1292 e 1011 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento assimétrico do CH_2 . O pico de absorção em 1644 cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento do C=O no grupo da pirrolidona. Os picos em 2285 e 1458 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração do grupo C-H. A banda de adsorção relacionada à vibração de flexão C-N da estrutura da pirrolidona foi observada em 1280 cm^{-1} . A Fig. 30b mostra o espectro FT-IR da fibra verde. O pico em 1387 cm^{-1} (Fig. 30c) é característico da adsorção de íons de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) [43]. Picos correspondentes ao $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ não foram observados, revelando que tal precursor foi bem retido na matriz de PVP, apesar dos íons metálicos terem interação fraca com PVP.

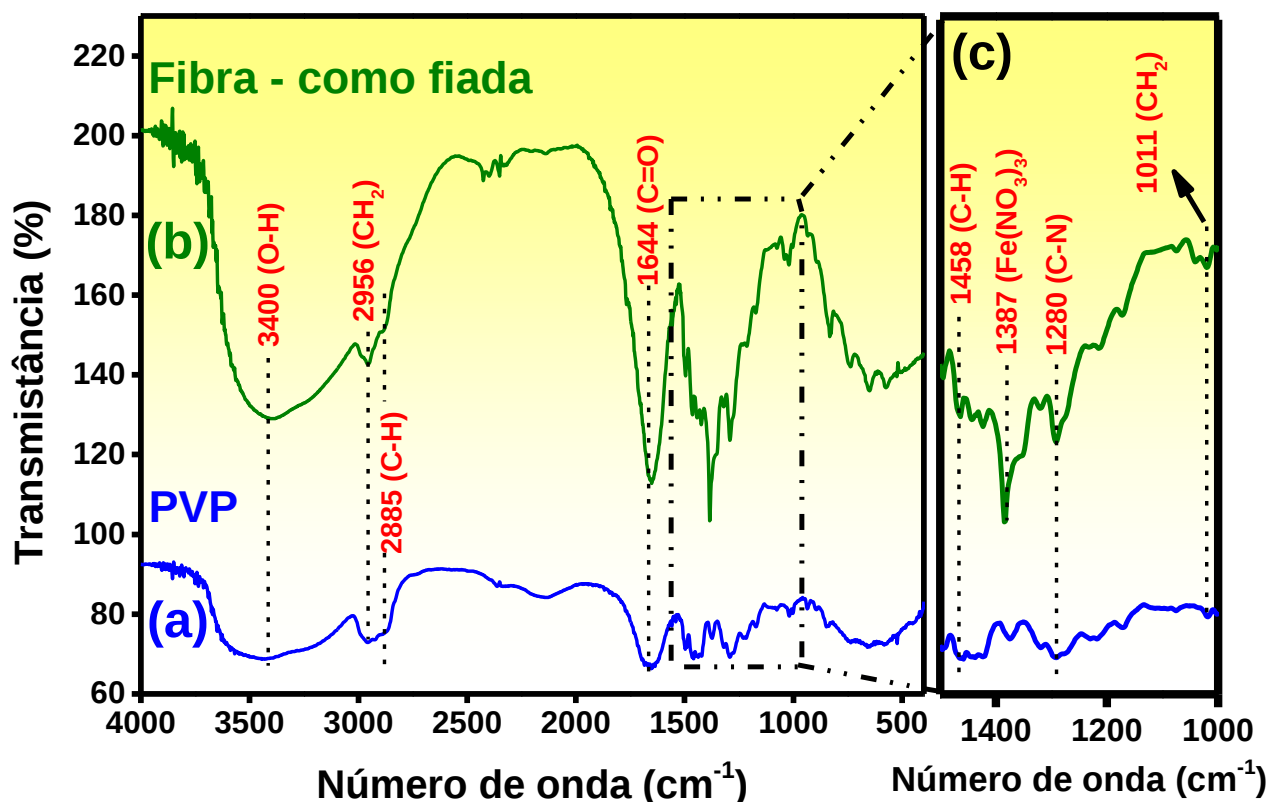


Fig. 30. Espectros FT-IR da (a) Polivinilpirrolidona (PVP), (b) fibra verde como fiada e (c) ampliação mostrando o pico de adsorção de íons de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

Os eventos de decomposição térmica das fibras de $\text{PVP}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ preparadas por SBS foram determinados por meio de análise termogravimétrica. O experimento foi realizado a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$, sob atmosfera de argônio. De acordo com relatórios anteriores [44–46], nenhuma mudança na perda de massa é observada acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Isso indica que o PVP e os nitratos foram removidos completamente. Portanto, a temperatura de calcinação das fibras como fiadas foi fixada em $620\text{ }^\circ\text{C}$. Em geral, quatro eventos principais de perda de massa são observados até $620\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Fig. 31). No primeiro evento, ocorre uma perda de 13 % em massa na faixa de temperatura de $30\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$. Esta perda é devida a evaporação do etanol, água e solventes presentes nas fibras verdes [45]. Na próxima etapa, que começa em $170\text{ }^\circ\text{C}$ e termina em $315\text{ }^\circ\text{C}$, a perda de massa é em torno de 17 %, e corresponde à degradação parcial da cadeia lateral do PVP, bem como à decomposição dos nitratos acoplados [44–46]. A maior perda de massa (27 %) ocorre no terceiro estágio, na faixa térmica de $315\text{--}492\text{ }^\circ\text{C}$,

e vem da decomposição da cadeia principal do PVP e da transformação dos nitratos de Fe e Co em um produto intermediário [44–46]. De fato, de acordo com a literatura, a maior perda de massa na estrutura do PVP ocorre na faixa de temperatura de 400-500 °C [47]. Na quarta e última etapa, observa-se uma perda de 6 % na faixa térmica de 492 - 620 °C, que segundo a literatura [45] pode estar relacionada ao processo de desoxidação dos óxidos de Fe e Co pelo carbono ou carbono monóxido liberado pela decomposição de PVP. Uma fração residual de ~ 37 % é observada após aquecimento a 620 °C. Finalmente, a análise térmica apresentada está de acordo com a termogravimetria de fibras compostas de PVP/Fe(NO₃)₃ [45] e PVP/Fe(NO₃)₃Co(NO₃)₃ [44] fabricadas por eletrofiação.

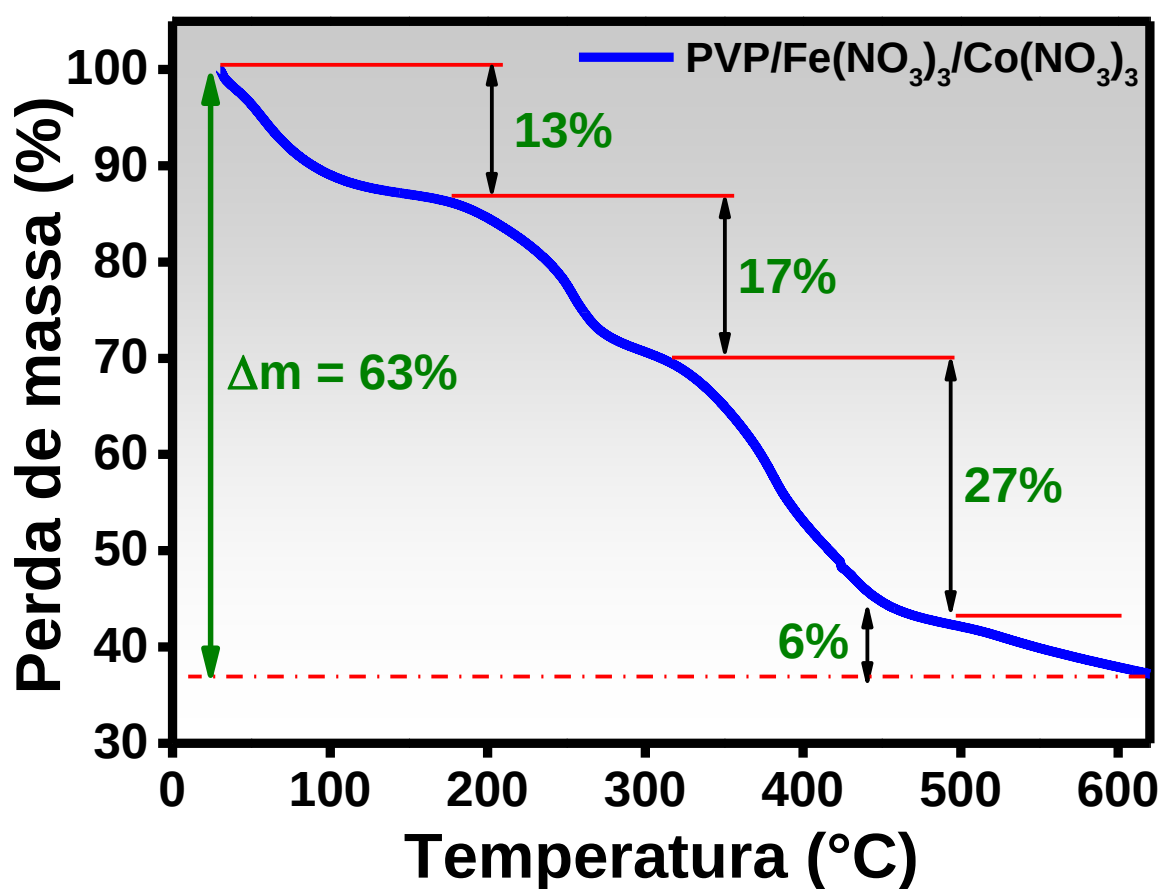


Fig. 31. Curva termogravimétrica (TG) de fibras compostas de PVP/Fe(NO₃)₃Co(NO₃)₃ como fiadas.

5.4.2. Difração de raios-x, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão e espectroscopias Raman e Mössbauer das fibras de $Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ /carbono preparada por SBS

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar e quantificar as fases cristalinas das fibras. A Fig. 32 mostra o padrão de raios-x refinado da fibra compósita de $Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ /carbono preparada por SBS e calcinada a 620 °C por 60 minutos. Todos os picos mostrados no padrão de difração de raios-x estão relacionados às fases: $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ (grupo espacial Pm-3m (221)) e $Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ (grupo espacial Fd-3mS (227)). Os picos de difração marcados nas posições $2\theta = \{45,03^\circ; 65,30^\circ; 82,78^\circ\}$ correspondem aos planos cristalinos (100), (200), (211) da fase $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ -bcc. Os outros picos localizados nas posições $2\theta = \{30,12^\circ; 35,52^\circ; 37,12^\circ; 43,08^\circ; 47,21^\circ; 53,52^\circ; 57,08^\circ; 62,58^\circ; 71,08^\circ; 74,06^\circ; 79,11^\circ; 86,91^\circ\}$ são característicos da fase $Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ e são indexados aos índices Miller (220), (311), (222), (400), (331), (422), (333), (440), (620), (533), (444), (642), respectivamente. A partir da quantificação das fases pelo refinamento de Rietveld, pode-se verificar que a fibra sintetizada é isenta de impurezas adicionais (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , etc.), sendo composta por 52 % em peso da liga $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ e 48 % em peso de ferrita de cobalto. Os parâmetros de rede da $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ é $a = 2,856 \text{ \AA}$ e corresponde à liga equiatômica $Fe_{0,5}Co_{0,5}$, A2, quimicamente desordenada relatada por Lucas et al. [48]. O parâmetro de rede da fase $Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ ($a = 8,331 \text{ \AA}$) está de acordo com os relatados anteriormente por Kwang et al. [49] e Trong et al. [50]. $R_{wp} = 1,44 \%$ e $R_{exp} = 1,01 \%$ foram os valores encontrados para os fatores R na análise de Rietveld. $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2 = 1.42\%$ indica boa conformidade entre os dados experimentais e o modelo de ajuste, ou seja, uma solução correta foi determinada. Os tamanhos de cristalito para as fases $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ e $Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ foram determinados como sendo 16,5 nm e 18,1 nm, respectivamente.

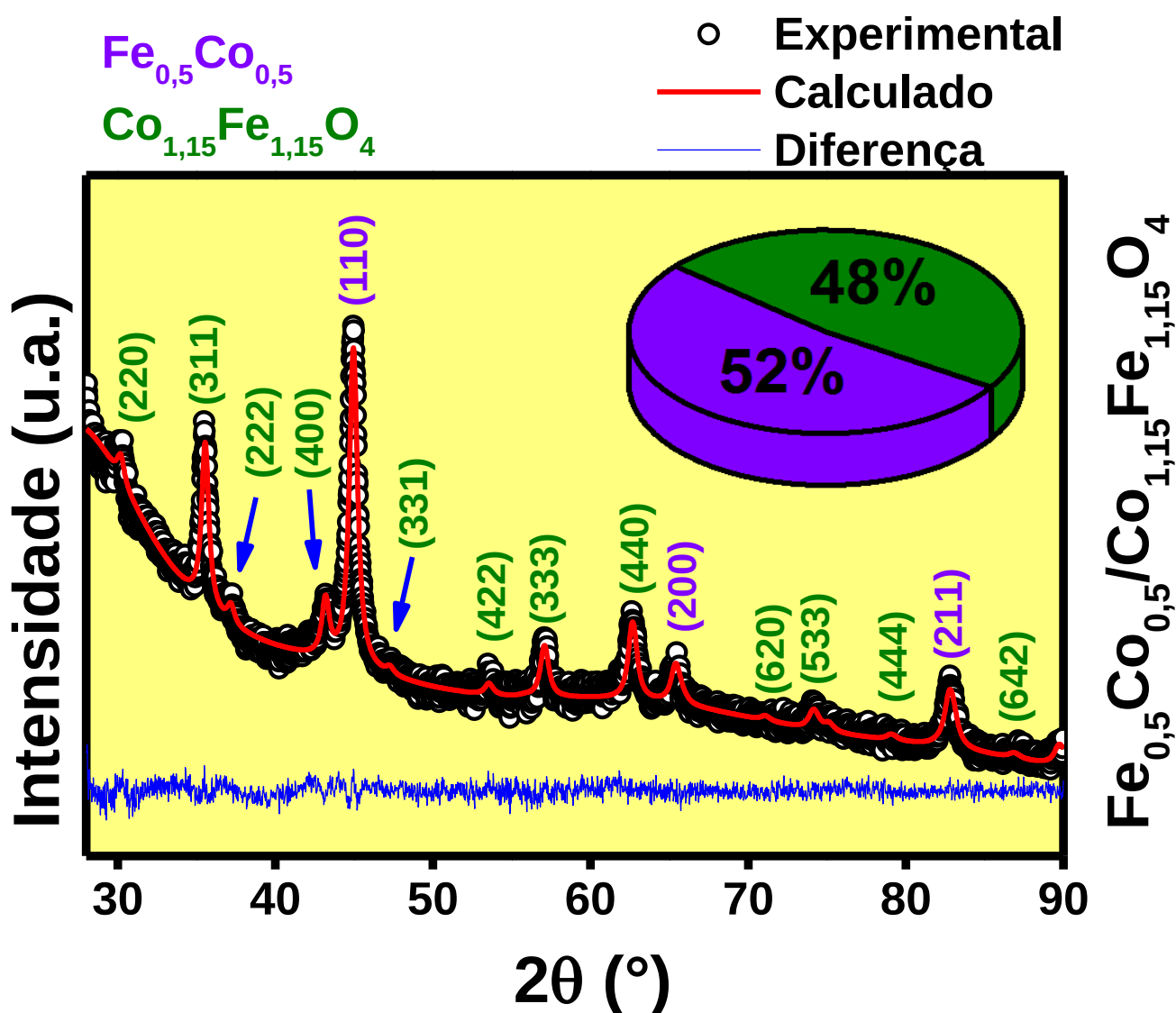


Fig. 32. Padrão de difração de raios-X refinado das fibras compostas de Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O₄/carbono preparadas em uma atmosfera de argônio a 620 °C/1 h.

As fibras compostas de Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O₄/carbono foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e os resultados são mostrados na Fig. 33. As fibras com superfície rugosa apresentam uma estrutura unidimensional na forma de cadeias interconectadas que são fabricadas por meio da automontagem das nanopartículas de Fe_{0,5}Co_{0,5} e Co_{1,15}Fe_{1,15}O₄ (Fig. 33a). Uma redução no diâmetro médio das fibras é observada após o tratamento das fibras verdes como fiadas em uma atmosfera de argônio inerte. As ampliações na Fig. 33b mostram que as fibras possuem ampla distribuição de diâmetro, variando de 150 a 700 nm, com frequência máxima centrada em 362 nm. A distribuição do diâmetro foi obtida a partir da avaliação

de 500 fibras em diversas imagens. O comprimento das fibras é da ordem de vários micrômetros, assim como nas fibras verdes como fiadas. O diâmetro das nanofibras $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono produzidas pelo SBS está de acordo com o relatado pela técnica de eletrofiação. Resultados análogos de diâmetro médio foram relatados em fibras de $\text{NiFe-NiFe}_2\text{O}_4$ [37], Ni/NiO-Carbon [41] e MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu, Co, Ni}$) [51] preparadas por solution blow spinning. A Fig. 33b e as inserções mostram imagens de alta ampliação e apontam para a obtenção de uma estrutura fibrilar com morfologia de fibra oca com diâmetros estimados em 437, 629 e 661 nm (de acordo com a distribuição mostrada na inserção da Fig. 33a).

A Fig. 33c mostra uma imagem TEM típica da fibra composta de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono. Esta fibra tem um diâmetro médio estimado em 2,09 μm . Nesta imagem, as nanopartículas esféricas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ estão uniformemente distribuídas em uma matriz de carbono fibrilar. A inserção na Fig. 33c mostra uma imagem na escala de 200 nm, de onde foi obtida a distribuição do diâmetro das nanopartículas, que variou de 14,86 a 54,48 nm, com pico de frequência máxima em ± 28 nm. A Fig. 33d (escala de 1 μm) mostra uma fibra de vários micrômetros com um diâmetro de 1,44 μm ; possui ramos que dão origem a duas fibras curtas com diâmetros de 0,86 e 1,03 μm . Imagem TEM de uma nanopartícula é mostrada na Fig. 33e e revela franjas com espaçamentos de 0,277 e 0,482 nm, atribuídos aos planos atômicos (100) da liga $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e (111) de $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$, respectivamente. A nanopartícula $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ vista na inserção da Fig. 33d tem um diâmetro de 20,5 nm. Este valor está de acordo com o calculado através do refinamento Rietveld ($d_{\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}} = 16,5$ nm). A Fig. 33f mostra o padrão de difração de elétrons da área selecionada (SAED). Os anéis são compatíveis com as fases cristalinas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ [(110) e (200)] e $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ (na Fig. 33f, chamada de CFO) [(111), (220), (222) e (333)], e comprovam a característica policristalina de nanopartículas dispersas na matriz fibrilar de carbono.

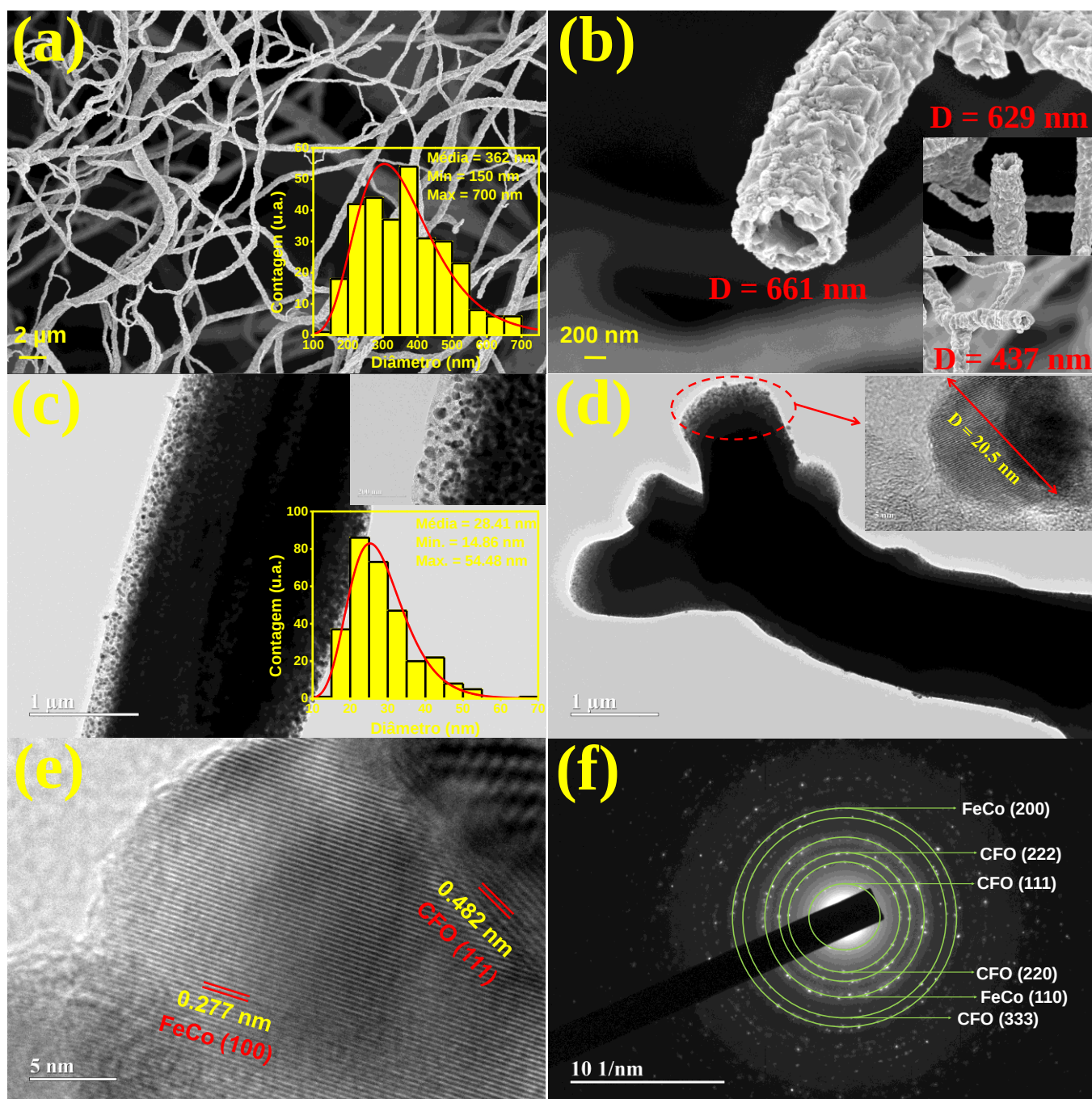


Fig. 33. Análise morfológica das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$: (a-b) Imagens FESEM com distribuição do diâmetro da fibra; (c-e) TEM com distribuição de diâmetro de nanopartículas; (f) Padrão SAED.

A espectroscopia Raman foi utilizada para obter a vibração do carbono e confirmar sua presença na amostra. O espectro Raman das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono foi registrado na faixa de $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e é mostrado na Fig. 34. Dois picos são observados nas posições 1336 e 1589 cm^{-1} e são características das bandas D e G do carbono amorfo e grafítico e são atribuídas ao modo A_{1G} dos pequenos cristalitos/limites dos cristais menores e ao modo de vibração E_{2g} , respectivamente. A relação entre as intensidades das bandas D e G foi usada para investigar a estrutura desordenada. $I_D/I_G = 0,8649$ indica alta grafitização e amorfização, confirmando que a matriz de carbono está desordenada.

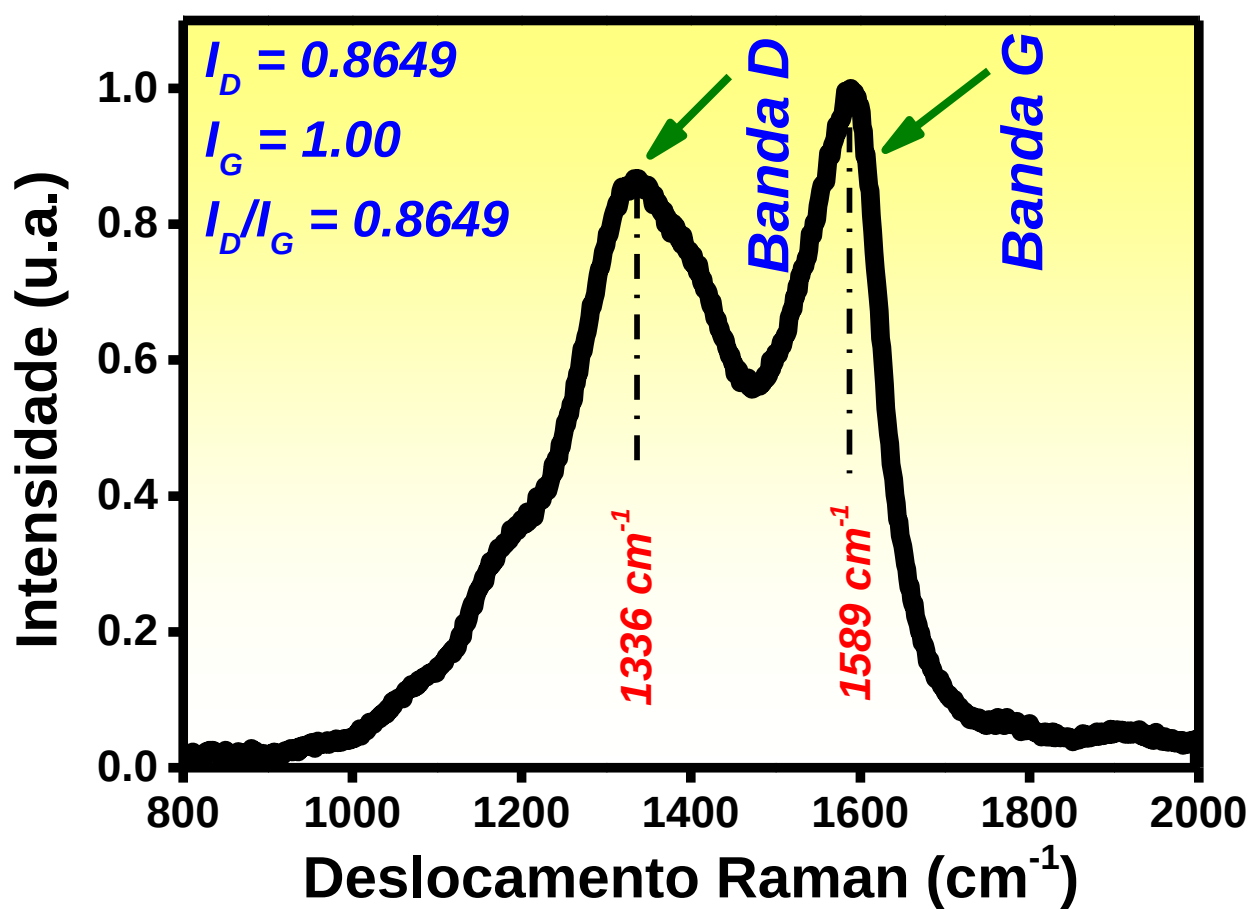


Fig. 34. Espectro Raman das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono preparadas por SBS.

O espectro Mössbauer das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono efetuado a 100 K está mostrado na Fig. 35. Ele foi ajustado a três sextetos, dois deles estão relacionados ao Fe nos sítios octaédrico (sítio B) e tetraédrico (sítio A) na fase

$\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$, e o outro sexteto é atribuído a liga de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (Fig. 35). O subespectro atribuído à liga de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ tem uma área de absorção relativa (RAA) de 50%, deslocamento de isômero (IS) de 0,0168 mm/s, deslocamento de quadrupolo (QS) de 0,0039 mm/s e campo magnético hiperfino (H_{hf}) de 34,7 T. Os valores de IS e QS estão muito próximos do esperado para o Fe zerovalente. Na verdade, Hamdeh et al. e de Mayo et al. publicaram resultados experimentais de H_{hf} em ligas de Fe-Co desordenadas e ordenadas [52,53]. O resultado experimental de $H_{\text{hf}} = 34,7$ T está entre os valores de H_{hf} obtidos para uma liga desordenada (35,69 T) e ordenada (34,23 T) de $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$, conforme relatado por Hamdeh et al. e de Mayo et al. [52,53]. Assim, $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ - $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono parece ter uma combinação de liga Fe-Co ordenada e desordenada com teor de Co semelhante à composição nominal empregada para produzir a amostra. Além disso, parâmetros hiperfinos semelhantes para essas fases da liga de Co-Fe foram publicados por Vincze et al. [54]. Por outro lado, o subespectro devido à fase de $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ para Fe no local A e B tem IS de 0,2878 e 0,5474 mm/s, H_{hf} de 48,6 e 50,9 T, QS de -0,4276 e 0,0113 mm/s, RAA de 12 e 38 %, respectivamente. O RAA total da fase $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ foi de 50 % e está de acordo com as concentrações relativas encontradas no refinamento Rietveld (Fig. 32). Além disso, de acordo com as concentrações nominais iniciais de Fe e Co o óxido pode ser do tipo $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$.

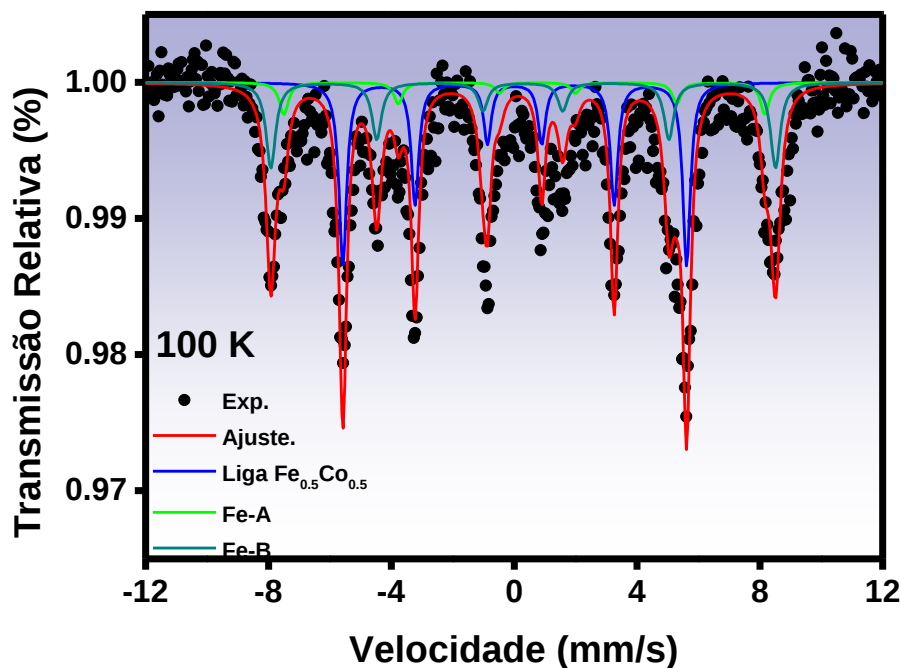


Fig. 35. Espectro Mössbauer das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ - $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono registrado a 100 K.

5.4.3. Caracterização eletroquímica das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$

A avaliação eletrocatalítica das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ foi determinada pela avaliação da polarização eletroquímica através das curvas LSV (Fig. 36a) adquiridas em uma varredura de 5 mV/s em solução alcalina de KOH (1 M). Um pico redox (Co^{+2} a Co^{+3}) localizado no potencial de 1,35 V é observado (Fig. 36a) [55]. Os catalisadores de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ e espuma de Ni mostraram excessos de potenciais de 308 e 515 mV vs RHE, respectivamente, na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Não o suficiente, o eletrodo de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ ainda tem um sobrepotencial ultrabaixo de 400 mV para gerar 450 mA cm^{-2} e apresentou desempenho próximo ao exigido para aplicações industriais em eletrolisadores [56]. A atividade notável do catalisador $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ é devido ao excelente acoplamento e sinergia dos metais de transição (Fe e Co) [9]. O excesso de potencial observado está alinhado (ver Tab. 11) com os melhores eletrocatalisadores baseados em ligas de FeCo, confirmando o excelente comportamento eletrocatalítico da fibra de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$. O valor estimado para o sobrepotencial da fibra de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ é compatível com o das ligas bimetálicas de FeCo@C (preparadas pelo método de crescimento in situ ($\eta = 302$ mV)) [10] e trimetálicas de FeCoNi (preparado por co-precipitação seguida de têmpera usando papel carbono como substrato ($\eta = 309$ mV)) [57], e superior ao de FeCo ($\eta = 319$ mV) [57] e FeCo-LDH ($\eta = 348$ mV) [9] preparado pelas rotas de coprecipitação e hidrotérmica, respectivamente. Além disso, de acordo com relatórios disponíveis na literatura, a atividade catalítica das ligas FeCo é superior à de suas partes monometálicas [10,19,21].

A inclinação Tafel ($E\text{-}iR$ (V vs RHE) vs. $\log [J$ (mA cm^{-2})) foi obtida através da curva de polarização (LSV) para compreender com maior profundidade a cinética da reação da fibra de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$. Esta análise consiste em um ajuste linear por meio da Eq. (22):

$$(\eta = a + b \log j) \quad (22)$$

Onde η é o potencial excedente, a é uma constante, b é a inclinação de Tafel e j é a densidade de corrente. No geral, a taxa de reação OER depende da inclinação Tafel, sendo maior quando uma menor inclinação é observada. Os valores da inclinação Tafel dos eletrodos de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ e espuma de Ni foram registrados como

sendo 79 e 140 mV dec^{-1} , respectivamente (Fig. 36b). Esses resultados indicam que o eletrodo de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono tem boa cinética de reação para OER, ou seja, a transferência de elétrons ocorre mais rapidamente entre o eletrólito e o eletrodo, além de indicar a excelente atividade catalítica do composto binário analisado.

As curvas de voltametria cíclica das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono coletadas em várias taxas de varredura (20, 30, 40, 50, 100 e 200 mV s^{-1}), na janela de potencial de 1,01-1,21 V vs RHE são mostradas na Fig. 36c. A capacitância de camada dupla (C_{DL}) da fibra de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono foi determinada pelo método de voltametria cíclica através da relação linear entre a corrente anódica (J_{ia}) e a taxa de varredura (v), enquanto a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foi calculada usando a Eq. (23):

$$(ECSA = C_{\text{DL}}/C_s) \quad (23)$$

Onde C_s é a capacitância específica, que é 0,04 mF cm^{-2} para eletrocatalisadores à base de FeCo [58,59]. Normalmente, os dados ECSA e C_{DL} são diretamente proporcionais e fornecem informações essenciais para a compreensão da atividade de OER. Conforme mostrado na Fig. 36d, a fibra de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ /carbono tem um valor C_{DL} de 16,3 mF, logo, um ECSA de 407,5 cm^2 . Este valor é superior ao das nanofibras de NiFe- NiFe_2O_4 relatado no Capítulo 2 (205,75 cm^2) [37]. A excelente atividade eletrocatalítica é atribuída à alta área de superfície fornecida pelas fibras de carbono que são impregnadas com nanopartículas de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e $\text{Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4$ (ver Fig. 33c). Além disso, esse tipo de morfologia facilita a transferência de carga devido ao eletrólito poder penetrar mais facilmente na nanoestrutura, atingindo assim, um número maior de sítios ativos.

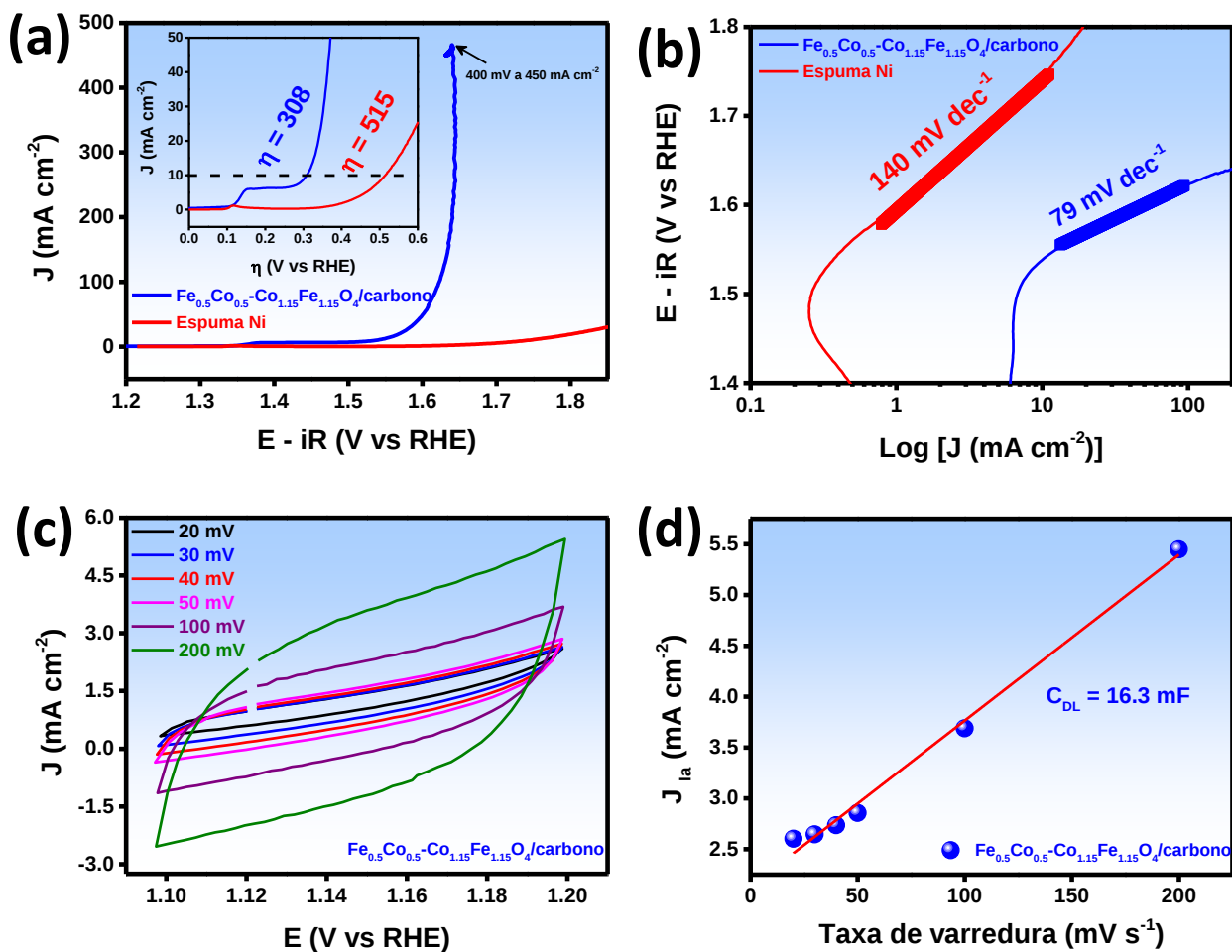


Fig. 36. (a) LSV e (b) inclinação de Tafel para eletrodos de $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{-Co}_{1.15}\text{Fe}_{1.15}\text{O}_4/\text{carbono}$ e espuma de Ni; (c) voltametria cíclica para medições de (d) capacitância de camada dupla (C_{DL}) para determinação do ECSA.

Tab. 11. Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em FeCo para OER relatados na literatura.

Catalisador	Substrato	η_{10} (mV vs RHE) /electrólito	Inclinação de tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
Fe_{0.5}Co_{0.5}- Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon por SBS	Espuma de Ni	308 (1 M KOH)	81	Este trabalho
FeCo@C	Carbono vítreo	302 (1 M KOH)	75	[10]
FeCo-LDH	Carbono vítreo	348	72.7	[9]
FeCoNi	Carbono vítreo	309 (1 M KOH)	66	[57]
FeCo	Carbono vítreo	319 (1 M KOH)	70	[57]
FeCo@NC nanofibras	Carbono vítreo	300 (0.1 M KOH)	78	[60]
Fe-MOF@Co-MOF	Carbono vítreo	348 (1 M KOH)	44	[21]
Co-MOF@Fe-MOF	Carbono vítreo	290 (1 M KOH)	40.29	[21]
Fe₂CoP NPs	Papel de fibra de carbono	410 (0.1 M KOH)	70	[61]
FeCo-CNF	RDE	300 (1 M KOH)	76	[62]
Co₃Fe₇@Fe₂N/rGO - MOFS	Carbono vítreo	371 (0.1 M KOH)	114	[63]
Co₃Fe₇/rGO - MOFS	Carbono vítreo	514 (0.1 M KOH)	226	[63]
FeCo 173 FeCo 225 FeCo 387	Papel-carbono (CP)	387 395 400	72.6 79.1 81	[64]

O desempenho catalítico também foi explorado pela alta frequência de rotação (TOF), que é uma propriedade intrínseca de um catalisador e um importante indicador da atividade de eletrocatalisadores. TOF representa a taxa de espécies produzidas em mol por átomo de metal na superfície (aqui, O₂ s⁻¹) ou o número de moléculas de produto evoluídas por sítio ativo por unidade de tempo. O valor do TOF foi calculado a partir da Eq. (24):

$$\text{TOF} = jA/4Fn \quad (24)$$

Onde j é a densidade de corrente em um determinado sobrepotencial, A é a área de superfície do eletrodo (1 cm^2), 4 é o número de elétrons envolvidos na OER, F é a constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$) e n é o número de moles de Co e Fe, assumindo que todos os sítios estão envolvidos na OER. De acordo com a Fig. 37a, o eletrocatalisador de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ tem valores de TOF de $3,87 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ e $0,0014 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ para valores de η iguais a 308 mV e 360 mV, respectivamente. O TOF da fibra de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ é 11 vezes maior do que os de nanoclusters de FeCoMn/NF ($3,4 \times 10^{-5} \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ a 300 mV) preparados por eletrodeposição [55]. Isso se deve ao alto número de sítios ativos expostos na superfície.

A estabilidade catalítica e durabilidade mecânica de longo prazo do eletrodo de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ foi avaliada usando um teste de cronopotenciometria por 15 h com uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, como mostrado na Fig. 37b. Este teste é fundamental do ponto de vista de aplicações práticas, pois analisa o desempenho do eletrocatalisador para conversão e armazenamento de energia. O eletrodo de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ exibe um sobrepotencial estável ao longo de 15 h (1,562-1,57 V ou 332-340 mV), apesar da pequena redução desprezível (0,008 V ou 8 mV) que pode estar associada à formação de bolhas na superfície do eletrodo bloqueando os sítios ativos [65]. Isso confirma que o eletrodo de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ possui excelente estabilidade mecânica, sendo eficiente para a oxidação eletroquímica de água em solução alcalina.

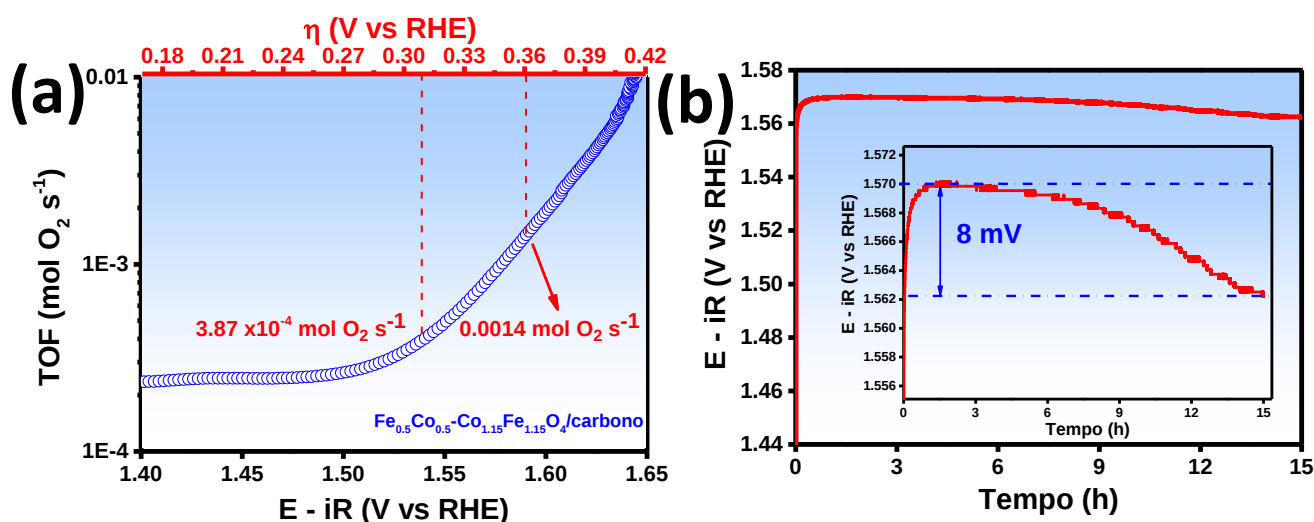


Fig. 37. (a) Frequência de rotação (TOF) e (b) teste de cronopotenciometria a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas das fibras de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$.

Os espectros de impedância eletroquímica foram coletados em um potencial DC 1,3 e 1,5 V vs. RHE para obter resposta sobre o comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores em relação ao OER. O modelo de circuito equivalente (inserido na Fig. 38) foi usado para ajustar os espectros, com os elementos: resistência de solução (R_s), resistência de transferência de carga (R_{CT}) e um elemento de fase constante (CPE) usado para modelar um capacitor imperfeito e em seguida, para calcular a capacitância verdadeira (C_{DL} , capacitância de camada dupla) através da Eq. (25):

$$C_{DL} = R_{CT}^{(1-n)/n} CPE^{1/n} \quad (25)$$

O bom contato físico entre o catalisador e o substrato (espuma de Ni) é confirmado por $R_s < 1 \, \Omega$. O gráfico de Nyquist (Fig. 38) revela dois semicírculos incompletos, sugerindo limitações no processo de transferência de massa [66]. Como esperado, os valores de R_{CT} (atribuídos à taxa de OER geral) diminuem com a polarização de 48,5 Ω (1,3 V vs RHE) para 18,4 Ω (1,5 V vs RHE), favorecendo a cinética em relação ao OER. Os maiores valores de C_{DL} de 72 mF (1,3 V vs RHE) a 115,8 mF (1,5 V vs RHE), são devido à contribuição da corrente oxidativa a 1,35 V (Fig. 37a) e também devido à contribuição da adsorção de espécies intermediárias que tendem a aumentar com o progresso da OER [66,67]. Todos os resultados do ajuste estão listados na Tab. 12.

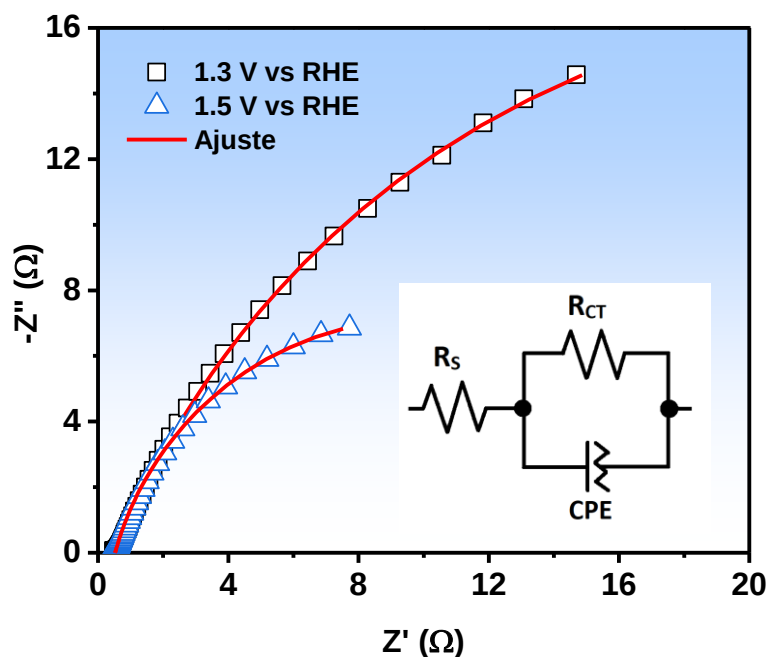


Fig. 38. Impedância eletroquímica do eletrocatalisador de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ a 1,3 V e 1,5 V vs RHE.

Tab. 12. Resultados obtidos ao ajustar os espectros de impedância.

Potencial (V vs RHE)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE	n	C_{dl} (mF)
1.3	0,55537	48,55	0,053481	0,76136	72
1.5	0,56769	18,24	0,1042	0,85808	115,8

5.5. Conclusões

A síntese, estrutura, morfologia, análise de espectroscopia Mössbauer e oxidação eletroquímica em água de fibras de $Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ /carbono preparadas por SBS foram avaliadas neste trabalho. As análises de difração de raios-x, FESEM/TEM e Raman confirmaram a obtenção de fibras ocas contendo nanopartículas esféricas das fases $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ e $Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ uniformemente distribuídas em uma matriz de carbono fibrilar desordenada. A avaliação eletroquímica de eletrodos feitos de fibras de $Fe_{0,5}Co_{0,5}-Co_{1,15}Fe_{1,15}O_4$ /carbono suportadas por espuma de Ni comercial revelaram um baixo valor de sobrepotencial de $\eta = 308$ mV a 10 mA cm^{-2} e uma frequência de rotação (TOF) de $3,87 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ a 308 mV. A excelente estabilidade química e mecânica do eletrodo para oxidação eletroquímica da água em meio alcalino é confirmada por um teste de cronopotenciometria ao longo de 15 h.

5.6. Referências

- [1] B. Yang, X. Li, R. Guo, R. Yu, Oxidation fabrication and enhanced soft magnetic properties for core-shell $FeCo/CoFe_2O_4$ micron-nano composites, *Materials and Design*. 121 (2017) 272–279. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.073.
- [2] F.J. Yang, J. Yao, J.J. Min, J.H. Li, X.Q. Chen, Synthesis of high saturation magnetization $FeCo$ nanoparticles by polyol reduction method, *Chemical Physics Letters*. 648 (2016) 143–146. doi:10.1016/j.cplett.2016.02.022.
- [3] O. Crisan, A.D. Crisan, I. Mercioniu, R. Nicula, F. Vasiliu, Development and structural characterization of exchange-spring-like nanomagnets in (Fe,Co) -Pt bulk nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401 (2016) 711–715. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.114.

- [4] N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, Magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 2532–2542. doi:10.1039/b815548h.
- [5] T.L. Doane, C. Burda, The unique role of nanoparticles in nanomedicine: Imaging, drug delivery and therapy, *Chemical Society Reviews*. 41 (2012) 2885–2911. doi:10.1039/c2cs15260f.
- [6] W.S. Seo, J.H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P.C. Yang, M. V. McConnell, D.G. Nishimura, H. Dai, FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents, *Nature Materials*. 5 (2006) 971–976. doi:10.1038/nmat1775.
- [7] E.P. Furlani, K.C. Ng, Analytical model of magnetic nanoparticle transport and capture in the microvasculature, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 73 (2006) 1–10. doi:10.1103/PhysRevE.73.061919.
- [8] R.J. Joseyphus, K. Shinoda, D. Kodama, B. Jeyadevan, Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties, *Materials Chemistry and Physics*. 123 (2010) 487–493. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.05.001.
- [9] X. Qiao, H. Kang, J. Wu, Y. Li, Q. Wang, X. Jia, Y. Qiao, S. Lu, X. Wu, W. Qin, A partial sulfidation approach that significantly enhance the activity of FeCo layered double hydroxide for oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 31987–31994. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.082.
- [10] Q. Wu, T. Li, W. Wang, Y. Xiao, High-throughput chainmail catalyst FeCo@C nanoparticle for oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 26574–26582. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.051.
- [11] N. Wu, Y. Lei, Q. Wang, B. Wang, C. Han, Y. Wang, Facile synthesis of FeCo@NC core-shell nanospheres supported on graphene as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst, *Nano Research*. 10 (2017) 2332–2343. doi:10.1007/s12274-017-1428-3.
- [12] H. Liu, D.H. Yang, X.Y. Wang, J. Zhang, B.H. Han, N-doped graphitic carbon shell-encapsulated FeCo alloy derived from metal-polyphenol network and melamine sponge for oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions in alkaline media, *Journal of Colloid and Interface Science*. 581 (2021) 362–373. doi:10.1016/j.jcis.2020.07.055.
- [13] M.A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang,

- Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis, Springer Singapore, 2018. doi:10.1007/s41918-018-0014-z.
- [14] Y. Liu, X. Wu, X. Guo, K. Lee, Q. Sun, X. Li, C. Zhang, Z. Wang, J. Hu, Y. Zhu, M.K.H. Leung, Z. Zhu, Modulated FeCo nanoparticle in situ growth on the carbon matrix for high-performance oxygen catalysts, *Materials Today Energy*. 19 (2021). doi:10.1016/j.mtener.2020.100610.
- [15] M.K. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*. 486 (2012) 43–51. doi:10.1038/nature11115.
- [16] H.X. Zhong, J. Wang, Q. Zhang, F. Meng, D. Bao, T. Liu, X.Y. Yang, Z.W. Chang, J.M. Yan, X.B. Zhang, In Situ Coupling FeM (M = Ni, Co) with Nitrogen-Doped Porous Carbon toward Highly Efficient Trifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Rechargeable Zn–Air Battery, *Advanced Sustainable Systems*. 1 (2017) 1–8. doi:10.1002/adsu.201700020.
- [17] W. Chen, G. Qian, Q. Xu, M. Pan, L. Luo, S. Yin, Nitrogen-doped-carbon coated FeCo modified CoFe₂O₄ nanoflowers heterostructure with robust stability for oxygen evolution and urea oxidation, *Electrochimica Acta*. 371 (2021) 137817. doi:10.1016/j.electacta.2021.137817.
- [18] S. Li, J. Liu, S. Duan, T. Wang, Q. Li, Tuning the oxygen evolution electrocatalysis on NiFe-layered double hydroxides via sulfur doping, *Chinese Journal of Catalysis*. 41 (2020) 847–852. doi:10.1016/S1872-2067(19)63356-5.
- [19] W. Zhu, G. Zhu, C. Yao, H. Chen, J. Hu, Y. Zhu, W. Liang, Porous amorphous FeCo alloys as pre-catalysts for promoting the oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*. 828 (2020) 154465. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154465.
- [20] Y. Liu, X. Xie, G. Zhu, Y. Mao, Y. Yu, S. Ju, X. Shen, H. Pang, Small sized Fe-Co sulfide nanoclusters anchored on carbon for oxygen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*. 7 (2019) 15851–15861. doi:10.1039/c9ta03825f.
- [21] Y. Liu, C. Wang, S. Ju, M. Li, A. Yuan, G. Zhu, FeCo-based hybrid MOF derived active species for effective oxygen evolution, *Progress in Natural Science: Materials International*. 30 (2020) 185–191. doi:10.1016/j.pnsc.2020.02.006.
- [22] G. Zhu, X. Xie, X. Li, Y. Liu, X. Shen, K. Xu, S. Chen, Nanocomposites Based on CoSe₂-Decorated FeSe₂ Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide as High-Performance Electrocatalysts toward Oxygen Evolution Reaction, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 10 (2018) 19258–19270.

- doi:10.1021/acsami.8b04024.
- [23] G. Du, S. Wang, Synthesis of magnetically exchange coupled CoFe₂O₄/CoFe₂ core/shell composite particles through spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*. 708 (2017) 600–604. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.037.
- [24] K. Zehani, R. Bez, A. Boutahar, E.K. Hlil, H. Lassri, J. Moscovici, N. Mliki, L. Bessais, Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 591 (2014) 58–64. doi:10.1016/j.jallcom.2013.11.208.
- [25] M. Kahnes, R. Müller, J. Töpfer, Phase formation and magnetic properties of CoFe₂O₄/CoFe₂ nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*. 227 (2019) 83–89. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.01.064.
- [26] B. Paterson, P. Gyawali, D. McKeown, A. Buechele, I.L. Pegg, J. Philip, Highly crystalline core-shell FeCo-CoFe₂O₄ nanostructures, *EPJ Applied Physics*. 63 (2013) 30401-p1-30401-p6. doi:10.1051/epjap/2013130257.
- [27] P.L. Ong, S. Mahmood, T. Zhang, J.J. Lin, R. V. Ramanujan, P. Lee, R.S. Rawat, Synthesis of FeCo nanoparticles by pulsed laser deposition in a diffusion cloud chamber, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 1909–1914. doi:10.1016/j.apsusc.2007.07.186.
- [28] G.C.P. Leite, E.F. Chagas, R. Pereira, R.J. Prado, A.J. Terezo, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe₂O₄/CoFe₂ nanocomposite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2711–2716. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.034.
- [29] G. Hassnain Jaffari, S. Rizwan Ali, S.K. Hasanain, G. Güntherodt, S. Ismat Shah, Stabilization of surface spin glass behavior in core-shell Fe₆₇Co₃₃-CoFe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Applied Physics*. 108 (2010). doi:10.1063/1.3478738.
- [30] F.L.A. Machado, J.M. Soares, O.L.A. Conceição, E.S. Choi, L. Balicas, Magnetic properties of the nanocomposite CoFe₂O₄/FeCo-FeO at a high H/T regime, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 424 (2017) 323–326. doi:10.1016/j.jmmm.2016.10.079.
- [31] Z.J. Guan, J.T. Jiang, N. Chen, Y.X. Gong, L. Zhen, Carbon-coated CoFe-CoFe₂O₄ composite particles with high and dual-band electromagnetic wave absorbing properties, *Nanotechnology*. 29 (2018). doi:10.1088/1361-6528/aac31f.
- [32] V.D. Silva, T.A. Simões, J.P.F. Grilo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis, *Journal*

- of Materials Science. 55 (2020) 6648–6659. doi:10.1007/s10853-020-04481-1.
- [33] L. Guo, X. Shen, F. Song, M. Liu, Y. Zhu, Characterization and magnetic exchange observation for CoFe₂O₄-CoFe₂ nanocomposite microfibers, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 58 (2011) 524–529. doi:10.1007/s10971-011-2422-y.
- [34] E.S. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso, Solution Blow Spinning : A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from polymer solutions, (2009). doi:10.1002/app.30275.
- [35] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*. 40 (1999) 4585–4592. doi:10.1016/S0032-3861(99)00068-3.
- [36] J.J. Feng, The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning, *Physics of Fluids*. 14 (2002) 3912–3926. doi:10.1063/1.1510664.
- [37] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 139 (2020) 109325. doi:10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [38] V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 3798–3810. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.156.
- [39] A.X.S. Bruker, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, *Scientific American*. 302 (2009) 4–4. doi:10.1038/scientificamerican0610-4.
- [40] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [41] R.A. Raimundo, V.D. Silva, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, M.A. Morales, Ni/NiO-carbon composite fibers prepared by solution blow spinning : Structure and magnetic properties, *Ceramics International*. 46 (2020) 18933–18939. doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.216.
- [42] C.R. Cena, M.J. Silva, L.F. Malmonge, J.A. Malmonge, Poly(vinyl pyrrolidone)

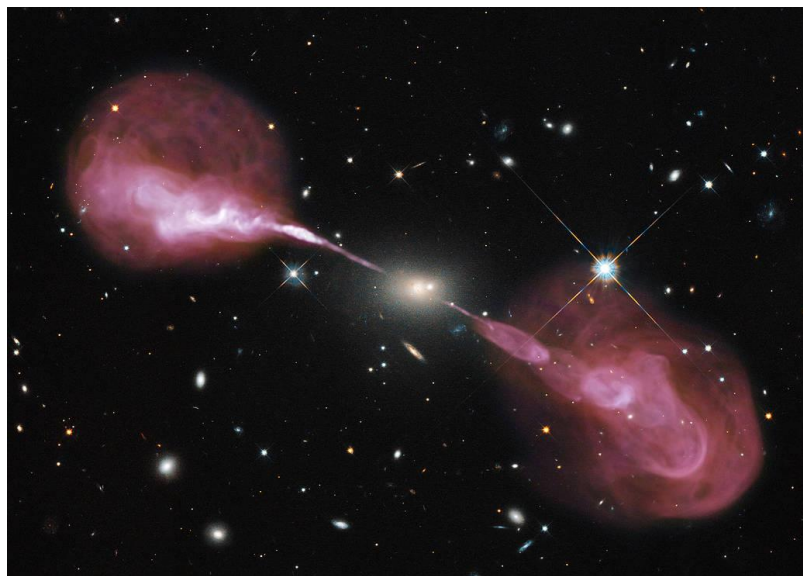
- sub-microfibers produced by solution blow spinning, *Journal of Polymer Research*. 25 (2018). doi:10.1007/s10965-018-1633-0.
- [43] N. Kaewtrakulchai, A. Putta, W. Pasee, K. Fuangnawakij, G. Panomsuwan, A. Eiad-Ua, Magnetic Carbon Nanofibers from Horse Manure via Hydrothermal Carbonization for Methylene Blue Adsorption, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 540 (2019). doi:10.1088/1757-899X/540/1/012006.
- [44] X. Zhang, Y. Liu, J. Li, X. Yang, Preparation and magnetic properties of electrospun FeCo nanofibres, *Micro and Nano Letters*. 7 (2012) 907–909. doi:10.1049/mnl.2012.0382.
- [45] X. Yang, Y. Liu, J. Li, X. Zhang, Influence of thermal decomposition on morphologies and magnetic properties of iron nanofibres via electrospinning, *Micro and Nano Letters*. 6 (2011) 967–970. doi:10.1049/mnl.2011.0490.
- [46] H. Song, K.J. Lee, K.H. Kim, S.T. Oh, S.K. Lee, Y.H. Choa, Iron nanofibers synthesized by the electrospinning method for use as a GHz band electromagnetic wave absorber, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 10 (2010) 106–110. doi:10.1166/jnn.2010.1524.
- [47] A.J. Nathanael, Y.H. Seo, T.H. Oh, PVP assisted synthesis of hydroxyapatite nanorods with tunable aspect ratio and bioactivity, *Journal of Nanomaterials*. 2015 (2015). doi:10.1155/2015/621785.
- [48] M.S. Lucas, J.A. Munz, L. Mauger, C.W. Li, A.O. Sheets, Z. Turgut, J. Horwath, D.L. Abernathy, M.B. Stone, O. Delaire, Y. Xiao, B. Fultz, Effects of chemical composition and B2 order on phonons in bcc Fe-Co alloys, *Journal of Applied Physics*. 108 (2010). doi:10.1063/1.3456500.
- [49] K.J. Kim, J.H. Lee, C.S. Kim, Phase Decomposition and Related Structural and Magnetic Properties of Iron-cobaltite Thin Films, *Journal of the Korean Physical Society*. 61 (2012) 1274–1278. doi:10.3938/jkps.61.1274.
- [50] H. Le Trong, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades, Phase decomposition study in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation, *Solid State Sciences*. 10 (2008) 550–556. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.004.
- [51] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*. 540 (2019) 59–65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003.

- [52] H.H. Hamdeh, B. Fultz, D.H. Pearson, Mössbauer spectrometry study of the hyperfine fields and electronic structure of Fe-Co alloys, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 39 (1989) 233–240. doi:10.1103/physrevb.39.11233.
- [53] B. DeMayo, D.W. Forester, S. Spooner, Effects of atomic configurational changes on hyperfine interactions in concentrated iron-cobalt alloys, *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 1319–1320. doi:10.1063/1.1658920.
- [54] I. Vincze, I.A. Campbell, A.J. Meyer, Hyperfine field and magnetic moments in b.c.c. Fe-Co and Fe-Ni, *Solid State Communications*. 15 (1974) 1495–1499. doi:10.1016/0038-1098(74)90924-7.
- [55] S.N. Wu, Y.F. Qi, Q. Wang, X.G. Wang, X.J. Zhao, E.C. Yang, Nickel Foam-Supported Amorphous FeCo(Mn)-O Nanoclusters with Abundant Oxygen Vacancies through Selective Dealloying for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ChemElectroChem*. 7 (2020) 684–690. doi:10.1002/celec.201902070.
- [56] X. Lu, C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, *Nature Communications*. 6 (2015) 6616. doi:10.1038/ncomms7616.
- [57] H. Zhang, J. Zheng, Y. Chao, K. Zhang, Z. Zhu, Surface engineering of FeCo-based electrocatalysts supported on carbon paper by incorporating non-noble metals for water oxidation, *New Journal of Chemistry*. 42 (2018) 7254–7261. doi:10.1039/c7nj04941b.
- [58] C. Mahala, M.D. Sharma, M. Basu, 2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution Catalyst, *Electrochimica Acta*. 273 (2018) 462–473. doi:10.1016/j.electacta.2018.04.079.
- [59] J.S. Sagu, D. Mehta, K.G.U. Wijayantha, Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media, *Electrochemistry Communications*. 87 (2018) 1–4. doi:10.1016/j.elecom.2017.12.017.
- [60] C. Li, M. Wu, R. Liu, High-performance bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries over mesoporous Fe/Co-N-C nanofibers with embedding FeCo alloy nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*. 244 (2019) 150–158. doi:10.1016/j.apcatb.2018.11.039.
- [61] J. Wang, J. Wang, M. Zhang, S. Li, R. Liu, Z. Li, Metal-organic frameworks-derived hollow-structured iron-cobalt bimetallic phosphide electrocatalysts for

- efficient oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*. 821 (2020) 153463. doi:10.1016/j.jallcom.2019.153463.
- [62] C. Li, Z. Zhang, M. Wu, R. Liu, FeCoNi ternary alloy embedded mesoporous carbon nanofiber: An efficient oxygen evolution catalyst for rechargeable zinc-air battery, *Materials Letters*. 238 (2019) 138–142. doi:10.1016/j.matlet.2018.11.160.
- [63] D. Liang, H. Zhang, X. Ma, S. Liu, J. Mao, H. Fang, J. Yu, Z. Guo, T. Huang, MOFs-derived core-shell Co₃Fe₇@Fe₂N nanoparticles supported on rGO as high-performance bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Materials Today Energy*. 17 (2020) 100433. doi:10.1016/j.mtener.2020.100433.
- [64] J. Park, S. Woo, J. Lee, H. Young, J. Chul, C. Park, B. Lim, S. Suh, Facile modified polyol synthesis of FeCo nanoparticles with oxyhydroxide surface layer as efficient oxygen evolution reaction electrocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*. (2021) 1–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.02.027.
- [65] A. Angulo, P. van der Linde, H. Gardeniers, M. Modestino, D. Fernández Rivas, Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors, *Joule*. 4 (2020) 555–579. doi:10.1016/j.joule.2020.01.005.
- [66] G. Li, L. Anderson, Y. Chen, M. Pan, P.-Y.A. Chuang, New insights into evaluating catalyst activity and stability of oxygen evolution reactions in alkaline media, *Sustainable Energy & Fuels*. 2 (2018) 237–251. doi:10.1039/C7SE00337D.
- [67] R.L. Doyle, I.J. Godwin, M.P. Brandon, M.E.G. Lyons, Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15 (2013) 13737–13783. doi:10.1039/c3cp51213d.

6. Alto momento magnético de compósitos e ligas semelhantes a nanopartículas à base de Co e Fe preparados por síntese Sol-gel protéico: estrutura, estudo magnético e atividade OER

Nesta imagem, jatos espetaculares são movidos pela energia gravitacional de um buraco negro supermassivo no centro da galáxia elíptica Hércules A. Os jatos disparam através do espaço por milhões de trilhões de milhas. Crédito da imagem: NASA, ESA, S. Baum e C. O'Dea (RIT), R. Perley e W. Cotton (NRAO/AUI/NSF) e a equipe do Hubble Heritage (STScI/AURA). Esta imagem, obtida pelo Telescópio Hubble, foi originalmente lançada em novembro de 2012.



Novidades deste capítulo:

- ✓ Nanopartículas de ferrita de níquel (CoFe_2O_4) monodispersas de alta pureza preparadas por um método Sol-gel protéico.
- ✓ Nanopartículas de CoFe_2 e $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram obtidas a partir da redução química de nanopartículas de ferrita de cobalto.
- ✓ Medições magnéticas em função do campo e da temperatura.
- ✓ Baixos valores de sobrepotenciais foram observados (288 e 304 mV).

6.1. Resumo

Neste capítulo, um estudo do comportamento magnético e aplicação para a reação de evolução de oxigênio do compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e da liga CoFe_2 obtidos por síntese Sol-gel protéico foi realizado. Ambas as amostras foram obtidas através da síntese em duas etapas: (i) primeiro, preparação de nanopartículas de CoFe_2O_4 usando a rota de síntese Sol-gel protéico e (ii) segundo, reação de redução de nanopartículas de ferrita de cobalto nas temperaturas de 300 °C ($\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) e 500 °C (CoFe_2) usando atmosfera de H_2 . As propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas foram investigadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (FESEM e TEM), difração de raios-X (XRD), espectroscopia Mossbauer (MS) e medições magnéticas em função do campo e temperatura. As análises microscópicas revelaram que as nanopartículas apresentam morfologia tipo esfera. O caráter nanoestruturado das amostras foi demonstrado através do refinamento de Rietveld dos difratogramas experimentais. Os espectros Mössbauer revelaram a formação da fase metálica de CoFe_2 nas amostras reduzidas. As curvas de magnetização em função do campo (M-H) obtidas a 5 K revelam que as amostras de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 apresentam magnetizações de saturação (M_s) de 196 e 226 emu/g, respectivamente. Para aplicações de OER, as amostras $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 apresentaram sobrepotenciais de 304 e 288 mV a 10 mA cm⁻². Além disso, as amostras apresentaram alta estabilidade eletroquímica em estudos cronopotenciométricos por até 15 h. Esses resultados sugerem que materiais a base dos metais de transição (Co,Fe) são promissoras no desenvolvimento de eletrodos para sistemas de armazenamento e conversão de energia, devido ao seu alto desempenho e baixo custo de fabricação.

Palavras-chave: $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, CoFe_2 , Propriedades magnéticas, OER.

6.2. Introdução

Ligas magnéticas e compostos à base dos metais Co e Fe são sistemas de grande interesse científico e tecnológico devido às suas excelentes propriedades magnéticas, permitindo sua utilização em uma ampla gama de aplicações, incluindo gravação magnética em armazenamento de dados, dispositivos eletromagnéticos, extração magnética, biossensores, hipertermia, atividade eletrocatalítica, administração de drogas magnéticas e aplicações de imagem [1–9].

Normalmente, esses materiais à base de Co e Fe são obtidos através da redução química da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) no fluxo de hidrogênio [10–12], apresentando morfologias de nanopartículas [13] e microfibras [14]. Outras abordagens sintéticas para obter ligas FeCo e compósitos de FeCo/ CoFe_2O_4 incluem Sol-gel com redução na atmosfera de hidrogênio [15], liga mecânica [16], redução de poliol [17], eletrofiação [18], co-precipitação [19], decomposição térmica [20], hidrotermal [21], microemulsão [22,23], redução em hidrazina [24], descarga de arco em metano [25], deposição de laser pulsado [26], fiação de fusão [27], eletrodeposição [28] e pulverização catódica [29].

Do ponto de vista magnético, as ligas e os materiais magnéticos acoplados representam a pesquisa de ponta em magnetismo [30]. Em particular, os compósitos de FeCo/ CoFe_2O_4 com uma morfologia de núcleo/casca têm atraído a atenção dos pesquisadores por exibirem uma combinação de propriedades magnéticas duras/moles. De acordo com a literatura, as ligas de FeCo apresentam propriedades interessantes, como magnetização de alta saturação (pode ser maior que a do Fe metálico, $\sim 220\text{--}240 \text{ emu g}^{-1}$), baixa coercividade, alta temperatura de Curie, altas permeabilidades e boa condutividade elétrica [1,2,31–35], enquanto o CoFe_2O_4 é um material ferrimagnético duro que possui alto H_c , magnetização de saturação moderada ($M_s = 80 \text{ emu g}^{-1}$) e alta estabilidade química e redutiva [36]. Assim, a combinação dessas duas fases pode resultar em um novo material com propriedades magnéticas aprimoradas, conforme demonstrado em diversos trabalhos relatados na literatura [10,30,36].

A interação entre as fases CoFe e CoFe_2O_4 pode produzir comportamento magnético de exchange-coupling (EC) [36], exchange-bias (EB) [10], exchange-spring (ES) [37] e pin glass (SG) [38]. De acordo com o conceito de exchange-coupling, a interação fornece um produto de alta energia magnética. Esses comportamentos já foram amplamente estudados em nanocompósitos FeCo/ CoFe_2O_4 . Soares *et al.* [37] produziram várias amostras de nanopartículas de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ através da redução parcial de

CoFe₂O₄ em H₂, e estudaram o fenômeno magnético de exchange-spring através da dependência do campo de coercividade e da espessura da casca do CoFe₂. Neste estudo, estruturas do tipo núcleo/casca com tamanho de cristalito na faixa de 2,0-35,0 nm e 2,8-67,6 nm para as fases FeCo e CoFe₂O₄, respectivamente; e com magnetizações de saturação nos intervalos 100-141 emu g⁻¹ foram obtidas. *G.C.P. Leite et al.* [36] estudaram o comportamento magnético do óxido ferromagnético CoFe₂O₄ e do nanocompósito CoFe₂O₄/CoFe₂, e obtiveram curvas de magnetização características de sistemas acoplados, além de atingir um produto de energia máxima (BH)_{max} de 1,22 MGOe (cerca de 115% maior que o valor da CoFe₂O₄). Em outro trabalho, *Codescu et al.* [39] investigaram um nanocompósito de FeCo/Al₂O₃ preparado por Sol-gel, e constataram cristais com tamanhos na faixa de 44,9-74,4 nm, magnetizações de saturação na faixa de 136-213 emu g⁻¹, coercividade em torno de 24,5 kA m⁻¹ (320 Oe) e resistividade elétrica de 1014 Ω m. *Lee et al.* [40] prepararam nanocompósitos de FeCo por liga mecânica com posterior redução em hidrogênio, obtendo 40 nm de tamanho de cristalito e magnetização máxima de 215 emu g⁻¹. Outra rota hidrotérmica interessante foi relatada por *Z. Klencsar et al.* [21], onde os autores sintetizaram a liga FeCo, atingindo cristais de 24-31 nm e magnetizações em torno de 200 emu g⁻¹. *Abbas et al.* [41] produziram ligas de FeCo pela redução de poliol modificada; eles encontraram nanopartículas com distribuição de tamanho de partícula em torno de 10 nm e magnetizações na faixa de 180-230 emu g⁻¹.

Recentemente, do ponto de vista energético, os materiais à base de metais de transição (Ni, Fe, Co) têm sido amplamente testados e investigados como eletrocatalisadores altamente eficientes e promissores para as reações de OER ($4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$) e HER ($4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2$) [42–44], com o intuito de substituir os catalisadores convencionais que são constituídos de metais nobres (IrO₂ e RuO₂) [45]. A OER é uma reação fundamental para vários dispositivos e tecnologias relacionadas à geração e armazenamento de energia, tais como baterias metal-ar, células a combustíveis e células de eletrólise (eletrolisadores) [46]. Particularmente, materiais à base de Co e Fe são uma escolha atraente. De fato, diversos relatórios na literatura apontam a alta atividade eletrocatalítica e abundância natural de materiais a base dos metais de Co e Fe, seja na forma de óxidos [47], ligas [45,48], hidróxidos [49] e sulfetos [50], com ou sem dopagem de nitrogênio ou carbono. Além disso, estes compostos exibem atividades catalíticas superiores as suas contrapartes monometálicas [51,52].

Neste trabalho, apresentamos a síntese de ligas CoFe_2 de alto momento magnético e do compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com estruturas semelhantes a esferas obtidas por redução química (sob atmosfera de H_2) de partículas de CoFe_2O_4 preparadas por um método Sol-gel protéico que utiliza gelatina como agente polimerizante. Avaliamos sua morfologia, cristalinidade e propriedades magnéticas via FESEM, XRD, espectroscopia Mössbauer e magnetometria DC; e a eletroquímica por meio da reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino.

6.3. Materiais e métodos

6.3.1. Materiais

Nitrato de cobalto hexa-hidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), nitrato de ferro hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), gelatina sem sabor (Dr. Oetker, Brasil), metanol (99%, Vetec), Solução de Nafion® 5% em peso (Sigma-Aldrich), isopropanol (99%, Vetec) e espuma de Ni comercial (Ni 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd.) são os materiais de partida.

6.3.2. Preparação de pós de CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2

Compósitos de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e ligas de CoFe_2 foram obtidos em duas etapas. Primeiramente, preparamos as nanopartículas de CoFe_2O_4 via método de Sol-gel protéico [47], usando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ambos 99%, Sigma-Aldrich) e gelatina sem sabor (Dr. Oetker, Brasil). Em segundo lugar, as partículas de ferrita de cobalto foram quimicamente reduzidas sob atmosfera de H_2 (taxa de fluxo 315-318 ml/min) a 300 °C ($\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) e 500 °C (CoFe_2) por 2 h, e depois resfriadas a 25 °C na presença de gás H_2 . A Fig. 39 mostra a representação esquemática do processo de fabricação das nanopartículas à base de Co e Fe. Essas amostras foram encerradas em gás argônio para evitar a oxidação.

$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{+3} + \text{gelatina sem sabor}$

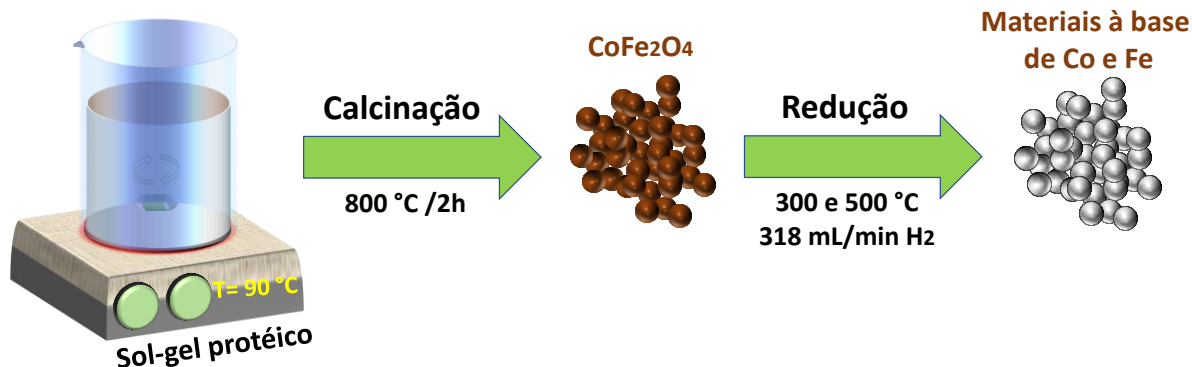


Fig. 39. Representação esquemática do processo de fabricação das nanopartículas a base dos metais de Co e Fe.

6.3.3. Caracterização estrutural, morfológica, magnética e espectroscopia Mössbauer

Os padrões de difração de raios-X foram coletados em um difratômetro Miniflex II (Rigaku) equipado com radiação monocromática de cobre ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na faixa angular $2\theta = 25^\circ$ a 90° . O software TOPAS [53] foi usado para determinar tamanhos de cristalitos, frações de peso de fase, parâmetros de rede e fatores de concordância de refinamentos. A morfologia e a composição química das nanopartículas foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura-SEM (Carl Zeiss, Supra 35-VP) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X-EDS (XFlash 410-M), respectivamente. As distribuições de tamanho das nanopartículas foram determinadas usando o software imageJ [54]. Um total de 300 nanopartículas foram analisadas por FSESEM e TEM.

Os espectros Mössbauer foram registrados a 300 K no modo de transmissão usando um espectrômetro SEECO. Uma fonte de radiação de raios gama de ^{57}Co com atividade de 20 mCi foi utilizada. Como de costume, os valores dos deslocamentos do isômero estão relacionados ao $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K.

As medidas magnéticas em função do campo magnético e da temperatura (M-H e M-T) foram realizadas utilizando um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS-Dynaccol, Quantum Design) equipado com um magnetômetro de amostra vibratória (VSM). As medições M-H foram registradas a 4 K sob um campo magnético máximo de $9 \times 10^4 \text{ Oe}$. O resfriamento de campo zero de magnetização (M_{zfc}) e resfriamento de campo (M_{fc}) foram registrados na presença de um campo de 160 Oe. Um analisador térmico simultâneo (instrumentos SDT650-TA) foi usado para realizar medições de calorimetria

exploratória diferencial (DSC). A partir do DSC foi possível determinar a temperatura de Curie e as temperaturas de transição da liga e do compósito. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de argônio.

6.3.4. Preparação de eletrodos e caracterização eletroquímica

A atividade eletroquímica de OER das amostras de CoFe₂/CoFe₂O₄ e CoFe₂ foi avaliada usando um Metrohm Autolab PGSTAT204-FRA32 M em um sistema de três eletrodos com uma solução alcalina de KOH (1 M, pH = 13,58 ± 0,03) a 25 °C. Fio de platina e Ag/AgCl (3 M KCl) foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando a tinta catalítica sob um substrato (espuma de níquel). Antes do processo de deposição, o substrato de espuma de Ni foi limpo por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e, finalmente, em água deionizada, cada processo em períodos de 10 minutos. As tintas catalíticas foram preparadas com 5 mg do catalisador (CoFe₂/CoFe₂O₄ e CoFe₂) e 20 µL de Nafion a 5%, sendo posteriormente misturadas em 500 µL de isopropanol e sonicadas por 10 minutos para preparar uma tinta com dispersão adequada. Em seguida, as tintas foram depositadas em substratos de Ni (1 cm x 1 cm) e secas em temperatura ambiente por 5 h.

Todos os valores de potencial (com iR corrigido) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Eq. (26)), enquanto os valores de sobrepotencial (η) foram calculados pela Eq. (27). A voltametria de varredura linear (LSV) foi verificada em 5 mV s⁻¹ na faixa de potencial de 0,1 a 1,5 V. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na faixa de frequência de 0,1 Hz a 10 kHz, sob potenciais DC (1,3 e 1,55 V vs. RHE) e amplitude de tensão de 5 mV. Os experimentos de cronopotenciometria por 15 horas foram realizados para verificar a estabilidade a longo prazo.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \cdot \text{pH} + 0.1976 \quad (26)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (27)$$

6.4. Resultados e discussão

6.4.1. Caracterização da CoFe_2O_4 produzida por síntese Sol-gel protéico

A Fig. 40 mostra as características morfológicas, estruturais e espectroscopia Mössbauer dos pós de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sintetizados pelo método Sol-gel protéico. A imagem FESEM (Fig. 40a) mostra partículas aglomeradas com morfologia quase esférica e tamanho médio de partícula de 77 nm (Fig. 40b). O padrão de difração de raios-X, mostrado na Fig. 40c, foi indexado à estrutura espinélica cúbica inversa (grupo espacial Fd-3mS), indicando a formação de um pó de ferrita de cobalto de fase pura, sem fases secundárias observadas. A Tab. 13 apresenta os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld, com um parâmetro de rede de 8,34 Å, que é semelhante ao relatado anteriormente para esta fase [55], e um tamanho de cristalito de 60 nm, próximo ao estimado pelo FESEM (Fig. 40b). O fator de concordância ($\chi^2 = 1,74$) sugere um bom ajuste entre o modelo experimental e calculado.

O espectro Mössbauer (^{57}Fe), mostrado na Fig. 40d, é composto por dois sextetos, relacionados ao Fe^{3+} ocupando ambos os sítios coordenados por oxigênio tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B) e sob um campo magnético local devido a momentos magnéticos do Fe e Co. Esses dois sítios pertencem a sub-redes sobrepostas, tendo seus momentos magnéticos orientados de forma antiparalela. Embora o ^{57}Fe seja o átomo de Mössbauer, está claro que ambos os átomos Fe e Co estão presentes nos sítios A e B. A ausência de um componente paramagnético sugere um regime de bloqueio para as nanopartículas de CoFe_2O_4 .

A partir das áreas de absorção relativa (RAA) de cada componente, pode-se determinar a distribuição de íons Fe e Co nos sítios A e B de $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$ (onde os íons entre parênteses são o sítio A e os íons dentro dos colchetes são o sítio B da estrutura do espinélio; e x é o grau de inversão). Os parâmetros hiperfinos (campo magnético hiperfino (H_{hf}), deslocamento do isômero (IS), divisão quadrupolar (Qs)), áreas de absorção relativa (RAA)) e a distribuição de íons foram relatados por Ferreira et al. [47]. Usando o RAA de Fe nos sítios A e B, pode-se determinar a distribuição de íons químicos na estrutura espinélica. Assim, no trabalho de Ferreira, a distribuição catiônica estimada é dada por $(\text{Co}_{0,211}\text{Fe}_{0,789})[\text{Co}_{0,789}\text{Fe}_{1,211}]\text{O}_4$, com $x = 0,789$. Portanto, a ferrita de Cobalto obtida é um espinélio com inversão parcial.

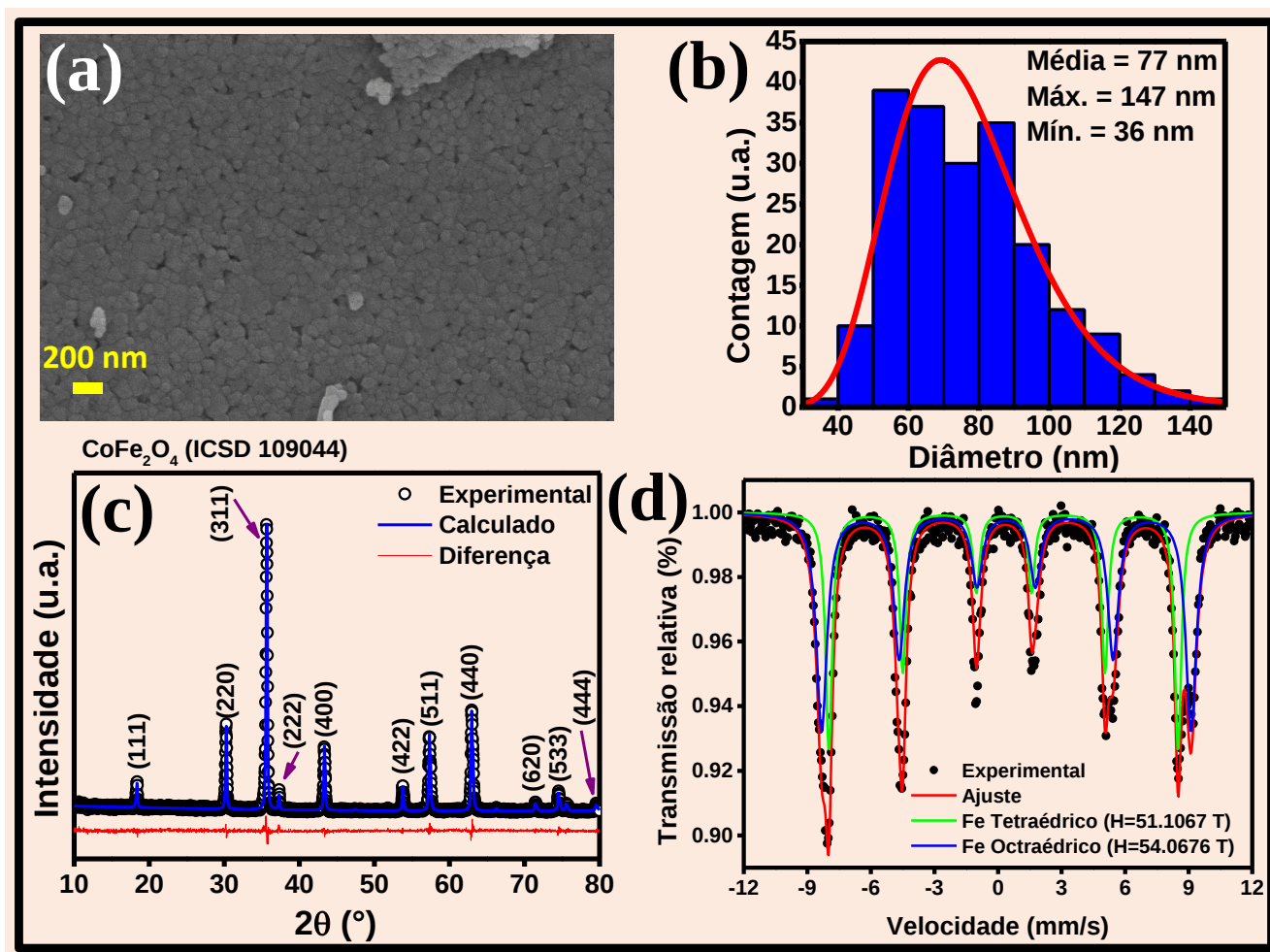
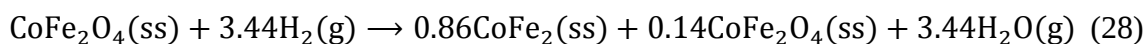


Fig. 40. (a) imagem FESEM, (b) distribuição de tamanho de partícula, (c) padrão de raios-x refinado e (d) espectro de Mössbauer registrado a 12 K da ferrita de cobalto sintetizada pelo método Sol-gel protéico.

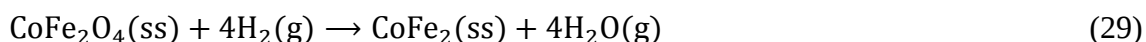
6.4.2. Caracterização estrutural e morfológica

Os padrões refinados das amostras quimicamente reduzidas são mostrados na Fig. 41. Todos os picos de difração podem ser associados as fases de CoFe_2 (estrutura do tipo CsCl, com parâmetro de rede $a = 2,857 \text{ \AA}$, ICSD n° 56273) [56] e CoFe_2O_4 (estrutura do tipo espinélio# MgAl_2O_4 , com parâmetro de rede $a = 8,394 \text{ \AA}$, ICSD n° 109044) [57], com grupos espaciais Pm-3m (221) e Fd-3ms (227), respectivamente. Não foram observados picos extras devido a fases secundárias como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoO, FeO e Co_3O_4 . Os parâmetros de rede, tamanhos de cristalito e fatores de concordância são apresentados na Tab. 13. Os fatores de concordância ($\chi^2 \leq 1,21$) entre o modelo de ajuste e os dados experimentais indicam que os parâmetros obtidos permitem um bom ajuste. Para formar

um sistema bifásico e monofásico, a redução química do CoFe_2O_4 foi realizada, respectivamente, a 300°C , para produzir o compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$:



ou a 500°C , para produzir a liga CoFe_2 ,



Para o sistema monofásico, isto é, a liga de CoFe_2 , os refinamentos forneceram um parâmetro de rede de $a = 2,8613 \text{ \AA}$. Para o sistema bifásico, os parâmetros de rede foram determinados como sendo $a = 2,8620 \text{ \AA}$ (liga CoFe_2) e $a = 8,3836 \text{ \AA}$ (CoFe_2O_4). Estes resultados concordam bem com a literatura [47,55].

O tratamento térmico tem influência significativa no tamanho das partículas, devido à coalescência das partículas primárias. Os tamanhos de cristalito estimados para a liga de CoFe_2 foram de 21,7 nm e 64 nm para as amostras reduzidas a 300°C e 500°C (Tab. 13). No entanto, uma característica notável é que o tamanho do cristalito da fase CoFe_2O_4 na amostra bifásica (43,4 nm) é menor do que o observado na amostra precursora (60 nm). Este comportamento é provavelmente devido à remoção de oxigênio da fase precursora de CoFe_2O_4 durante o processo de redução, levando à formação do compósito, $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (86,14% em peso) (Eq. (28)) ou para uma única fase CoFe_2 (Eq. (29)).

Tab. 13. Parâmetros de difração de raios-x obtidos a partir de refinamentos de Rietveld.

Amostra	<i>CoFe₂</i> (ICSD 56273)		<i>CoFe₂O₄</i> (ICSD 109044)		Fatores de concordância		
	D (nm)	a (Å)	D (nm)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
ICSD 109044	---	---	---	8.394	---	---	---
ICSD 56273	---	2.857	---	---	---	---	---
CoFe_2O_4 – Sol-gel	---	---	60 [100%]	8.3400	10.1	5.81	1.74
$\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	21.7 [86%]	2.8613	43.4 [14%]	8.3836	5.04	4.18	1.21
CoFe_2	64 [100%]	2.8620	---	---	6.06	3.62	1.67

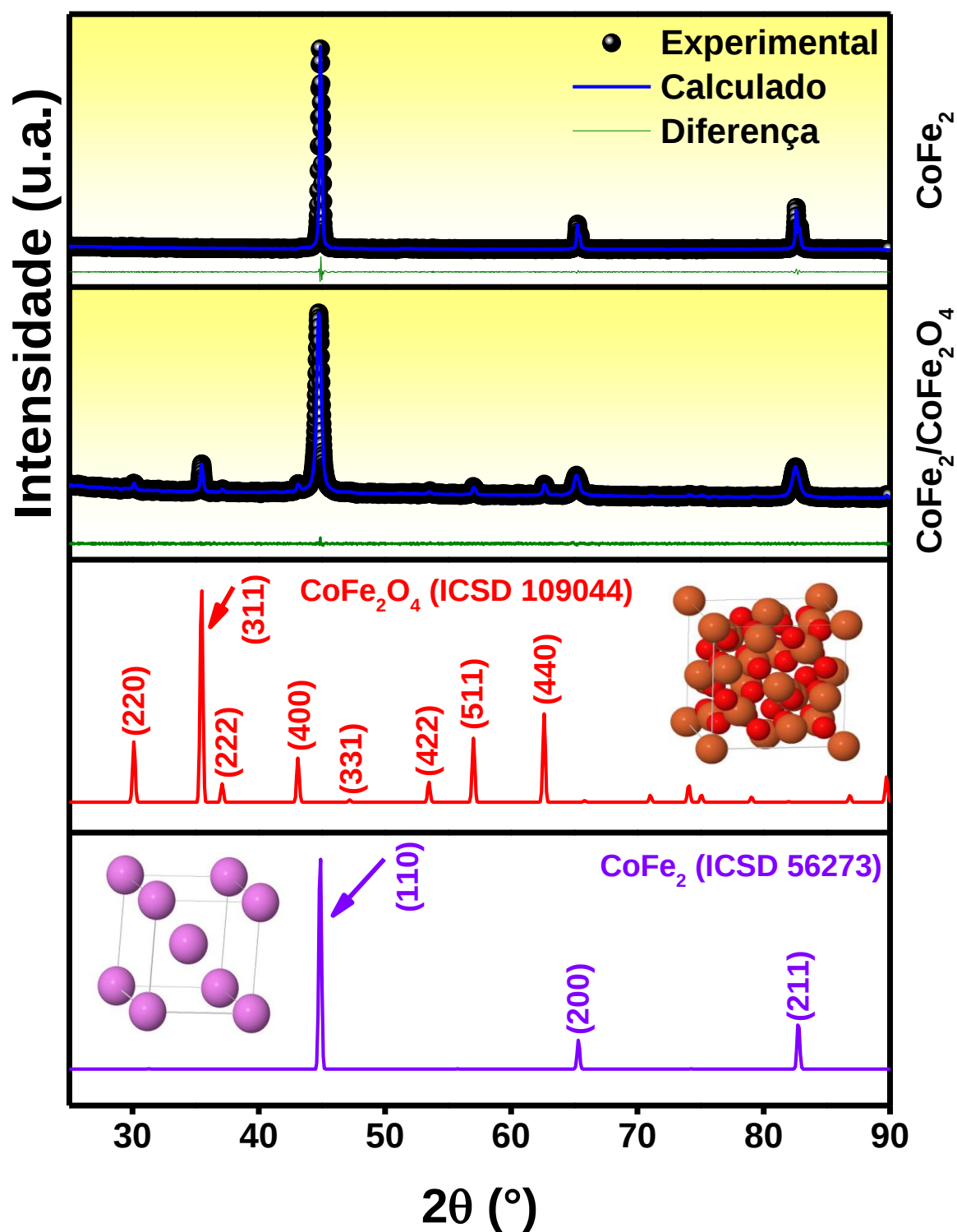


Fig. 41. Padrões de difração de raios-X do (a) compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e da (b) liga CoFe_2 obtidos a partir da redução da ferrita de cobalto na atmosfera de H_2 nas temperaturas de 300 e 500 °C, respectivamente.

As Figs. 42 (a, b) mostram as imagens FESEM das amostras de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 , respectivamente. As partículas cinzas correspondem à liga CoFe_2 , enquanto as brancas correspondem ao CoFe_2O_4 . As partículas apresentam morfologias esféricas, semelhantes às partículas precursoras de CoFe_2O_4 . As partículas de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ são menores e mais uniformes, com distribuição de tamanho médio de partícula em torno de 53 nm, como pode ser visto na Fig. 42c. Ao aumentar a temperatura de redução para 500 °C (CoFe_2), a distribuição média das partículas aumenta para 130 nm (Fig. 42d). Imagens de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Figs. 42 (g, h)) confirmam a formação das estruturas de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 . As manchas verdes são atribuídas ao oxigênio, enquanto as manchas nas cores vermelha e azul pertencem, respectivamente, ao ferro e ao cobalto. Curiosamente, a ausência de manchas verdes na amostra CoFe_2 indica a remoção completa de oxigênio na etapa de redução. No entanto, manchas verdes aparecem de forma homogênea na amostra $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, indicando a presença de CoFe_2O_4 . Um número equivalente de manchas verdes, azuis e vermelhas são observadas na amostra $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, confirmando que a redução de H_2 em baixas temperaturas permite a formação do composto $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com excelente distribuição da liga CoFe_2 .

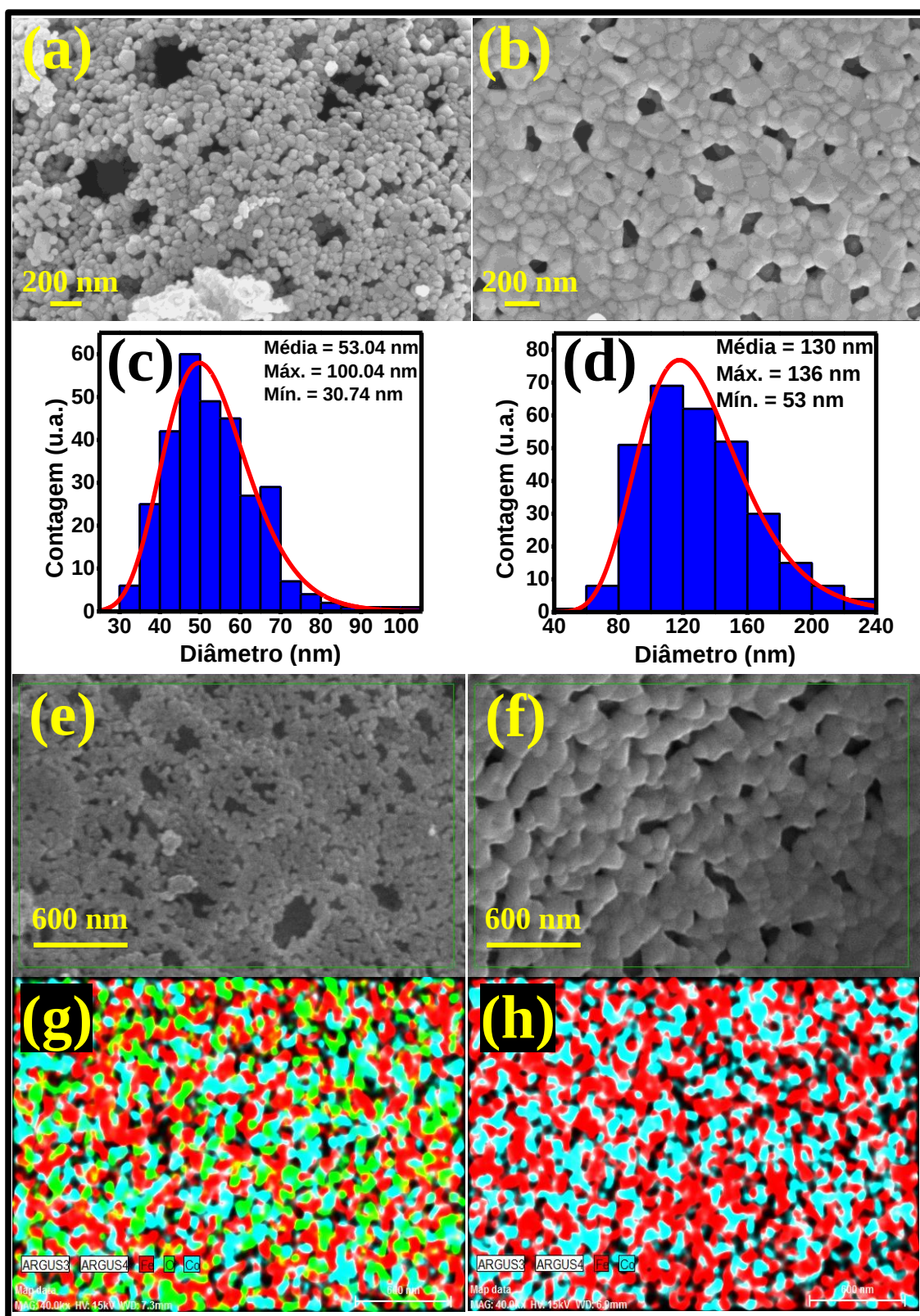


Fig. 42. Imagens FESEM, distribuições de tamanho de partícula e mapeamento EDS de nanopartículas do composto $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a, c, e, g) e liga CoFe_2 (b, d, f, h) obtidas a partir da redução da CoFe_2O_4 a 300 e 500 °C, respectivamente.

Caracterização morfológica adicional foi realizada por TEM. Imagens típicas das nanopartículas, curvas de distribuição de tamanho e os padrões de difração (perfil SAED) do $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 são mostrados na Fig. 43. Ao examinar as morfologias cuidadosamente, podemos observar que as nanopartículas são esféricas com larga faixa de distribuição de diâmetros diferentes, bem como, estão bastante agregadas (Figs. 43 (a, b)). De acordo com *F. L. Machado et al.* [58] os borrões observados nas imagens TEM (Figs. 43 (a, b)) são devidos a dois fatores: a alta densidade de partículas e seus altos valores de magnetização. As curvas de distribuição de tamanho mostram partículas com diâmetros variando de 10-100 nm e 40-240 nm para $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 , respectivamente (ver, Figs. 43 (b, c)). Os tamanhos de partícula obtidos pela análise de 300 partículas de várias imagens foram determinados como sendo 35,23 nm e 117 nm para $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 , respectivamente (Figs. 43 (b, c)). Os tamanhos de partícula obtidos por TEM (Figs. 43 (b, c)) e FESEM (Figs. 42 (a, b)) são ligeiramente diferentes. A divergência observada é motivada pelo alto grau de agregação das nanopartículas. O valor médio do diâmetro obtido pelo TEM para a $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (35,23 nm), quando comparado aos obtidos pela técnica de difração de raios X, é maior que o da fase CoFe_2 (21,7 nm) e menor que o da fase CoFe_2O_4 (43,4 nm). Os padrões SAED de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 mostram pontos cristalinos e anéis difusos que correspondem às fases de CoFe_2 [(110), (200), (211), (200) e (310)] e CoFe_2O_4 [(220), (311), (511) e (553)].

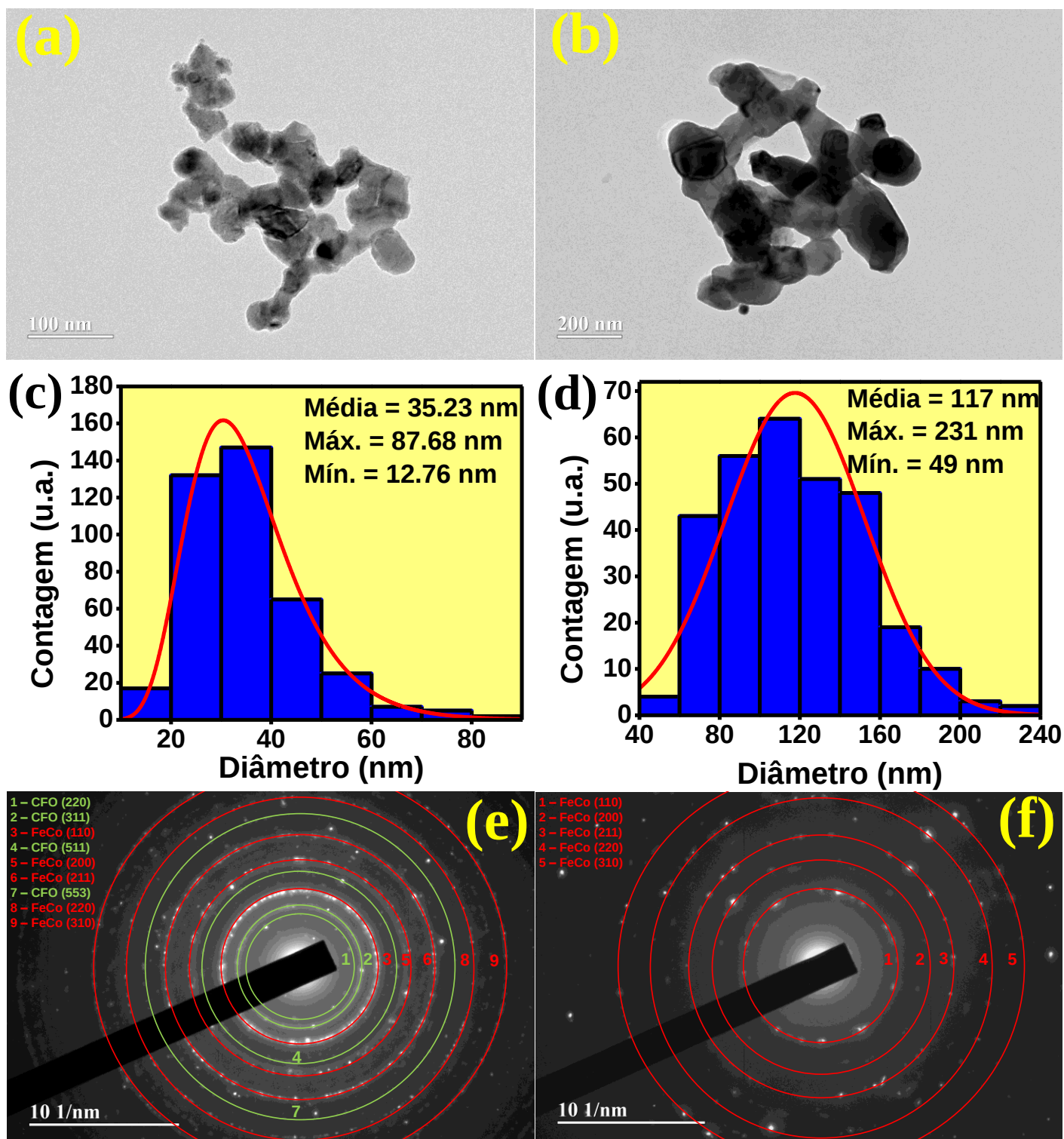


Fig. 43. Imagens TEM, distribuições de tamanho de partícula e difração de elétrons de área selecionada (SAED) de nanopartículas do composto CoFe₂/CoFe₂O₄ (a,c,e) e da liga de CoFe₂ (b,d,f) obtidas a partir da redução da CoFe₂O₄ a 300 e 500 °C, respectivamente.

6.4.3. Espectroscopia Mössbauer, propriedades magnéticas e análise térmica

Para confirmar a formação da fase metálica de CoFe_2 nas amostras reduzidas a 300 e 500 °C, medições de Mössbauer a 300 K (Fig. 44) foram realizadas. Os espectros mostram claramente as fases de óxido (CoFe_2O_4) e metal (CoFe_2) na amostra quimicamente reduzida a 300 °C, enquanto a amostra reduzida a 500 °C mostra apenas a fase de metal (CoFe_2). Seus parâmetros hiperfinos são relatados na Tab. 14. Os parâmetros hiperfinos para a fase de óxido estão de acordo com a literatura [59]. Para a fase CoFe_2O_4 , levando em consideração os resultados de Mössbauer a 12 K apresentados por Ferreira et al. [47] e nossos resultados em 300 K, o H_{hf} no local A (e no local B) diminui de 51,0 T (54,0 T) em 12 K [47] para 48,5 T (49,1 T) em 300 K. Os campos hiperfinos em cada sub-rede pode ser assumido como sendo diretamente proporcional à magnetização local (M_L) da amostra. A dependência de H_{hf} com a temperatura pode ser investigada com base na teoria de Stoner [60]. O H_{hf} em função da temperatura será dado pela Eq. (30):

$$M_L(T) = M_L(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

Como $H_{\text{hf}} \propto M_L$, então H_{hf} em função da temperatura será dado pela Eq. (31):

$$H_{\text{hf}}(T) = H_{\text{hf}}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right)^{\beta} \quad (31)$$

Onde β é um parâmetro de ajuste. Esta equação foi usada para ajustar os dados $H_{\text{hf}} \times T$ para uma ampla gama de temperaturas. Os valores de β foram de 0,37 e 0,40 para Fe no sítio A e sítio B na NiFe_2O_4 , respectivamente [61]. A partir da equação acima, é claro que H_{hf} diminui com a temperatura. Portanto, as medições registradas em 12 [47] e 300 K seguem tendência semelhante.

Normalmente, a linha de largura dos espectros Mössbauer de espécimes ordenados são relativamente nítidos, indicando uma fase magnética quase única. Os espectros Mössbauer para fases magnéticas desordenadas possuem linhas largas, e para ajustar o espectro, uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos é usada. No presente trabalho, o espectro das ligas Co-Fe tem linhas largas e foi ajustado usando uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Essas distribuições são mostradas ao lado de cada espectro na Fig. 44.

Para as ligas, o H_{hf} médio de 36,4 T e IS de 0,035 mm s⁻¹ estão de acordo com a

literatura [62,63], e são consistentes com uma fase CoFe_2 desordenada. Na verdade, *deMayo et al.* [64] também mostraram que o IS de amostras desordenadas é maior do que o das ordenadas. Uma vez que o IS dá uma medida das mudanças na densidade eletrônica na vizinhança do núcleo do ^{57}Fe , uma variação positiva do IS indica uma densidade de volume decrescente de elétrons 4s perto do núcleo de ^{57}Fe [65]. Para produzir uma amostra ordenada, a amostra deve ser tratada termicamente ao longo de vários dias e, em seguida, aplicado um resfriamento lento à temperatura ambiente. No presente trabalho, a amostra do precursor foi quimicamente reduzida em H_2 a 300 °C (ou 500 °C) por 2 h e então resfriada até 25 °C.

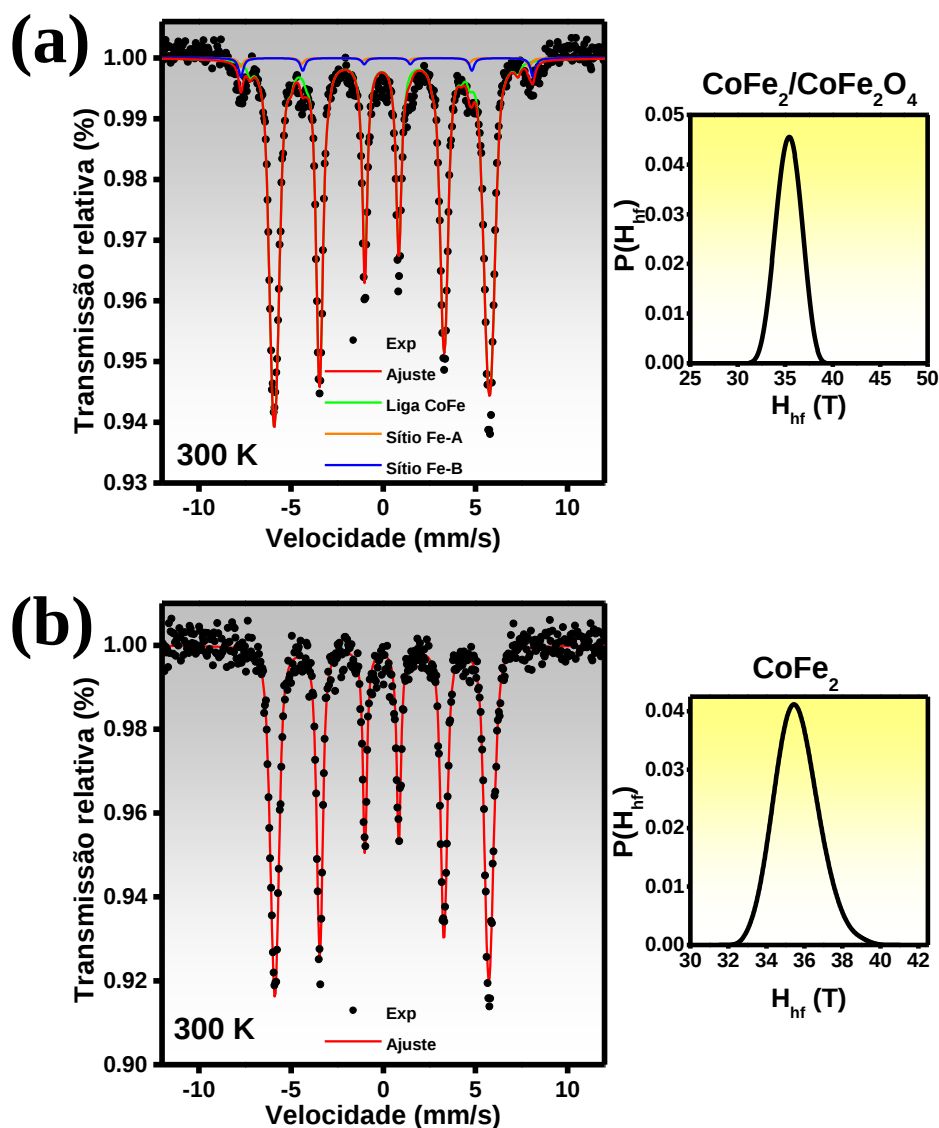


Fig. 44. Espectros Mössbauer registrados a 300 K para o (a) compósito de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e a (b) liga de CoFe_2 . Essas amostras foram obtidas por redução da ferrita de cobalto em H_2 a 300 e 500 °C, respectivamente.

Tab. 14. Parâmetros hiperfinos dos espectros registrados a 300 K para as amostras de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 .

Amostra	Sítio	IS (mm/s)	Hhf (T)	Qs (mm/s)	RAA (%)
	Fe no sítio-A	0.222	48.5	-0.005	16
$\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Fe no sítio-B	0.321	49.1	-0.022	23
	Fe em CoFe	<0.035>	<36.2>	-	61
CoFe_2	Fe em CoFe	<0.035>	<36.1>	-	100

As curvas M_{zfc} para $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 mostram que ambas as amostras são bloqueadas termicamente a 300 K, como pode ser visto nas Fig. 45. Ambas as medições foram feitas sob um campo magnético de 160 Oe. O maior momento magnético para a amostra reduzida a 500 °C (CoFe_2) evidencia o alto momento magnético da liga CoFe_2 . Para executar o M_{zfc} , a amostra é resfriada a 5 K na ausência de um campo magnético aplicado. Como a magnetização em cada nanopartícula é bloqueada a 300 K, seus momentos são congelados ao longo de um eixo fácil específico. Em 5 K, o conjunto de partículas tem uma orientação aleatória de momentos magnéticos. No entanto, devido às interações magnéticas dipolares entre as partículas, alguma magnetização líquida pode estar presente. Para ambas as amostras, o M_{fc} segue um comportamento achatado semelhante, indicando que durante o processo de resfriamento do campo, os momentos magnéticos atingiram um estado de equilíbrio. Ambas as medições M_{zfc} têm um aumento rápido em baixas temperaturas, entretanto, a amostra CoFe_2 mostra um aumento mais rápido na faixa de temperatura de 4-40 K. Isso ocorre porque a liga de CoFe_2 tem uma anisotropia magnetocristalina menor do que CoFe_2O_4 [66]. Este fato facilita a rotação dentro da partícula de momentos magnéticos sob um campo magnético aplicado. Enquanto isso, o CoFe_2O_4 no material compósito tem seus momentos magnéticos fortemente acoplados ao seu eixo fácil e é difícil girá-los paralelamente ao campo aplicado.

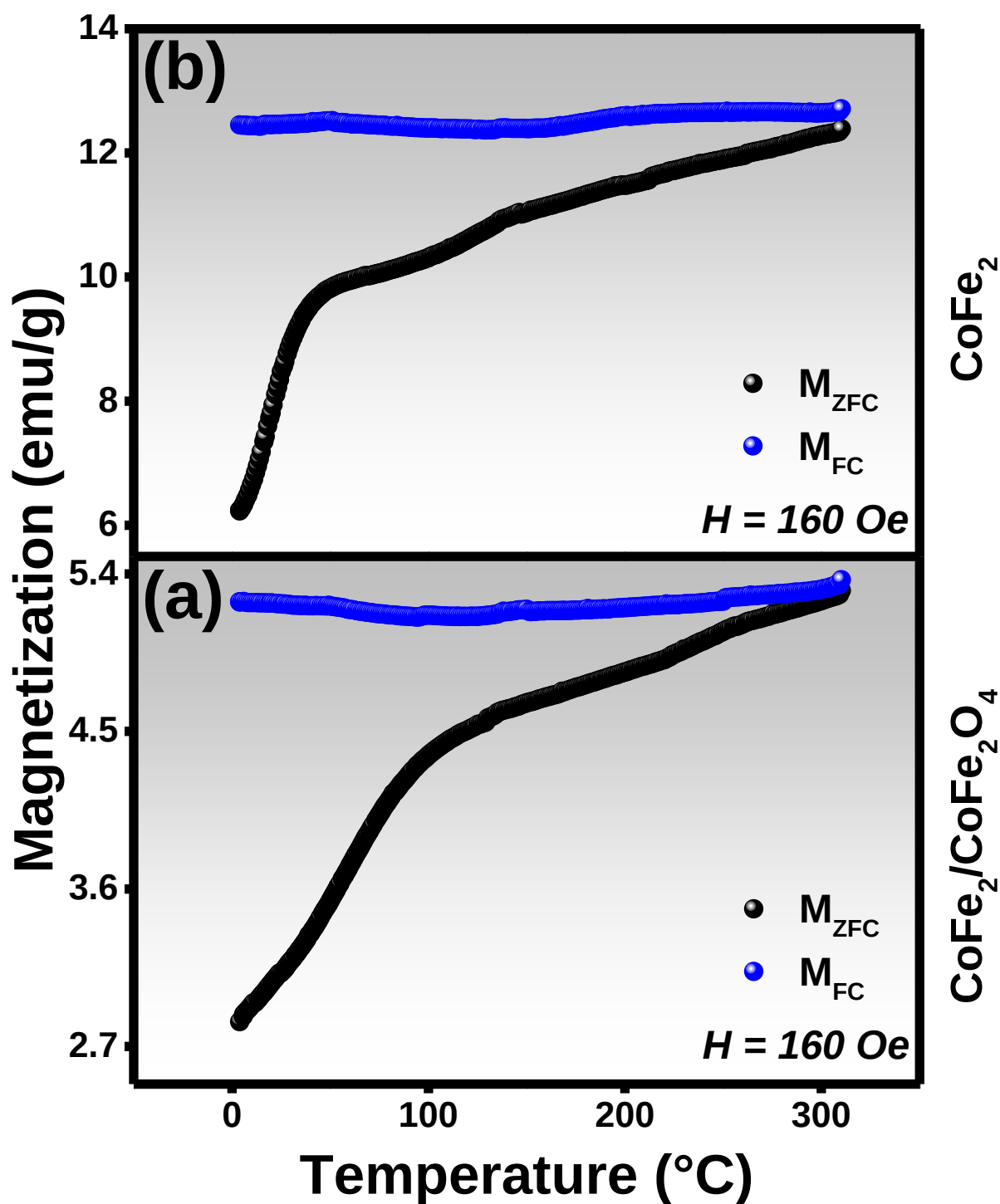


Fig. 45. M_{zfc} e M_{fc} versus temperatura para o (a) compósito de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e para a (b) liga de CoFe_2 obtida da redução da ferrita de cobalto a 300 e 500 °C, respectivamente, medida a $H = 160$ Oe.

A medição da histerese magnética (M-H) registrada a 4 K para ambas as amostras é mostrada na Fig. 46. A Tab. 15 reúne os parâmetros magnéticos obtidos nas curvas M-H. As curvas apresentam comportamento histerético com magnetização de saturação (M_s) de 196 e 226 emu g^{-1} para amostras obtidas a partir da redução da CoFe_2O_4 a 300 °C ($\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) e 500 °C (CoFe_2), respectivamente. Os valores de M_s foram obtidos a partir de ajustes dos dados $M \times H^{-1}$ para o campo magnético $H > 7 \times 10^4$ Oe. O procedimento adotado é conhecido como lei de aproximação da saturação [67]. O composto $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ possui 14% em peso de CoFe_2O_4 (determinando via refinamento) e, portanto, apresenta um campo de coercividade (H_c) maior do que o observado para a amostra CoFe_2 . Além disso, a razão de quadratura de M_s com a magnetização de remanência (M_r) da amostra $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ é maior (ver Tab. 15), evidenciando a presença do material magnético duro. A magnetização (M_s) do composto $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pode ser determinada através da fração de peso da fase CoFe_2O_4 (x), de acordo com a Eq. (32):

$$M_s = xM_{s,\text{CoFe}_2\text{O}_4} + (1 - x)M_{s,\text{CoFe}_2} \quad (32)$$

Onde $M_{s,\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ e M_{s,CoFe_2} representam a magnetização das fases de CoFe_2O_4 e CoFe_2 , que são 80 emu g^{-1} e 215 emu g^{-1} , respectivamente. Portanto, $M_s = 196$ emu g^{-1} é observado para o composto $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com 86% em peso de CoFe_2 e 14% em peso de CoFe_2O_4 (Tab. 13), estando de acordo com as medições M-H a 4 K (Tab. 15). Radmanesh et al. [68] e Golchinvafa et al. [69] usaram o mesmo método para calcular M_s dos pós compostos $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{FeCo}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

O valor de M_s para a amostra CoFe_2 é semelhante ao relatado no trabalho de Zehani et al. [70]. Nesse trabalho, as amostras foram preparadas em duas etapas, iniciando pela síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 via hidrólise forçada em meio poliol, seguida de redução carbotérmica em atmosfera de argônio a 500 °C. Para uma amostra com ~ 33% Co, os resultados de H_{hf} e IS mostram que os ambientes atômicos locais, ou seja, o número de vizinhos de cobalto, têm efeitos marcantes nas interações hiperfinas. Portanto, há duas contribuições principais para o H_{hf} . O primeiro é principalmente dependente do momento do ^{57}Fe local e o segundo é devido à polarização do núcleo dos elétrons de Fe pelos átomos circundantes. No presente trabalho, o valor M_s de 226 emu g^{-1} obtido para a amostra tratada a 500 °C é semelhante ao observado no trabalho de Guo et al. [14] para

microfibras nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2$, com um teor muito baixo de CoFe_2O_4 . Os altos valores de magnetização apresentados para as amostras $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 são superiores aos relatados na literatura, como pode ser visto na Tab. 16. É importante mencionar que foram poucos os trabalhos que relataram um momento magnético tão elevado da liga de CoFe_2 .

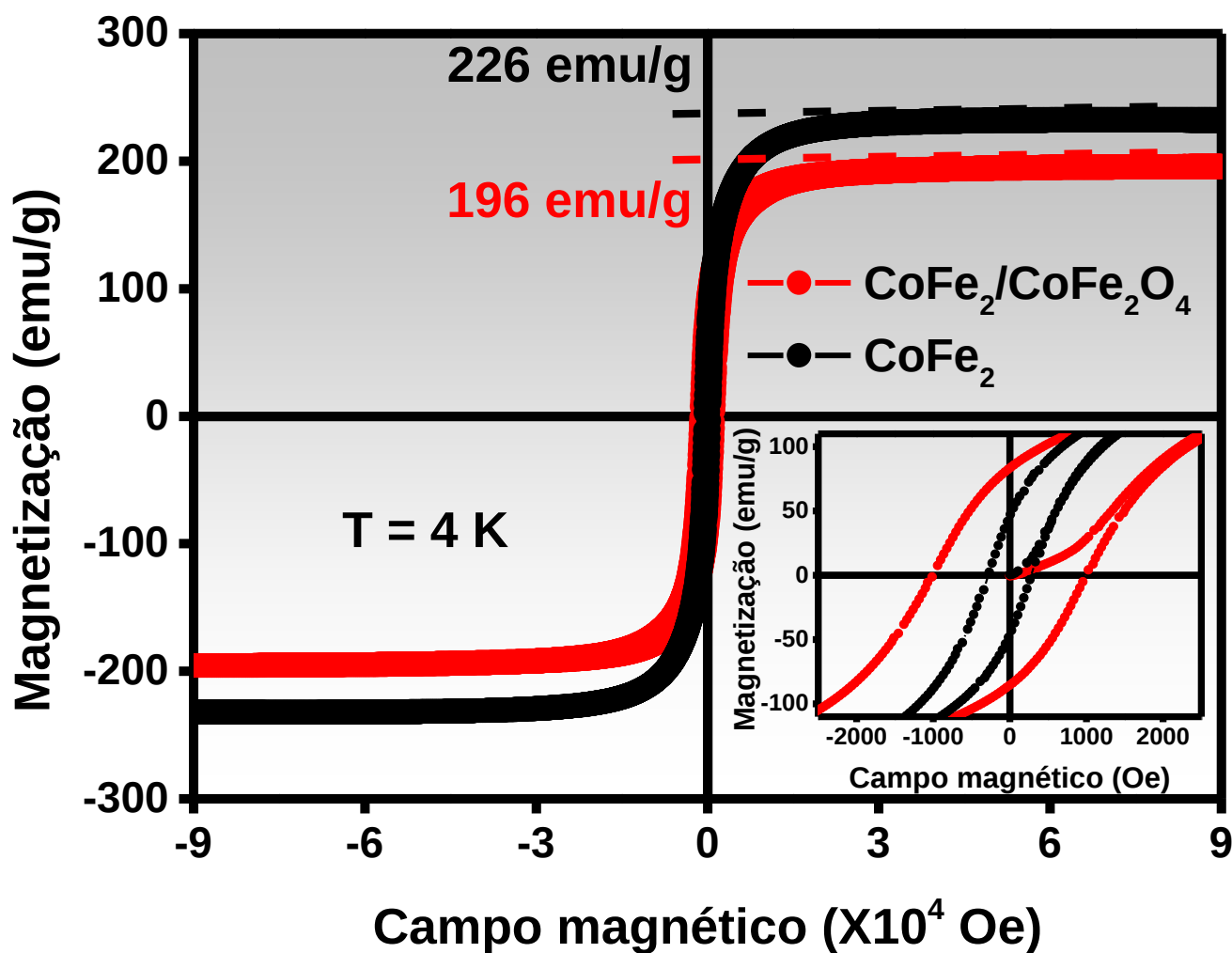


Fig. 46. Histerese magnética medida a 4 K para o (a) compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e para a (b) liga de CoFe_2 obtida da redução da ferrita de cobalto a 300 e 500 °C, respectivamente.

Tab. 15. Parâmetros magnéticos das medições M-H registradas a 4 K.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Hc (Oe)
CoFe ₂ /CoFe ₂ O ₄	196	85	0.43	1003
CoFe ₂	226	46	0.20	279

Tab. 16. Comparação do desempenho magnético de vários compostos e ligas com base em Fe e Co.

Amostra	Método de síntese	Temperatura de medição (K)	M _s (emu/g)	Referência
CoFe ₂	Sol-gel com subsequente redução em H ₂	4	226	Este trabalho
CoFe ₂ /CoFe ₂ O ₄	Sol-gel com subsequente redução em H ₂	4	196	Este trabalho
Nanofibras de CoFe ₂ /CoFe ₂ O ₄	Eletrofiação combinada com redução em H ₂	300	100-200	[71]
Nanopartículas de CoFe ₂ /CoFe ₂ O ₄	Método de combustão combinado com redução em Ar/H ₂ (5 vol% H ₂)	10 e 300	145.4-151.2	[72]
Nanopartículas de CoFe	Rota convencional de Sol-gel com redução em Ar/H ₂ (10 vol% H ₂)	5, 300 e 400	~100-170	[73]
Fe ₆₇ Co ₃₃	MAE da mistura Fe ₂ O ₃ -Co ₃ O ₄ com subsequente redução em H ₂	300	182.1-216.7	[74]
Nanopartículas de FeCo	Síntese hidrotérmica	300	200	[21]
FeCo/CoFe ₂ O ₄	Método de combustão em sistema fechado usando aquecimento por micro-ondas.	*	71-109	[69]
Nanofibras híbridas de FeCo/C	Eletrofiação combinada com estabilização e carbonização	300	57.7	[18]
Nanoplacas de FeCo	Redução de Fe ²⁺ e Co ²⁺ aquoso com hidrazina	300	115.9	[24]
Partículas de FeCo	Co-precipitação com subsequente redução no gás H ₂	*	146-212	[13]
FeCo	MAE	*	131 e 226	[75]

As varreduras de DSC das amostras de CoFe₂/CoFe₂O₄ e CoFe₂ são mostradas na [Fig. 47](#). Os experimentos foram realizados da temperatura ambiente (23 °C) a 1100 °C. Duas transições são observadas nas temperaturas de 903 °C (1176 K) e 987 °C (1260 K). Fe e Co têm temperaturas de Curie de 770 °C (1043 K) e 1127 °C (1400 K), respectivamente. A transição observada a 903 °C (1176 K, [Fig. 47a](#)) está associada à temperatura Curie (T_C) do composto CoFe₂/CoFe₂O₄, enquanto a transição observada a 987 °C (1260 K, [Fig. 47b](#)) é característica da temperatura de transição BCC → FCC (T_{a→}

γ) e da temperatura de Curie (T_c), que coincidem. Os dados para a liga de CoFe_2 ($\text{Co}_{33}\text{Fe}_{66}$) apresentados neste trabalho estão de acordo com aqueles relatados para ligas com composição $\text{Co}_{33}\text{Fe}_{67}$ ($T_c = T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 985^\circ\text{C}$ (1258 K)) [17]. *Karipoth et al.* [17] mostraram que a temperatura de Curie para ligas FeCo depende da fração relativa de Fe e Co, e que diminui com o aumento do teor de Co, atingindo 963°C (1180 K) e 939°C (1212 K) para as ligas de $\text{Co}_{49}\text{Fe}_{51}$ e $\text{Co}_{64}\text{Fe}_{36}$, respectivamente. *Rajesh et al.* [76] sintetizaram nanopartículas magnéticas de FeCo pelo método do poliol usando etilenoglicol como agente redutor. Neste trabalho, a transição da amostra ($T_c = T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 965^\circ\text{C}$ (1238 K)) foi medida a partir da perda de peso termomagnética. *Sreenivasulu et al.* [75] sintetizou o compósito de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -5%FeCo por moagem de alta energia, e observou através do DSC, temperatura Curie de 920°C (1193 K), ou seja, inferior à da liga FeCo ($T_c = 980^\circ\text{C}$ (1253 K)).

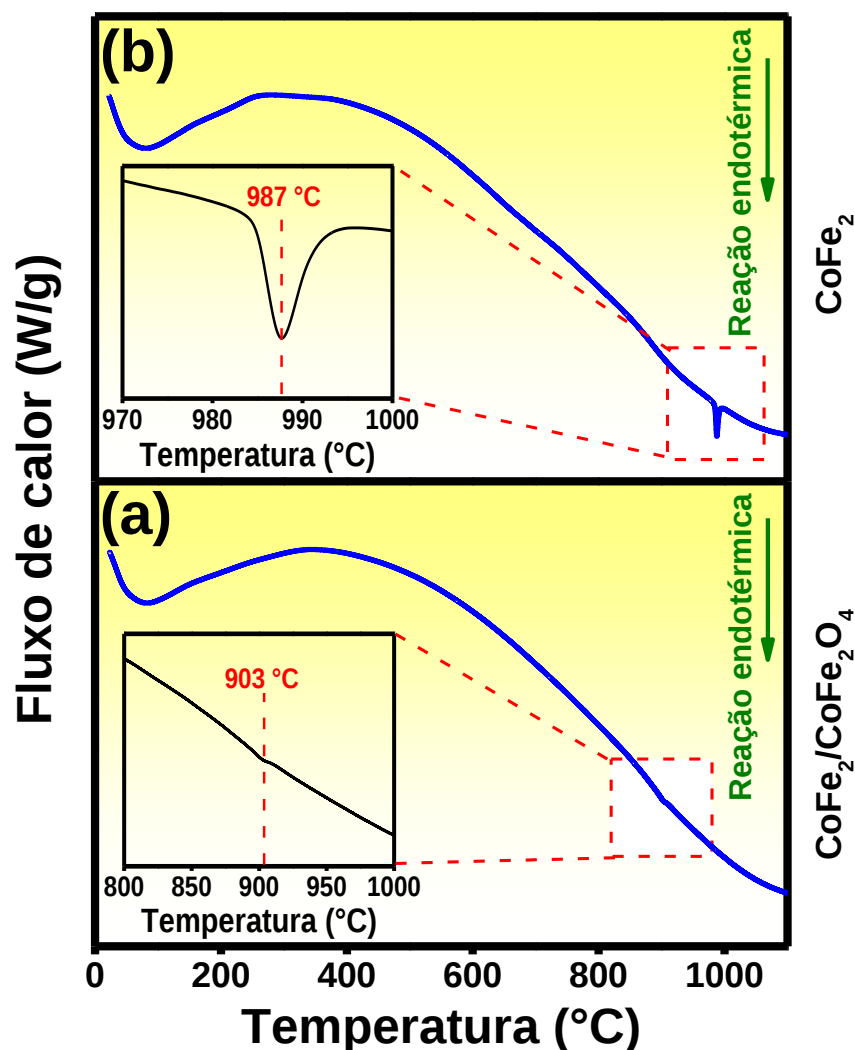


Fig. 47. Análise DSC para o (a) compósito de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e para a (b) liga de CoFe_2 .

6.4.4. Caracterização eletroquímica

A atividade catalítica para OER dos eletrocatalisadores foram investigadas através de medidas de voltametria de varredura linear (LSV), voltametrias cíclicas (CV), cronopotenciometria (15 h) (Fig. 48) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (Fig 49). A Fig. 48a mostra as curvas de polarização dos eletrodos preparados acompanhado da espuma de Ni. Os eletrodos de CoFe₂, CoFe₂/CoFe₂O₄ e espuma de Ni exibem sobrepotenciais de 288, 304 e 515 mV, respectivamente, na densidade de corrente de 10 mA cm⁻² (Fig. 48a). Na densidade de corrente de 100 mA cm⁻², os eletrodos de CoFe₂ (η = 335 mV) e CoFe₂/CoFe₂O₄ (η = 395 mV) ainda apresentam boa performance para OER. Não o suficiente, o eletrodo CoFe₂ ainda tem um sobrepotencial baixo de 340 mV para gerar 450 mA cm⁻², e apresentou desempenho próximo ao exigido para aplicações industriais em eletrolisadores [77]. Obviamente, a CoFe₂ apresenta o melhor desempenho para OER em toda a faixa de densidade de corrente. A presença de 14 % da fase CoFe₂O₄ no compósito CoFe₂/CoFe₂O₄ eleva o sobrepotencial (η) em 16 mV a 10 mA cm⁻², quando comparada ao sobrepotencial da CoFe₂ fase pura. De fato, relatamos anteriormente que a CoFe₂O₄ preparada pela rota Sol-gel protéico apresentava um sobrepotencial η de 435 mV [47]. O resultado de sobrepotencial da CoFe₂ é compatível com o de materiais a base de Fe e Co preparados pelas rotas hidrotermal com posterior processo de recozimento (Fe₂O₃/CoFe₂O₄, η = 285 mV; CoFe₂O₄@NGC, η = 282 mV) [78] e por redução através do agente redutor NaBH₄ (Co₂Fe, η = 290 mV) [51], enquanto que o sobrepotencial da amostra CoFe₂/CoFe₂O₄ está equiparado com os das amostras de FeCo@NC (η = 300 mV) [79], FeCo@C (η = 302 mV) [80] e FeCoNi (η = 309 mV) [48] preparadas pelas metodologias de eletrofiliação com subsequente carbonização, in situ growth e co-precipitação, respectivamente. Além disso, o eletrodo da liga bimetálica de CoFe₂ (η = 304 mV) produzido neste trabalho apresenta atividade para OER superior ao da CoFe₂ (η = 343 mV) preparado por Wenjuan Zhu et al. [51].

O desempenho para OER dos eletrodos de CoFe₂ e CoFe₂/CoFe₂O₄ também foi avaliado através dos declives de Tafel, através da Eq. (33):

$$(\eta = a + b \log j) \quad (33)$$

Onde η é o potencial excedente, a é uma constante, b é a inclinação de Tafel e j é a densidade de corrente, respectivamente. O menor declive de Tafel representa um processo catalítico mais favorável. CoFe₂, CoFe₂/CoFe₂O₄ e espuma de Ni exibem declive de Tafel de 43, 45 e 140 mV dec⁻¹, respectivamente (Fig. 48b). Este resultado demonstra que a

CoFe₂ exibiu um processo cinético mais rápido nas etapas de transferência de cargas da reação [81]. O declive de Tafel da liga de CoFe₂ reportada neste trabalho (43 mV dec⁻¹) é menor que os das ligas de Co₅Fe (72 mV dec⁻¹), Co₇Fe₂ (90 mV dec⁻¹), Co₂Fe (62 mV dec⁻¹) e CoFe₂ (67 mV dec⁻¹) [51], indicando assim, sua excelente atividade catalítica para OER. No geral, os resultados observados nesta pesquisa estão alinhados com os melhores eletrocatalisadores a base dos metais de transição Fe e Co reportados na literatura (Tab. 17).

Com a finalidade de entender com maior profundidade a atividade dos eletrocatalisadores de CoFe₂ e CoFe₂/CoFe₂O₄, as áreas de superfície eletroquimicamente ativas (ECSAs) foram determinadas pelo método da capacitância de dupla camada (C_{dl}) obtida pela voltametria cíclica (CV). De fato, o valor de C_{dl} está relacionado com o ECSA, de acordo com a equação ($ECSA = C_{DL}/C_s$) [82,83]. Primeiramente, os voltamogramas cíclicos de CoFe₂ e CoFe₂/CoFe₂O₄ foram obtidos em diversas taxas de varredura (5, 10, 20, 30 40, 50 100 e 200 mV s⁻¹, ver Figs. 48 (c,d) numa faixa de potencial (1.19-1.29 V vs RHE). Os valores da C_{dl} foram determinados através da relação linear entre a densidade de corrente anódica (J_{ia}) e a taxa de varredura (v), conforme descrito por $J_{ia} = v \times C_{DL}$ [83]. Com base nos resultados de CV, a C_{dl} do catalisador CoFe₂/CoFe₂O₄ foi determinado como sendo 1.64 mF, que é menor do que o valor determinado para o catalisador CoFe₂ (2.39 mF) (ver Fig. 48e). O que de acordo com a relação matemática mostra anteriormente, a CoFe₂ possui maior ECSA. Finalmente, a ECSA foi calculado através da equação ($ECSA = C_{dl}/C_s$), onde C_s é a capacitância específica. De acordo com a literatura [84,85], um valor típico de $C_s = 0.04$ mF é utilizado para eletrodos à base de FeCo em soluções alcalinas. Então, os valores de ECSA da CoFe₂ e CoFe₂/CoFe₂O₄ foram determinados como sendo 59.75 cm² e 41 cm², respectivamente. De fato, a CoFe₂ apresenta maior ECSA, ou seja, mais sítios ativos e expostos, confirmando assim, sua atividade eletrocatalítica superior.

A atividade catalítica dos eletrodos de CoFe₂ e CoFe₂/CoFe₂O₄ também foram avaliadas através da frequência de rotatividade (TOF), que dá uma estimativa teórica com base na massa do material ativo, da quantidade de mols de O₂ evoluídas por segundo (mol O₂ s⁻¹). O TOF dos eletrocatalisadores foram determinados por meio da equação ($TOF = jA/4Fn$), onde j é a densidade de corrente em um determinado overpotential, A é a área de superfície do eletrodo (1 cm²), 4 é o número de elétrons envolvidos no OER, F é a constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹), e n é o número de mols de Fe e Co, assumindo que todos os sítios estão envolvidos na reação [77]. Os valores de n para a CoFe₂ e

$\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram calculados como sendo 1.46×10^{-5} e 1.05×10^{-5} mol, respectivamente. Como observado na Fig. 48f, a frequência de rotação (TOF) de CoFe_2 em $\eta = 325$ mV (0.087 s^{-1}) é maior do que a $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (0.077 s^{-1}), o que demonstra a atividade eletrocatalítica superior da CoFe_2 . A estabilidade e durabilidade dos eletrodos são importantes para aplicação comercial em eletrolisadores. Por isso, estes dois parâmetros foram examinados por ensaio de cronopotenciometria por 15 h a uma densidade de corrente constante de 10 mA cm^{-2} . Conforme observado na Fig. 48g, o potencial da $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ é superior ao da CoFe_2 , e em ambos os eletrodos o potencial permanece estável dentro de 15 h. Isso confirma a elevada estabilidade dos eletrodos em um eletrólito fortemente alcalino. As pequenas oscilações na curva linear é atribuída ao desprendimento das bolhas de oxigênio. Nenhuma evidência de degradação mecânica foi observada.

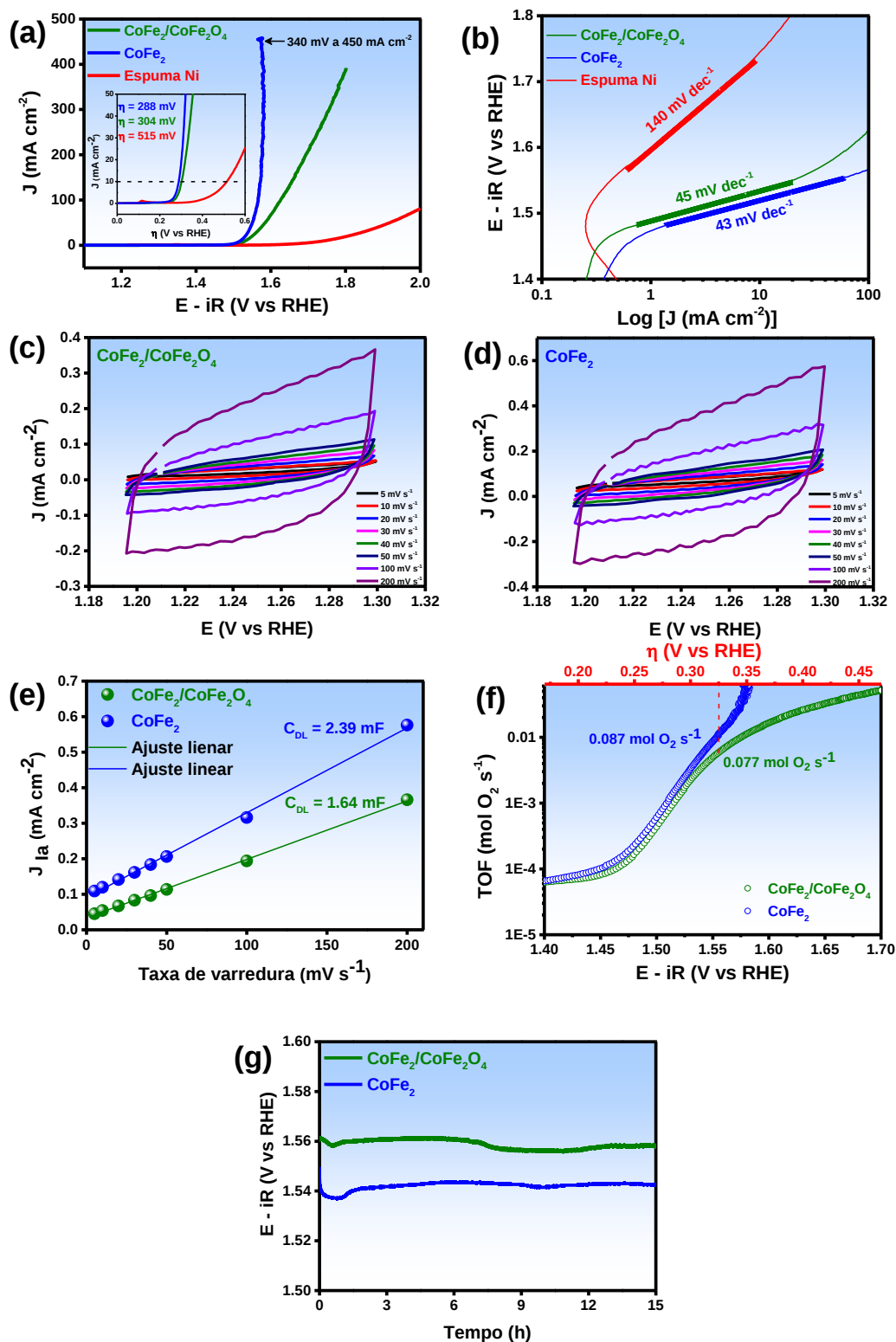


Fig. 48. LSV (a) e inclinação Tafel (b) para eletrodos de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, CoFe_2 e de espuma de Ni; voltametria cíclica de 10-200 mV s^{-1} para $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (c) e CoFe_2 (d); gráfico de corrente anódica (J_{ia}) versus taxa de varredura para determinar C_{DL} (e); Frequência de rotação (TOF) (f); cronopotenciometria a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por um período de 15 horas (g).

Tab. 17. Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores à base de Co e Fe para OER relatados na literatura.

Amostra	Substrato	Método de síntese	η_{10} (mV vs RHE) / eletrólito	Inclinação de Tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
CoFe₂/CoFe₂O₄	Espuma de Ni	Sol-gel com subsequente redução em H ₂	304	45	Este trabalho
CoFe₂			288	43	
Co	Carbono vítreo	Soluções básicas. De NaBH ₄ usada como um forte agente redutor	428	107	[51]
Co₅Fe			335	72	
Co₇Fe₂			340	90	
Co₂Fe			290	62	
CoFe₂			343	67	
FeCo/CP	Carbono vítreo	Co-precipitação	319	70	[48]
FeCoNi/CP			309	66	
FeCoW/CP			300	69	
FeCoMo/CP			270	63	
Fe@C	Carbono vítreo	Crescimento in situ	401	164	[80]
Co@C			369	109	
FeCo@C			302	75	
FeCoMo	Carbono vítreo	- - -	277	27.74	[86]
CoCo			361	56.06	
FeCo			349	41.51	
FeCo@MNC	Carbono vítreo	Electrofiação	240	60	[79]
FeCo@NC			300	78	
FeCo-LDH	Carbono vítreo	Hidrotermal	348	72.7	[49]
FeCo-(S)OH-1			304	67.6	
FeCo-(S)OH-2			281	51.8	
FeCo-(S)OH-3			292	68.6	
FeCo 173	Papel-carbono	Poliol	387	72.6	[87]
FeCo 225			395	79.1	
FeCo 378			400	81	
CoFe₂O₄			465	89.4	
FeCoN-Gs	Carbono vítreo	Moagem de bolas	288	34.3	[88]
Fe₂CoP NPs	Papel de fibra de carbono	- - -	410	70	[89]
FeCo-CNF	RDE	Eletrofiação	300	76	[90]
Co₃Fe₇@Fe₂N/rGO - MOFS	Carbono vítreo	Co-precipitação	371	114	[91]
Co₃Fe₇/rGO - MOFS			514	226	

O estudo cinético dos eletrocatalisadores também foi realizado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em potenciais DC de 1,3 e 1,55 V vs RHE (obtido por 15 min para estabilização) para obter insights sobre o comportamento eletroquímico antes e durante o regime da reação. A Fig. 49 (gráficos de Nyquist) mostra um único semicírculo que descreve a impedância do eletrodo em cada polarização e revela que todo o processo é governado por uma constante de tempo ($\tau = RC$). Portanto, um circuito Randles ($R_s(R_{CT}CPE)$), inserido na Fig. 49), foi adotado para ajustar os espectros [82,92,93]. O R_s e R_{CT} representam a resistência da solução e da transferência de carga, respectivamente, e o CPE é um elemento de fase constante usado para modelar um capacitor imperfeito e então calcular a capacitância verdadeira (C_{DL} , capacitância de camada dupla) pela Eq. (34), e n é o expoente ($0 < n < 1$) relacionado à depressão do semicírculo [94]:

$$C_{DL} = R_{CT}^{(1-n)/n} CPE^{1/n} \quad (34)$$

Todos os resultados do ajuste estão listados na Tab. 18. A baixa impedância da solução sugere o bom contato físico entre o catalisador e o substrato (espuma de Ni) [95]. Na polarização baixa (1,3 V vs RHE) ambos os eletrodos têm semicírculos incompletos indicando limitações de transferência de massa [47]. No entanto, esse feito foi menos pronunciado no eletrodo de $CoFe_2/CoFe_2O_4$, e isso pode estar relacionado à sua morfologia que apresenta partículas de menor tamanho (maior área de superfície) e, portanto, melhor estrutura porosa, conforme evidenciado pela análise FESEM (Fig. 42). No regime OER (1,55 V vs RHE), este efeito é superado pela aceleração dos íons. No entanto, para fins eletrocinéticos, como R_{CT} está relacionado à taxa OER geral [96], o $CoFe_2$ tem o valor mais baixo ($R_{CT} = 0,78 \, \Omega$), confirmando a melhor cinética eletrocatalítica devido à rápida transferência de elétrons durante a reação faradáica do OER. Os valores de C_{DL} estão de acordo com o regime OER [47], indicando alguns eventos mais complexos como a adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrodo. Além disso, esses valores relativamente baixos indicam uma eficiência morfológica para a liberação de bolhas de O_2 evoluídas [92], o que ajuda a manter a exposição dos sítios ativos.

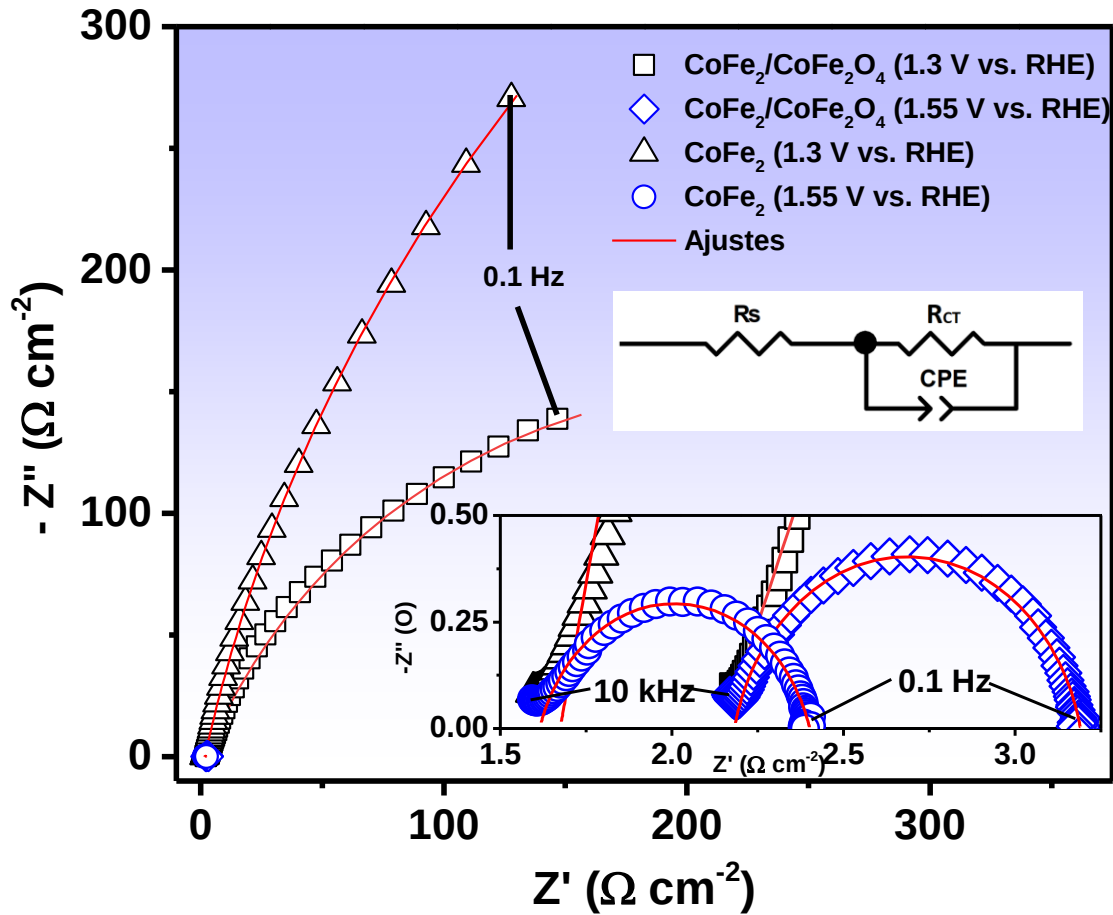


Fig. 49. Gráficos de Nyquist de eletrodos de CoFe₂/CoFe₂O₄ e CoFe₂ obtidos em 1,3 e 1,55 V vs RHE. Inserido na Fig. 49 o modelo de circuito de Randles usado para ajustar os espectros.

Tab. 18. Resultados dos ajustes dos espectros de impedância eletroquímica obtidos sob polarização DC (1,3 e 1,55 V vs. RHE).

Eletrodo/ Potencial (V vs. RHE)	R _S (Ω cm ⁻²)	R _{CT} (Ω cm ⁻²)	CPE (S.s ⁻¹)	n	C _{dl} (mF cm ⁻²)
CoFe ₂ /CoFe ₂ O ₄					
1.3	2.02	450	0.004941	0.7525	6.42
1.55	2.18	1.10	0.005628	0.8589	2.40
CoFe ₂					
1.3	1.67	1329	0.004595	0.8606	6.16
1.55	1.61	0.78	0.008392	0.8150	2.68

6.5. Conclusões

Em resumo, $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 foram obtidas através da redução química da CoFe_2O_4 em atmosfera de H_2 nas temperaturas de 300 °C e 500 °C, respectivamente. As nanopartículas do compósito $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e da liga de CoFe_2 apresentam morfologia tipicamente esférica. Os tamanhos das nanopartículas determinados por FESEM e TEM variaram na de 12 a 200 nm, ou seja, uma faixa bastante larga de distribuição. O tamanho do cristalito da liga de CoFe_2 foi determinado como sendo 21.7 e 64 nm para as amostras de $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2 , respectivamente. Os estudos de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer estão em estreita concordância, e mostraram a presença das fases metálicas (CoFe_2) e óxidas (CoFe_2O_4). Um comportamento de acoplamento de troca entre a fase ferrimagnética dura (CoFe_2O_4) e ferromagnética macia (CoFe_2) foi observado na $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Os parâmetros magnéticos das medidas M-H que foram obtidas a 4 K, tais como, M_s em emu/g, M_r em emu/g, H_c em Oe e M_r foram determinados como sendo 196, 85, 1003 e 0.43 para a $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e 226, 46, 279 e 0.20 para a CoFe_2 . Estes dados mostram que 14 wt.% CoFe_2O_4 ocasiona um aprimoramento da coercividade (H_c) e uma redução da magnetização de saturação (M_s). Finalmente, os eletrocatalisadores apresentaram sobrepotenciais relativamente baixos de 288 (CoFe_2) e 304 mV ($\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) a 10 mA cm^{-2} , e alta estabilidade eletroquímica. Os resultados eletroquímicos ainda revelam que os materiais a base de Co,Fe são excelentes eletrolisadores para a reação de evolução de oxigênio, assim como, mostra que o método de síntese de baixo custo que foi aplicado é uma abordagem economicamente viável para obtenção de catalisadores multifuncionais.

6.6. Referências

- [1] B. Yang, X. Li, R. Guo, R. Yu, Oxidation fabrication and enhanced soft magnetic properties for core-shell $\text{FeCo}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ micron-nano composites, *Materials and Design*. 121 (2017) 272–279. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.073.
- [2] F.J. Yang, J. Yao, J.J. Min, J.H. Li, X.Q. Chen, Synthesis of high saturation magnetization FeCo nanoparticles by polyol reduction method, *Chemical Physics Letters*. 648 (2016) 143–146. doi:10.1016/j.cplett.2016.02.022.
- [3] O. Crisan, A.D. Crisan, I. Mercioniu, R. Nicula, F. Vasiliu, Development and

- structural characterization of exchange-spring-like nanomagnets in (Fe,Co)-Pt bulk nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401 (2016) 711–715. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.114.
- [4] N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, Magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 2532–2542. doi:10.1039/b815548h.
- [5] T.L. Doane, C. Burda, The unique role of nanoparticles in nanomedicine: Imaging, drug delivery and therapy, *Chemical Society Reviews*. 41 (2012) 2885–2911. doi:10.1039/c2cs15260f.
- [6] W.S. Seo, J.H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P.C. Yang, M. V. McConnell, D.G. Nishimura, H. Dai, FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents, *Nature Materials*. 5 (2006) 971–976. doi:10.1038/nmat1775.
- [7] E.P. Furlani, K.C. Ng, Analytical model of magnetic nanoparticle transport and capture in the microvasculature, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 73 (2006) 1–10. doi:10.1103/PhysRevE.73.061919.
- [8] R.J. Joseyphus, K. Shinoda, D. Kodama, B. Jeyadevan, Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties, *Materials Chemistry and Physics*. 123 (2010) 487–493. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.05.001.
- [9] M.Y. Rafique, L. Pan, M. Zubair Iqbal, Q.U.A. Javed, H. Qiu, Rafi-Ud-Din, M.H. Farooq, Z. Guo, 3-D flower like FeCo alloy nanostructures assembled with nanotriangular prism: Facile synthesis, magnetic properties, and effect of NaOH on its formation, *Journal of Alloys and Compounds*. 550 (2013) 423–430. doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.120.
- [10] J.M. Soares, V.B. Galdino, F.L.A. Machado, Exchange-bias and exchange-spring coupling in magnetic core-shell nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 350 (2014) 69–72. doi:10.1016/j.jmmm.2013.09.040.
- [11] P.L. Ong, S. Mahmood, T. Zhang, J.J. Lin, R. V. Ramanujan, P. Lee, R.S. Rawat, Synthesis of FeCo nanoparticles by pulsed laser deposition in a diffusion cloud chamber, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 1909–1914.

- doi:10.1016/j.apsusc.2007.07.186.
- [12] N. Viart, R.S. Hassan, C. Mny, P. Panissod, C. Ulhaq-Bouillet, J.L. Loison, G. Versini, F. Huber, G. Pourroy, Diversity of the magnetic coupling behaviors in the CoFe₂/CoFe₂O₄ system, *Applied Physics Letters*. 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1923763.
- [13] M. Kishimoto, H. Latiff, E. Kita, H. Yanagihara, Characterization of FeCo particles synthesized via co-precipitation, particle growth using flux treatment and reduction in hydrogen gas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 432 (2017) 404–409. doi:10.1016/j.jmmm.2016.12.078.
- [14] L. Guo, X. Shen, F. Song, M. Liu, Y. Zhu, Characterization and magnetic exchange observation for CoFe₂O₄-CoFe₂ nanocomposite microfibers, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 58 (2011) 524–529. doi:10.1007/s10971-011-2422-y.
- [15] T.P. Braga, D.F. Dias, M.F. De Sousa, J.M. Soares, J.M. Sasaki, Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven, *Journal of Alloys and Compounds*. 622 (2015) 408–417. doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.074.
- [16] A.J. Albaaji, E.G. Castle, M.J. Reece, J.P. Hall, S.L. Evans, Effect of ball-milling time on mechanical and magnetic properties of carbon nanotube reinforced FeCo alloy composites, *Materials and Design*. 122 (2017) 296–306. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.091.
- [17] P. Karipoth, A. Thirumurugan, R. Justin Joseyphus, Synthesis and magnetic properties of flower-like FeCo particles through a one pot polyol process, *Journal of Colloid and Interface Science*. 404 (2013) 49–55. doi:10.1016/j.jcis.2013.04.041.
- [18] J. Xiang, X. Zhang, Q. Ye, J. Li, X. Shen, Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption, *Materials Research Bulletin*. 60 (2014) 589–595. doi:10.1016/j.materresbull.2014.09.032.
- [19] M. Hesani, A. Yazdani, B. Abedi Ravan, M. Ghazanfari, The effect of particle size on the characteristics of FeCo nanoparticles, *Solid State Communications*. 150 (2010) 594–597. doi:10.1016/j.ssc.2009.12.043.
- [20] V. Tzitzios, G. Basina, D. Niarchos, W. Li, G. Hadjipanayis, Synthesis of air stable

- FeCo nanoparticles, *Journal of Applied Physics*. 109 (2011) 109–112. doi:10.1063/1.3540387.
- [21] Z. Klencsár, P. Németh, Z. Sándor, T. Horváth, I.E. Sajó, S. Mészáros, J. Mantilla, J.A.H. Coaquira, V.K. Garg, E. Kuzmann, G. Tolnai, Structure and magnetism of Fe-Co alloy nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 674 (2016) 153–161. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.068.
- [22] S.S.S. Afghahi, A. Shokuhfar, Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core-shell nanostructure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 370 (2014) 37–44. doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.040.
- [23] S.K. Pal, D. Bahadur, Shape controlled synthesis of iron-cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method, *Materials Letters*. 64 (2010) 1127–1129. doi:10.1016/j.matlet.2010.01.086.
- [24] Y. Yang, C. Xu, Y. Xia, T. Wang, F. Li, Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates, *Journal of Alloys and Compounds*. 493 (2010) 549–552. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.153.
- [25] X.L. Dong, Z.D. Zhang, S.R. Jin, B.K. Kim, Carbon-coated Fe-Co(C) nanocapsules prepared by arc discharge in methane, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 6701–6706. doi:10.1063/1.371747.
- [26] T. Fix, S. Colis, K. Sauvet, J.L. Loison, G. Versini, G. Pourroy, A. Dinia, Exchange coupling in NiO/CoFe₂ and CoFe₂O₄/CoFe₂ systems grown by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 1–4. doi:10.1063/1.2173045.
- [27] Y. Han, Z. Wang, Excellent high-temperature magnetic softness in a wide temperature for FeCo-based nanocrystalline alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 434 (2016) 92–95. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.014.
- [28] D.H. Qin, L. Cao, Q.Y. Sun, Y. Huang, H.L. Li, Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays, *Chemical Physics Letters*. 358 (2002) 484–488. doi:10.1016/S0009-2614(02)00649-8.
- [29] Y. Jing, H. Sohn, T. Kline, R.H. Victora, J.P. Wang, Experimental and theoretical investigation of cubic FeCo nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 1–4. doi:10.1063/1.3074136.
- [30] J.M. Soares, V.B. Galdino, O.L.A. Conceição, M.A. Morales, J.H. De Araújo,

- F.L.A. MacHado, Critical dimension for magnetic exchange-spring coupled core/shell CoFe₂O₄/CoFe₂ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 326 (2013) 81–84. doi:10.1016/j.jmmm.2012.08.040.
- [31] R.H. Yu, L. Ren, S. Basu, A. Parvizi-Majidi, Y. Zhang, K.M. Unruh, J.Q. Xiao, High temperature soft magnetic materials: FeCo alloys and composites, *IEEE Transactions on Magnetics*. 36 (2002) 3388–3393. doi:10.1109/20.908809.
- [32] M.D.C. Aguirre, E. Farías, J. Abraham, S.E. Urreta, Co_{100-x}Fe_x magnetic thick films prepared by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*. 627 (2015) 674–676. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.197.
- [33] F. Schreiber, Z. Frait, Spin-wave resonance in high-conductivity films: The Fe-Co alloy system, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 54 (1996) 6473–6480. doi:10.1103/PhysRevB.54.6473.
- [34] D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R.J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, B. Jeyadevan, Chemical synthesis of sub-micrometer- to nanometer-sized magnetic FeCo dice, *Advanced Materials*. 18 (2006) 3154–3159. doi:10.1002/adma.200601292.
- [35] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron–cobalt nanoparticles, *Nature Materials*. 4 (2005) 750–753. doi:10.1038/nmat1480.
- [36] G.C.P. Leite, E.F. Chagas, R. Pereira, R.J. Prado, A.J. Terezo, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe₂O₄/CoFe₂ nanocomposite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2711–2716. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.034.
- [37] J.M. Soares, F.A.O. Cabral, J.H. De Araújo, F.L.A. MacHado, Exchange-spring behavior in nanopowders of CoFe₂O₄-CoFe₂, *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 2–5. doi:10.1063/1.3552677.
- [38] G. Hassnain Jaffari, S. Rizwan Ali, S.K. Hasanain, G. Güntherodt, S. Ismat Shah, Stabilization of surface spin glass behavior in core-shell Fe₆₇Co₃₃-CoFe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Applied Physics*. 108 (2010). doi:10.1063/1.3478738.
- [39] M.M. Codescu, E. Chitanu, W. Kappel, D. Patroi, E. Manta, J. Pintea, FeCo soft magnetic, electrically insulated nanopowders, *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials. 477 (2019) 264–268. doi:10.1016/j.jmmm.2019.01.020.
- [40] B.H. Lee, B.S. Ahn, D.G. Kim, S.T. Oh, H. Jeon, J. Ahn, Y. Do Kim, Microstructure and magnetic properties of nanosized Fe-Co alloy powders synthesized by mechanochemical and mechanical alloying process, *Materials Letters*. 57 (2003) 1103–1107. doi:10.1016/S0167-577X(02)00938-2.
- [41] M. Abbas, M. Nazrul Islam, B. Parvatheeswara Rao, T. Ogawa, M. Takahashi, C. Kim, One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method, *Materials Letters*. 91 (2013) 326–329. doi:10.1016/j.matlet.2012.10.019.
- [42] K. Fominykh, J.M. Feckl, J. Sicklinger, M. Döblinger, S. Böcklein, J. Ziegler, L. Peter, J. Rathousky, E.W. Scheidt, T. Bein, D. Fattakhova-Rohlfing, Ultrasmall dispersible crystalline nickel oxide nanoparticles as high-performance catalysts for electrochemical water splitting, *Advanced Functional Materials*. 24 (2014) 3123–3129. doi:10.1002/adfm.201303600.
- [43] H.X. Zhong, J. Wang, Q. Zhang, F. Meng, D. Bao, T. Liu, X.Y. Yang, Z.W. Chang, J.M. Yan, X.B. Zhang, In Situ Coupling FeM (M = Ni, Co) with Nitrogen-Doped Porous Carbon toward Highly Efficient Trifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Rechargeable Zn–Air Battery, *Advanced Sustainable Systems*. 1 (2017) 1–8. doi:10.1002/adsu.201700020.
- [44] S. Peng, L. Li, X. Han, W. Sun, M. Srinivasan, S.G. Mhaisalkar, F. Cheng, Q. Yan, J. Chen, S. Ramakrishna, Cobalt Sulfide Nanosheet/Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposites as Flexible Electrodes for Hydrogen Evolution, *Angewandte Chemie*. 126 (2014) 12802–12807. doi:10.1002/ange.201408876.
- [45] N. Wu, Y. Lei, Q. Wang, B. Wang, C. Han, Y. Wang, Facile synthesis of FeCo@NC core-shell nanospheres supported on graphene as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst, *Nano Research*. 10 (2017) 2332–2343. doi:10.1007/s12274-017-1428-3.
- [46] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond, *Chemical Reviews*. 117 (2017) 10121–10211. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00051.
- [47] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A.

- Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Materials Chemistry and Physics*. (2019) 121847. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121847.
- [48] H. Zhang, J. Zheng, Y. Chao, K. Zhang, Z. Zhu, Surface engineering of FeCo-based electrocatalysts supported on carbon paper by incorporating non-noble metals for water oxidation, *New Journal of Chemistry*. 42 (2018) 7254–7261. doi:10.1039/c7nj04941b.
- [49] X. Qiao, H. Kang, J. Wu, Y. Li, Q. Wang, X. Jia, Y. Qiao, S. Lu, X. Wu, W. Qin, A partial sulfidation approach that significantly enhance the activity of FeCo layered double hydroxide for oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 31987–31994. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.082.
- [50] Y. Liu, X. Xie, G. Zhu, Y. Mao, Y. Yu, S. Ju, X. Shen, H. Pang, Small sized Fe-Co sulfide nanoclusters anchored on carbon for oxygen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*. 7 (2019) 15851–15861. doi:10.1039/c9ta03825f.
- [51] W. Zhu, G. Zhu, C. Yao, H. Chen, J. Hu, Y. Zhu, W. Liang, Porous amorphous FeCo alloys as pre-catalysts for promoting the oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*. 828 (2020) 154465. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154465.
- [52] R.D.L. Smith, C. Pasquini, S. Loos, P. Chernev, K. Klingan, P. Kubella, M.R. Mohammadi, D. Gonzalez-Flores, H. Dau, Spectroscopic identification of active sites for the oxygen evolution reaction on iron-cobalt oxides, *Nature Communications*. 8 (2017). doi:10.1038/s41467-017-01949-8.
- [53] A.X.S. Bruker, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, *Scientific American*. 302 (2009) 4–4. doi:10.1038/scientificamerican0610-4.
- [54] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [55] J.M. Soares, O.L.A. Conceição, F.L.A. Machado, A. Prakash, S. Radha, A.K. Nigam, Magnetic couplings in CoFe₂O₄/FeCo-FeO core-shell nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 374 (2015) 192–196.

- doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.015.
- [56] P. Bayliss, Revised unit-cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals, *Canadian Mineralogist*. 28 (1990) 751–755.
- [57] G.D. Rieck, J.J.M. Thijsses, The cation distribution in CoFe_2O_4 , *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. B24 (1968) 982–983. doi:10.1107/S0567740868003559.
- [58] F.L.A. Machado, J.M. Soares, O.L.A. Conceição, E.S. Choi, L. Balicas, Magnetic properties of the nanocomposite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FeCo-FeO}$ at a high H/T regime, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 424 (2017) 323–326. doi:10.1016/j.jmmm.2016.10.079.
- [59] M. Al-Maashani, A.M. Gismelseed, K.A.M. Khalaf, A.A. Yousif, A.D. Al-Rawas, H.M. Widatallah, M.E. Elzain, Structural and Mössbauer study of nanoparticles CoFe_2O_4 prepared by sol-gel auto-combustion and subsequent sintering, *Hyperfine Interactions*. 239 (2018) 1–8. doi:10.1007/s10751-018-1491-5.
- [60] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1985. doi:10.1007/978-3-642-82499-9.
- [61] J.Z. Msomi, T. Moyo, Temperature dependence of the hyperfine fields in NiFe_2O_4 and CuFe_2O_4 oxides, *Hyperfine Interactions*. 176 (2007) 93–99. doi:10.1007/s10751-008-9638-4.
- [62] I. Vincze, I.A. Campbell, A.J. Meyer, Hyperfine field and magnetic moments in b.c.c. Fe-Co and Fe-Ni, *Solid State Communications*. 15 (1974) 1495–1499. doi:10.1016/0038-1098(74)90924-7.
- [63] B. Fultz, H. Hamdeh, J. Okamoto, Temperature dependence of hyperfine magnetic fields in Fe-Co alloys, *Physical Review B*. 42 (1990) 6693–6696.
- [64] B. DeMayo, D.W. Forester, S. Spooner, Effects of atomic configurational changes on hyperfine interactions in concentrated iron-cobalt alloys, *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 1319–1320. doi:10.1063/1.1658920.
- [65] L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino, Interpretation of the Fe^{57} isomer shift, *Physical Review Letters*. 6 (1961) 98–101. doi:10.1103/PhysRevLett.6.98.
- [66] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New

- Jersey, 1951.
- [67] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Second Edi, Oxford Science Publications, New York, 1997.
- [68] M.A. Radmanesh, S.A. Seyyed Ebrahimi, Synthesis and magnetic properties of hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 3094–3098. doi:10.1016/j.jmmm.2012.05.008.
- [69] S. Golchinvafa, S.M. Masoudpanah, M. Jazirehpour, Magnetic and microwave absorption properties of $\text{FeCo}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite powders, *Journal of Alloys and Compounds*. 809 (2019) 151746. doi:10.1016/j.jallcom.2019.151746.
- [70] K. Zehani, R. Bez, A. Boutahar, E.K. Hlil, H. Lassri, J. Moscovici, N. Mliki, L. Bessais, Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 591 (2014) 58–64. doi:10.1016/j.jallcom.2013.11.208.
- [71] J. Xiang, X. Zhang, J. Li, Y. Chu, X. Shen, Fabrication, characterization, exchange coupling and magnetic behavior of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ nanocomposite nanofibers, *Chemical Physics Letters*. 576 (2013) 39–43. doi:10.1016/j.cplett.2013.05.020.
- [72] Y. Zhang, Z. Yang, B. Zhu, S. Chen, X. Yang, R. Xiong, Y. Liu, Exchange-spring effect in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ composite nano-particles, *Journal of Alloys and Compounds*. 567 (2013) 73–76. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.078.
- [73] P. Nautiyal, M.M. Seikh, O.I. Lebedev, A.K. Kundu, Sol-gel synthesis of Fe-Co nanoparticles and magnetization study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 377 (2015) 402–405. doi:10.1016/j.jmmm.2014.10.157.
- [74] A. Azizi, S.K. Sadrnezhaad, A. Hasani, Morphology and magnetic properties of FeCo nanocrystalline powder produced by modified mechanochemical procedure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 322 (2010) 3551–3554. doi:10.1016/j.jmmm.2010.07.004.
- [75] G. Sreenivasulu, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, G. Markandeyulu, K.G. Suresh, B.S. Murty, Spark plasma sintered $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-FeCo}$ nanocomposite permanent magnets synthesized by high energy ball milling, *Nanotechnology*. 19 (2008). doi:10.1088/0957-4484/19/33/335701.

- [76] P. Rajesh, S. Sellaiyan, A. Uedono, T. Arun, R.J. Joseyphus, Positron Annihilation Studies on Chemically Synthesized FeCo Alloy, *Scientific Reports*. (2018) 1–9. doi:10.1038/s41598-018-27949-2.
- [77] X. Lu, C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, *Nature Communications*. 6 (2015) 6616. doi:10.1038/ncomms7616.
- [78] W. Chen, G. Qian, Q. Xu, M. Pan, L. Luo, S. Yin, Nitrogen-doped-carbon coated FeCo modified CoFe₂O₄ nanoflowers heterostructure with robust stability for oxygen evolution and urea oxidation, *Electrochimica Acta*. 371 (2021) 137817. doi:10.1016/j.electacta.2021.137817.
- [79] C. Li, M. Wu, R. Liu, High-performance bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries over mesoporous Fe/Co-N-C nanofibers with embedding FeCo alloy nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*. 244 (2019) 150–158. doi:10.1016/j.apcatb.2018.11.039.
- [80] Q. Wu, T. Li, W. Wang, Y. Xiao, High-throughput chainmail catalyst FeCo@C nanoparticle for oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 26574–26582. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.051.
- [81] J. Tong, C. Li, L. Bo, X. Guan, Y. Wang, D. Kong, H. Wang, W. Shi, Y. Zhang, Bimetallic Fe–Co chalcogenophosphates as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 3354–3364. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.212.
- [82] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 16977–16987. doi:10.1021/ja407115p.
- [83] V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 3798–3810. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.156.
- [84] C. Mahala, M.D. Sharma, M. Basu, 2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution Catalyst, *Electrochimica Acta*. 273 (2018) 462–473. doi:10.1016/j.electacta.2018.04.079.

- [85] J.S. Sagu, D. Mehta, K.G.U. Wijayantha, Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media, *Electrochemistry Communications*. 87 (2018) 1–4. doi:10.1016/j.elecom.2017.12.017.
- [86] P.F. Liu, S. Yang, L.R. Zheng, B. Zhang, H.G. Yang, Mo⁶⁺ activated multimetal oxygen-evolving catalysts, *Chemical Science*. 8 (2017) 3484–3488. doi:10.1039/c6sc04819f.
- [87] J. Park, S. Woo, J. Lee, H. Young, J. Chul, C. Park, B. Lim, S. Suh, Facile modified polyol synthesis of FeCo nanoparticles with oxyhydroxide surface layer as efficient oxygen evolution reaction electrocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*. (2021) 1–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.02.027.
- [88] W. Wang, D.D. Babu, Y. Huang, J. Lv, Y. Wang, M. Wu, Atomic dispersion of Fe/Co/N on graphene by ball-milling for efficient oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 10351–10358. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.108.
- [89] J. Wang, J. Wang, M. Zhang, S. Li, R. Liu, Z. Li, Metal-organic frameworks-derived hollow-structured iron-cobalt bimetallic phosphide electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*. 821 (2020) 153463. doi:10.1016/j.jallcom.2019.153463.
- [90] C. Li, Z. Zhang, M. Wu, R. Liu, FeCoNi ternary alloy embedded mesoporous carbon nanofiber: An efficient oxygen evolution catalyst for rechargeable zinc-air battery, *Materials Letters*. 238 (2019) 138–142. doi:10.1016/j.matlet.2018.11.160.
- [91] D. Liang, H. Zhang, X. Ma, S. Liu, J. Mao, H. Fang, J. Yu, Z. Guo, T. Huang, MOFs-derived core-shell Co₃Fe₇@Fe₂N nanoparticles supported on rGO as high-performance bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Materials Today Energy*. 17 (2020) 100433. doi:10.1016/j.mtener.2020.100433.
- [92] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*. 540 (2019) 59–65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003.

- [93] P. Chakthranont, J. Kibsgaard, A. Gallo, J. Park, M. Mitani, D. Sokaras, T. Kroll, R. Sinclair, M.B. Mogensen, T.F. Jaramillo, Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts, *ACS Catalysis*. 7 (2017) 5399–5409. doi:10.1021/acscatal.7b01070.
- [94] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [95] Y. Wu, Y. Gao, H. He, P. Zhang, Electrodeposition of self-supported Ni–Fe–Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Electrochimica Acta*. 301 (2019) 39–46. doi:10.1016/j.electacta.2019.01.151.
- [96] J.R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A.T. Bell, T.D. Tilley, Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 19022–19029. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05861.

7. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

7.1. Conclusões

Neste trabalho, fibras e nanopartículas à base dos metais de transição Ni, Fe e Co foram desenvolvidas com sucesso através das técnicas Sol-gel protéico e Solution Blow Spinning. Ao longo deste documento, foi desenvolvido um protocolo bastante específico para estudar as propriedades morfológicas, estruturais, magnéticas e eletroquímicas.

As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão confirmam o caráter nanoestruturado das amostras produzidas, principalmente das fibras. Através da difração de raios-x associada ao refinamento de Rietveld, foi possível fazer a análise quantitativa das fases, bem como, determinar os parâmetros de rede e tamanho de cristalito.

Do ponto de vista magnético, as ligas de FeCo apresentaram maior M_s quando comparadas com as ligas NiFe. Além disso, foi observado que a M_s das ligas dependem da quantidade molar dos metais ferromagnéticos presentes na liga e das fases formadas. Neste trabalho, também foi observado que a M_R é maior para nanopartículas da liga NiFe que apresentam fases ricas em ferro, bem como, para ligas de FeCo que apresentam fases secundárias de CoFe_2O_4 . Além disto, as fibras de metais à base de Ni e Fe preparadas por SBS apresentam M_s menor que as produzidas pelo método Sol-gel protéico.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostram que as nanopartículas de NiFe e FeCo apresentam sobrepotenciais abaixo de 320 mV, obedecendo a seguinte sequência, da menor para a maior: CoFe_2 ($\eta = 288$ mV), $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($\eta = 304$ mV), NiFe-500 ($\eta = 319$ mV) e NiFe-700 ($\eta = 307$ mV), enquanto as fibras de NiFe-carbono, $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-Co}_{1,15}\text{Fe}_{1,15}\text{O}_4/\text{carbono}$ e NiFe-NiFe $_2\text{O}_4$ apresentaram sobrepotenciais de 296, 308 e 316 mV, respectivamente. É notório que as nanopartículas de ligas de FeCo tem atividade superior ao das ligas de NiFe. Isso indica que a sinergia entre os metais Fe e Co é maior que os metais Ni e Fe. Observou-se também que a estrutura cristalina CFC apresenta atividade aprimorada para OER quando comparada a fase CCC. Além disso, todos os eletrocatalisadores exibiram excelente estabilidade ao longo do período de 15 h.

Embora exista trabalhos sobre ligas a base dos metais de transição Ni, Fe e Co na literatura, poucos relatórios exploram os estudos das propriedades magnéticas e eletroquímicas concomitantemente. Por fim, esta tese tem uma contribuição científica relevante uma vez que associa dos campos de estudos: o magnetismo e a eletroquímica. De fato, os trabalhos apresentados nos capítulos 2,3,4,5 e 6 são únicos e inovadores.

7.2. Sugestões para trabalhos futuros

Um estudo das propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e eletroquímicas das ligas de NiFe e FeCo foi desenvolvido levando-se em consideração dois processos de sínteses: Sol-gel protéico e Solution Blow Spinning. A partir do estudo desenvolvido nesta tese, pode-se promover algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar as propriedades magnéticas e eletroquímicas das ligas bimetálicas e trimetálicas com diferentes composições de Ni, Fe e Co;
- Estudar o efeito da seletividade da estrutura cristalina no desempenho dos eletrocatalisadores;
- Aplicar métodos computacionais para prever e estudar as propriedades magnéticas e eletroquímicas;
- Utilizar outros métodos de síntese que não foram contemplados neste trabalho para produzir as ligas metálicas;
- Avaliar os efeitos do campo magnético na eletrocatalise das ligas metálicas de NiFe e FeCo, ou seja, nas reações de evolução de O_2 e H_2 em soluções alcalinas utilizando a configuração experimental mostrada na Fig. 50. Como principal resultado, espera-se a otimização eletrocatalítica para reações de OER e HER.

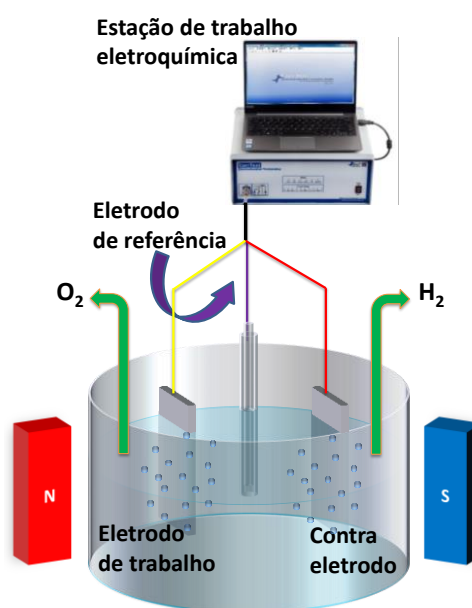


Fig. 50. Esquema do aparato experimental para estudos de OER e HER com aplicação de campo magnético.