



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO**

ANTONIO LOPES DE SOUTO NETO

**Nanocompósito de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ Derivado de MOFs como
Eletrocatalisador Aplicado à Reação de Evolução do Oxigênio**

João Pessoa – PB

2021

ANTONIO LOPES DE SOUTO NETO

Nanocompósito de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ Derivado de MOFs como
Eletrocatalisador Aplicado à Reação de Evolução do Oxigênio

Trabalho de Conclusão de Curso,
requisito parcial para obtenção do grau
de Bacharel em Química, submetido ao
Curso de Graduação em Química –
Bacharelado, da Universidade Federal
da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva

João Pessoa – PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S728n Souto Neto, Antonio Lopes de.
Nanocompósito de CeO₂/Co₃O₄ derivado de MOFs como eletrocatalisador aplicado à reação de evolução do oxigênio / Antonio Lopes de Souto Neto. – João Pessoa, 2021.
78 p. : il

Orientação: Fauston Fred da Silva.
TCC (Graduação/Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Céria. 2. Cobaltita. 3. Compósitos. 4. Eletrocatalise. 5. OER. 6. Físico-química inorgânica. I. Silva, Fauston Fred da. II. Título.

UFPB/CCEN

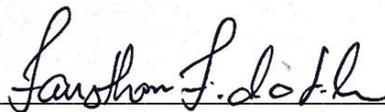
CDU 542.8(043.2)

ANTONIO LOPES DE SOUTO NETO

**Nanocompósito de CeO₂/Co₃O₄ derivado de MOFs como eletrocatalisador
aplicado à Reação de Evolução do Oxigênio**

Trabalho de Conclusão de Curso,
requisito parcial para obtenção do grau
de Bacharel em Química, submetido ao
Curso de Graduação em Química –
Bacharelado, da Universidade Federal
da Paraíba.

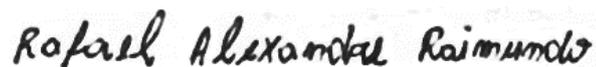
Data de aprovação: 22/11/2021



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva (Orientador/UFPB)



Prof. Dr. Ary da Silva Maia (Examinador/UFPB)



Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo (Examinador/UFPB)

“Então cito Marco Aurélio:
Se for suportável, suporte. [...]
Sei que lágrimas não trazem o que o suor me deu
Trabalho duro! Pois sucesso é treinável.”

(LetoDie)

Dedico este trabalho a minha família, e em especial à minha mãe (*In memoriam*), por todo amor, apoio e cuidados.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por minha saúde, por me permitir adquirir o conhecimento, pelo discernimento e pela graça da vida.

À minha família, meu pai Severino, minha mãe Walquíria (*in memoriam*), à minha irmã Laissa e meus sobrinhos Enrico “Titico” e Éster “Teté”, amo todos vocês, minha fonte de inspiração e sustentação nos dias difíceis.

Aos meus amigos de vida: Mateus (pelos conselhos quando pensei em desistir), Samuel (pelos puxões de orelha) e a Milena (por juntar os meus cacos por inúmeras vezes na pandemia e não me deixar trancar o curso). Aos amigos que fiz na universidade: Jordan, Jaqueline, Tássio, Ellem.

Às minhas queridas amigas do LaCoM, Juliana e Laís, que me ensinaram muita coisa no decorrer das minhas passagens por iniciação científica. À Annaíres (que me ensinou bastante coisa durante o decorrer deste trabalho), ao pessoal do LCCQS pela recepção na nova caminhada.

Aos meus professores Prof^a Rafaela, Prof^a Gabriela e Prof. Ary, que ao longo da minha formação construíram não só um químico, mas uma pessoa melhor. Que me mostraram que ser um professor é muito mais que passar o conteúdo para o aluno, é se importar, ajudar e compreender o próximo.

Em especial, gostaria de agradecer ao meu orientador, professor e amigo Prof. Dr. Fauston Fred, pelas aulas fantásticas, pelos conselhos de vida, pelo acolhimento no LCCQS, pela maravilhosa orientação neste trabalho, e pelo “só tem três meses, mas dá pra fazer, topa?” – e o trabalho ficou incrível.

Ao Prof. Dr. Daniel Macedo pelas medidas eletroquímicas e ao Prof. Dr. Rodolfo Bezerra pelas análises de refinamento Reitveld.

No mais, gostaria de agradecer aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FINEP pelo financiamento à pesquisa brasileira, e também a todos que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui.

RESUMO

O gás hidrogênio (H_2) tem sido apontado como uma das grandes promessas para a substituição dos combustíveis fósseis e para geração de energia limpa. Dentre diversos métodos sustentáveis de produção, a quebra da água via eletrólise é a que mais se destaca. Entretanto, para que H_2 seja produzido por eletrodecomposição em larga escala, é necessário o uso de eletrocatalisadores para otimizar as semirreações, em especial, a reação de evolução do oxigênio (OER), por ter uma cinética de reação lenta e endergônica. Em alternativa aos catalisadores convencionais baseados em metais nobres (Pt, Pd, Ru e Ir), este trabalho produziu eletrocatalisadores baseado em metais de baixo custo como, cobalto e cério, utilizando Metal-Organic Frameworks (MOFs) como materiais de sacrifício. Nesse contexto, foram preparadas a MOF-Ce a partir de precursor de cério (III) e ligante succinato pelo método hidrotérmico, e ZIF-67 a partir de precursor de cobalto (II) e ligante 2-metilimidazol. O sistema MOF-Ce@ZIF-67 foi tratado termicamente para gerar o compósito dos óxidos CeO_2/Co_3O_4 , que foi caracterizado estrutural e quimicamente pelas técnicas de difração de raios-X, refinamento Rietveld, espectroscopia de infravermelho, e UV-vis, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva. Os padrões de difração indicaram a formação da fase céria/cobaltita, com estruturas cúbicas e tamanho de cristalito médio em torno de 31 nm, confirmado também pelas bandas de absorção vibracional M-O no espectro de infravermelho. O espectro UV-VIS mostra bandas relacionadas com transferência de carga e transições d-d dos íons cério e cobalto no CeO_2/Co_3O_4 , resultando em energias de banda nos valores 250-350, 450 e 725-750 nm. As imagens de MEV revelaram morfologias irregulares, com mapas de distribuição elementares homogêneos para os átomos de cobalto e cério, indicando não segregação de fases do material. Os ensaios eletroquímicos para a reação de OER mostraram um excelente sobrepotencial $\eta = 366$ mV e estabilidade em 15 horas em $j = 10$ mA cm^{-2} e eletrólito de KOH 1 mol L^{-1} , a inclinação de Tafel foi de 92,6 mV dec^{-1} e a capacitância de dupla camada de 3,19 mF. Os resultados demonstram um desempenho igual ou superior a materiais similares já relatados na literatura.

Palavras-chave: céria, cobaltita, compósito, eletrocatalise e OER

ABSTRACT

Hydrogen gas (H_2) was pointed out as one of the great promises for replacing fossil fuels and for generating clean energy. Among several sustainable production methods, water breakdown via electrolysis stands out the most. However, for H_2 to be produced by electrodecomposition on a large scale, it is necessary to use electrocatalysts to optimize as semi-reactions, in particular the oxygen evolution reaction (OER), as it has a slow kinetics and endergonic reaction. As an alternative to conventional metal-based catalysts (Pt, Pd, Ru and Ir), this work produced low-cost metal-based electrocatalysts such as cobalt and cerium, using Metal-Organic Frameworks (MOFs) as sacrificial materials. In this context, MOF-Ce was prepared from cerium (III) precursor and succinate ligand by the hydrothermal method, and ZIF-67 from cobalt (II) precursor and 2-methylimidazole ligand. The MOF-Ce@ZIF-67 system was heat treated to generate the composite of CeO_2/Co_3O_4 oxides, which was structurally and chemically by X-ray diffraction, Rietveld refinement, infrared spectroscopy, and UV-vis, thermogravimetry and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive. The diffraction patterns indicated the formation of the ceria/cobaltite phase, with cubic structures and crystal average size around 31 nm, also confirmed by the M-O vibrational absorption bands in the infrared spectrum. The UV-VIS spectrum shows bands related to charge transfer and d-d transitions of cerium and cobalt ions in CeO_2/Co_3O_4 , developing band energies in the values 250-350, 450 and 725-750 nm. SEM images revealed irregular morphologies, with distribution maps of homogeneous elements for cobalt and cerium atoms, indicating no phase segregation at the material. The electrochemical tests for a different OER reaction an excellent overpotential $\eta = 366$ mV and stability in 15 hours at $j = 10$ mA cm⁻² and KOH electrolyte 1 mol L⁻¹, the Tafel slope was 92.6 mV dec⁻¹ and the double-layer capacitance 3.19 mF. The results demonstrate a performance-like or superior to similar materials already reported in the literature.

Keywords: ceria, cobaltite, composite, electrocatalysis and OER

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 Representação esquemática da célula eletroquímica envolvendo o processo de eletrodecomposição da água.....	25
Figura 2.2 Classificação das MOFs em polímeros de coordenação.....	28
Figura 2.3 Reação entre Co^{2+} (ambiente tetraédrico) com ligante 2-metilimidazol formando a ZIF-6.....	30
Figura 2.4 Estrutura e morfologia da ZIF-67.....	30
Figura 2.5 Representação da estrutura espinélio cúbico comum.....	32
Figura 2.6 Estrutura cristalina cúbica de face centrada (fluorita) para CeO_2	34
Figura 2.7 Estrutura cristalina monoclinica da MOF-Ce $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	34

Capítulo 4

Figura 4.1 Padrão de difração de raios X obtido da síntese de MOF-Ce (em azul) comparado com a referência cristalográfica XEZVOP, n° de depósito 919696 (em vermelho).....	44
Figura 4.2 Espectro de infravermelho da MOF-Ce na região de 4000 a 400 cm^{-1}	45
Figura 4.3 Padrão de difração de raios X obtido na síntese do sistema MOF-Ce@ZIF-67 (em preto) comparado com a referência cristalográfica CCDC 919696 (em vermelho) e CCDC 1429244 (em azul).....	46
Figura 4.4 Espectro de infravermelho do sistema MOF-Ce@ZIF-67 em comparação com MOF-Ce na região de 4000 a 400 cm^{-1}	47
Figura 4.5 Curva termogravimétrica para o sistema MOF-Ce@ZIF-67 assistida de 30 a 600°C	48
Figura 4.6 Imagens de MEV nas ampliações de 10.000X (a) e 50.000x (b) para o sistema MOF-Ce@ZIF-67.....	49
Figura 4.7 Imagens de EDS para várias regiões do sistema MOF-Ce@ZIF-67, comparada com os espectros de composição.....	50
Figura 4.8 Mapas de EDS mostrando a distribuição dos elementos (a), distribuição de nitrogênio (b), cobalto (c), cério (d) e oxigênio (e) para o sistema MOF-Ce@ZIF-67.....	50
Figura 4.9 Difratoograma e refinamento Rietveld do $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ com indexação dos picos das cartas ICSD-150805 e ICSD-55284.....	51
Figura 4.10 Espectro de infravermelho do sistema C1-50 na região de 4000 a 400 cm^{-1}	53
Figura 4.11 Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o composto C1-50.....	54
Figura 4.12 Curva de Energia vs $(\alpha h\nu)^2$ e estimativa das energias de bandgap diretas para o composto de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	55
Figura 4.13 Imagens de MEV nas ampliações de 30.00x (a) e 50.000x (b) para o sistema $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	56
Figura 4.14 Imagens de EDS para várias regiões do composto $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, comparada com os espectros de composição.....	57

Figura 4.15 Mapas de EDS para CeO ₂ /Co ₃ O ₄ exigindo a distribuição dos elementos (a), distribuição de cério (b), cobalto (c), oxigênio (d) e carbono (e).....	58
Figura 4.16 Curvas de polarização anódica por LSV para o composto C1-50 em taxa de varredura de 5 mV s ⁻¹ em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de KOH.....	59
Figura 4.17 Curvas de inclinação de Tafel a partir da polarização anódica através da LSV para o eletrocatalisador C1-50.....	60
Figura 4.18 Voltamogramas analisados na faixa de 10-100 mV s ⁻¹ para o eletrodo a base de CeO ₂ /Co ₃ O ₄	61
Figura 4.19 Obtenção da C _{DL} a partir da corrente anódica (i _a) em função da taxa de varredura	62
Figura 4.20 Gráfico de Bode para CeO ₂ /Co ₃ O ₄	63
Figura 4.21 Gráfico de Nyquist para CeO ₂ /Co ₃ O ₄	64

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 Classificação do poder calorífico de combustão.....21

Tabela 2.2 Vantagens e desvantagens de diferentes processos de produção de H₂..23

Capítulo 4

Tabela 4.1 Classificação de um eletrocatalisador.....59

Tabela 4.2 Comparação dos desempenhos eletrocatalíticos de várias matérias com composição similar aplicados em OER.....62

Tabela 4.3 Valores ajustados obtidos através da análise dos espectros de impedância eletroquímica.....66

LISTA DE ESQUEMAS

Capítulo 3

- Esquema 1** Processo sintético para a MOF de cério a partir do ácido succínico pelo método hidrotérmico.....36
- Esquema 2** Processo sintético para o sistema MOF-Ce@ZIF-67 (indicado pelas setas vermelhas) e para CeO₂/Co₃O₄ (indicado pela seta verde).....37
- Esquema 3** Representação esquemática da célula eletroquímica acoplada a um potenciostato/galvanostato utilizada nas medições eletroquímicas40

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

1, 2, 3D	Uma, duas, três Dimensões
2-Hmim	2-metilimidazol
η	Sobrepotencial
C_{ad}	Capacitância de adsorção de espécies intermediárias
CDL	<i>Capacitance Double Layer</i> , capacitância de dupla camada elétrica [F]
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CP	Cronopotenciometria
CS	Capacitância Específica [F cm ⁻²]
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> , voltametria cíclica
DRX	Difração de raios X
ECSA	<i>Electrochemically Active Area</i> , área eletroquimicamente ativa [cm ²]
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i> , espectroscopia de raios X por energia dispersiva
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> , reação de evolução de hidrogênio
Hg/HgO	Eletrodo de referência de mercúrio/óxido de mercúrio
i_a	Corrente anódica [A]
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Data</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , espectroscopia por transformada de Fourier
J	Densidade de corrente [A cm ⁻²]
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i> , voltametria de varredura linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> , eletrodo normal de hidrogênio
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> , reação de evolução de oxigênio
Q_{CPE}	<i>Q-Parameter Constant Phase Element</i> , Q-Parâmetro de elemento de fase constante
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> , eletrodo reversível de hidrogênio
R_{ad}	Resistência de adsorção de espécies intermediárias

R_{CT}	Resistência de transferência de carga [Ω]
RS	Resistência da solução [Ω]
TGA	<i>Thermogravimetric Analyse</i> , análise termogravimétrica
UV-Vis	Ultravioleta-visível
ZIF	<i>Zeolitics Imidazolate Framework</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20

2.1 Gás hidrogênio como matriz energética.....	20
2.2 Obtenção de H ₂	21
2.3 Eletrólise da água.....	24
2.3.1 Reação de evolução do oxigênio (OER).....	25
2.4 Eletrocatalisadores para OER.....	27
2.5 <i>Metal-Organic Frameworks</i> (MOFs).....	28
2.6 <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> – 67 (ZIF-67).....	29
2.7 Cobaltita derivada da ZIF-67 (Co ₃ O ₄).....	30
2.8 Óxido de cério (CeO ₂).....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Materiais utilizados nas sínteses.....	35
3.2 Procedimento experimental.....	35
3.2.1 Síntese da MOF de cério.....	35
3.2.2 Síntese do composto MOF-Ce@ZIF-67.....	36
3.2.3 Síntese do composto CeO ₂ /Co ₃ O ₄	37
3.3 Caracterização estrutural, química e morfológica.....	38
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	38
3.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR).....	38
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).....	38
3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	39
3.4 Caracterização eletroquímica.....	39
3.4.1 Preparação do eletrodo.....	40
3.4.2 Voltametria cíclica (CV).....	40
3.4.2.1 Área eletroquimicamente ativa (ECSA).....	41
3.4.3 Voltametria de varredura linear (LSV).....	41
3.4.4 Cronopotenciometria (CP).....	42
3.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Caracterização MOF-Ce.....	43
4.1.1 Difração de raios X.....	43
4.1.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	44
4.2 Caracterização do sistema MOF-Ce@ZIF-67.....	45
4.2.1 Difração de raios X.....	45
4.2.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	46

4.2.3	Análise termogravimétrica.....	47
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva.....	48
4.3	Caracterização do composto CeO ₂ /Co ₃ O ₄	50
4.3.1	Difração de raios X.....	51
4.3.2	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	52
4.3.3	Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível.....	53
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva.....	55
4.3.5	Voltametria de varredura linear (LSV).....	58
4.3.6	Área eletroquimicamente ativa (ECSA).....	61
4.3.7	Cronopotenciometria (CP)	63
4.3.8	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	64
5	CONCLUSÃO.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

A energia é um fator crucial para o desenvolvimento da humanidade, da sociedade e da economia de um país. Há uma crescente busca por novas fontes energéticas mais amigáveis ao meio ambiente, isto é, que possuam um menor potencial de poluição, seja na produção, armazenamento ou na utilização direta em sistemas energéticos [1-2]. Dentre as fontes de energia, os combustíveis fósseis são os mais utilizados, compondo cerca de 80% da demanda energética do nosso cotidiano [3]. Estes combustíveis apresentam maior versatilidade em termos de obtenção, estocagem e transporte. Entretanto os diversos subprodutos e gases nocivos à saúde humana liberados na queimas destes combustíveis (CO_x , SO_x e NO_x) exibem uma enorme problemática em relação ao aumento das alterações climáticas [2].

Os combustíveis fósseis (gás natural, carvão mineral, petróleo e derivados) são amplamente utilizados nos setores industriais e principalmente no setor de transportes. Cientes de tais problemas gerados pelo uso excessivo desta matriz energética, a comunidade científica têm buscado novas tecnologias que permitam obter matrizes alternativas que sejam eficientes e renováveis em relação ao uso de combustíveis fósseis, como por exemplo solar, eólica, hidroelétrica, biomassa, térmica entre outras [4].

Além das fontes anteriormente citadas, o gás hidrogênio (H_2) também se apresenta como uma alternativa viável, por ser uma fonte totalmente renovável [2,5–7]. Considerado como combustível do futuro, sua principal vantagem está na alta capacidade energética/massa, obtenção com alto grau de pureza e sua combustão totalmente limpa ($2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$). Apesar de seus excelentes atributos, o gás hidrogênio é produzido em larga escala através de reações de reforma utilizando biogás, um processo não muito atrativo do ponto de vista ambiental e renovável [8], [9]. Outros métodos como, gaseificação de carvão mineral, oxidação parcial de hidrocarbonetos e *water splitting* também são utilizados [1,2,4].

Water splitting é o termo designado a decomposição da água em gás hidrogênio e gás oxigênio ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$). A utilização da água como recurso renovável para produção de gás hidrogênio atrai bastante atenção da comunidade científica por ser uma rota de produção limpa e que possui alto potencial para se tornar um método

economicamente viável [10]. Apesar da decomposição da água ser uma reação endergônica ($\Delta G = + 237 \text{ kJ mol}^{-1}$), o emprego da energia elétrica, através da eletrólise pode viabilizar a reação. Em geral, o gasto de energia elétrica na eletrodecomposição da água ainda é elevado. Grande parte disso é devido às semirreações de eletrólise da água, a Reação de Evolução do Hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*) e em especial a Reação de Evolução do Oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) [11]. Diante disso, a comunidade científica tem buscado meios para melhorar a eficiência energética através da aplicação de eletrocatalisadores a fim de tornar as semirreações factíveis à produção de H_2 [4,10,11].

Alternativamente, os óxidos metálicos têm sido amplamente explorados na literatura por apresentarem alta eficiência em processos eletrocatalíticos [13]. Dentre os mais utilizados comercialmente, destacam-se os óxidos à base de metais nobres (Ir, Pt e Ru) por sua alta eficiência, embora sua escassez e durabilidade limitem as aplicações destes óxidos para produção em larga escala [13,14]. Por outro lado, os óxidos à base de cobalto se apresentam interessantes para essas aplicações, pois sua obtenção bem como eficiência e durabilidade têm sido bastante exploradas na literatura, especialmente os compostos contendo a ZIF-67 (*Zeolitic Imidazolate Framework 67*) como material precursor [14,15].

A ZIF-67 ($[\text{Co}(2\text{-Hmim})_2]$, onde 2-Hmim = 2-metil-Imidazolato) é um derivado versátil das MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) e têm apresentado resultados notáveis para melhoramento catalítico da OER e HER [16,17]. As MOFs são estruturas cristalinas estáveis de polímeros de coordenação, formadas por metais de transição e ligantes orgânicos que se coordenam de forma ininterrupta em três dimensões. Esses materiais apresentam alta porosidade, e ainda, exibem como característica uma grande área superficial modulável, favorecendo um vasto número de sítios ativos. Esse tipo de material atrai muito interesse para a síntese de óxidos metálicos, pois seu emprego como materiais precursores geram óxidos com peculiaridades semelhantes às das MOFs, como por exemplo, o uso de ZIF-67 para obtenção da cobaltita (Co_3O_4) em sua forma estrutural espinélio [19].

Estudos mais recentes, como os de Xu e colaboradores, têm mostrado que compostos derivados de ZIF-67 podem ter sua atividade catalítica melhorada de acordo com a inserção de partículas à base de Cério (Ce) na estrutura oca do óxido derivado desta MOF [18]. O uso deste lantanídeo também foi evidenciado em outros

trabalhos, como por exemplo o de J. Li e colaboradores, onde partículas de óxido de Cério foram dopadas em compostos precedidos por ZIF-67, e exibiram maior performance eletrocatalítica [20].

Sendo assim, a dopagem de cério em óxidos de cobalto se mostra deveras interessante, devido a possibilidade de induzir defeitos estruturais e eletrônicos, possibilidade de modulação de cargas, porosidade e sítios ativos que podem levar ao aumento da atividade eletrocatalítica [13,19].

Alternativamente, outro sistema multimetálico que merece destaque são os compósitos, em virtude da possibilidade de atribuir interações sinérgicas entre os materiais combinados [21]. Por exemplo a porosidade e transferência de carga no caso da cobaltita precedida da ZIF-67, como também efeitos eletrônicos, vacâncias de oxigênio e aumento da estabilidade durante a reação catalítica, no caso do CeO_2 [21,22].

Alguns trabalhos relataram aumento da atividade eletrocatalítica na dopagem de cério em outros materiais precedidos de ZIF-67 [14,18,24], como também a combinação destes via formação de compósitos, entretanto o mecanismo que atuam sobre a combinação entre a cobaltita e o óxido de cério, ambos baseados em MOFs ainda não é bem compreendida. Considerando o que foi mencionado, este trabalho visa sintetizar compósitos de óxidos inorgânicos à base de cobalto e cério, utilizando como material de partida MOFs bem como obter e avaliar as propriedades morfológicas, estruturais e eletrocatalíticas de seus sistemas multimetálicos mais complexos do tipo $x\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ($x = 50\%$ em massa) na semirreação de eletrodecomposição da água OER.

A realização do objetivo supracitado será concretizada mediante os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar a MOF $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (MOF-Ce) através método hidrotérmico partindo do nitrato de cério e do ácido succínico;
- Obter o sistema MOF-Ce@ZIF-67 utilizando 50% em fração mássica da MOF-Ce em relação à ZIF-67;
- Obter o compósito $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ via calcinação dos sistemas MOF-Ce@ZIF-67, em atmosfera oxidante.
- Caracterização estrutural, morfológica e elemental pelas técnicas:

espectroscopia de absorção molecular UV-Vis e infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X com refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia por energia dispersiva.

- Compreender o desempenho eletrocatalítico do material sintetizado usando as técnicas de voltametria (cíclica e de varredura linear), cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Gás hidrogênio como matriz energética

A partir do advento da revolução industrial, os combustíveis fósseis passaram a ganhar forte protagonismo nos meios de produção, como também no meio locomotivo. Este tipo de combustível apresenta diversas vantagens, como por exemplo um baixo custo investimento na produção em comparação com demais fontes energéticas, mais facilidade no transporte e armazenamento [3]. Entretanto, combustíveis fósseis são provenientes de fontes não renováveis, isto é, são fontes esgotáveis. Além disso, a queima de combustíveis fósseis gera diversos subprodutos na reação de combustão, entre eles, gases como CO_x , SO_x e NO_x que afetam substancialmente a camada de ozônio, causando grande preocupação quanto ao efeito estufa [1–5].

O desenvolvimento tecnológico de novos combustíveis que sejam mais eficientes, renováveis, sustentáveis e baixo custo de produção é um verdadeiro desafio. Em 2021, os cientistas Syukuro Manabe e Klaus Hasselmann foram premiados com Nobel em física, o que enaltece a relevância das ações humanas no aumento dos impactos climáticos e ambientais. É nesta conjuntura que o uso de gás hidrogênio como fonte de energia pode se apresentar como uma alternativa perspicaz.

O hidrogênio é o átomo mais simples que se tem na tabela periódica, é formado por apenas um elétron e um próton. O hidrogênio é encontrado em diversas substâncias presentes na Terra, no entanto, sua forma útil para as aplicações em combustível e energia é na forma de H_2 . O gás hidrogênio apresenta várias características que podem torná-lo um combustível promissor, dentre elas, cabe destacar a quantidade de massa por litro de gás, o que resulta em alta eficiência

energética, uma vez a poder calorífico liberado é de 142 kJ g⁻¹, sendo 2 a 3 vezes maior que os combustíveis usuais [3,24], conforme sugere a Tabela 2.

Tabela 2.1 – Classificação do poder calorífico de combustão. Fonte: adaptado de Santos *et al.* 2005. [25]

Combustível	Poder calorífico (kJ g ⁻¹)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,5
Propano	50,4
Diesel	44,8
Etanol	30,5

A utilidade do H₂ vai além do uso como combustível, sendo possível considerá-lo um vetor energético, isto é, uma fonte de energia previamente processada. O hidrogênio pode vir a ser um armazenador de energia [2], que de acordo com o interesse e a demanda tecnológica, pode ser utilizado em sistemas combinados para gerar eletricidade e células combustíveis. A mudança substancial na maneira de obter energia elétrica de fontes renováveis combinadas, pode promover a diversidade e suprir a limitação de modos de produção e armazenamento de energia [5,6].

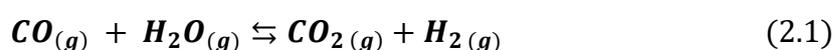
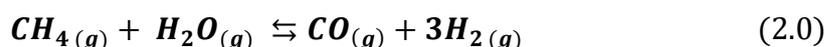
Apesar de ser uma fonte energética promissora, a disponibilidade de gás hidrogênio é bastante limitada, não conseguindo suprir a necessidade energética a nível mundial, sendo necessários meios alternativos para obter este gás em larga escala. O hidrogênio pode ser obtido de diversas maneiras, utilizando métodos mais economicamente viáveis, porém menos amigáveis em relação ao meio ambiente e a sustentabilidade, como por exemplo reações de reforma de biogás [9,25,26], ou processos mais sustentáveis e com maior grau de pureza de gás hidrogênio, porém que necessita de mais investimento tecnológico como a *water splitting* [10,27].

2.2 Obtenção de H₂

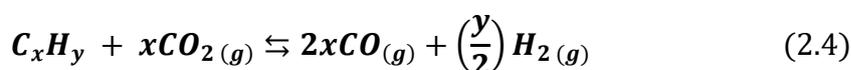
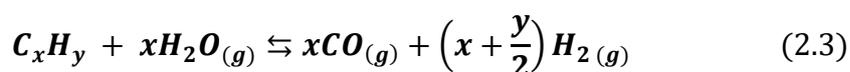
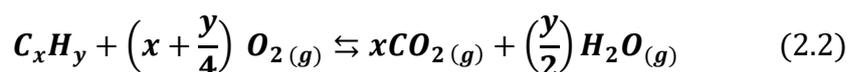
Dentre as metodologias mais usadas que constam na literatura para a produção de gás hidrogênio, merecem destaque: Termoquímica (a reforma de gás natural e

oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados); Eletroquímica (eletrólise da água); Fotoquímica (fotocatálise da água); Fotobiológicas [2,8,27].

A reforma de gás natural constitui cerca de 40-45% da produção total de hidrogênio [3]. Esse processo de produção consiste na utilização de um gás natural e vapor de água em temperaturas elevadas. A reação pode ser catalisada utilizando uma placa de platina. As equações 2.0 e 2.1 representam de uma forma geral as reações de reforma de gás natural:



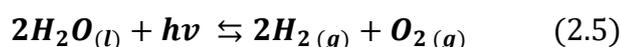
A oxidação parcial de hidrocarbonetos pesado é comumente utilizada em derivados de petróleo para a produção de hidrogênio. Nesse processo, o hidrocarboneto é colocado sobre condições de combustão, onde somente uma pequena parte do hidrocarboneto atinge a combustão total, enquanto que a outra parte sofre oxidação [9]. A energia total liberada no processo, faz com que as demais etapas sigam de etapas semelhantes às que ocorre na reforma de gás natural. As equações abaixo (Equação 2.2-4) representam esquematicamente as reações de oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados:



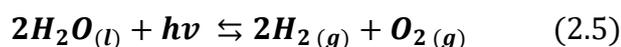
A produção de hidrogênio via eletrólise da água é uns dos métodos mais promissores, pois o gás hidrogênio obtido possui alta taxa de pureza, além disso durante as etapas de produção não são liberados poluentes. Entretanto apenas 4% da produção mundial de hidrogênio provém da eletrólise da água [3]. Nesse processo, a água é decomposta através da aplicação de corrente elétrica em gás hidrogênio e oxigênio, como é descrita na Equação 2.5.



Outro método que envolve a produção de hidrogênio com alto grau de pureza é a fotocatalise da água [29]. Neste processo, é empregado um fotocatalisador, que quando incidido por energia luminosa suficiente, é capaz de gerar a energia necessária para a quebra da molécula da água, desta maneira, promovendo a formação de gás hidrogênio e oxigênio (Equação 2.5) [27,29].



Nos processos fotobiológicos, a produção do hidrogênio se dá pela digestão da água sob ação dos microrganismos que é ativada pela incidência de luz. Nesse processo pode ser empregado várias tecnologias, como: fotofermentação, fermentação escura, biofotólise direta e inversa [27,30].



A Tabela 2.1 mostra brevemente algumas vantagens e desvantagens de cada método de produção de gás hidrogênio.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de diferentes processos de produção de H₂. Fontes: [2,8]

Método	Vantagem	Desvantagem
Termoquímico	Baixo custo de operação, aparato tecnológico de fácil acesso.	Utiliza fontes não renováveis, gera emissão de CO ₂
Eletroquímico	Produção de hidrogênio com alto grau de pureza, processo livre de emissão de poluentes, utiliza água como precursor. Pode ser considerado totalmente renovável se utilizada com sistemas sustentáveis de geração de energia (solar e eólica)	Demanda grande quantidade de energia elétrica. É necessário o emprego de catalisadores eficientes para viabilizar a reação.

Fotoquímico	Produção livre de poluentes, possibilidade de utilização de luz solar	A taxa de produção depende da incidência de luz. A produção pode ser afetada durante certas estações ou regiões.
Fotobiológico	Baixo custo, pode utilizar resíduos orgânicos como fonte precursora de H ₂ , demanda baixa incidência luminosa.	Durante o processo podem ocorrer subprodutos indesejáveis, incluindo a formação de CO ₂ .

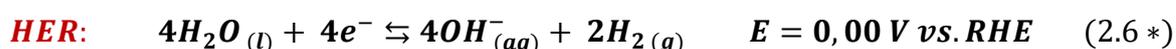
2.3 Eletrólise da água

O uso da eletricidade na reação de decomposição da água ou *water splitting* (do inglês, quebra da água) em gás hidrogênio e oxigênio pode ser considerada muito promissora, uma vez que é uma estratégia eficiente, limpa e sustentável [32]. Além de ser considerado o “combustível do futuro” por não emitir gases como CO₂, o que enfatiza a premissa de substituição em relação aos combustíveis fósseis [33].

Essencialmente, as moléculas de água são termodinamicamente bastante estáveis, sendo necessária aplicação de corrente elétrica para que vença a barreira energética $\Delta G^\circ = +237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V vs. RHE}$ (*Reversible Hydrogen Electrode*), e a água seja eletrodecomposta nos correspondentes gases H₂ (produzido no eletrodo negativo, ou cátodo) e O₂ (produzido no eletrodo positivo, ou ânodo) [12]. O elevado custo de energia elétrica é o que torna o processo de produção de hidrogênio por esse método custoso, se tornando um obstáculo para a produção de H₂ em larga escala [34].

A eletrodecomposição da água é baseada em duas semirreações (Equação 2.6 e 2.7): a HER (*Hydrogen Evolution Reaction*); E a OER (*Oxygen Evolution Reaction*). A HER representa a semirreação catódica, que gera íons hidroxila e gás hidrogênio como produto, enquanto que a OER representa a semirreação anódica gerando no meio água líquida e gás oxigênio [12]. As semirreações, bem como a célula eletroquímica envolvida no processo é representada esquematicamente na Figura 2.

* *meio alcalino*



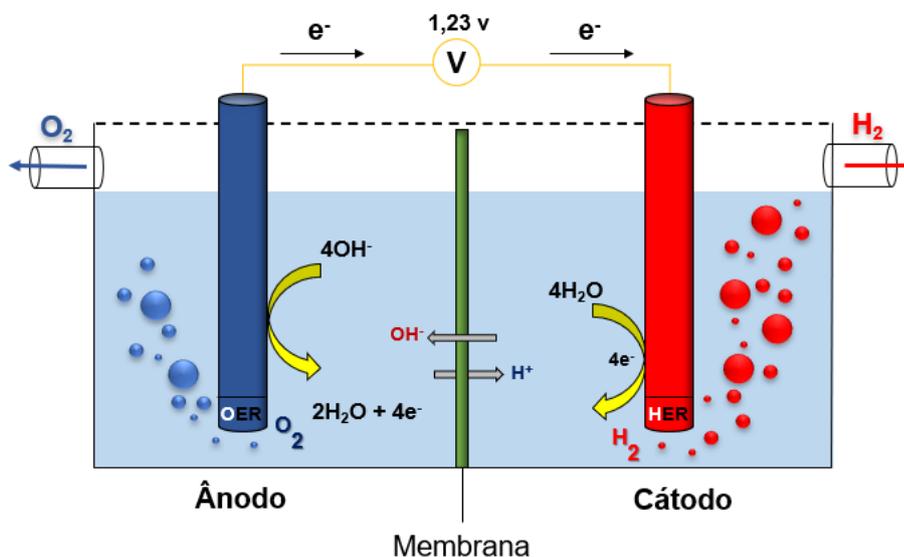
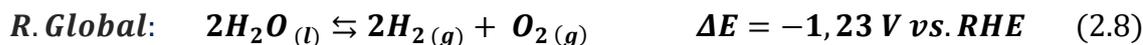
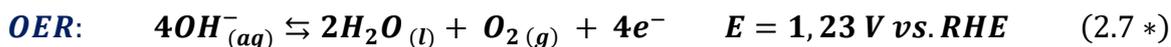


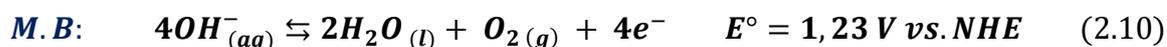
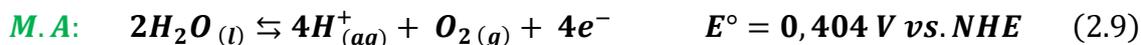
Figura 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica envolvendo o processo de eletrodecomposição da água.

Para que a HER e a OER ocorram em pressão e temperatura ambiente, é necessário, assim como todo processo eletroquímico, que haja uma aplicação de energia mínima, neste caso $\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V vs. RHE}$, para que a barreira energética seja rompida e a água seja eletrodecomposta em seus respectivos correspondentes [35]. Essa energia mínima é chamada de sobrepotencial (η), que é o potencial mínimo necessário para que a barreira termodinâmica seja superada [32]. Sendo assim, o uso de materiais eletrocatalisadores se faz deveras importante para obter um menor consumo de energia [27,34].

2.3.1 Reação de evolução do oxigênio (OER)

A OER é estritamente dependente do pH, implicando em várias etapas envolvendo elétrons e prótons. Em condições ácidas ou neutras, com pressão de 1 atm e temperatura de 25°C, duas moléculas de água são oxidadas em quatro prótons e uma molécula de oxigênio, por outro lado, as mesmas condições em meio básico têm-se que quatro grupos hidroxilas são convertidos a água e oxigênio molecular [11].

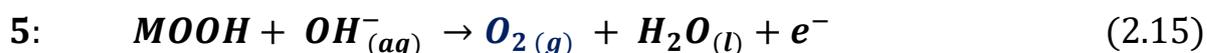
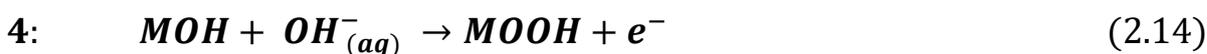
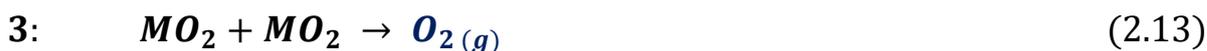
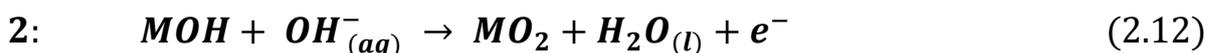
Os potenciais (E°) das semirreações em função do meio são dadas pelas Equações 2.9 e 2.10:



No geral, tanto em meio ácido, quanto em meio básico gera diversas etapas envolvendo elétrons, prótons e a formação do oxigênio molecular. A energia absorvida por cada etapa que precede a anterior à formação final do oxigênio contribui para que a cinética da reação seja lenta, resultando em um grande sobrepotencial para que a reação seja acelerada [10,35].

O mecanismo eletrocatalítico da OER pode ser compreendido de maneira análoga a adsorção de espécies hidroxilas na superfície dos catalisadores metálicos [36,11]. Nesse sentido, em um dado meio alcalino, têm-se as seguintes etapas [39] (Equação 2.11-15):

M: sítio ativo na superfície do catalisador



Na etapa 1, a hidroxila presente no meio é adsorvida no sítio ativo, liberando um elétron para o meio reacional. Já na segunda etapa, a reação entre a espécie hidroxila adsorvida com o OH^- do eletrólito reagem, resultando na formação de oxigênio molecular na superfície do sítio ativo e uma molécula de água e um elétron para o meio reacional. Na etapa seguinte, o oxigênio molecular presente no sítio do catalisador pode reagir com outra molécula análoga, liberando como produto o gás oxigênio. Todavia, as espécies de hidroxila adsorvidas pelo catalisador podem seguir um outro caminho, conforme sugere a etapa 4, gerando a espécie MOOH e um

elétron. Esta espécie pode reagir com uma hidroxila do meio reacional liberando gás oxigênio livre, água e um elétron.

Portanto, o uso de eletrocatalisadores se torna imprescindível para acelerar a OER, uma vez que é considerada um dos maiores obstáculos na eletrodecomposição da água.

2.4 Eletrocatalisadores para OER

Para que a OER seja factível, é necessário o emprego de eletrocatalisadores. Nesse sentido, o princípio de Sabatier supõe que o melhor eletrocatalisador é aquele que apresenta o menor sobrepotencial (η (mv)), isto é, considerando o tipo do mecanismo gerado da OER, é uma espécie catalítica que forma uma ligação branda com o oxigênio, de modo a não ser muito intensa, nem tão pouco uma ligação enfraquecida [38,39].

À vista disso, os eletrocatalisadores mais comumente usados para OER são a base de metais nobres, como Ir, Ru, Pt e Pd. Portanto, o óxido desses metais, em especial IrO₂, RuO₂, são considerados eletrocatalisadores de última geração, demonstrando baixo sobrepotencial e inclinação de Tafel [11]. Todavia, sabe-se que a utilização desses metais nobres eleva o custo de produção final de H₂, devido à escassez, além disso, a durabilidade e estabilidade desses catalisadores são fatores a se considerar em relação a utilização prática [41]. Dessa maneira, a busca por eletrocatalisadores alternativos, com baixo custo de produção, alta eficiência e durabilidade são fatores cruciais para otimizar a OER.

Alternativamente, eletrocatalisadores baseados em metais não nobres, com baixo custo de produção, alta eficiência e durabilidade foram reportados pela comunidade científica como uma forma alternativa de otimizar a OER, como exemplo sulfetos, nitretos, fosfetos, compostos derivados de carbono, e compósito de óxidos de metais de transição [12,16,41–43]. Em destaque, a cobaltita (Co₃O₄) tem sido um óxido bastante explorado na literatura devido a suas propriedades eletrocatalíticas, facilidade de síntese, e pela variabilidade de compósitos que pode formar. Lourenço e colaboradores, produziram Co₃O₄ utilizando a MOFs como precursor, e obtiveram $\eta = 384$ mV em densidade de corrente $j = 10$ mA h cm⁻² [34]. Em contrapartida, Li *et. al* sintetizaram o mesmo óxido, porém por condições diferentes, e obtiveram $\eta = 450$

mV, utilizando a mesma densidade de corrente [45]. Isso exalta a importância do estudo da modulação morfológica, na produção de catalisadores aplicados a OER, principalmente quando se utiliza MOFs como precursores de óxidos metálicos.

2.5 Metal Organic Frameworks (MOFs)

Polímeros de coordenação e MOFs são comumente atrelados como sinônimos. Neste trabalho, foi adotado a recomendação da IUPAC para as correntes definições. Nesse sentido, de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), polímeros de coordenação são compostos de coordenação que podem ser cristalinos ou não, com entidades de coordenação que podem se repetir em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D). Por outro lado, MOF pode ser definido como compostos cristalinos ou não que possuem uma rede de coordenação (2 ou 3D) com ligantes orgânicos contendo potencial vazio [46]. A possibilidade de se repetir em duas ou três dimensões, conferem às MOFs a característica de potencial porosidade [47].

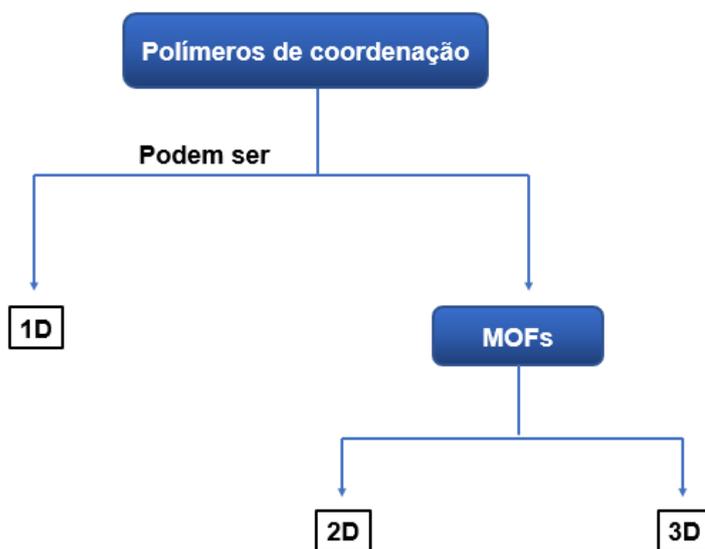


Figura 2.2 – Classificação das MOFs em polímeros de coordenação.

O preparo de MOFs é bastante versátil, resultando em estratégias morfológicas que podem ser obtida em detrimento das diversas rotas sintéticas, como por exemplo, hidrotérmica, solvotérmica, evaporação a temperatura ambiente, coprecipitação e

assistida por micro-ondas [47–50]. Sendo assim, explorar as condições da rota sintética, modificando temperatura, pH, solvente, agente ligante e centro metálico pode resultar em MOFs com diferentes morfologias, características e aplicações [47].

Em geral, as MOFs são compostos que apresentam alta porosidade, facilidade de obtenção e área superficial modulável, possuindo muitas aplicações, das quais merecem destaque: armazenamento/separação de gás [52], eletrocatalisadores [21], fotocatalisadores [53], materiais luminescentes [54], materiais magnéticos [55] e material de auto sacrifício para obtenção de óxidos [56].

A comunidade científica tem exibido grande interesse na obtenção de compostos derivados de MOFs de metais de transição [57] e terras raras [58], sobretudo em ZIFs, em virtude da possibilidade de que o material final herde algumas das características comuns das MOFs, seja ela porosidade, área superficial, ou uma morfologia e propriedades eletrônicas [59].

2.6 *Zeolites Imidazolate Framework – 67 (ZIF-67)*

As ZIFs são uma subclasse das MOFs, que apresentam como característica principal cristalinidade, e organização estrutural semelhante a zeólitas de silício, são formados por um metal de transição e ligantes imidazol (Im). Em suma, são estruturas que exibem propriedades semelhantes aos das MOFs, como também alta estabilidade química e térmica [60]. Vários tipos de ZIF já foram relatados na literatura: ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-67, ZIF-78, ZIF-90, ZIF-95 [61].

Em particular, a ZIF-67 [$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$], que é comumente sintetizada a partir de Co^{2+} e ligante 2-metilimidazol (Figura 2.2) vêm sendo bastante estudada, devido a sua vasta diversidade de compostos derivados propiciando assim um maior leque de aplicações para este material [14,15,61,62].

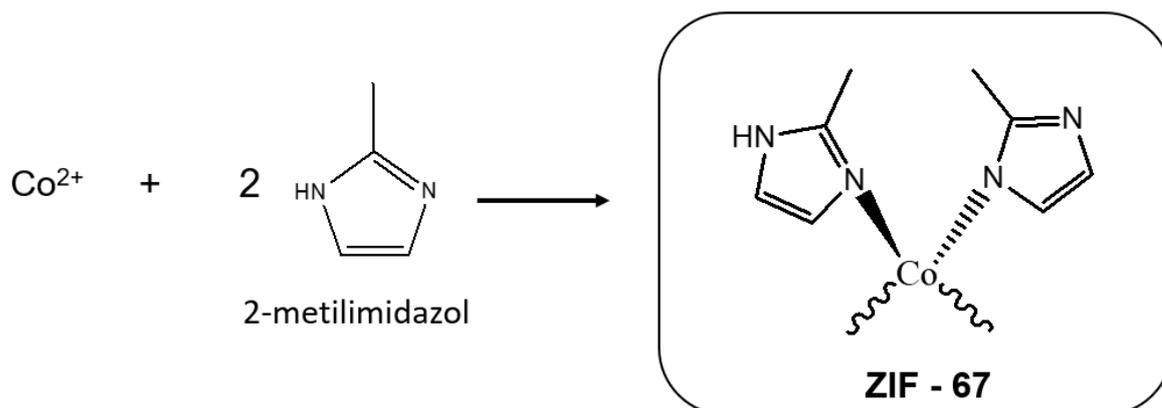


Figura 2.3 – Reação entre Co^{2+} (ambiente tetraédrico) com o ligante 2-metilimidazol formando a ZIF-67.

A ZIF-67, possui estrutura semelhante a tetraedros de silício-oxigênio (e morfologia poliédrica), sendo formada por ligação entre o cobalto (II) e o Nitrogênio proveniente do ligante 2-metilimidazol (Co-Im-Co), que forma um ângulo de ligação de aproximadamente 145° entre o ligante e o metal [21], como mostra a Figura 2.3.

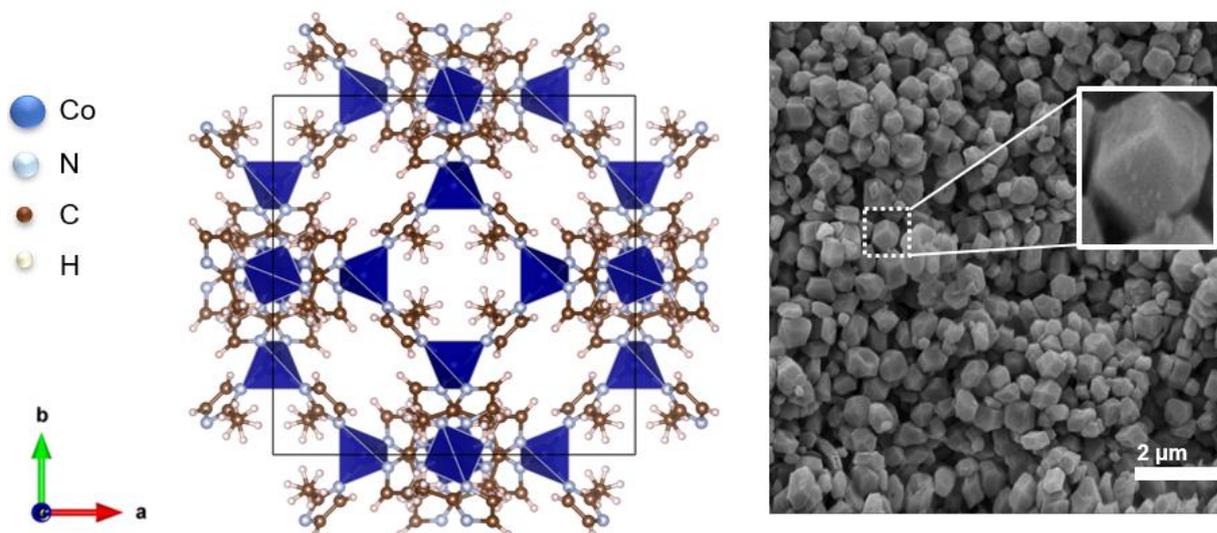


Figura 2.4 – Estrutura e morfologia da ZIF-67. Fonte: estrutura da ZIF-67 CCDC-1429244 [61].

2.7 Cobaltita derivada da ZIF-67 (Co_3O_4)

O óxido de cobalto Co_3O_4 é um eletrocatalisador em potencial para substituição dos materiais baseados em metais nobres (RuO_2 e IrO_2), devido sua abundância e

durabilidade eletrocatalítica, o que conseqüentemente contribui para diminuição dos custos de produção de hidrogênio [16]. Entretanto o seu desempenho eletrocatalítico é abaixo dos eletrocatalisadores convencionais a base de metais nobres [45]. Assim sendo, desenvolver e explorar estratégias metodológicas que melhorem o desempenho catalítico de eletrocatalisadores é de grande importância para romper os obstáculos impostos pela produção em larga escala.

A cobaltita pode ser facilmente obtida através do tratamento térmico da ZIF-67 [18,62–65]. Conforme mencionado anteriormente, as ZIFs possuem propriedades muito semelhantes aos das MOFs, e quando calcinadas em temperatura controlada, podem gerar óxidos com estrutura e morfologia bem diferentes do que quando sintetizadas por outros métodos, como por exemplo, a síntese de óxidos por estado sólido, coprecipitação, sol-gel e entre outros [67].

A grande vantagem em utilizar a ZIF-67 para a obtenção de Co_3O_4 está na grande área superficial e porosa que é gerada. Esse fato deve-se que após a calcinação, a cobaltita desenvolve a estrutura cristalina de espinélio cúbico (grupo espacial Fd-3m), conforme ilustrado na Figura 2.5. Esse tipo de estrutura é constituído pela fórmula AB_2O_4 , onde na cobaltita temos $A = \text{Co}^{2+}$ (em ambiente tetraédrico) e $B = \text{Co}^{3+}$ (ambiente octaédrico) [66,67]. No entanto, acredita-se que a representação mais ideal para a estrutura espinélio seja do tipo misto, isto é, uma composição relativa, que alterna entre o espinélio normal, conforme anteriormente apresentado, e o espinélio inverso, que tem por sua vez fórmula $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$, com $A = \text{Co}^{2+}$ (arranjo octaédrico) e $B = \text{Co}^{3+}$ (arranjo tetraédrico) [68,69].

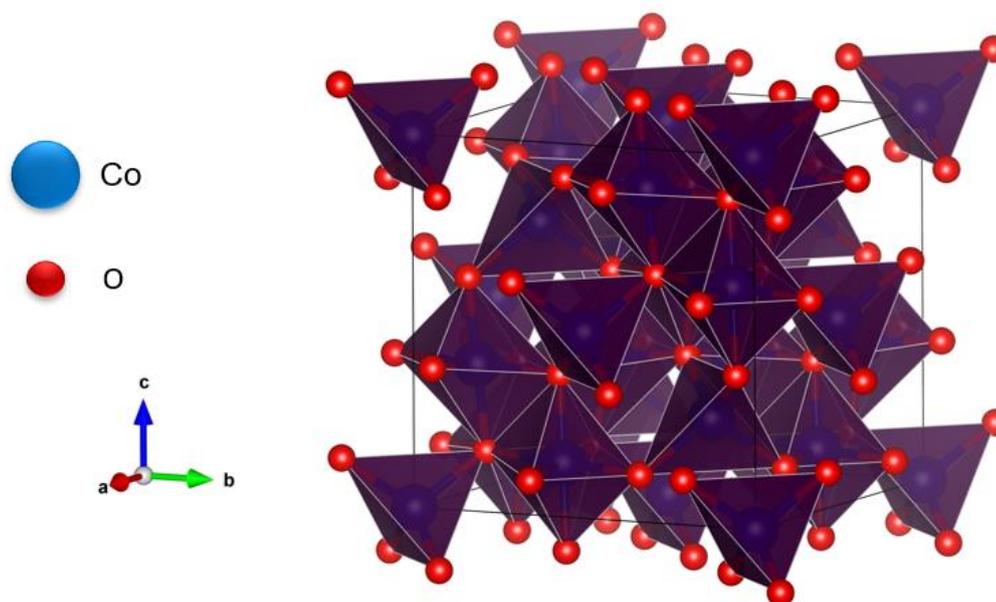


Figura 2.5 – Representação da estrutura espinélio cúbico comum. Fonte: obtido através da estrutura Co_3O_4 CCDC-28158, n° de depósito 1603278 [70].

A estrutura espinélio confere à cobaltita a característica de porosidade, que facilita a transferência de massa durante o processo eletrocatalítico. Buscando melhorar ainda mais o desempenho deste óxido obtido através do autossacrifício da ZIF-67, Lourenço *et al.* sintetizaram a cobaltita modificada com manganês ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_{4-\delta}$), e obtiveram um sobrepotencial de $\eta = 338$ mV, com $J = 10$ mA cm^{-2} e eletrólito KOH $1,0$ mol L^{-1} [34]. Já Zhou *et al.* produziram um sistema com partículas encapsuladas de $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{Co}_3\text{O}_4$ que resultou em $\eta = 301$ mV sobre as mesmas condições anteriores [17]. Enquanto que Xu *et al.* decoraram CoS com partículas de CeO_x , e obtiveram $\eta = 269$ mV [18]. Sendo assim, a incorporação de outros materiais, como por exemplo, partículas de cério na cobaltita, pode ser uma estratégia bastante útil para proporcionar efeitos sinérgicos de morfologia e de cargas no melhoramento da atividade eletrocatalítica dos materiais.

2.8 Óxido de cério (CeO_2)

Materiais baseados em céria (CeO_2) são de extrema relevância, pois assim como o cobalto, possui reservas relativamente abundantes em relação as famílias em que se encontram, o que acarreta em um baixo custo para obtenção deste óxido.

Ademais, a possibilidade de modulação estratégica de Ce^{3+} e Ce^{4+} para geração de vacâncias de oxigênio, a alta condutividade, a alta resistência à corrosão em meios alcalinos e facilidade em criação de sistemas mistos/híbridos com outros materiais atribuem ao CeO_2 grande protagonismo em reações eletrocatalíticas como HER e OER, como também em outras aplicações já que o cério contém elétrons 4f, que conferem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas [70,71].

Diante disso, utilizar CeO_2 como sistema híbridos tem sido uma estratégia interessante para criar eletrocatalisadores eficientes e duráveis. Li *et al.* sintetizaram um complexo sistema contendo ZIF-67 e cério para OER, que posteriormente fora fosforizado e tratado termicamente, gerando partículas de $\text{Ce}_1\text{-CoP}$, obtendo em densidade de corrente $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, o sobrepotencial de 270 mV, enquanto que para as partículas ausentes de cério (CoP), demonstraram $\eta = 380 \text{ mV}$, ou seja, 110 mV a mais [20]. Isso mostra que a presença de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ pode melhorar significativamente a transferência de cargas na superfície do material.

Grande parte da atividade eletrocatalítica da céria, provém de sua estrutura, que contém grande quantidade de oxigênios ligantes e facilidade de oxidação de $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, que conseqüentemente gera alta flexibilidade na modulação de vacâncias de oxigênio [72]. A céria comumente empregada nos ensaios eletrocatalíticos possui estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, com grupo espacial Fm-3m (similar ao espinélio cúbico da cobaltita Fd-3m) [24]. A rede de cátions se localizam no centro das faces da estrutura cúbica, enquanto que a rede de ânions estão presentes nos vértices de uma estrutura cúbica simples, conforme é mostrado na Figura 2.6 [71].

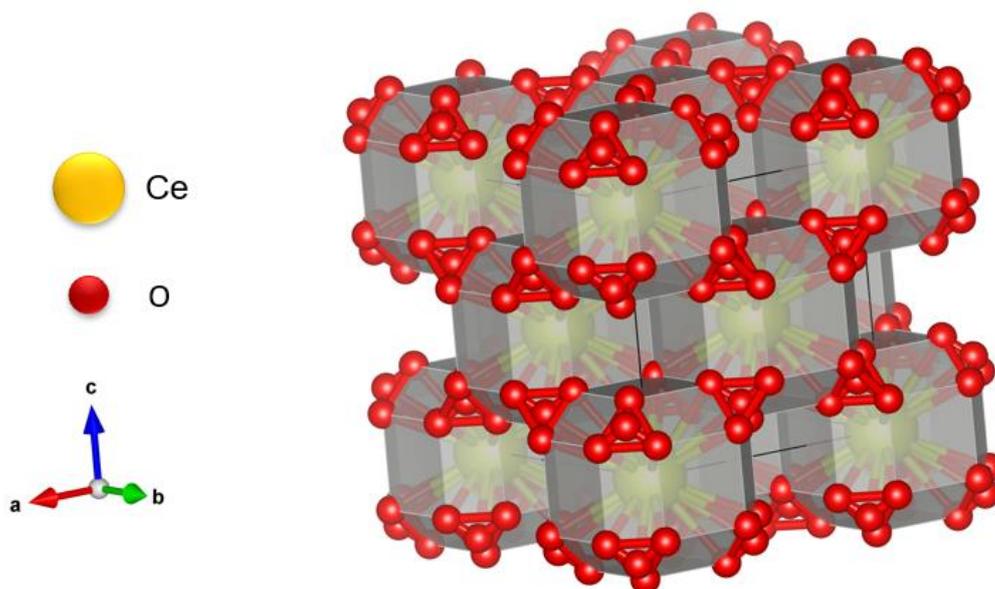


Figura 2.6 – Estrutura cristalina cúbica de face centrada (fluorita) para CeO_2 . Fonte: obtido através da estrutura CeO_2 ICSD-55284 [73].

O óxido de cério (IV) pode ser facilmente obtido através do simples tratamento térmico de sais como, nitrato, hidróxido, oxalato de cério (IV), entre outros. Todavia, Oliveira e colaboradores foram mais além, produzindo uma MOF de cério por método hidrotérmico, através de ligante succinato, obtendo um composto de fórmula $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, que apresentou estrutura cristalina monoclinica, com grupo espacial $\text{C}2/c$, ilustrada pela Figura 2.7 [74].

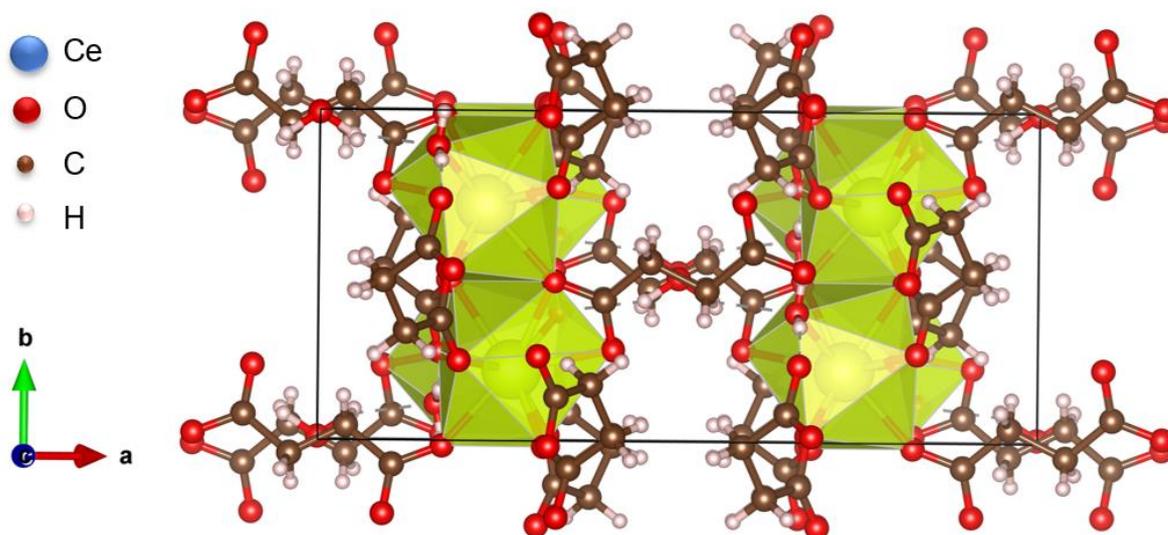


Figura 2.7 – Estrutura cristalina monoclinica da MOF-Ce $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [74]. Fonte: obtido através de CCDC, n° depósito 919696.

Até o momento do desenvolvimento deste trabalho, não foram encontrados na literatura relatos sobre a atividade desta MOF de cério ou sistemas baseados nela que fossem aplicados como eletrocatalisadores para OER. Como mencionado anteriormente, MOFs constituem uma gama de propriedades que podem ter efeitos sinérgicos quando combinados a outros materiais [75]. Nesse sentido, estudar sistemas híbridos derivados de MOFs (ZIF-67 + MOF-Ce) é de extrema importância, uma vez que derivados desse tipo de material formam estruturas ocas e porosas, que facilitam a difusão e a transferência efetiva de massa, isto é, H_2O , O_2 e OH^- para os sítios ativos do material, além de que a presença de CeO_2 pode aumentar a condutividade, a transferência de carga e quantidade de vacância de oxigênio gerada no sistema $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ [44,70,71,75].

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais utilizados nas sínteses

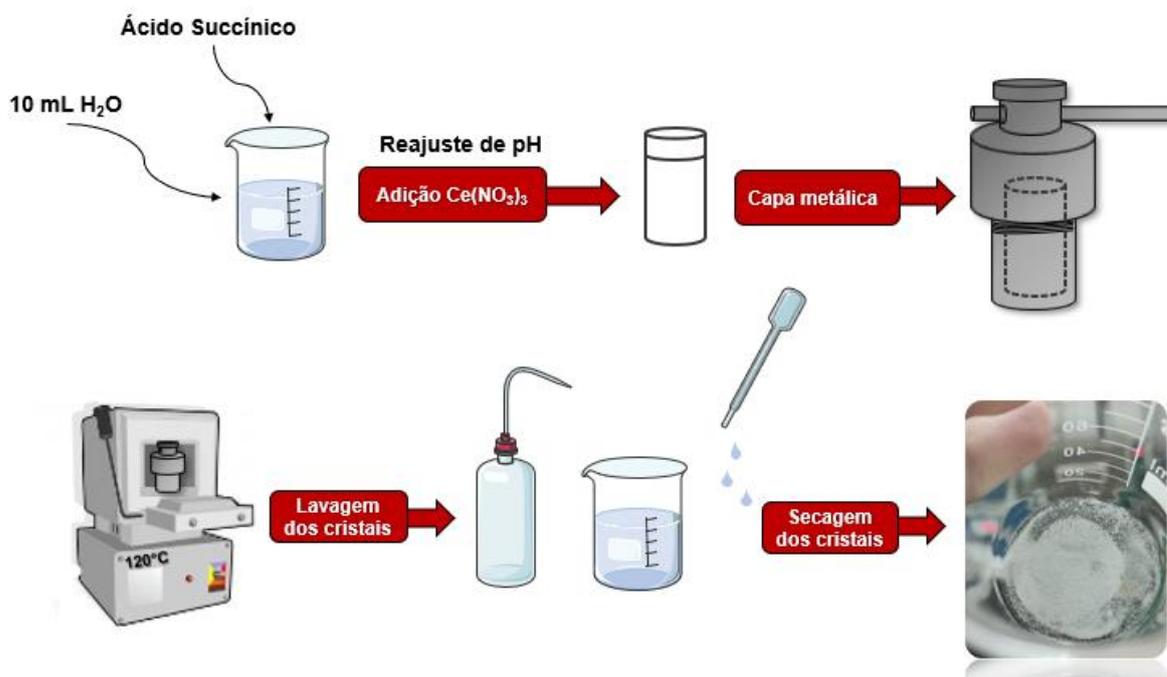
Para a MOF de cério empregou-se o método hidrotérmico, com o uso dos seguintes reagentes precursores: nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich), ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, 99%, Sigma-Aldrich) e água deionizada (Milli-Q H_2O). Para a síntese da ZIF-67 utilizou-se: nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Dinâmica Química), 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%, Sigma-Aldrich), metanol (CH_3OH , 99%, Casa do Laboratório), hidróxido de sódio (NaOH , 99%, Dinâmica Química). Os reagentes foram utilizados conforme recebidos e sem necessidade de purificação prévia. Todo tratamento térmico foi realizado em um cadinho de porcelana e uma mufla com controle eletrônico de temperatura (Novus, N1200).

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Síntese da MOF de cério

Primeiramente, foi dissolvido 0,5 mmol (59,0 mg) de ácido succínico em um béquer utilizando 10 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para

aproximadamente 5,0 com o auxílio de uma solução 1 mol L⁻¹ de NaOH. O nitrato de cério (0,5 mmol, 217,1 mg) foi adicionado à solução de contendo ácido succínico e posteriormente transferido para um recipiente de teflon de 25 mL. Este recipiente foi selado em uma capa metálica e colocado em mufla com temperatura pré-aquecida de 120°C durante 4 dias. Após esse período, o reator foi resfriado naturalmente e os cristais resultantes foram coletados e lavados com solução 50% água deionizada-etanol, em seguida secos em estufa (SOLAB, modelo SL-100) à 60°C por 6 horas. A esquematização do processo sintético é ilustrada no Esquema 1.

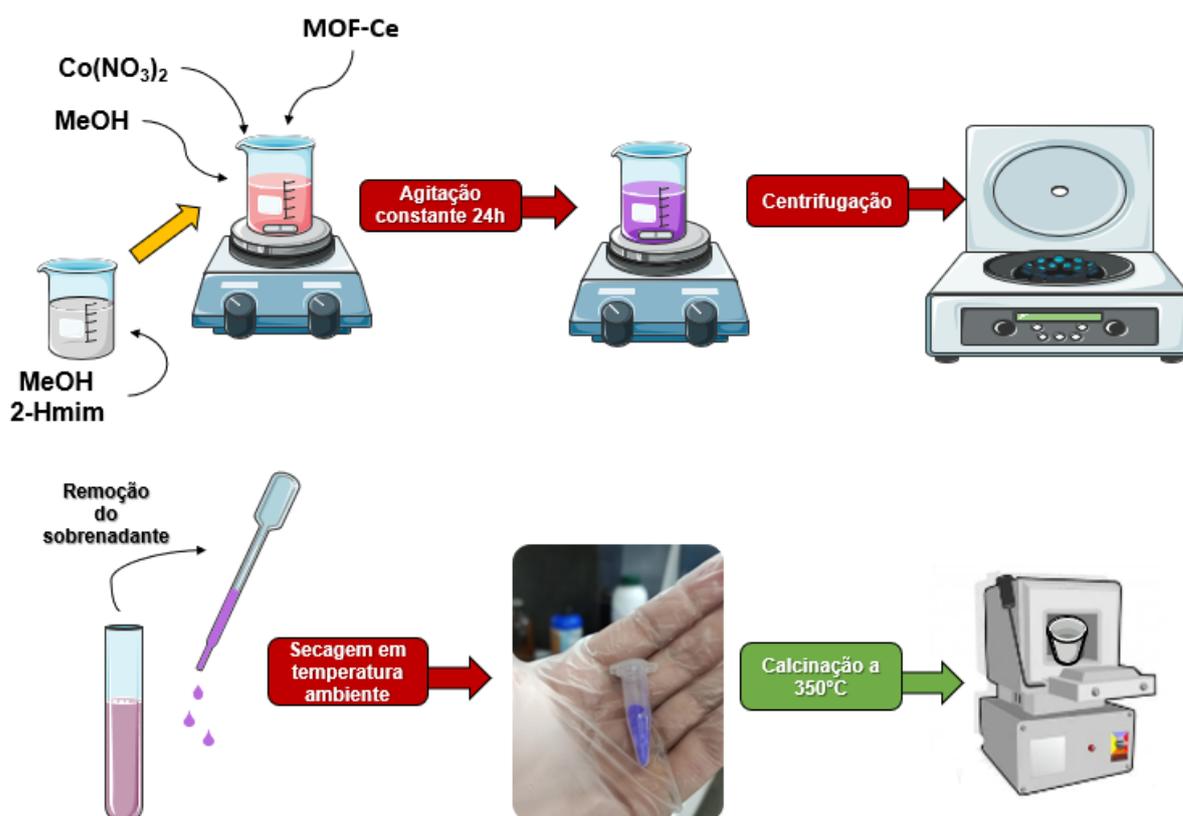


Esquema 1 – Processo sintético para a MOF de cério a partir do ácido succínico pelo método hidrotérmico.

3.2.2 Síntese do composto MOF-Ce@ZIF-67

O sistema MOF-Ce@ZIF-67 foi obtido a partir da síntese da ZIF-67 [76], adicionando uma massa pré-determinada da MOF-Ce ao meio reacional. A massa da MOF-Ce foi calculada como 50% em massa, a partir do rendimento da reação de obtenção da ZIF-67 livre. Nesse sentido, foi adicionado 68,3 mg de MOF-Ce em um béquer contendo 359,0 mg (1,23 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado em cerca de 37,5 mL de metanol. Em outro recipiente, foi dissolvido 811,0 mg (9,87 mmol) do ligante 2-metilimidazol (2-Hmim) em 37,5 mL de metanol. Sob agitação magnética e temperatura ambiente, as soluções foram misturadas, adicionando-se lentamente a

solução de ligante no béquer contendo o precursor de cobalto e a MOF-Ce. Finalmente a solução foi mantida em sistema fechado, sob agitação e temperatura ambiente por 24 horas. Após o tempo estabelecido, a suspensão de coloração roxa contendo sólidos foi obtida, centrifugada à 6000 RPM por 15 minutos. Então o sobrenadante foi retirado e os sólidos secos a temperatura ambiente. Para melhor compreensão, o processo sintético é ilustrado no Esquema 2, dado abaixo.



Esquema 2 – Processo sintético para o sistema MOF-Ce@ZIF-67 (indicado pelas setas vermelhas) e para $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ (indicado pela seta verde).

3.2.3 Síntese do compósito $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

Os cristais resultantes do procedimento experimental do sistema MOF-Ce@ZIF-67 foram tratados termicamente para obtenção dos óxidos em sistema aberto e com ar atmosférico usando mufla (Novus, modelo N1200) pré-aquecida à temperatura de 350°C por 2 horas, conforme é apresentado no Esquema 2. Os cristais de coloração enegrecida foram coletados e encaminhados para caracterização estrutural e morfológica, assim como os testes eletrocatalíticos.

3.3 Caracterização estrutural, química e morfológica

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Todos os compostos sintetizados neste trabalho foram analisados no Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com potência de 2kVA, voltagem 30 kV, corrente de 30 mA, e radiação $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,54^\circ$), a uma taxa de varredura de 2θ , com passo de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$ e velocidade de 2°s^{-1} . O refinamento Rietveld foi realizado com a colaboração do Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva na Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN) utilizando o *software* FullProf.

3.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram analisados no NPE-LACOM, através do instrumento da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21. Para análise das amostras, foram preparadas pastilhas contendo as amostras e KBr (na proporção de 1mg de amostra para 100mg de KBr) em um almofariz de ágata e prensadas em prensa hidráulica com pressão de 80kN/mm^2 . A leitura dos espectros foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

As caracterizações de MEV-EDS foram realizadas com a finalidade de estudar as características morfológicas e elementares das amostras antes (MOF-Ce@ZIF-67) e depois ($\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$) do tratamento térmico. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura eletrônica por elétrons secundários da marca Tescan, modelo Mira 3, República Tcheca. Enquanto que a espectroscopia de raios X por dispersão de

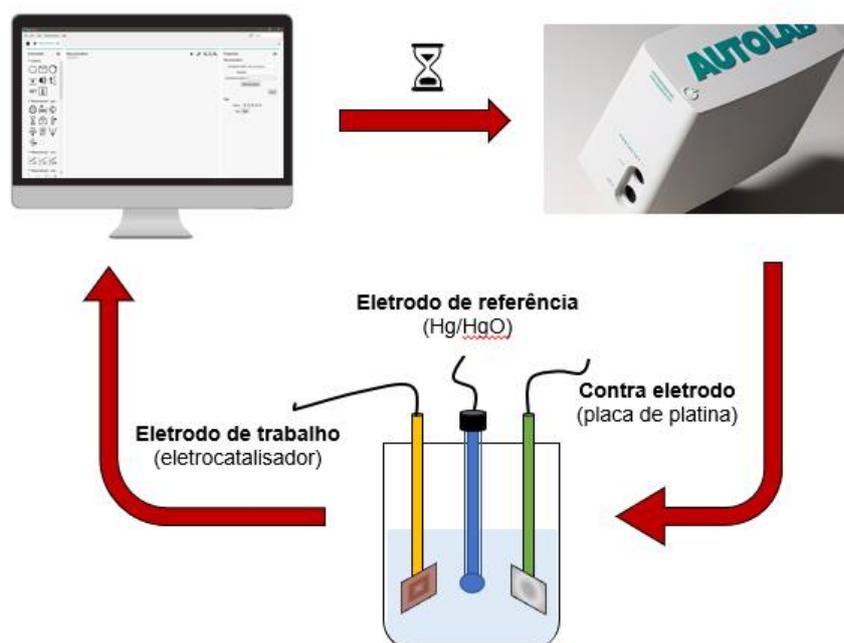
energia utilizou um instrumento da marca Oxford Instruments, modelo Ultim® Max, Reino Unido.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica foi realizada o sistema MOF-Ce@ZIF-67 no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) no Departamento de Química da UFPB. Foi empregado um termoanalisador da marca Shimadzu, modelo DTG-60. As condições estabelecidas, foram de 10mg de massa de amostra, que foram suportadas em recipiente de alumina e aquecida a uma temperatura de 30 a 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min⁻¹.

3.4 Caracterização eletroquímica

As medições eletroquímicas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da UFPB. O potenciostato/galvanostato utilizado foi da marca Metrohm Autolab, modelo PGSTAT204 e modulo de impedância FRA32M. As medições foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando como eletrólito uma solução de KOH 1 mol L⁻¹. O Esquema 3 ilustra como as medições foram realizadas. A célula consiste no emprego de três eletrodos: eletrodo de referência de Hg/HgO, um contra eletrodo de placa de platina e o eletrodo de trabalho preparado com o material da síntese CeO₂/Co₃O₄.



Esquema 3 – Representação esquemática da célula eletroquímica potenciostato/galvanostato utilizada nas medições eletroquímicas.

3.4.1 Preparação do eletrodo

Para o preparo do eletrodo de trabalho, foi empregado o uso de espumas de níquel comercial, com composição de 99,8% de níquel, porosidade $\geq 95\%$ e com área geométrica útil de $1,0 \text{ cm}^2$. Primeiramente as espumas de níquel foram tratadas em ultrassom por cerca 10 minutos utilizando uma solução ácida concentrada de HCl, posteriormente uma solução de isopropanol ou acetona, e por fim em água deionizada. Após o processo de tratamento das espumas, foram secas em temperatura ambiente.

O eletrodo de trabalho foi preparado a partir da fabricação de tintas catalíticas, misturando cerca de 5 mg do material eletrocatalisador ($\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$), em uma solução contendo 500 μL de isopropanol e 20 μL de Nafion. A suspensão formada foi levada para homogeneização ultrassônica. Após esta etapa, a tinta catalítica foi depositada sobre a espuma de níquel previamente tratada, e então seca em temperatura ambiente por 5 horas.

3.4.2 Voltametria cíclica (CV)

A técnica de voltametria cíclica ou CV (*Cyclic Voltammetry*) foi empregada com a finalidade para determinar a capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}). A partir dos valores de C_{DL} é possível medir a área eletroquimicamente ativa do eletrocatalisador. Nesse sentido, as análises consistiram nas medições de oxirredução das espécies eletroativas do compósito C1-50 de acordo com a aplicação variável do potencial em função do tempo, com taxa de varredura de 10 – 100 mV s⁻¹. As medições foram realizadas em uma região não faradaica.

3.4.2.1 Área eletroquimicamente ativa (ECSA)

A área eletroquimicamente ativa ou ECSA (*Electrochemically active Surface Area*) fornece uma relação entre as propriedades intrínsecas de um eletrocatalisador, uma vez que relaciona a superfície real com qual o material interage com o eletrólito presente no meio reacional [77]. Para as medições de ECSA, utilizou-se a seguinte relação entre a medida de capacitância de dupla camada (C_{DL}), obtido por CV:

$$i_a = v C_{DL} \quad (3.0)$$

onde C_{DL} é calculado com base na relação linear entre os picos de corrente anódica gerados e v é a taxa de varredura.

Finalmente para o cálculo da ECSA, utilizou a relação dada pela Equação 3.1:

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_S} \quad (3.1)$$

onde C_S é o valor de capacitância específica já estabelecido na literatura para materiais eletrocatalisadores em meio alcalino [57,77,78] .

3.4.3 Voltametria de varredura linear (LSV)

As medições de polarização anódica foram realizadas através da voltametria de varredura linear ou LSV (*Linear Sweep Voltammetry*) a fim de avaliar o desempenho do eletrocatalisador na reação de evolução do oxigênio. Para tanto,

antes das medições de LSV, foram realizados 20 ciclos de CV, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} na faixa de potencial de $0 - 0,5 \text{ V vs. Hg/HgO}$, para garantir a previa ativação do catalisador [79]. As medições de LSV seguiram com uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} na faixa de potencial de $0,2 - 1,6 \text{ V vs. Hg/HgO}$. As leituras dos potenciais medidos foram corrigidas, através do estudo da resistência do eletrólito pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, para compensar a queda ôhmica (iR_s) gerada no processo de análise. Finalmente, os potenciais obtidos foram convertidos por um eletrodo reversível de hidrogênio (Reversible Hydrogen Electrode, RHE) utilizando a equação de Nernst:

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0,059 \text{ pH} + 0,1976 \quad (3.2)$$

onde o **pH** utilizado provém da concentração da solução de $\text{KOH} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 13,6$.

Com base no valor no potencial convertido, é possível calcular o sobrepotencial para OER, através da Equação 3.3:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad (3.3)$$

como também analisar as curvas de inclinação de Tafel (Equação 3.4), a fim de estudar sobre a cinética do eletrocatalisador.

$$\eta = b \log(i) + a \quad (3.4)$$

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

3.4.4 Cronopotenciometria (CP)

As medições de cronopotenciometria foram realizadas com o objetivo de estudar a estabilidade do material catalítico (eletrocatalisadores) quando submetido à uma determinada densidade de corrente com a variações de potencial em função do tempo [80]. Durante as análises, foi utilizado uma densidade de corrente de 10 mA

cm⁻², por um tempo total de estudo de 15 h, em solução alcalina de KOH 1,0 mol L⁻¹, temperatura ambiente e com ausência de agitação.

3.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica ou EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica indispensável, pois permite compreender melhor o processo cinético e catalítico, bem como investigar o mecanismo eletroquímico da interface entre o eletrodo e o eletrólito [81]. Nesse sentido, o eletrodo preparado com o material sintetizado foi submetido a polarização em três potenciais (1,22, 1,52 e 1,72 V), aos quais foram medidos antes, durante e após da OER. A faixa de frequência utilizada foi de 0,01 Hz à 10 kHz e a amplitude de tensão foi de 10 mV. Os espectros de EIS foram obtidos via *software* Z-View®, utilizando um modelo de circuito equivalente e procedimento não linear de encaixe por mínimos quadrado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização MOF-Ce

4.1.1 Difração de raios-X

A Figura 4.1 ilustra o difratograma obtido na síntese da MOF-Ce através do método hidrotérmico à 120°C. Os planos de difração foram comparados e indexados de acordo com a referência cristalográfica teórica CIF (*Crystallographic Information File*) – CCDC 919696 para a MOF com fórmula estrutural [Ce₂(suc)₃(H₂O)₂]•0,5H₂O (suc = succinato), estrutura monoclinica e grupo espacial C/2c [74].

Na análise do DRX é notada uma certa semelhança com a referência cristalográfica, principalmente em torno de 10°, onde o plano (2 0 0) se sobrepõem ao padrão citado na literatura. Alguns outros picos também foram indexados conforme o CIF apresentado o que aponta fortemente a assiduidade da fase majoritária da MOF-Ce na estrutura citada. Os sinais destacados (*) em 7 e 29° representam picos que não constam na referência cristalográfica, indicando o surgimento de fases secundárias com estruturas similares [53,48], ou até mesmo o surgimento bifásico (monoclinico e triclinico) da MOF-Ce.

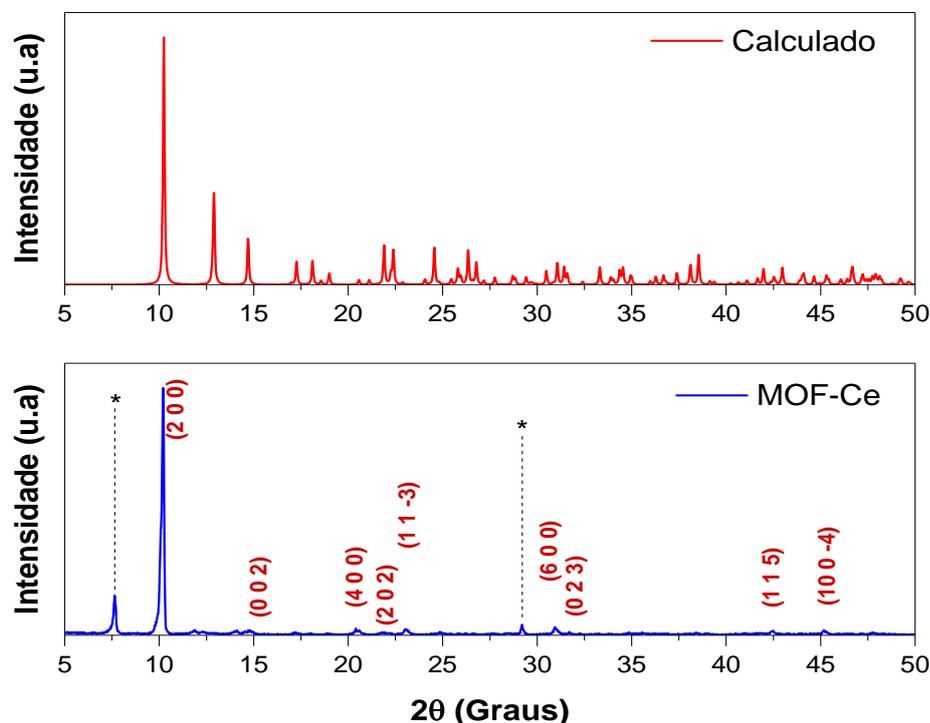


Figura 4.1 – Padrão de difração de raios X obtido da síntese de MOF-Ce (em azul) comparado com a referência cristalográfica XEZVOP, n° de depósito 919696 (em vermelho).

Em consonância com a hipótese de formação bifásica, Huacheng He e colaboradores [50], mostraram que diferentes tipos contra-íons podem influenciar diretamente nas propriedades e aplicações das MOFs, especialmente se considerar as pequenas mudanças estruturais na rede cristalina da MOF.

4.1.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

A análise do espectro de infravermelho foi feita na região de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectro de absorção na região do infravermelho obtido para a MOF de cério é ilustrado na Figura 4.2, onde a banda larga na região de 3600 a 3200 cm^{-1} representa uma forte absorção correspondente ao estiramento da ligação O-H. Já as bandas 2982 e 2930 cm^{-1} são provenientes dos estiramentos simétrico e assimétrico, referentes aos grupos CH_2 do ligante. Os sinais obtidos em 1757 e 1713 cm^{-1} referem-se as vibrações do grupo C=O, enquanto que a absorção em 1622 cm^{-1} pode ser atrelada a uma sobreposição decorrente da deformação de moléculas de água,

conforme sugere [82]. Muitas outras absorções são encontradas em 1570 e 1535 cm^{-1} para o estiramento do tipo assimétrico e em 1431, 1400 e 1385 cm^{-1} para o estiramento de modo simétrico do grupo carboxila do ligante como é indicado pelo trabalho de Oliveira *et al* [74]. Em consonância com os padrões de difração, as vibrações médias na região de 1700-1800 cm^{-1} sugerem uma possível formação de uma segunda fase cristalina da MOF-Ce.

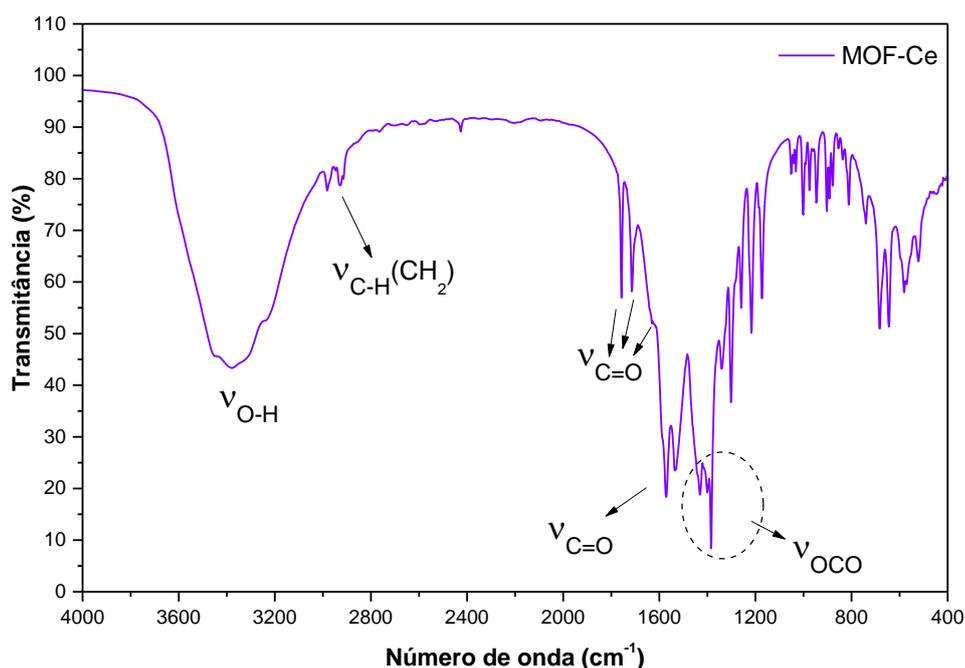


Figura 4.2 – Espectro de infravermelho da MOF-Ce na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2 Caracterização do sistema MOF-Ce@ZIF-67

4.2.1 Difração de raios-X

O padrão de raios-X para o sistema sintetizado MOF-Ce@ZIF-67 é mostrado na Figura 4.3 abaixo. Os picos principais foram indexados de acordo com as fichas CIF CCDC-919696 e CCDC-1429244 para a MOF-Ce e ZIF-67 [60,74], respectivamente.

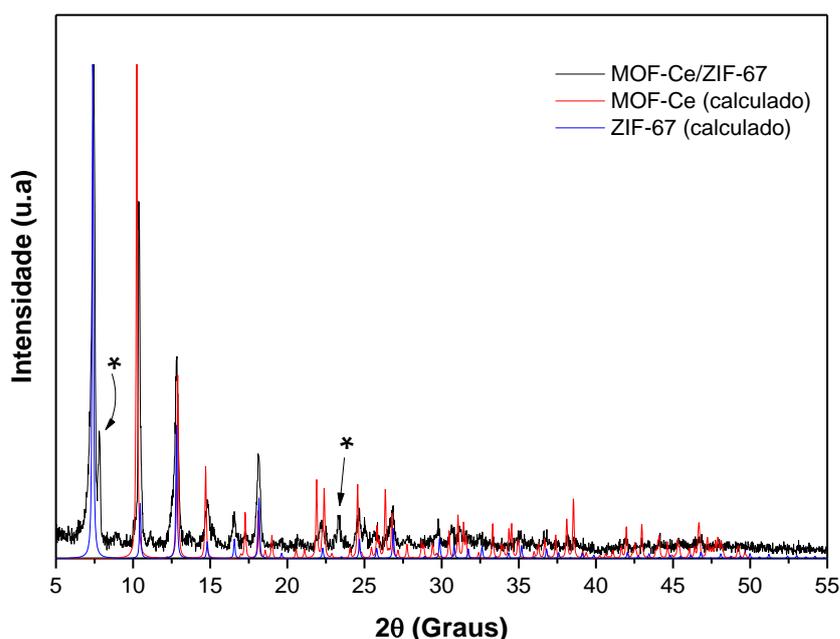


Figura 4.3 – Padrão de difração de raios x obtido na síntese do sistema MOF-Ce@ZIF-67 (em preto) comparado com a referência cristalográfica CCDC 919696 (em vermelho) e CCDC 1429244 (em azul).

Os picos em torno de 7 e 23°, indicados por (*) não constam nas referências cristalográficas e podem ser provenientes da presença de MOF-Ce incorporado à estrutura cristalina da ZIF-67.

4.2.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

O espectro de infravermelho obtido (Figura 4.4) para o sistema MOF-Ce@ZIF-67 em comparação com apenas a MOF-Ce (em roxo) revelou bandas em 3131 cm^{-1} decorrente do estiramento da ligação de C-H do anel aromático, característico do ligante 2Hmim, como também o estiramento simétrico e assimétrico C-H do grupo metílico em 2922 e 2959 cm^{-1} , respectivamente. Os sinais em 1757 e 1713 cm^{-1} podem ser atribuídos as vibrações de grupo carbonila, enquanto que 1570, 1452, 1417 e 1141 cm^{-1} são relacionadas ao conjunto de interações da ligação entre C-N e também a banda em 426 cm^{-1} se refere à ligação entre o metal e o ligante (Co-N).

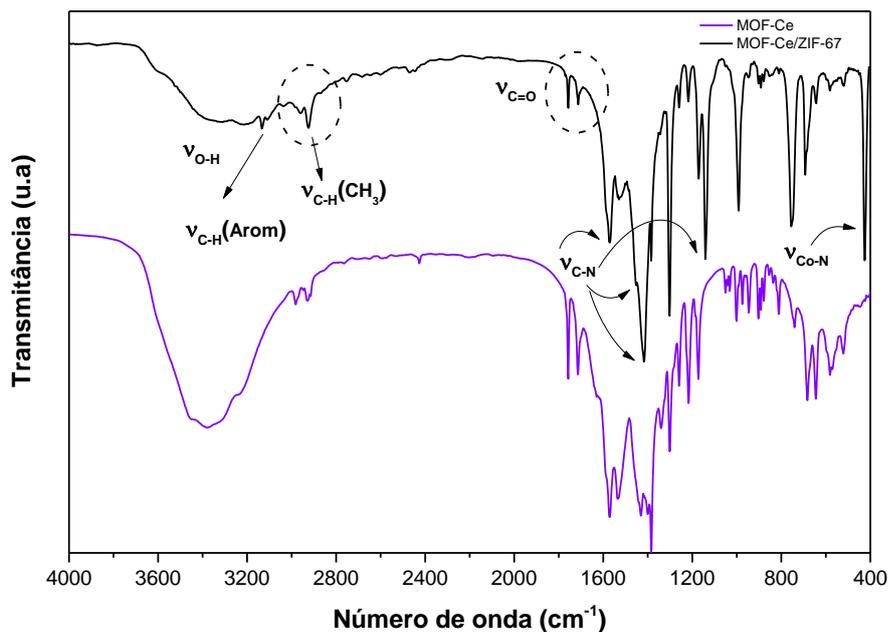


Figura 4.4 – Espectro de infravermelho do sistema MOF-Ce@ZIF-67 em comparação com MOF-Ce na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os sinais estão conforme o apresentado na literatura [83,60,54]. e confirmam a presença da ZIF-67 no sistema, em concordância com o padrão de difração de raios-X.

4.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi empregada com o objetivo de estudar a estabilidade e a dinâmica de decomposição térmica do sistema MOF-Ce@ZIF-67, bem como verificar a influência da MOF-Ce em relação aos eventos de perda de massa da ZIF-67, que são bastantes conhecidos na literatura [21].

A Figura 4.5 ilustra a curva termogravimétrica do sistema em estudo dividida em cinco principais eventos de perda de massa. O primeiro evento, na variação de temperatura de 30-100°C referente à perda de massa de 1,05%, se deve à eliminação de solventes e/ou gases adsorvidos na superfície do material. Um segundo evento que ocorre na faixa de 100 à 200°C é pertencente à eliminação da molécula de água proveniente da esfera de coordenação da MOF-Ce, conforme sugere a literatura [82]. Já o evento que ocorre nas temperaturas entre 200 e 260°C está relacionado à eliminação de espécies adsorvidas nas cavidades das MOFs, como também ao início

da degradação gradual do ligante orgânico da MOF-Ce (succinato). O quarto evento mostrou uma perda de massa equivalente a 6,46% em relação à massa inicial e pode estar relacionado também à degradação gradual dos ligantes orgânicos das MOFs, em especial, ao ligante da MOF-Ce por ter uma temperatura de degradação mais branda que o ligante da ZIF-67, como mostra a literatura [20,53].

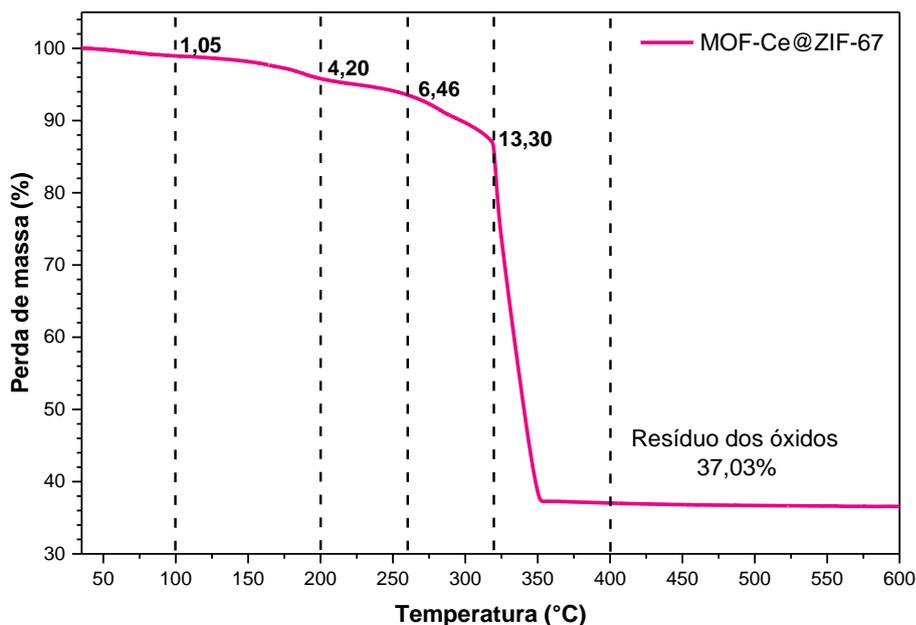


Figura 4.5 – Curva termogravimétrica para MOF-Ce@ZIF-67 assistida de 30 a 600°C.

Por fim, o último evento entre 320-400°C mostra uma perda de massa de resultante de 62,97%, associada à decomposição integral dos ligantes orgânicos tanto da MOF-Ce quanto da ZIF-67, restando cerca de 37,03% de compósitos de resíduos óxidos de CeO_2/Co_3O_4 . Em comparação com os dados da literatura, o percentual residual restante foi mais elevado que ZIF-67 sintetizada por um método similar [34] e mais baixo que o da MOF-Ce sintetizada por um método alternativo [74], este fato pode ser atribuído as interações físicas e químicas da MOF-Ce no sistema MOF-Ce@ZIF-67.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva

A caracterização morfológica para o sistema MOF-Ce@ZIF-67 é ilustrada nas Figuras 4.6a e 4.6b. Embora a literatura mostre que a ZIF-67 possui uma morfologia dodecaédrica [15,18], observa-se que as imagens de MEV demonstram morfologias similares, com partículas em forma poliedros mais ou menos alongados e com tamanho médio de 1 μm (Figura 4.6b), que podem ser derivadas em virtude da rota sintética escolhida e dos precursores utilizados para a ZIF-67 [47,59] realizada neste trabalho.

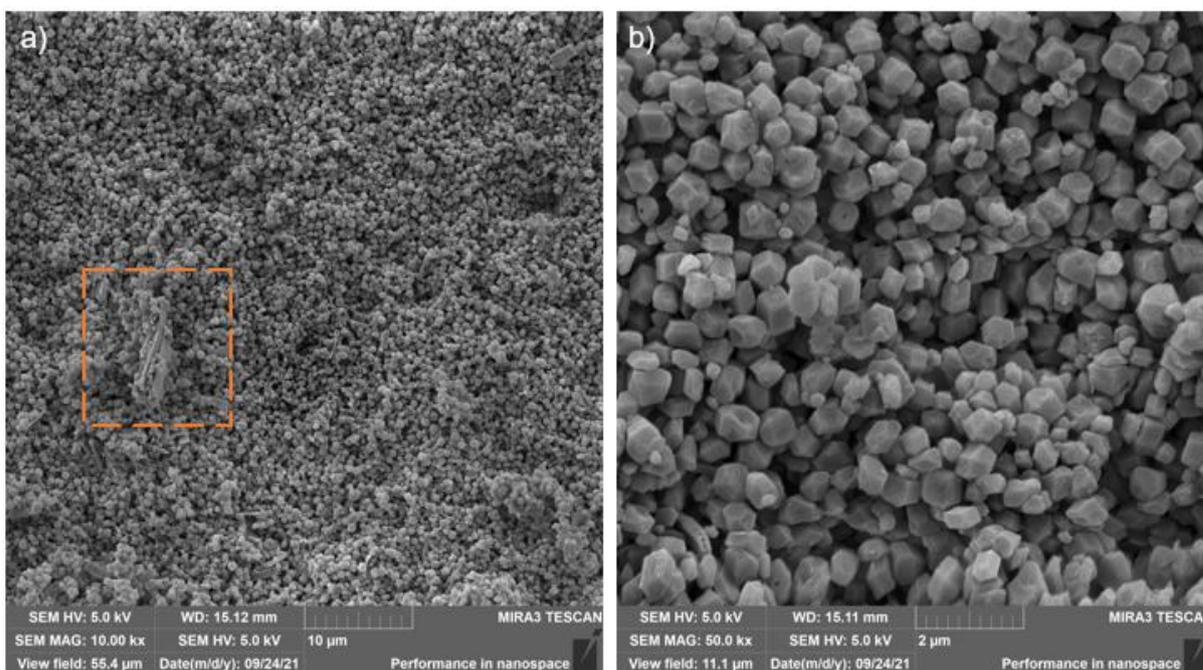


Figura 4.6 – Imagens de MEV nas magnificações 10.000x (a) e 50.000x (b) para o sistema MOF-Ce@ZIF-67

Um outro fator a ser observado nas imagens de MEV é que a presença da MOF-Ce se dá por um aglomerado de partículas, como sugere a marcação em laranja na Figura 4.6a.

Apesar das imagens de MEV mostrarem que aglomerados de MOF-Ce ocorrem pontualmente na superfície da ZIF-67, por outro lado, as imagens, espectros de composição elemental e os mapas de EDS, Figura 4.7 e Figura 4.8, respectivamente, sugerem que uma fração de cério está sendo incorporado também à estrutura da ZIF-67, ou ainda que a presença da MOF-Ce (indicado pelo mapeamento de cério e oxigênio) como também de ZIF-67 (indicado pelo mapeamento de cobalto e nitrogênio) está ocorrendo de forma homogênea no material.

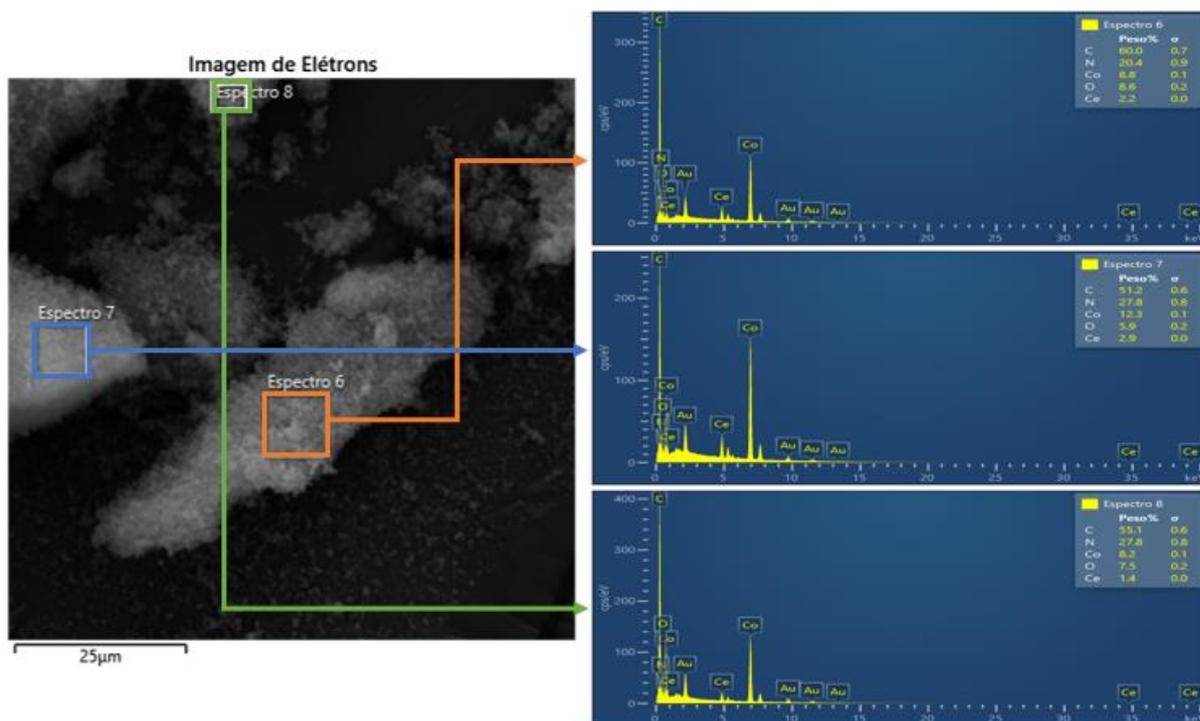


Figura 4.7 – Imagem de EDS para várias regiões do sistema MOF-Ce@ZIF-67, comparada com os espectros de composição.

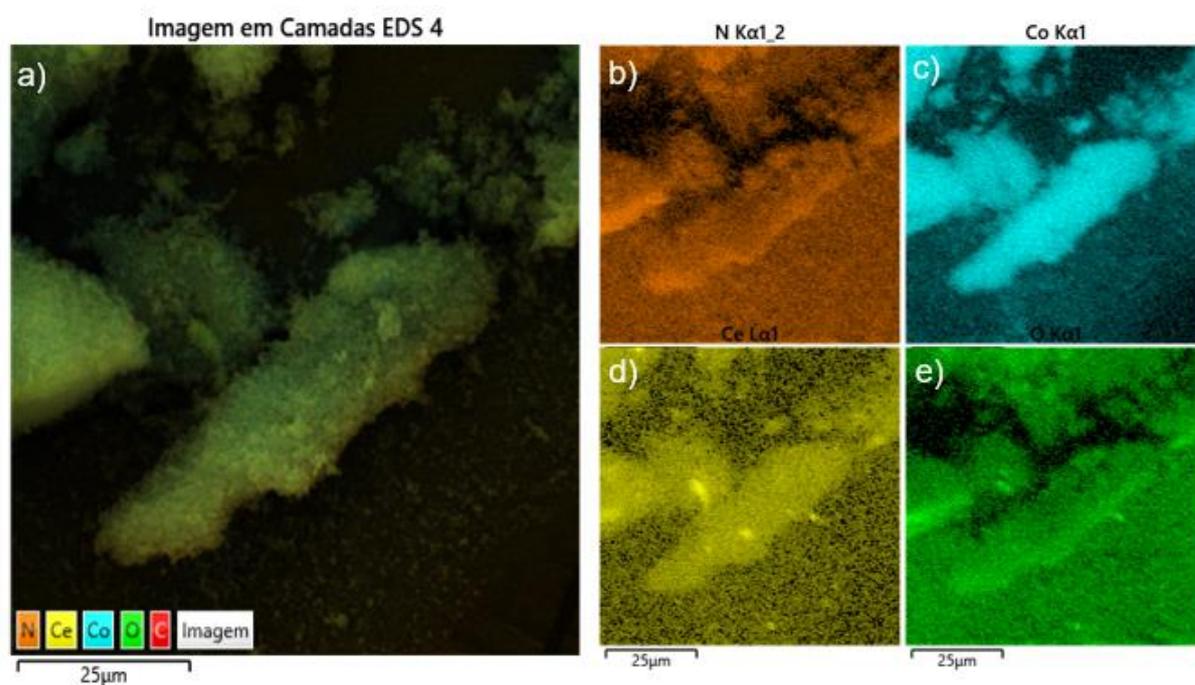


Figura 4.8 – Mapas de EDS mostrando a distribuição dos elementos (a), distribuição de nitrogênio (b), cobalto (c), cério (d) e oxigênio (e) para o sistema MOF-Ce@ZIF-67.

4.3 Caracterização do compósito $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

4.3.1 Difração de raios-X

O difratograma do composto $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ (C1-50) foi acompanhada de 5 a 90°, a um passo de $2^\circ\theta \text{ min}^{-1}$, é ilustrado na Figura 4.9. Os picos evidenciados no padrão de raios-X foram indexados de acordo com as cartas cristalográficas ICSD-150805 (*Inorganic Crystal Structure Data*) e ICSD-55284 para a cobaltita (Co_3O_4) cúbica de grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ e para o óxido de cério (CeO_2) cúbico de grupo espacial $\text{Fm-}3\text{m}$, respectivamente.

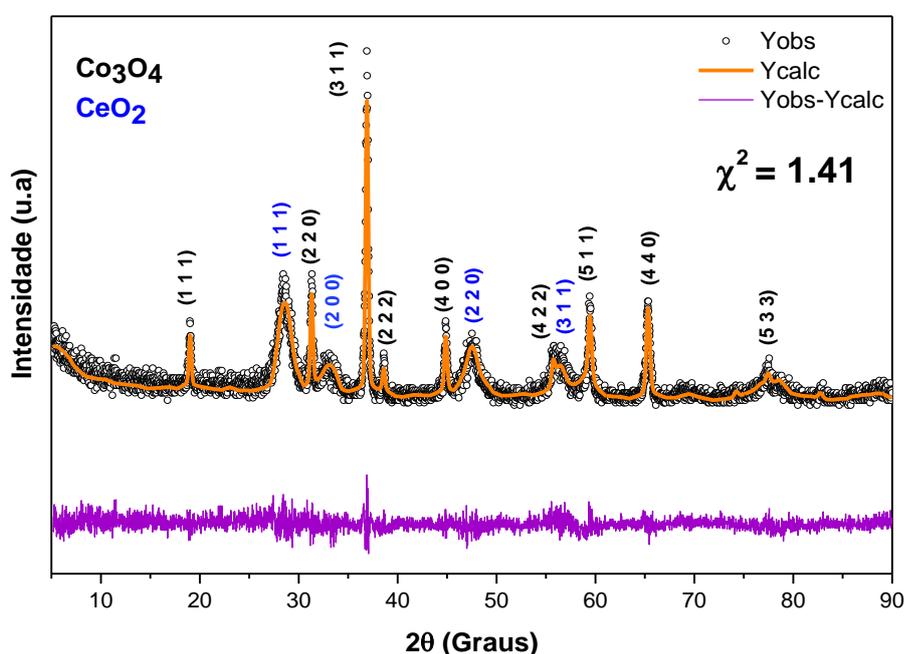


Figura 4.9 – Difratograma e refinamento Rietveld do $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ com indexação dos picos das cartas ICSD-150805 e ICSD-55284.

Verifica-se que após o tratamento térmico do sistema MOF-Ce@ZIF-67 e formação da interface $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ que não há surgimento de fases secundárias. O pico do óxido de cério (IV) referente ao plano (1 1 1) sugere, conforme o trabalho de Jieming Zhou e colaboradores [75] que o cério pode estar sendo incorporada na superfície cobaltita, além da possibilidade de dopagem do cério na estrutura cristalina da cobaltita.

Os dados do refinamento Rietveld revelam que a porcentagem das fases na amostra é de 83,18% para Co_3O_4 com parâmetro de rede $a = b = c = 8,0787 \text{ \AA}$ e de 16,82% para o CeO_2 ($a = b = c = 5,5498 \text{ \AA}$). O tamanho médio obtido para o cristalito

foi de 31 nm, sendo este calculado através do uso da Equação de Scherrer (Equação 4.0):

$$\bar{D} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.0)$$

onde K é uma constante, λ o comprimento de onda ($K\alpha\text{Cu}$), β a largura meia altura do pico de difração e θ o ângulo de difração.

4.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

Os dados do espectro de absorção de infravermelho na região do visível de 4000 a 400 cm^{-1} para a amostra de C1-50 é mostrado na Figura 4.10. A presença do conjunto de uma banda larga 3412 cm^{-1} como também a absorção em 1629 indica a presença do estiramento e deformação angular das ligações O-H, respectivamente. Os picos 2926 e 1383 cm^{-1} referentes as vibrações entre C-H e OCO, respectivamente, indicam a presença de resquícios de ligantes decorrente da pirólise incompleta [76]. As absorções em 662 e 556 refletem na interação do O-Co-O e Co-O no sítio tetraédrico e octaédrico presente no Co_3O_4 espinélio cúbico [84], enquanto que o sinal de baixa intensidade em torno de 500 é pode ser atribuído a interação entre Ce-O [24].

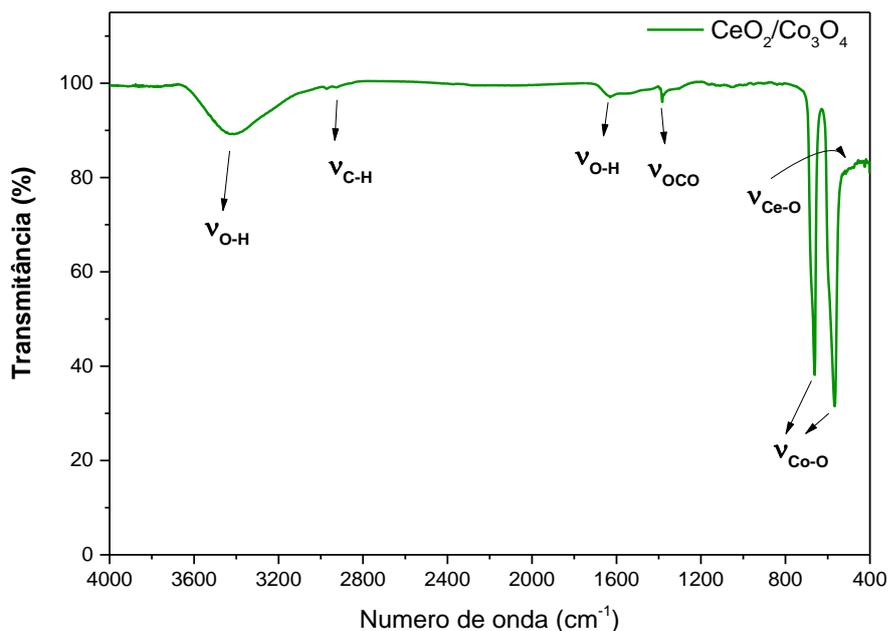


Figura 4.10 – Espectro de infravermelho do sistema C1-50 na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A técnica de absorção na região UV-VIS foi utilizada com a finalidade de estudar as propriedades ópticas do C1-50, tais como as principais transições eletrônicas e as energias de banda (*bandgaps*, E_g). A partir dos dados expressos na Figura 4.11 pode-se verificar a presença de três regiões com suas respectivas bandas de absorção.

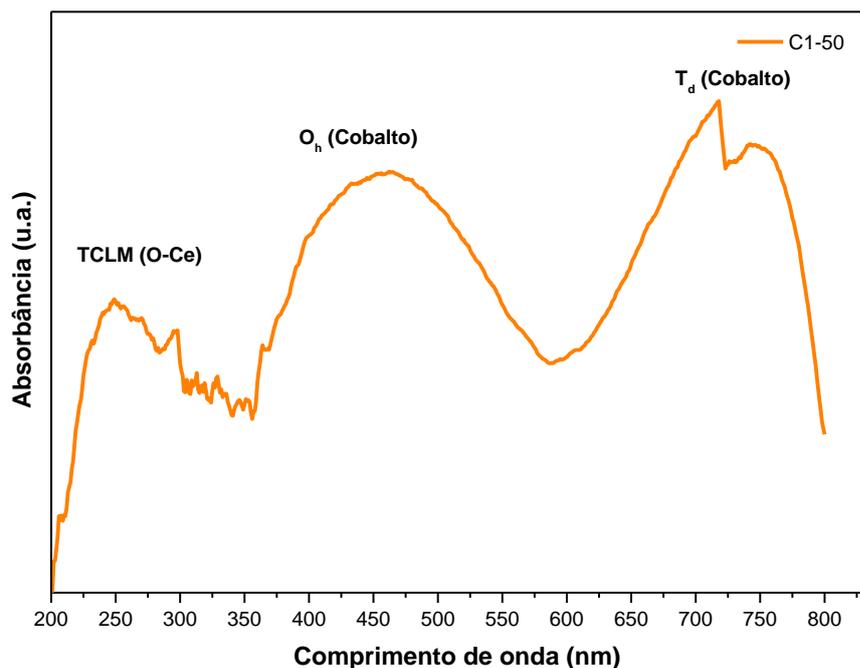


Figura 4.11 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o composto $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

A primeira região em torno 750-725 nm, retrata bandas referentes a transição eletrônica d-d (${}^4A_2 (F) \rightarrow {}^4T_1 (P)$), decorrente da interação do centro de Co^{2+} em coordenação tetraédrica [85]. Já a banda larga centrada em 450 nm pode ser atribuída a transição eletrônica (${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$) ao Co^{3+} em ambiente octaédrico [86]. Tais sítios de coordenação para o cobalto (Co^{2+} e Co^{3+}) fazem parte das sub-redes da estrutura de espinélio cúbico [86].

Por outro lado, a literatura mostra que a região em 350-250 nm pode estar associado a duas bandas de transferência de carga entre o ligante e o metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{M}$, com $\text{M} = \text{Ce}^{4+}$ e Co^{3+}), com possibilidade de estarem sobrepostas ou não [85,87,88]. De acordo com algumas das caracterizações realizadas neste trabalho (DRX, FTIR, MEV/EDS), nota-se a presença de sítios de cério no composto. Desta maneira, acredita-se que a região em questão apresenta a banda característica da transferência de cargas ligante-metal de sítios de Ce^{4+} .

A estimativa da energia de bandgap foi realizada através do método de plotagem de Tauc, dado pela Equação 4.1:

$$(\alpha h\nu)^n = K (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

onde α é a absorvância, $h\nu$ a energia do fóton, K a constante independente da energia, E_g a energia do *bandgap* estimada e o índice n é o valor atribuído as transições eletrônicas, que podem ser do tipo transições diretas permitidas ($n = 2$), transições indiretas permitidas ($n = 1/2$), transições diretas proibidas ($n = 2/3$) e transições indiretas proibidas ($n = 1/3$).

A Figura 4.12 corresponde a curva de $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para o compósito de C1-50 com a devida extrapolação indicada pelo valor de energia do *bandgap*, isto é, quando $\alpha = 0$. De acordo com os dados exibidos na curva abaixo, nota-se quatro *bandgaps*, aos quais estão relacionados com as transições diretas permitidas. Os valores mais baixos de 1,50 e 1,84 eV podem ser atribuídos as transições de transferência de carga ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Co^{3+}/Co^{2+}$) devido a cobaltita [89,90]. Já os demais *bandgaps* no valor de 3,16 e 3,91 são referentes a transição $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ e estão próximos aos valores de *bandgap* reportados na literatura para o CeO_2 [87,91].

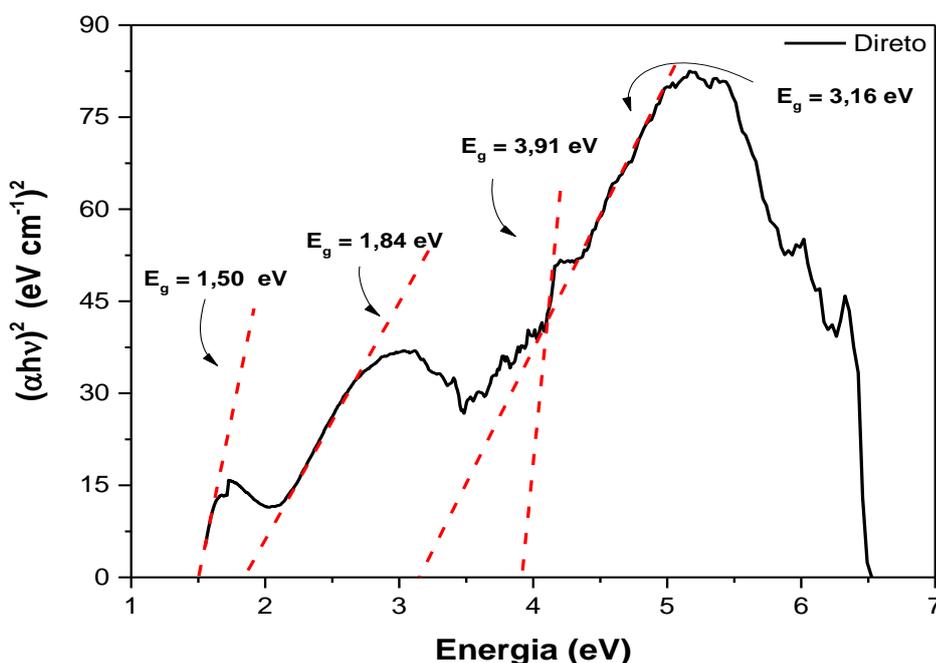


Figura 4.12 – Curva de Energia vs $(\alpha h\nu)^2$ e estimativa das energias de *bandgap* diretas para o compósito de CeO_2/Co_3O_4 .

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva

As imagens de MEV para o compósito C1-50 são ilustradas nas Figuras 4.13a e 4.13b. Observa-se que após a calcinação do sistema MOF-Ce@ZIF-67 a 350°C, a morfologia é modificada, tornando-se irregular. Essa mudança morfológica é intencional e provém em função da rota sintética escolhida por este trabalho. A mudança morfológica se dá por influência do aumento busco de temperatura, onde as partículas são induzidas a aglomerarem.

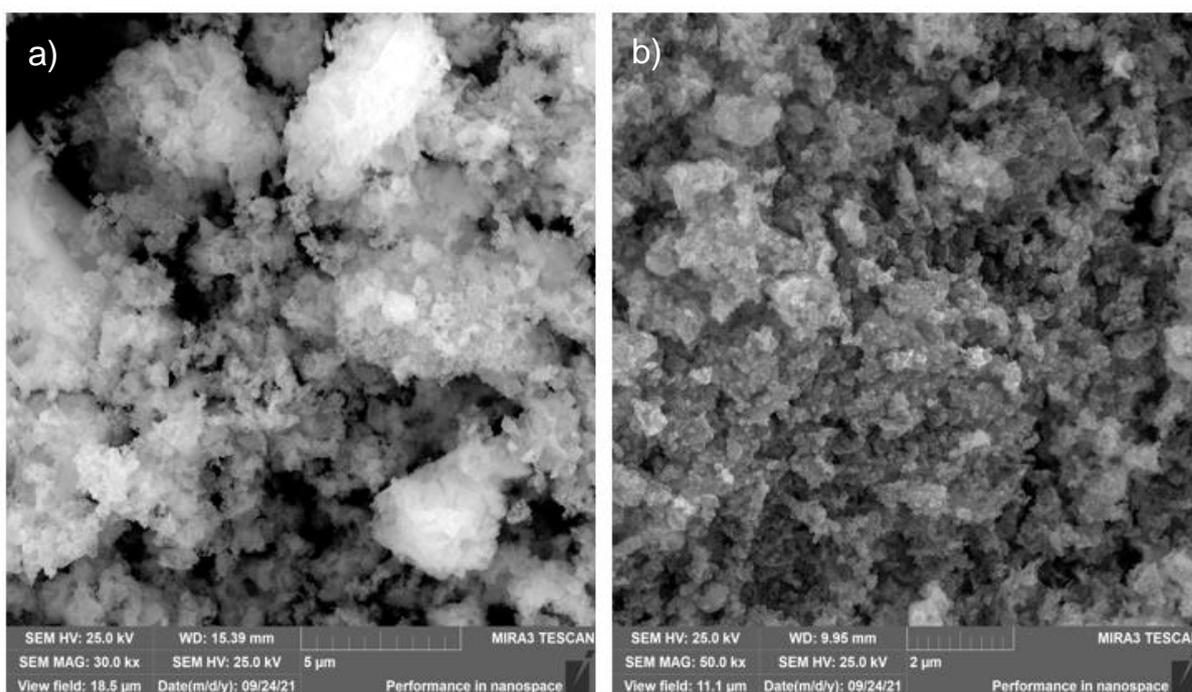


Figura 4.13 – Imagens de MEV nas magnificações de 30.000x (a) e 50.000x (b) para o sistema $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

Nesse sentido, a formação de sulcos e/ou cavidades é favorecida, o que além da porosidade característica proveniente das MOFs [60], pode aumentar ainda mais a interação nas áreas de contato do material e promover um melhor desempenho eletrocatalítico para OER. Lili li e colaboradores [45], sintetizaram Co_3O_4 com morfologia similar a deste trabalho e afirmam que a morfologia foi importante para a formação de vacância de oxigênio, o que motivou um desempenho significativo nos testes de OER em meio alcalino.

A distribuição dos elementos na amostra de C1-50 foi analisada através das imagens e dos espectros obtidos por EDS (Figura 4.14). Através dos espectros de composição elementar obtidos, em consonância com os espectros de FT-IR, verifica-

se, que mesmo após a calcinação, ainda há resquícios de carbono resultante da pirólise incompleta dos ligantes das MOFs. Os demais elementos também foram exibidos nos espectros, o que confirmam formação do sistema $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ almejado.

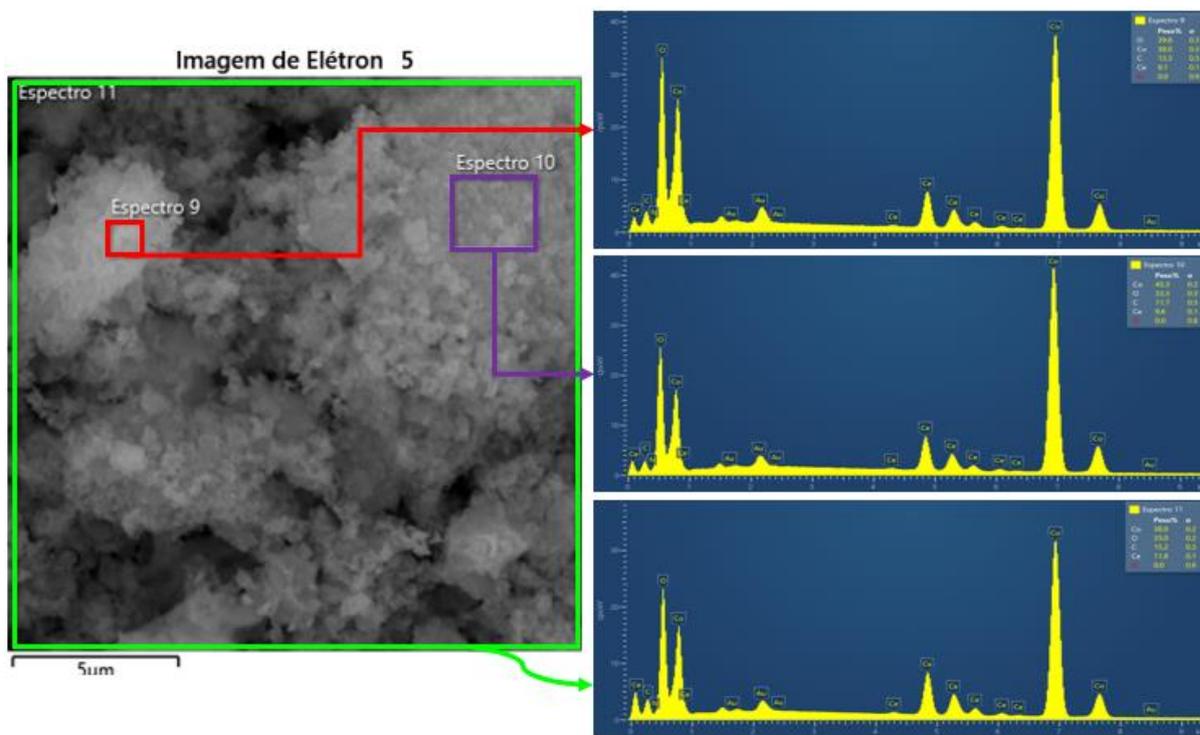


Figura 4.14 – Imagem de EDS para várias regiões do composto $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, comparada com os espectros de composição.

Além disso, o mapeamento da composição dos elementos, exibido na Figura 4.15, indica que mesmo após a calcinação a homogeneidade para o cério é mantida na forma de CeO_2 e ainda que a formação do CeO_2 não prejudica o crescimento dos cristais de Co_3O_4 , e vice-versa.

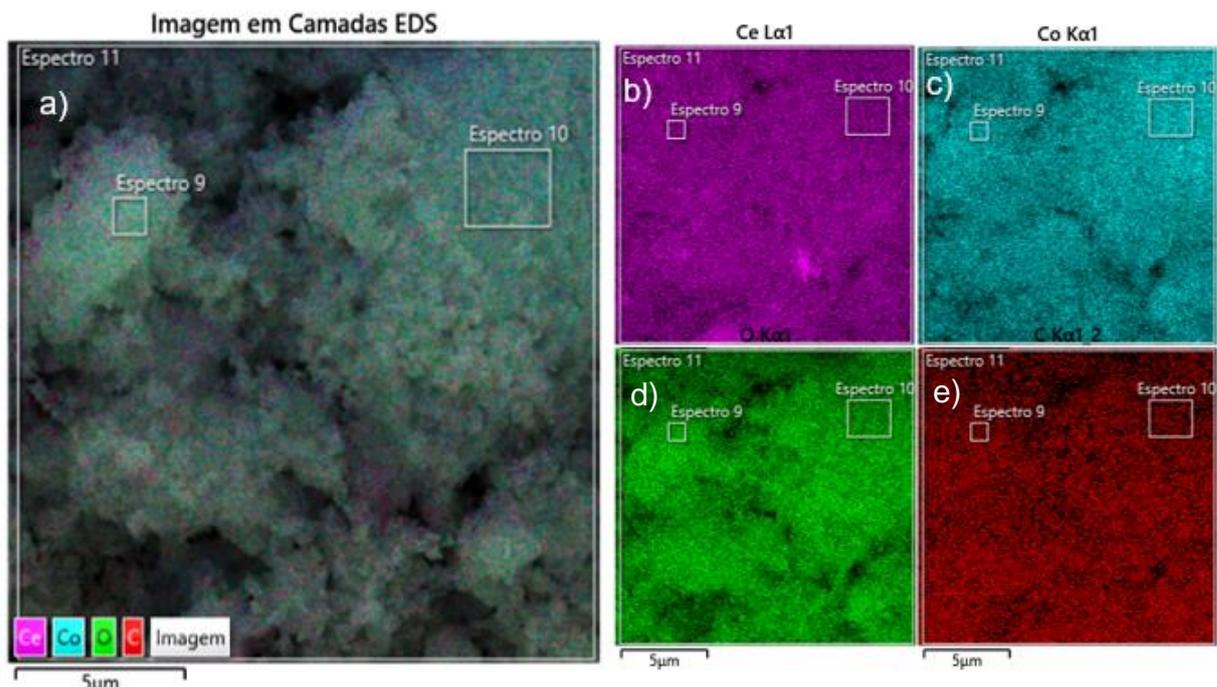


Figura 4.15 – Mapas de EDS para CeO₂/Co₃O₄ exibindo a distribuição dos elementos(a), distribuição de cério (b), cobalto (c), oxigênio (d) e carbono (e).

4.3.5 Voltametria de varredura linear (LSV)

Os ensaios eletroquímicos em meio básico para o compósito C1-50 se iniciaram pelas medidas de LSV e os resultados estão expressos nas Figuras 4.16 e 4.17. O gráfico interno à Figura 4.16, mostra os valores de sobrepotencial ($\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V}$) necessário para gerar a densidade de corrente individual do eletrodo. O eletrocatalisador sintetizado apresentou um sobrepotencial $\eta = 366 \text{ mV}$ para a reação de evolução do oxigênio utilizando uma densidade de corrente $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. De acordo com a Tabela 4, o valor de sobrepotencial obtido pode ser classificado como excelente [11].

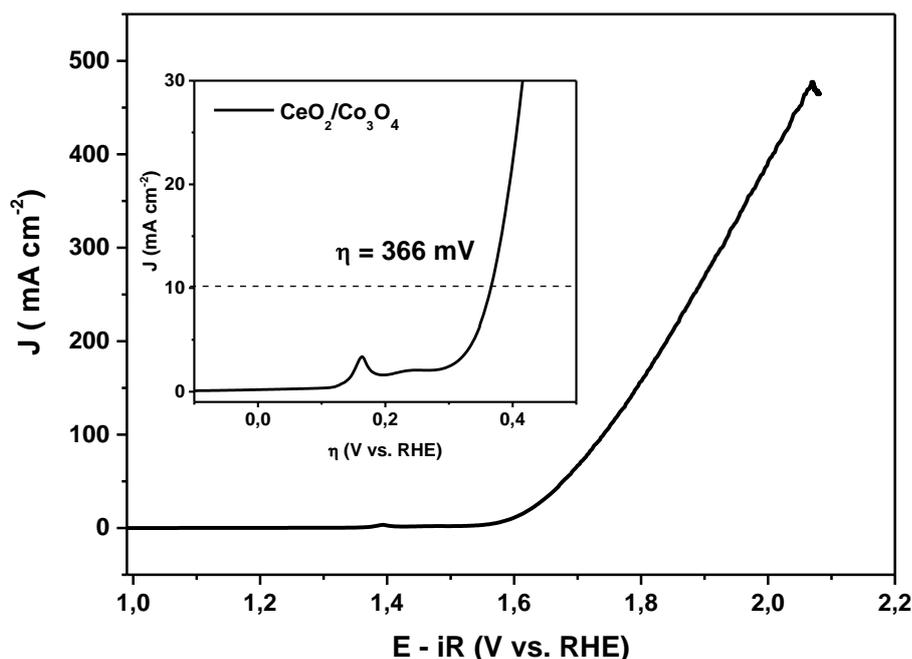


Figura 4.16 – Curvas de polarização anódica por LSV para o composto C1-50 em taxa de varredura de 5 mV s^{-1} em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

Tabela 4.1 – classificação de eletrocatalisador. Fonte: adaptado de Muhammad Tahir *et al.* 2017 [11].

Classificação do eletrocatalisador	Sobrepotencial em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (mV)
Ideal	200 – 300 mV
Excelente	300 – 400 mV
Bom	400 – 500 mV
Satisfatório	500 – 600 mV

Lili Li juntamente com seus colaboradores obtiveram o valor de sobrepotencial 450 mV para a cobaltita pura obtida a partir de ZIF-67 por método de síntese semelhante [45]. Enquanto que Huang, X. e colaboradores realizaram o estudo das partículas de $\text{CeO}_{2-\delta}$ aplicadas em OER, e obtiveram um sobrepotencial $\eta = 630 \text{ mV}$ [43], o que mostra um resultado ótimo do composto de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ em relação a seus compostos isolados, embora possuam morfologias levemente diferente em virtude do método de síntese. A melhora da atividade eletrocatalítica, quando comparado com a literatura pode ser indicada pela influência da presença cério na estrutura da cobaltita que induz a defeitos estruturais e eletrônicos. Além disso, a presença adicional de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ na superfície do eletrocatalisador pode propiciar maior quantidade de sítios ativos por área superficial disponível.

A plotagem do gráfico da inclinação de Tafel para amostra de eletrocatalisador C1-50 é ilustrada pela Figura 4.17. A inclinação de Tafel foi determinada como sendo $92,6 \text{ mV dec}^{-1}$. Esse dado foi obtido com base na equação 3.1, fazendo uso da densidade de corrente de troca (j_0).

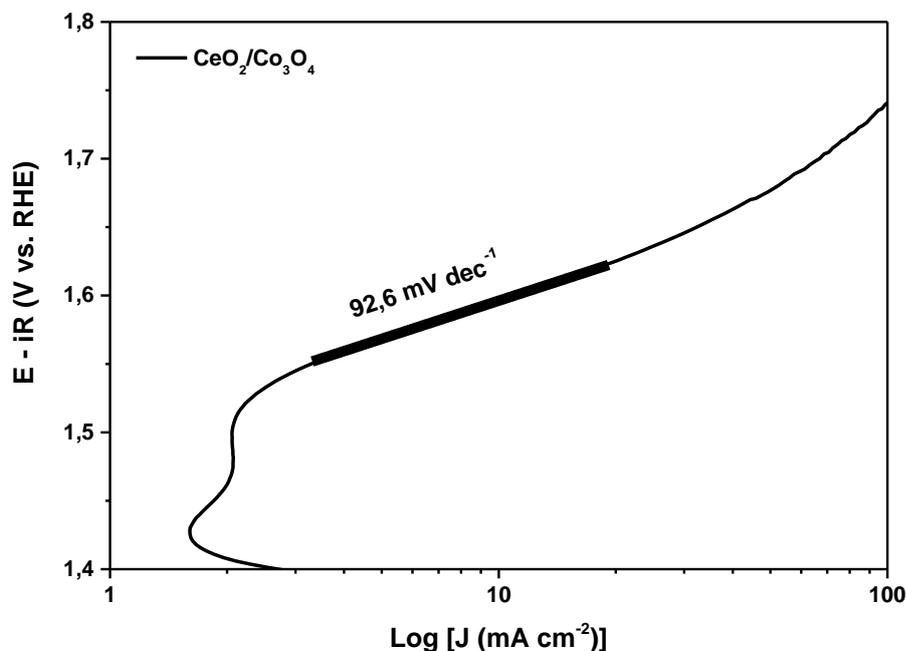


Figura 4.17 – Curvas de inclinação de Tafel a partir da polarização anódica através da LSV para o eletrocatalisador C1-50.

O mecanismo originalmente proposto pela reação modelo de Krasil'shchikov é dado pelas equações abaixo, que foram ligeiramente modificadas e atreladas aos valores das curvas de inclinação de Tafel, indicando de forma direta a cinética de reação do eletrocatalisador [93,33]:



Com base no valor de Tafel obtido, a cinética da reação mostra que a equação (4.3) é a que mais se ajusta à etapa determinante. Sendo assim, a etapa determinante

do processo eletrocatalítico envolvido é governada pela adsorção de espécies intermediárias (íons hidroxila provenientes do ambiente químico).

4.3.6 Área eletroquimicamente ativa (ECSA)

Através da técnica de voltametria cíclica, estimou-se uma proporção da superfície eletroquimicamente ativa, com base no valor obtido da capacitância de dupla camada (C_{DL}). Para a C_{DL} , variou-se a densidade de corrente anódica (i_a), na taxa de varredura ($10\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$), em uma região livre de influência de corrente faradaica. Observa-se, através da Figura 4.18, que os voltamogramas obtidos apresentam formato semelhante a retângulos, e ainda que as áreas aumentam proporcionalmente de acordo com o aumento da taxa de varredura, este fato pode ser atrelado ao processo difusivo da corrente capacitiva da C_{DL} . O valor de $C_{DL} = 3,19\text{ mF}$, calculado através da inclinação das curvas de CV, é representado na Figura 4.19. De acordo com a Equação 3.1, estabelecida na sessão 3, o valor estimado de ECSA para $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ foi de $79,8\text{ cm}^2$. A capacitância específica utilizada foi de $0,040\text{ mF cm}^{-2}$, este valor é comumente utilizado em alguns trabalhos da literatura para materiais eletrocatalíticos em meio alcalino [57,78,94].

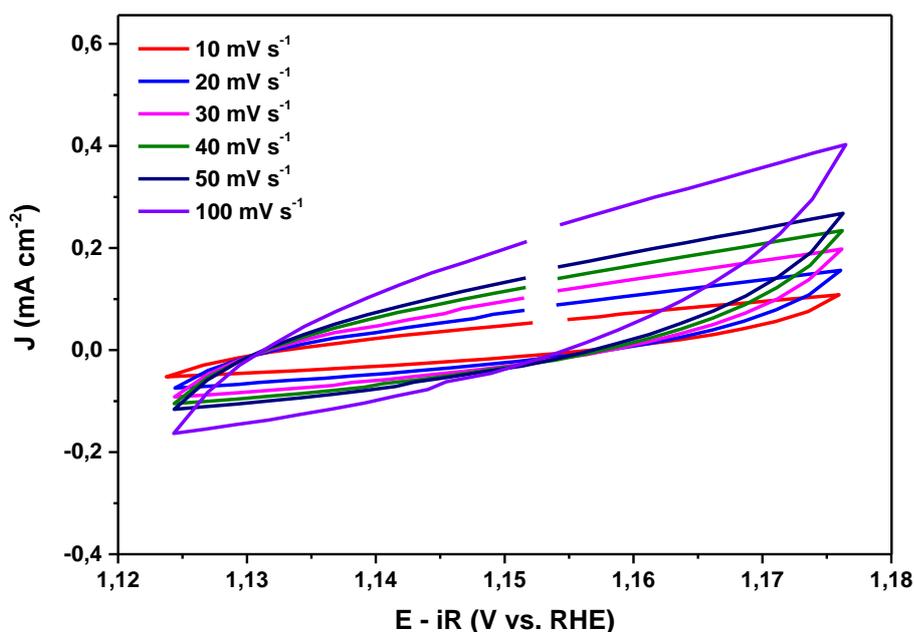


Figura 4.18 – Voltamogramas analisados na faixa de $10\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$ para o eletrodo a base de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

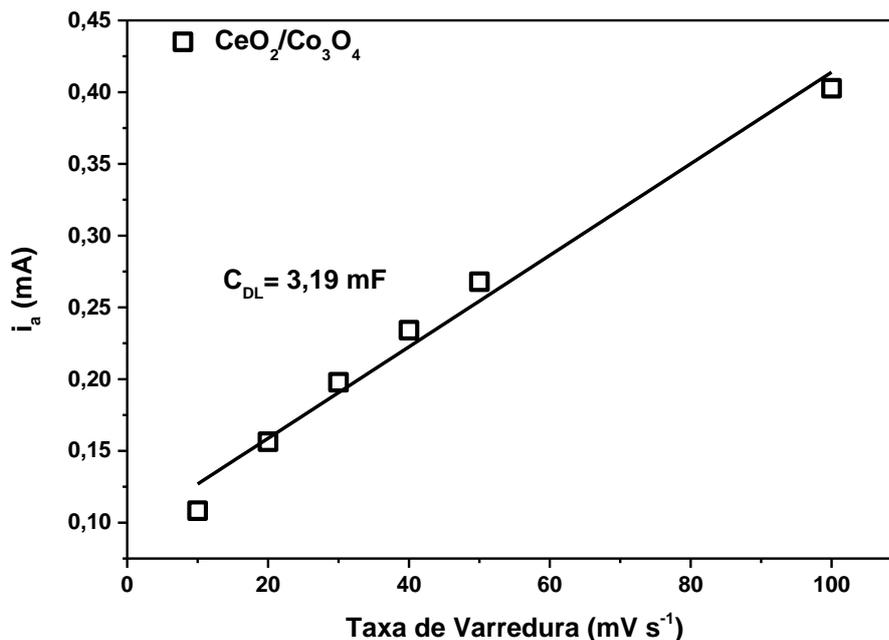


Figura 4.19 – Obtenção da C_{DL} a partir da corrente anódica (i_a) em função da taxa de varredura.

A atividade eletrocatalítica pode estar fortemente relacionada com a ECSA, de modo que, quanto maior for o valor obtido, maior será a quantidade de sítios disponíveis na superfície para que as espécies intermediárias adsorvidas possam interagir. Embora a ECSA seja um excelente indicativo da atividade eletrocatalítica, a morfologia, a condutividade e a maneira com que o eletrocatalisador interage com as espécies intermediárias influenciam diretamente no desempenho eletrocatalítico [94].

A Tabela 4.1, traz alguns resultados encontrados na literatura para materiais de composição similar e catalisadores comumente utilizados na OER em comparação com o eletrocatalisador sintetizado neste trabalho. Observa-se que a performance eletrocatalítica do composto C1-50 é igual ou superior à materiais similares já reportados na literatura.

Tabela 4.2 – Comparação dos desempenhos de vários materiais com composição similar aplicador em OER.

Material ativo	η_{10} vs. RHE (mV)	Tafel Slope (mV dec ⁻¹)	C_{DL} (mF)	Eletrólito	Referência
CeO ₂	630	288	-	1,0 M KOH	[43]
Ce(1)-Co ₃ O ₄	466	72	31,2	1,0 M KOH	[75]
Co ₃ O ₄	450	89	-	0,1 M KOH	[45]
Ce(5)-Co ₃ O ₄	409	100	20,2	1,0 M KOH	[75]

IrO ₂	398	97,7	-	1,0 M KOH	[63]
RuO ₂	372	85,8	-	1,0 M KOH	[63]
Ce(3)-Co ₃ O ₄	369	56	42,9	1,0 M KOH	[75]
CeO ₂ /Co ₃ O ₄	366	92,6	3,19	1,0 M KOH	Este trabalho
Co/CeO ₂	365	65	0,44	1,0 M KOH	[77]
10% CoO-CeO ₂	296	76,7	4,88	1,0 M KOH	[95]

4.3.7 Cronopotenciometria (CP)

Os dados obtidos através do cronopotenciograma (Figura 4.20), revelam que o eletrodo produzido com CeO₂/Co₃O₄ apresenta uma ótima estabilidade, mostrando variação de potencial inferior a 0,01 V em um tempo total de 15h.

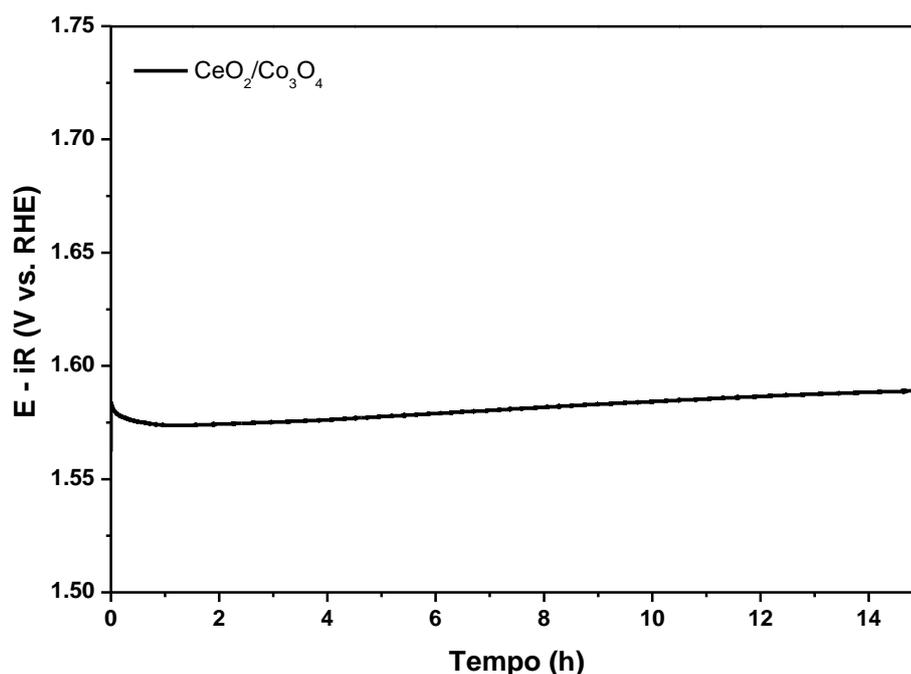


Figura 4.20 – Análise cronopotenciométrica de eletrodo baseado em CeO₂/Co₃O₄ na densidade de corrente $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e 1 mol L^{-1} de KOH.

De acordo com a análise de cronopotenciometria, o potencial inicial é de 1,583 V vs. RHE, mas após a primeira hora de análise o potencial decai a 1,574 V vs. RHE, este fato pode ser atrelado a um possível e pequeno desgaste do eletrodo. Sendo assim, a camada mais interna do eletrodo pode ser ativada e conseqüentemente atuar

na OER, proporcionando desta maneira, um menor gasto de potencial [83]. Ainda, observa-se que após a segunda hora de análise o potencial aumenta, atingindo seu máximo em 1,588 V vs. RHE, fato este que pode ser atribuído a liberação e formação de bolhas de O_2 na superfície do eletrodo, fazendo que os sítios ativos sejam imobilizados, e por esse motivo, necessite de maior potencial para que a OER possa continuar [33,97,98].

4.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS foi utilizada com o objetivo de avaliar a cinética do composto C1-50. Para tanto, os dados foram obtidos a partir da leitura dos potenciais antes, durante e após o processo de OER, isto é, em 1,22, 1,52 e 1,72 V vs. RHE, respectivamente. A Figura 4.21 ilustra o gráfico de Bode e na Figura 4.22 o gráfico de Nyquist.

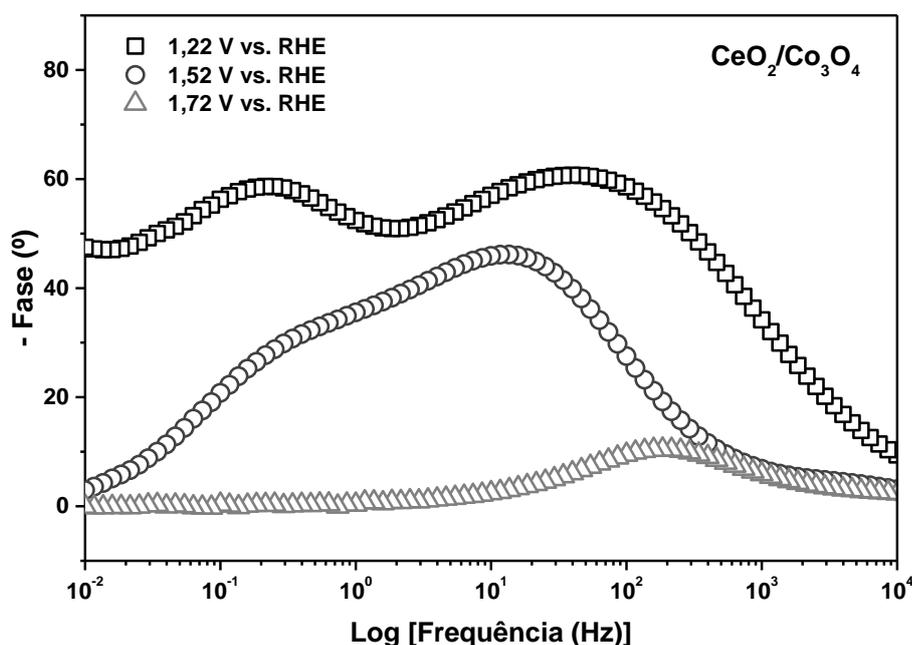


Figura 4.21 – Gráfico de Bode para CeO_2/Co_3O_4 .

O gráfico de Bode sugere que a OER pode estar ocorrendo em duas constantes de tempo ($\tau = RC$), ou seja, além dos eventos de transferência de carga, outros eventos estão ocorrendo, como por exemplo, a adsorção das espécies intermediárias na superfície do eletrodo, conforme sugere as Equações mecânicas 2.11 a 2.15, do processo que descreve a OER. Sendo assim, o modelo de circuito equivalente que

mais se enquadra nesta conjuntura, é o proposto por Harrington e Conway $R_s(C_{DL}[R_{CT}(R_{ad}C_{ad})])$, onde R_s é a resistência da solução (eletrólito) relacionada à queda ôhmica, C_{DL} descreve a capacitância de dupla camada, R_{CT} , R_{ad} e C_{ad} descrevem o processo de OER faradaico, sendo R_{CT} a resistência da transferência de carga, R_{ad} a resistência das espécies adsorvidas e C_{ad} a capacitância das espécies adsorvidas [98]. O circuito equivalente é ilustrado na Figura 4.22.

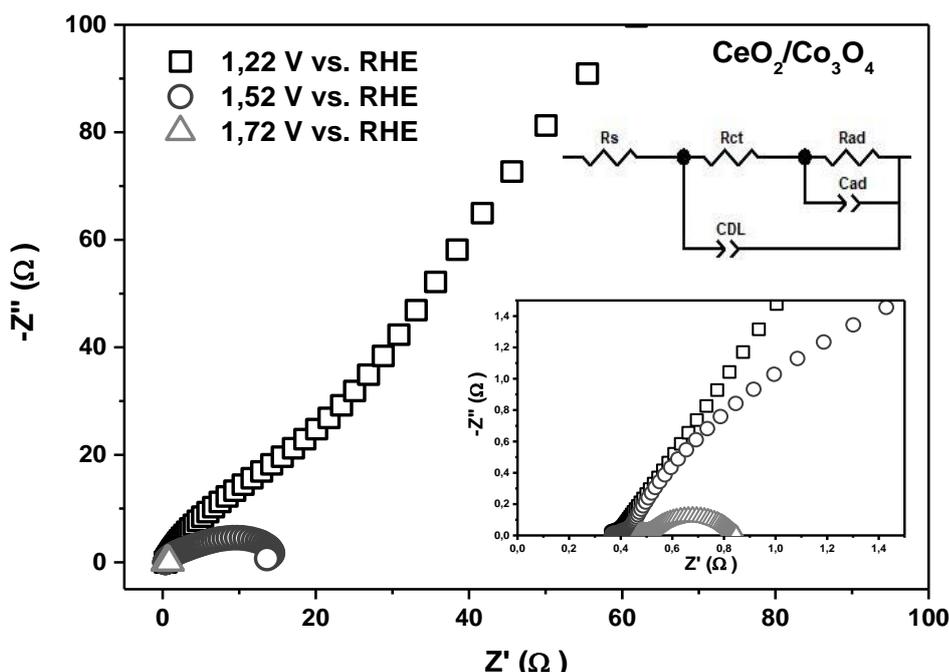


Figura 4.22 – Gráfico de Nyquist para CeO_2/Co_3O_4 .

A princípio, foi utilizado um elemento de fase constante (Q_{CPE}) como referência para exemplificar o comportamento de um capacitor imperfeito. Nesse sentido, os dados de impedância para a CPE foi estabelecida por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{CPE} (i\omega)^n} \quad (4.6)$$

onde, Q é o parâmetro de pseudocapacitância e n é um expoente variante no intervalo de $0 \leq n \leq 1$ que descreve o semicírculo gerado. A capacitância real foi obtida através da equação:

$$C_R = R^{(1-n)/n} Q_{CPE}^{1/n}$$

onde, R é R_{CT} ou R_{ad} e Q_{CPE} pode assumir Q_{CPE-DL} ou Q_{CPE-ad} [98], [99]. Tais resultados ajustados estão expressos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores ajustados obtidos através da análise dos espectros de impedância eletroquímica.

E (CeO₂/Co₃O₄) (V vs. RHE)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{DL} (mF)	R_{ad} (Ω)	C_{ad} (mF)
1,22	0,49	294,66	8,32	1724	0,81
1,52	0,40	6,40	11,85	9,271	77,29
1,72	0,44	0,09	0,02	0,315	3,02

Observa-se que o eletrodo apresentou uma resistência ôhmica muito baixa, para todos os potenciais variados entre as medições antes, durante e após a OER, o que por consequência reflete em um bom contato elétrico entre as interfaces do eletrodo (catalisador + espuma de níquel) e o eletrólito [33,101]. No gráfico de fase, o pico entre 1 e 1000 Hz, sugere estar atrelado com a constante de tempo do processo faradaico, isto é, a adsorção das espécies intermediárias, o que explica o alto valor de R_{ad} obtido inicialmente em baixa polarização (1,22 V vs. RHE), que também é consoante ao valor encontrado pela inclinação de Tafel 92,6 mV dec⁻¹.

Ainda, o máximo valor de C_{DL} e de C_{ad} é encontrado é durante o processo de OER, indicando maior adsorção de espécie intermediária no potencial de 1,52 V vs. RHE. Por outro lado, o valor mínimo de C_{DL} é dado em 1,72 V vs. RHE, que pode ser justificado pela grande incidência de bolhas de O₂ liberadas sobre a superfície do eletrodo [96].

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A partir da rota sintética escolhida neste trabalho foi possível obter os materiais almejados. As fases referentes ao compósito de $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ obtido a partir da calcinação do sistema de MOF-Ce@ZIF-67 foram de 83,18 e 16,72 %, evidências pelo refinamento Rietveld, para a cobaltita e a céria, respectivamente. Além disso, as demais técnicas como DRX, FTIR, e o UV-Vis apresentaram picos ou bandas característicos dos demais materiais sintetizados, confirmando a autenticidade e pureza nas fases cristalinas obtidas.

A TG permitiu verificar que o sistema do compósito C1-50 possui alta estabilidade térmica em temperaturas elevadas. As imagens de MEV, indicam a formação de morfologia irregular para o compósito, e os mapas de EDS mostram a homogeneidade do cério e do cobalto em diversas áreas do material, indicando a não segregação do compósito.

Na OER, os ensaios eletroquímicos de LSV para o eletrodo baseado em $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ demonstraram um sobrepotencial $\eta = 366$ mV gerado em densidade de corrente $j = 10$ mA cm^{-2} e solução de KOH 1 mol L^{-1} . A inclinação de Tafel foi de 92,6 mV dec^{-1} , o que indica que o mecanismo ocorre pela adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrocatalisador. Demais técnicas como a voltametria cíclica e a cronopotenciometria, permitiram estimar o valor de C_{DL} de 3,19 mF, ECSA de 79,8 cm^{-2} e alta estabilidade, variando apenas 0,01 V em teste de 15h.

Os dados dos ensaios de impedância eletroquímica, refletiram no circuito equivalente $R_s(C_{DL}[R_{CT}(R_{ad}C_{ad})])$, que demonstraram que a cinética é veemente governada pela adsorção de espécies intermediária na superfície do eletrocatalisador, como era previsto pela inclinação de Tafel.

Em suma, o compósito $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ se mostrou eficiente para OER, e possui excelente sobrepotencial e estabilidade, próximo a de outros eletrocatalisadores já divulgados na literatura com composição semelhante. Como perspectiva, pretende-se estender os estudos para outros valores de composição de entre céria/cobaltita, como também investigar as propriedades da superfície e morfologia pelas técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X e microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, avaliar a aplicabilidade dos materiais sintetizados em ensaios fotocatalíticos na degradação de poluentes orgânicos e oxidação de gases.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Zheng *et al.*, Current Research Trends and Perspectives on Solid-State Nanomaterials in Hydrogen Storage. **Research**, vol. 2021, p. 1–39, 2021, doi: 10.34133/2021/3750689.
- [2] T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, and A. da Silva César. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 42, no. 4, p. 2018–2033, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [3] C. Tarhan and M. A. Çil. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. **J. Energy Storage**, vol. 40, no. May, p. 102676, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102676.
- [4] F. Suleman, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab. Development of an integrated renewable energy system for multigeneration. **Energy**, vol. 78, p. 196–204, 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.09.082.
- [5] Z. Ma *et al.* Versatile construction of a hierarchical porous electrode and its application in electrochemical hydrogen production: a mini review. **Mater. Adv.**, vol. 2, no. 4, p. 1177–1189, 2021, doi: 10.1039/d0ma00825g.
- [6] I. Dincer and C. Acar. Smart energy solutions with hydrogen options. **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 43, no. 18, p. 8579–8599, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.120.
- [7] S. Guo, Q. Liu, J. Sun, and H. Jin. A review on the utilization of hybrid renewable energy. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 91, no. April, p. 1121–1147, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.105.
- [8] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita, and M. Hafner. The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective. **Sustain.**, vol. 13, no. 1, p. 1–26, 2021, doi: 10.3390/su13010298.
- [9] I. A. Da Silva, Hidrogênio: Combustível do Futuro. **Ensaio e Ciência C. Biológicas, Agrárias e da Saúde**, vol. 20, no. 2, p. 122, 2016, doi: 10.17921/1415-6938.2016v20n2p122-126.
- [10] M. I. Aydin, A. E. Karaca, A. M. M. I. Qureshy, and I. Dincer. A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters. **J. Environ. Manage.**,

- vol. 279, no. October 2020, p. 111793, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111793.
- [11] M. Tahir *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, vol. 37, no. May, p. 136–157, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [12] X. Li, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects. **J. Mater. Chem. A**, vol. 4, no. 31, p. 11973–12000, 2016, doi: 10.1039/c6ta02334g.
- [13] V. I. Markoulaki, I. T. Papadas, I. Kornarakis, and G. S. Armatas. Synthesis of ordered mesoporous CuO/CeO₂ composite frameworks as anode catalysts for water oxidation. **Nanomaterials**, vol. 5, no. 4, p. 1971–1984, 2015, doi: 10.3390/nano5041971.
- [14] X. Z. Song *et al.* Heterostructural Co/CeO₂/Co₂P/CoP@NC dodecahedrons derived from CeO₂-inserted zeolitic imidazolate framework-67 as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 45, no. 55, p. 30559–30570, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.120.
- [15] W. Han, M. Li, Y. Ma, and J. Yang. Cobalt-Based Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Hydrogen Evolution Reaction. **Front. Chem.**, vol. 8, no. November, p. 1–18, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.592915.
- [16] D. Dong, Y. Liu, and J. Li. Co₃O₄ Hollow Polyhedrons as Bifunctional Electrocatalysts for Reduction and Evolution Reactions of Oxygen. **Part. Part. Syst. Charact.**, vol. 33, no. 12, p. 887–895, 2016, doi: 10.1002/ppsc.201600191.
- [17] J. Zhou, Y. Dou, A. Zhou, R. M. Guo, M. J. Zhao, and J. R. Li. MOF Template-Directed Fabrication of Hierarchically Structured Electrocatalysts for Efficient Oxygen Evolution Reaction. **Adv. Energy Mater.**, vol. 7, no. 12, p. 1–10, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602643.
- [18] H. Xu *et al.* MOF-Derived Hollow CoS Decorated with CeO_x Nanoparticles for Boosting Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, vol. 57, no. 28, p. 8654–8658, 2018, doi: 10.1002/anie.201804673.
- [19] N. Liu *et al.* Synthesis of highly efficient Co₃O₄ catalysts by heat treatment ZIF-67 for CO oxidation. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, vol. 88, no. 1, p. 163–171, 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4784-x.

- [20] J. Li, S. Zou, X. Liu, Y. Lu, and D. Dong. Electronically Modulated CoP by Ce Doping as a Highly Efficient Electrocatalyst for Water Splitting. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, vol. 8, no. 27, p. 10009–10016, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c01193.
- [21] B. Hou and J. Wu. Halloysite nanotubes (HNTs)@ZIF-67 composites - A new type of heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. **Dalt. Trans.**, vol. 49, no. 48, p. 17621–17628, 2020, doi: 10.1039/d0dt03345f.
- [22] Q. Wang, F. Du, Y. Hou, Y. Zhang, M. Cui, and Y. Zhang. Preparation of a CeO₂–ZrO₂ based nano-composite with enhanced thermal stability by a novel chelating precipitation method. **Ceram. Int.**, vol. 47, no. 23, p. 33057–33063, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.206.
- [23] Y. Chen, N. Huang, and Y. Liang. Preparation of CeO₂/Cu-MOF/GO composite for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. **Ionics (Kiel)**, vol. 27, no. 10, p. 4347–4360, 2021, doi: 10.1007/s11581-021-04173-z.
- [24] M. Farahamndjou, M. Zarinkamar, and T. Firoozabadi. Synthesis of Cerium Oxide (CeO₂) nanoparticles using simple CO-precipitation method. **Rev. Mex. Física**, vol. 62, no. 5, p. 496–499, 2016.
- [25] F. Miguel, S. Mamede, D. O. S. Santos, F. António, C. Mamede, and D. O. S. Santos, “Combustível ‘hidrogénio,’” *Millenium*, vol. 0, no. 31, p. 252–270, 2016.
- [26] N. Sanchez, R. Ruiz, A. Rödl, and M. Cobo. Technical and environmental analysis on the power production from residual biomass using hydrogen as energy vector. **Renew. Energy**, vol. 175, p. 825–839, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.04.145.
- [27] W. Zhang, L. Cui, and J. Liu. Recent advances in cobalt-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions. **J. Alloys Compd.**, vol. 821, p. 153542, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153542.
- [28] S. Y. Tee *et al.* Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. **Adv. Sci.**, vol. 4, no. 5, 2017, doi: 10.1002/advs.201600337.
- [29] M. Humayun *et al.* Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications. **J. Energy Chem.**, vol. 66, p. 314–338, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.08.023.
- [30] Y.-Y. Wang *et al.* Recent advances in non-metal doped titania for solar-driven photocatalytic/photoelectrochemical water-splitting. **J. Energy Chem.**, vol. 66,

- p. 529–559, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.08.038.
- [31] C. Barca, A. Soric, D. Ranava, M. T. Giudici-Orticoni, and J. H. Ferrasse, Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: A review. *Bioresour. Technol.*, vol. 185, p. 386–398, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.063.
- [32] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, and K. Y. Wong. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 2, p. 851–918, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.
- [33] A. S. de Almeida *et al.* Hidrogênio, o combustível do futuro. *Divers. J.*, vol. 4, no. 2, p. 356–366, 2019, doi: 10.17648/diversitas-journal-v4i2.593.
- [34] A. A. Lourenço *et al.* Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 582, p. 124–136, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.08.041.
- [35] E. Fabbri and T. J. Schmidt. Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis. *ACS Catal.*, vol. 8, no. 10, p. 9765–9774, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02712.
- [36] J. E. Lee *et al.* Mini review on H₂ production from electrochemical water splitting according to special nanostructured morphology of electrocatalysts. *Fuel*, vol. 308, no. August 2021, p. 122048, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122048.
- [37] Y. Li *et al.* Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials. *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 11, p. 1–20, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903120.
- [38] V. D. Silva. Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para a reação de evolução do oxigênio. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2019. **Dissertação de mestrado.**
- [39] A. Radwan, H. Jin, D. He, and S. Mu, *Design Engineering, Synthesis Protocols, and Energy Applications of MOF-Derived Electrocatalysts*, vol. 13, no. 1. **Springer Singapore**, 2021.
- [40] I. C. Man *et al.* Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *Chem. Cat. Chem.*, vol. 3, no. 7, p. 1159–1165, 2011, doi: 10.1002/cctc.201000397.
- [41] Z. Albu *et al.* Improving water oxidation performance by implementing

- heterointerfaces between ceria and metal-oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 587, p. 39–46, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.12.006.
- [42] P. Chen, J. Ye, H. Wang, L. Ouyang, and M. Zhu. Recent progress of transition metal carbides/nitrides for electrocatalytic water splitting. *J. Alloys Compd.*, vol. 883, p. 160833, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160833.
- [43] X. Huang *et al.* Enhanced Water Splitting Electrocatalysis over MnCo₂O₄ via Introduction of Suitable Ce Content. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, p. 1169–1177, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04814.
- [44] Q. Ren, G. Cui, T. Li, M. Hassani, Y. Liu, and Z. Kou. High-Temperature Wear Behavior of Cobalt Matrix Composites Reinforced by LaF₃ and CeO₂. *Tribol. Lett.*, vol. 69, no. 4, p. 1–11, 2021, doi: 10.1007/s11249-021-01524-9.
- [45] L. Li, T. Tian, J. Jiang, and L. Ai, Hierarchically porous Co₃O₄ architectures with honeycomb-like structures for efficient oxygen generation from electrochemical water splitting. *J. Power Sources*, vol. 294, p. 103–111, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.056.
- [46] S. R. Batten *et al.* Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 8, p. 1715-1724, 2013, doi: 10.1351/PAC-REC-12-11-20
- [47] R. J. Kuppler *et al.* Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 23–24, p. 3042–3066, 2009, doi: 10.1016/j.ccr.2009.05.019.
- [48] X. Li *et al.* The Solvent Induced Inter-Dimensional Phase Transformations of Cobalt Zeolitic-Imidazolate Frameworks. *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 44, p. 10638–10643, 2017, doi: 10.1002/chem.201701721.
- [49] S. C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli, and N. R. Chaudhuri, Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of [Ln III₂(succinate)₃(H₂O)₂·0.5H₂O [Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Dy] polymeric networks: Unusual ferromagnetic coupling in Gd derivative. *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 22, p. 9114–9122, 2006, doi: 10.1021/ic060807d.
- [50] H. He, L. Hashemi, M. L. Hu, and A. Morsali. The role of the counter-ion in metal-organic frameworks chemistry and applications. *Coord. Chem. Rev.*, vol. 376, p. 319–347, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.08.014.
- [51] N. A. Khan and S. H. Jung. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with

- microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 285, p. 11–23, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.008.
- [52] H. Bin Wu and X. W. Lou, “Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 12, p. 1–16, 2017, doi: 10.1126/sciadv.aap9252.
- [53] L. Hu *et al.* In₂S₃ nanoparticles coupled to In-MOF nanorods: The structural and electronic modulation for synergetic photocatalytic degradation of Rhodamine B. **Environ. Res.**, vol. 203, no. May 2021, p. 111874, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.111874.
- [54] G. C. Santos, C. A. F. de Oliveira, F. F. da Silva, and S. Alves. Photophysical studies of coordination polymers and composites based on heterometallic lanthanide succinate. **J. Mol. Struct.**, vol. 1207, p. 127829, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.127829.
- [55] K. Archana, N. G. Pillai, K. Y. Rhee, and A. Asif. Super paramagnetic ZIF-67 metal organic framework nanocomposite. **Compos. Part B Eng.**, vol. 158, no. September 2018, p. 384–389, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.10.005.
- [56] M. A. Salaev, A. A. Salaeva, T. S. Kharlamova, and G. V. Mamontov. Pt–CeO₂-based composites in environmental catalysis: A review. **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 295, no. April, p. 120286, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120286.
- [57] Y. Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, and H. L. Jiang. Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 362, p. 1–23, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.02.008.
- [58] N. Nazar *et al.* Metal-organic framework derived CeO₂/C nanorod arrays directly grown on nickel foam as a highly efficient electrocatalyst for OER. **Fuel**, vol. 307, no. September 2021, p. 121823, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121823.
- [59] Y. Zhong, X. Xu, W. Wang, and Z. Shao. Recent Advances in Metal-Organic Framework Derivatives as Oxygen Catalysts for Zinc-Air Batteries. **Batter. Supercaps**, vol. 2, no. 4, p. 272–289, 2019, doi: 10.1002/batt.201800093.
- [60] D. Saliba, M. Ammar, M. Rammal, M. Al-Ghoul, and M. Hmadeh. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 140, no. 5, p. 1812–1823, 2018, doi: 10.1021/jacs.7b11589.
- [61] H. T. Kwon, H. K. Jeong, A. S. Lee, H. S. An, and J. S. Lee. Heteroepitaxially Grown Zeolitic Imidazolate Framework Membranes with Unprecedented

- Propylene/Propane Separation Performances. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 38, p. 12304–12311, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06730.
- [62] T. Chen *et al.* Ce-doped CoP nanoparticles embedded in carbon nanotubes as an efficient and durable catalyst for hydrogen evolution. *Nanotechnology*, vol. 31, no. 12, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab5bcd.
- [63] H. Jia *et al.* Facile synthesis of Fe, Co bimetal embedded nanoporous carbon polyhedron composites for an efficient oxygen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 563, p. 189–196, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.12.075.
- [64] X. Liu, J. Dong, B. You, and Y. Sun, Competent overall water-splitting electrocatalysts derived from ZIF-67 grown on carbon cloth. *RSC Adv.*, vol. 6, no. 77, p. 73336–73342, 2016, doi: 10.1039/c6ra17030g.
- [65] L. Zhong *et al.* Abundant Co-Nx sites onto hollow MOF-Derived nitrogen-doped carbon materials for enhanced oxygen reduction. *J. Power Sources*, vol. 492, no. February, p. 229632, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229632.
- [66] J. S. Lee, H. Rajan, M. Christy, and S. C. Yi. Optimization of active sites by sulfurization of the core–shell ZIF 67@ZIF 8 for rapid oxygen reduction kinetics in acidic media. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 18, p. 10739–10748, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.159.
- [67] S. A. Makhlof, Z. H. Bakr, K. I. Aly, and M. S. Moustafa. Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Superlattices Microstruct.*, vol. 64, p. 107–117, 2013, doi: 10.1016/j.spmi.2013.09.023.
- [68] P. L. Meena, R. Kumar, and K. Sreenivas, "Structural, elastic and magnetic properties of spinel Co₃O₄". *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. vol. 56, no. 11, p. 890-895, 2018.
- [69] M. P. Oliveira. Propriedades estruturais e magnéticas de cobaltitas. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2016. **Tese de doutorado**.
- [70] W. L. Smith and A. D. Hobson. The structure of cobalt oxide, Co₃O₄. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 29, no. 2, p. 362–363, 1973, doi: 10.1107/s0567740873002505.
- [71] J. Wang, X. Xiao, Y. Liu, K. Pan, H. Pang, and S. Wei. The application of CeO₂-based materials in electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 30, p. 17675–17702, 2019, doi: 10.1039/c9ta04804a.
- [72] X. Z. Song, W. Y. Zhu, X. F. Wang, and Z. Tan. Recent Advances of CeO₂-

- Based Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution as well as Nitrogen Reduction. **ChemElectroChem**, vol. 8, no. 6, p. 996–1020, 2021, doi: 10.1002/celec.202001614.
- [73] M. Yashima and S. Kobayashi. Positional disorder of oxygen ions in ceria at high temperatures. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 84, no. 4, p. 526–528, 2004, doi: 10.1063/1.1644053.
- [74] C. A. F. De Oliveira *et al.* Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions. **J. Mol. Struct.**, vol. 1041, p. 61–67, 2013, doi: 10.1016/j.molstruc.2013.03.001.
- [75] J. Zhou *et al.* Improving the oxygen evolution activity of Co₃O₄ by introducing Ce species derived from Ce-substituted ZIF-67. **Sustain. Energy Fuels**, vol. 3, no. 11, p. 3201–3207, 2019, doi: 10.1039/c9se00541b.
- [76] A. F. V. Lima. Compósitos de cobaltitas/carvão ativo aplicados como eletrocatalisadores na reação de evolução de oxigênio. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2021. **Dissertação de mestrado**.
- [77] M. Akbayrak and A. M. Önal. Metal oxides supported cobalt nanoparticles: Active electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Electrochim. Acta**, vol. 393, p. 139053, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139053.
- [78] J. S. Sagu, D. Mehta, and K. G. U. Wijayantha. Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. **Electrochem. commun.**, vol. 87, no. December, p. 1–4, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2017.12.017.
- [79] Y. Zhang, W. Liao, and G. Zhang. A general strategy for constructing transition metal Oxide/CeO₂ heterostructure with oxygen vacancies toward hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction. **J. Power Sources**, vol. 512, no. September, p. 230514, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230514.
- [80] M. Etzi Coller Pascuzzi, M. van Velzen, J. P. Hofmann, and E. J. M. Hensen. On the Stability of Co₃O₄ Oxygen Evolution Electrocatalysts in Acid. **ChemCatChem**, vol. 13, no. 1, p. 459–467, 2021, doi: 10.1002/cctc.202001428.
- [81] M. M. Baig, I. H. Gul, S. M. Baig, and F. Shahzad. The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. **J. Energy Storage**, vol. 44, p. 103370, 2021, doi:

- 10.1016/j.est.2021.103370.
- [82] C. A. F. Oliveira. De compostos de coordenação a Metal-Organic Frameworks: síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de novos materiais. Recife: Universidade Federal da Pernambuco, 2013. **Tese de doutorado**.
- [83] A. A. Lourenço. Zeolitic Imidazolate Frameworks 67 (ZIF-67) como molde para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores na reação de evolução de oxigênio. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2020. **Dissertação de mestrado**.
- [84] J. Du, C. Li, and Q. Tang. Oxygen vacancies enriched Co₃O₄ nanoflowers with single layer porous structures for water splitting. *Electrochim. Acta*, vol. 331, p. 135456, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135456.
- [85] J. Taghavimoghaddam, G. P. Knowles, and A. L. Chaffee. Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol. *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 358, p. 79–88, 2012, doi: 10.1016/j.molcata.2012.02.014.
- [86] M. Ando, K. Kadono, K. Kamada, and K. Ohta. Third-order nonlinear optical responses of nanoparticulate Co₃O₄ films. *Thin Solid Films*, vol. 446, no. 2, p. 271–276, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.09.073.
- [87] Y. Huang, C. F. Yan, C. Q. Guo, and S. L. Huang. Enhanced photoreduction activity of carbon dioxide over Co₃O₄/CeO₂ catalysts under visible light irradiation. *Int. J. Photoenergy*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/230808.
- [88] O. L. Pop *et al.* Cerium oxide nanoparticles and their efficient antibacterial application in vitro against gram-positive and gram-negative pathogens. *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1–15, 2020, doi: 10.3390/nano10081614.
- [89] J. Pal and P. Chauhan. Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals. *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 5, p. 575–579, 2010, doi: 10.1016/j.matchar.2010.02.017.
- [90] G. Wang *et al.* Hydrothermal synthesis and optical, magnetic, and supercapacitance properties of nanoporous cobalt oxide nanorods. *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, p. 4357–4361, 2009, doi: 10.1021/jp8106149.
- [91] M. Hassanpour, M. Salavati-Niasari, and H. Safardoust-Hojaghan. Sol-gel synthesis and characterization of Co₃O₄/CeO₂ nanocomposites and its application for photocatalytic discoloration of organic dye from aqueous

- solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 6, p. 7001–7015, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11040-3.
- [92] F. Ren *et al.* Synthesis of PtRu alloy nanofireworks as effective catalysts toward glycerol electro-oxidation in alkaline media. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 608, p. 800–808, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.10.054.
- [93] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 45, p. 16977–16987, 2013, doi: 10.1021/ja407115p.
- [94] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, and W. Jaegermann. The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst. *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 234, no. 5, p. 979–994, 2020, doi: 10.1515/zpch-2019-1514.
- [95] W. Li, L. Zhao, C. Wang, X. Lu, and W. Chen. Interface Engineering of Heterogeneous CeO₂-CoO Nanofibers with Rich Oxygen Vacancies for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 39, p. 46998–47009, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c11101.
- [96] V. D. Silva, T. A. Simões, J. P. F. Grilo, E. S. Medeiros, and D. A. Macedo. Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis. *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 15, p. 6648–6659, 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04481-1.
- [97] S. H. Ahn *et al.* Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis. *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 81, p. 9323–9325, 2013, doi: 10.1039/c3cc44891f.
- [98] J. R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A. T. Bell, and T. D. Tilley. Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 33, p. 19022–19029, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05861.
- [99] R. A. Raimundo *et al.* Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 139, 2020, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [100] Y. Wu, Y. Gao, H. He, and P. Zhang. Electrodeposition of self-supported Ni–Fe–

Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction.
Electrochim. Acta, vol. 301, p. 39–46, 2019, doi:
10.1016/j.electacta.2019.01.151.