

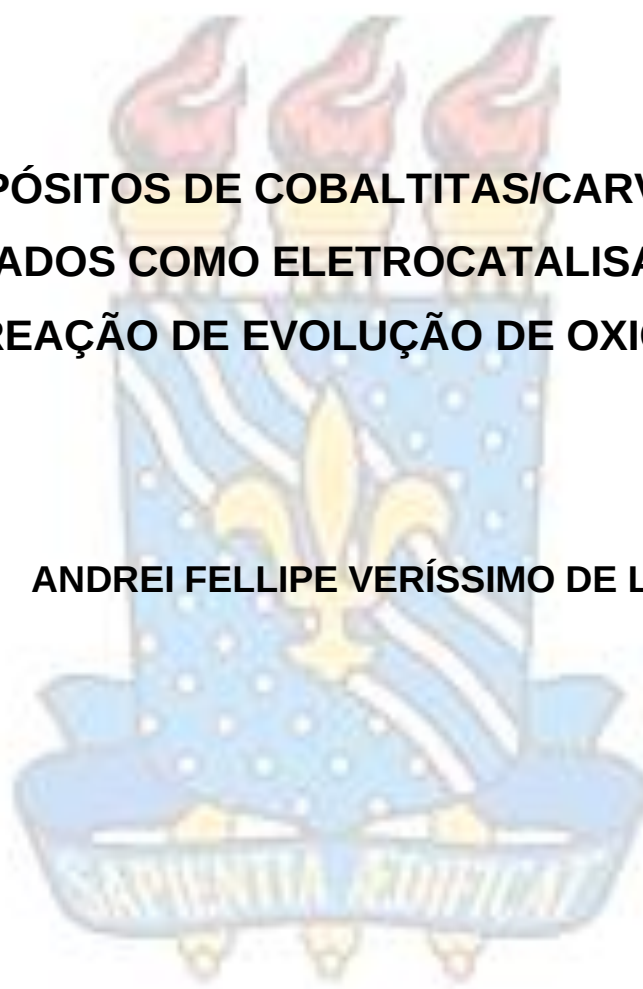


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPÓSITOS DE COBALTITAS/CARVÃO ATIVO
APLICADOS COMO ELETROCATALISADORES NA
REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO**

ANDREI FELLIPE VERÍSSIMO DE LIMA



João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2021



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPÓSITOS DE COBALTITAS/CARVÃO ATIVO APLICADOS
COMO ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE
OXIGÊNIO**

ANDREI FELLIPE VERÍSSIMO DE LIMA*

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

Orientador: Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva

Coorientador: Daniel Araújo de Macedo

Área de Concentração: Química Inorgânica

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2021

L732c Lima, Andrei Fellipe Veríssimo de.

Compósitos de cobaltitas/carvão ativo aplicados como eletrocatalisadores na reação de evolução de oxigênio / Andrei Fellipe Veríssimo de Lima. - João Pessoa, 2021.
61 f. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.

Coorientação: Daniel Araujo de Macedo.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Cobaltita. 2. OER. 3. ZIF-67. 4. Compósitos carbonáceos. 5. Eletrocatalise. I. Silva, Fauston Fred da. II. Macedo, Daniel Araujo de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 549.324.41(043)

Compósitos de cobaltitas/carvão ativo aplicados como eletrocatalisadores na reação de evolução de oxigênio.

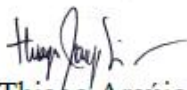
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Andrei Fellipe Veríssimo de Lima e aprovada pela banca examinadora em 19 de fevereiro de 2021.



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



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
DEMA - UFPB
2º. Orientador



Prof. Dr. Thiago Araújo Simões
Centro de Tecnologia e Energia – UFRB-BA
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Departamento de Química - UFPB
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 19/02/2021, digitalizadas e certificadas pelo Prof. Dr.

Fausthon Fred da Silva (SIAPE 1726817) em 19/02/2021



A minha família, razão de minha
existência.

A Deus.

Agradeço ao meu orientador pela
paciência e grandes ensinamentos.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e
aprende o que ensina.”

Cora Coralina

RESUMO

O gás hidrogênio (H_2) tem se destacado como uma fonte limpa e renovável, como alternativa para substituir os combustíveis fósseis. A quebra eletrolítica da água é o processo mais vantajoso para a obtenção do H_2 , pensando pelo viés das questões ambientais. As reações centrais da eletrólise da água são a Reação de Evolução do Oxigênio (OER) e a Reação de Evolução do Hidrogênio (HER). Entretanto, a eletrólise da água exige um alto consumo de energia elétrica, demandado principalmente pela OER. Os catalisadores são uma alternativa para viabilizar energeticamente esse processo. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização eletroquímica de compósitos a base de cobaltita e carvão ativado (Co_3O_4/C) para aplicação como eletrocatalisadores para OER. Estes compósitos foram obtidos via tratamento térmico a $350^\circ C$ de compósitos contendo ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks 67) e diferentes percentagens de carvão ativo (10, 30 e 50% em massa). Os três compósitos precursores (ZIF-67/C) foram caracterizados via difração de raios X de pó (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), que mostraram os sinais característicos dos componentes, confirmando a cristalização da ZIF-67 mesmo na presença do carvão ativo. A decomposição térmica dos precursores também foi avaliada via análise termogravimétrica (TGA). Os eletrocatalisadores Co_3O_4/C também foram caracterizados por DRX e IV. Os padrões de difração indicam a formação das cobaltitas com fase cristalina cúbica, além da presença dos sinais do carvão amorfo, confirmando a formação do compósito. Estes dados também foram corroborados pelos espectros de infravermelho, que mostraram as principais vibrações dos grupos orgânicos presentes no carvão ativo, bem como os estiramentos da ligação Co-O. O desempenho eletrocatalítico na OER foi avaliado via voltametria cíclica e de varredura linear, em meio alcalino. Embora todos os compósitos tenham sido classificados como “excelentes” segundo a literatura, o Co_3O_4/C_{10} teve desempenho superior, com sobrepotencial de 321 mV e uma inclinação de Tafel igual a $71,97 \text{ mV dec}^{-1}$ para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Observou-se uma relação inversa entre o desempenho eletrocatalítico

e a quantidade de carvão na amostra. Todos os compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ obtidos apresentam desempenho igual ou superior quando comparado com materiais similares da literatura.

Palavras-Chaves: OER, Cobaltita, ZIF-67, Compósitos Carbonáceos, Eletrocatalise.

ABSTRACT

Hydrogen gas (H_2) has stood out as a clean and renewable source, and an alternative to replace fossil fuels. The water electrolytic splitting is the most advantageous process for obtaining H_2 , considering environmental issues. The main reactions of water electrolysis are the Oxygen Evolution Reaction (OER) and the Hydrogen Evolution Reaction (HER). However, there is a high consumption of electrical energy caused mainly by OER, and catalysts are an alternative to make this process energetically feasible. Therefore, in this work three composites based on cobaltite and activated carbon (Co_3O_4/C) were synthesized and applied as electrocatalysts in OER. These composites were obtained via thermal treatment at 350 °C of composites containing ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks 67) and different percentages of activated carbon (10, 30 and 50% m/m). The three precursor composites (ZIF-67/C) were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and infrared absorption spectroscopy (IR), which showed the characteristic signs of the components, confirming the crystallization of ZIF-67 even at presence of activated coal. The thermal decomposition of the precursors was also evaluated via thermogravimetric analysis (TGA). Co_3O_4/C electrocatalysts were also characterized by XRD and IR. Powder patterns indicate the formation of cobaltites with cubic crystalline phase, in addition to the presence of amorphous carbon signals, confirming the formation of the composite. These data were also corroborated by infrared spectra, which showed the main vibrations of the organic groups present in the active carbon, as well as the stretches of the Co-O bond. The electrocatalytic performance in the OER was evaluated using cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry, in an alkaline medium. Although all composites have been classified as “excellent” according to the literature, Co_3O_4/C_{10} performed better, with 321 mV overpotential and a Tafel slope of 71.97 mVdec⁻¹ to obtain a current density of 10 mA cm⁻². An inverse relationship was observed between electrocatalytic performance and the amount of coal in the sample. All Co_3O_4/C composites obtained present an equal or superior performance when compared with similar materials with the literature.

Keywords: OER, Cobaltite, ZIF-67, carbonaceous composites, electrocatalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

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

CP – cronopotenciometria

C_s – capacitância específica [F cm⁻²]

CV – Cyclic voltammetry, voltametria cíclica

DRX – difração de raios X

ECSA – área eletroquimicamente ativa [cm²]

HER – hydrogen evolution reaction, reação de evolução do hidrogênio

I_a – corrente anódica [A]

J – densidade de corrente [A cm⁻²]

LSV – linear sweep voltammetry, voltametria de varredura linear

MOFs – metal organic frameworks

η – sobrepotencial

OER – oxygen evolution reaction, reação de evolução do oxigênio

RHE – eletrodo reversível de hidrogênio

R_s – resistência da solução [Ω]

TGA – análise termogravimétrica

ZIFs – zeolitic imidazolate frameworks, redes de imidazolato zeolítico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo simplificado da reação de evolução de oxigênio catalisada na superfície dos óxidos metálicos [13].....	20
Figura 2. Estrutura de Espinélio [22].	23
Figura 3. Estrutura da ZIF-67	26
Figura 4. Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos.	32
Figura 5. Difractogramas dos compósitos ZIF-67/C em comparação com o carvão ativado e com a ZIF-67	38
Figura 6. Difractogramas de Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$	39
Figura 7. Espectros de infravermelho da ZIF-67 e do Carvão ativado.	40
Figura 8. Espectros dos compósitos ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50.	41
Figura 9. Espectros de infravermelho dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$	42
Figura 10. Curvas termogravimétricas ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50.	43
Figura 11. Curvas termogravimétricas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$	44
Figura 12. Curvas de polarização anódica por LSV para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$	45
Figura 13. Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados	47
Figura 14. Voltamogramas das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$	48
Figura 15. Valores de CDL calculados a partir dos dados de voltametria cíclica	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos catalisadores para reação na OER	21
Tabela 2. Eletrocatalisadores a base de óxidos de cobalto, em comparação com os óxidos de Irídio e Rutênio.....	25
Tabela 3. Reagentes e solventes usados neste trabalho.....	29
Tabela 4. Massas e composição percentual dos compósitos.....	36
Tabela 5. Rendimentos percentuais em massa dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	37
Tabela 6. Principais parâmetros experimentais obtidos a partir das medidas eletroquímicas dos compósitos sintetizados em comparação com a literatura.	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
1.1 OBJETIVOS.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 O H ₂ COMO FONTE ENERGÉTICA E SUAS FORMAS DE PRODUÇÃO	17
2.2 A PRODUÇÃO DE H ₂ A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	19
2.2.1 A Reação de Evolução do Oxigênio (OER).....	20
2.3 ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES PARA A OER.....	21
2.4. ESPINÉLIOS E CATALISADORES A BASE DE COBALTO.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	29
3.2 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS	29
3.2.1 Procedimento das calcinações	30
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	30
3.3.1 Difração de raios-X de pó	30
3.3.2 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho	31
3.3.3 Análise termogravimétrica	31
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS E DESCRIÇÃO DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	31
3.4.1 Preparação dos eletrodos	31
3.4.2 Voltametria de varredura linear (LSV).....	32
3.4.3 Voltametria cíclica (CV).....	33
3.4.4 Área eletroquimicamente ativa (ECSA)	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 SOBRE AS SÍNTESES	36
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ	37
4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	39
4.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	42
4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	44
4.5.1 Voltametria de varredura linear (LSV).....	44
4.5.2 Voltametria cíclica e a área eletroquimicamente ativa (ECSA)	47

5 CONCLUSÕES.....	52
6 PERSPECTIVAS.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A maioria das fontes de energia utilizadas hoje é oriunda de combustíveis fósseis (aqueles que se originam da fossilização de animais, vegetais e micro-organismos durante milhares de anos) como o petróleo, o gás natural e o carvão mineral [1]. Nas últimas décadas, a preocupação em relação à produção de energia tem sido colocada em discussão mundialmente [1]. Nesse debate, dois fatores são os que chamam mais atenção: o primeiro diz respeito a estes combustíveis serem considerados não renováveis. Enquanto o segundo reside nas consequências ambientais negativas ocasionadas pelo consumo desses tipos de combustíveis como, por exemplo, a emissão de gases que aceleram o efeito estufa (CO , CO_2 , SO_x , NO_x) [2]. Sendo assim, faz-se necessário encontrar formas de produção de energia que sejam renováveis e que não sejam poluentes.

Dentre as fontes de energia renováveis é possível citar vários tipos tais como solar, eólica, hidrelétrica, biomassa, entre outras. Entretanto, dentre essas fontes renováveis, o gás hidrogênio (H_2) que desponta como tendo um forte potencial para substituir os combustíveis fósseis. Estima-se que no ano de 2080, o H_2 será responsável por 90% da geração de energia do planeta [3]. Vários são os fatores que contribuem para essa conclusão, como o alto poder calorífico do H_2 e o fato de sua combustão ser considerada limpa, produzindo apenas água (H_2O) [3]. Uma grande barreira na utilização do gás hidrogênio como combustível está em sua produção, a qual pode ser feita por processos térmicos, eletrolíticos e bioquímicos. Os processos térmicos e bioquímicos carregam consigo, entre outros, um principal inconveniente: emitirem gases poluentes [3].

Os processos eletrolíticos usando água como precursor, por não produzirem gases danosos, são mais vantajosos para a obtenção do H_2 pensando pelo viés das questões ambientais. Além disso, o processo de síntese de H_2 por eletrólise da água apresenta alta pureza [4]. Contudo, a produção de hidrogênio via eletrólise da água também possui um inconveniente: o alto consumo de energia elétrica necessário para quebrar as moléculas de água em H_2 e O_2 . Esse alto consumo de energia elétrica é ocasionado principalmente pelo processo anódico conhecido pela Reação de

Evolução do Oxigênio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*) [5]. Uma alternativa para diminuir esse alto consumo de energia é desenvolver eletrocatalisadores que possam tornar esse processo energeticamente mais favorável [6].

Estruturas metal-orgânicas (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) ou polímeros de coordenação são uma classe de compostos formada por íons metálicos coordenados com ligantes orgânicos formando estruturas 1D, 2D e 3D, com grandes áreas superficiais e diversidade estrutural e de composição química [7]. Atualmente, as MOFs têm sido utilizadas como precursores de novos materiais inorgânicos, tais como óxidos metálicos, nanopartículas metálicas e compósitos com materiais carbonáceos (nanotubos, grafeno, etc). Além disso, estes materiais derivados das MOFs têm sido empregados frequentemente como catalisadores na OER [8,9].

1.1 OBJETIVOS

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é desenvolver eletrocatalisadores a base de óxidos metálicos obtidos a partir de compósitos formados pelo polímero de coordenação 2-metilimidazolato de cobalto (ZIF-67) e carvão ativo, com alto desempenho na reação de evolução de oxigênio.

O objetivo proposto será satisfeito com o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- ✓ Obter os compósitos formados pela ZIF-67 com 50%, 30% e 10% em massa de carvão ativo (CA), usando método de síntese a temperatura e pressão ambiente;
- ✓ Sintetizar os compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ a partir dos compósitos carvão ativo + ZIF-67;
- ✓ Caracterizar quimicamente, termicamente e estruturalmente os materiais sintetizados a partir de técnicas como difração de raios-X de pó (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de absorção no infravermelho (IV);

- ✓ Estudar o potencial eletrocatalítico dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ em meio alcalino a partir das técnicas de varredura linear (LSV) e voltametria cíclica (CV) e correlacionar a atividade eletrocatalítica dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ com a percentagem de CA nos respectivos precursores;

Capítulo 2

Revisão

Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O H₂ COMO FONTE ENERGÉTICA E SUAS FORMAS DE PRODUÇÃO

O sistema energético mundial na atualidade é baseado nos combustíveis fósseis para a geração de energia estacionária e veicular, além da indústria também demandar um alto consumo de energia proveniente dos combustíveis fósseis. Esse tipo de combustível vem suprimindo as necessidades energéticas mundiais desde o século XVIII, sendo responsável por 80% da produção de energia global [3]. No entanto, as fontes de energia renováveis têm sido estudadas como alternativas para garantir a sustentabilidade das sociedades modernas. Dentre estas, o gás hidrogênio surge como um promissor portador de energia [3].

O elemento químico hidrogênio é o mais abundante encontrado no universo, representando 75% de sua massa e 90% de todas as moléculas existentes contém este elemento [1]. O H₂ apresenta maior energia por unidade de massa que qualquer combustível atualmente conhecido, com cerca de 120,7 KJ/g, o que significa três vezes mais energia na forma de calor que o petróleo [1]. Quando liquefeito, ocupa um espaço 700 vezes menor que ocuparia no estado gasoso, o que facilita bastante o seu armazenamento e o seu transporte. É um composto com alta capacidade de armazenar energia e, por este motivo, sua utilização como fonte renovável de energia vem sendo amplamente pesquisada [1]. O gás hidrogênio é também uma alternativa eficiente para mitigar problemas ambientais causados por combustíveis fósseis, especialmente no tocante a poluição atmosférica em grandes cidades [3]. Desse modo, o H₂ torna-se uma alternativa para variar o sistema energético com a garantia de fornecimento seguro, podendo ainda ser convertido em energia elétrica quando necessário.

O uso do hidrogênio como combustível em veículos está em constante progresso e já é uma realidade em países desenvolvidos [3]. Muitos estudos direcionados para a produção de H₂ ganham muita força, pois este não é uma fonte de energia primária e sim um veículo energético que não existe na natureza de forma livre, sendo necessário produzi-lo ou transportá-lo ou até mesmo armazená-lo antes de sua utilização [1]. Deve-se salientar também que a quantidade de gás hidrogênio que existe na natureza não é suficiente para suprir as demandas energéticas

mundiais. Nesse contexto, produzir H_2 se torna uma necessidade para suprir tais demandas. Esse combustível pode ser obtido partindo-se de qualquer substância que possua o elemento hidrogênio em sua composição [3].

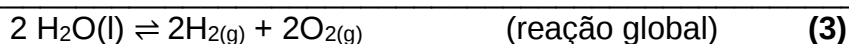
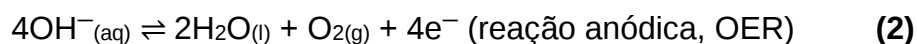
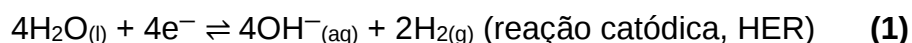
A atual produção de hidrogênio representa em torno de 2% da demanda primária de energia. Quase metade do hidrogênio usado no mundo (48%) vem da reforma a vapor do gás natural, que ainda se mostra a rota mais econômica e a principal cadeia de produção mundial, sendo 96% dessa produção proveniente de combustíveis fósseis [10].

Há várias maneiras para produzir H_2 , pode-se dividir essas formas em três áreas principais: a eletroquímica, a fotolítica e a termoquímica. Os processos eletrolíticos se baseiam na utilização de energia elétrica ou térmica para promover a decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio moleculares. É possível citar como principais processos eletrolíticos a eletrólise e a termólise da água. Já os processos fotolíticos usam energia proveniente da luz e os principais são os sistemas fotobiológicos e fotoeletroquímicos. Por sua vez, os processos termoquímicos usam matéria-prima de origem fóssil ou renovável, energia na forma de calor e catalisadores para transformar essa matéria-prima em gás hidrogênio. Tendo como principais processos a gaseificação de biomassa e pirólise, a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma autotérmica e a reforma oxidativa [11]. A viabilidade e a escolha do processo de produção do gás hidrogênio vão depender de fatores como a escala de produção, a matéria-prima disponível e o imediatismo ou não de sua utilização [11].

Entre os sistemas governados por reações eletroquímicas, as células de eletrólise da água estão entre as maneiras mais eficientes, simples e confiáveis para a produção de H_2 . As reações centrais no processo de eletrólise são a Reação de Evolução do Oxigênio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*) e a Reação de Evolução do Hidrogênio (HER, do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) [5]. Neste trabalho, a atenção será concentrada na produção do gás hidrogênio via eletrólise da água, que têm se consolidado como o método mais promissor para a obtenção do H_2 como combustível [4].

2.2 A PRODUÇÃO DE H₂ A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA

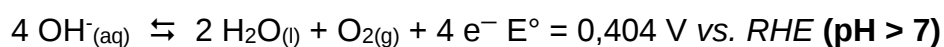
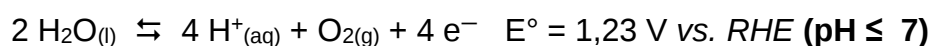
Dentre as formas de produção de H₂ citadas anteriormente, a eletrólise da água apresenta grande potencial para produção em larga escala [3]. Este processo ocorre através da quebra da molécula de água com a produção de gás hidrogênio no cátodo (polo negativo) e de gás oxigênio no ânodo (polo positivo) em meio ácido ou básico [12]. Essa reação redox é não espontânea onde a força motriz é a corrente elétrica imposta ao sistema, podendo ser descrita pelas seguintes semirreações, a temperatura ambiente e pH alcalino:



Durante o processo, há um alto consumo energético, o que ocasiona um elevado custo na produção do H₂, e isso é um fator de grande obstáculo para a utilização dessa tecnologia em larga escala [5]. Para essas semirreações ocorrerem (HER e OER) é necessário um potencial teórico mínimo de 1,23 volts à temperatura ambiente (25°C). Entretanto, para que a eletrólise ocorra, é requerido um potencial superior ao potencial padrão esperado, e tensão adicional é denominada de sobrepotencial (η) [12]. Uma vez que esse sobrepotencial é uma barreira para que a reação prossiga, quanto menor for esse sobrepotencial, menor será o consumo energético e mais favorecida será a reação. Diante do exposto, o papel dos eletrocatalisadores é, assim, reduzir o sobrepotencial o máximo possível. O alto valor monetário de catalisadores sintetizados com metais nobres (Ir, Ru e Pt), faz com que materiais obtidos a partir de metais não-nobres estejam sendo amplamente estudados para a utilização nos processos de OER e de HER, com o objetivo de possibilitar a comercialização dessa tecnologia em larga escala [13].

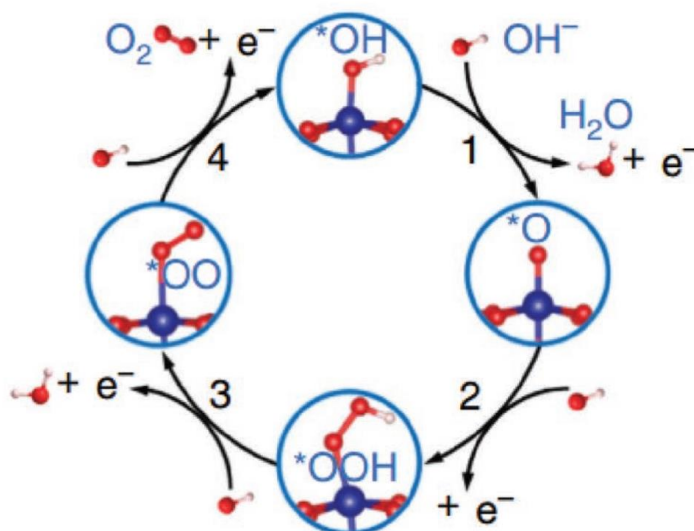
2.2.1 A Reação de Evolução do Oxigênio (OER)

Na reação de evolução do oxigênio, a produção de oxigênio (O_2) se dá através de algumas etapas com transferências de quatro elétrons, sendo esta semirreação totalmente dependente do pH do ambiente. Quando o ambiente é ácido ou neutro, duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas produzindo quatro prótons (H^+) e moléculas de oxigênio (O_2). Uma vez em ambiente alcalino, íons hidroxila (OH^-) são oxidados e convertidos em H_2O e O_2 . Os processos estão descritos abaixo e seus respectivos potenciais padrão medidos em função do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE):



A formação da molécula de O_2 acontece por um processo cineticamente desfavorável envolvendo a transferência de quatro elétrons em múltiplas etapas. O acúmulo de energia em cada uma das etapas é o que faz a cinética da OER bastante lenta, gerando um elevado sobrepotencial [5]. O mecanismo de ocorrência da OER sobre a superfície de óxidos metálicos (Figura 1) é semelhante ao mecanismo que acontece sobre catalisadores metálicos, em que o principal fator que norteia o potencial de reação é a força de ligação do oxigênio, ou até mesmo de espécies intermediárias contendo oxigênio, com a superfície do catalisador [13].

Figura 1. Mecanismo simplificado da reação de evolução de oxigênio catalisada na superfície dos óxidos metálicos [13]



Como foi dito anteriormente, a OER é uma semirreação importantíssima para sistemas governados por reações eletroquímicas (células a combustível, eletrólise da água etc.) [14]. Nesse cenário, os catalisadores se tornam os agentes mais importantes para o bom desempenho da reação. Táticas para aprimorar a atividade catalítica - reduzindo o sobrepotencial - a estabilidade em longo prazo, a aplicabilidade para ser usado em toda a faixa de pH e a resistência à corrosão eletroquímica têm se tornado os maiores estímulos no desenvolvimento de eletrodos mais eficazes para OER [15].

Sendo assim, usando o princípio de Sabatier [5], o melhor catalisador (aquele que apresenta o menor η), é aquele que forma uma ligação com o oxigênio em sua superfície, esta ligação deve ser preferencialmente de força intermediária (não podendo ser forte nem muito fraca) [13]. No que se refere ao sobrepotencial, um catalisador pode ser classificado de acordo com a energia gasta (η , em mV) para gerar uma densidade de corrente (j) de 10 mA cm^{-2} durante o tempo mínimo de 10 horas de operação [16]. A Tabela 1 abaixo descreve as classificações dos eletrocatalisadores em função da faixa de sobrepotencial nas reações de OER.

Tabela 1. Classificação dos catalisadores para reação na OER [5]

Classificação dos catalisadores	Faixa de sobrepotencial (mV)
Ideais	200 a 300
Excelentes	300 a 400
Bons	400 a 500
Satisfatórios	acima 500

2.3 ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES PARA A OER

Dentre os materiais que podem ser utilizados de maneira satisfatória como catalisadores para a OER devido ao seu baixo valor de sobrepotencial, têm destaque os baseados em metais como o Irídio e o Rutênio [17]. O RuO_2 e IrO_2 foram

considerados como catalisadores de referência para a OER devido à alta atividade em uma ampla faixa de valores de pH, um sobrepotencial de 200 mV (em meio ácido) e 300 mV (em meio básico) para filmes finos destes óxidos. Embora esses materiais apresentem excelente performance, são de alto custo [17]. Outro ponto negativo é a baixa abundância desses metais na natureza, o que impede a aplicação em larga escala, tais como em baterias de veículos elétricos e células a combustível [18].

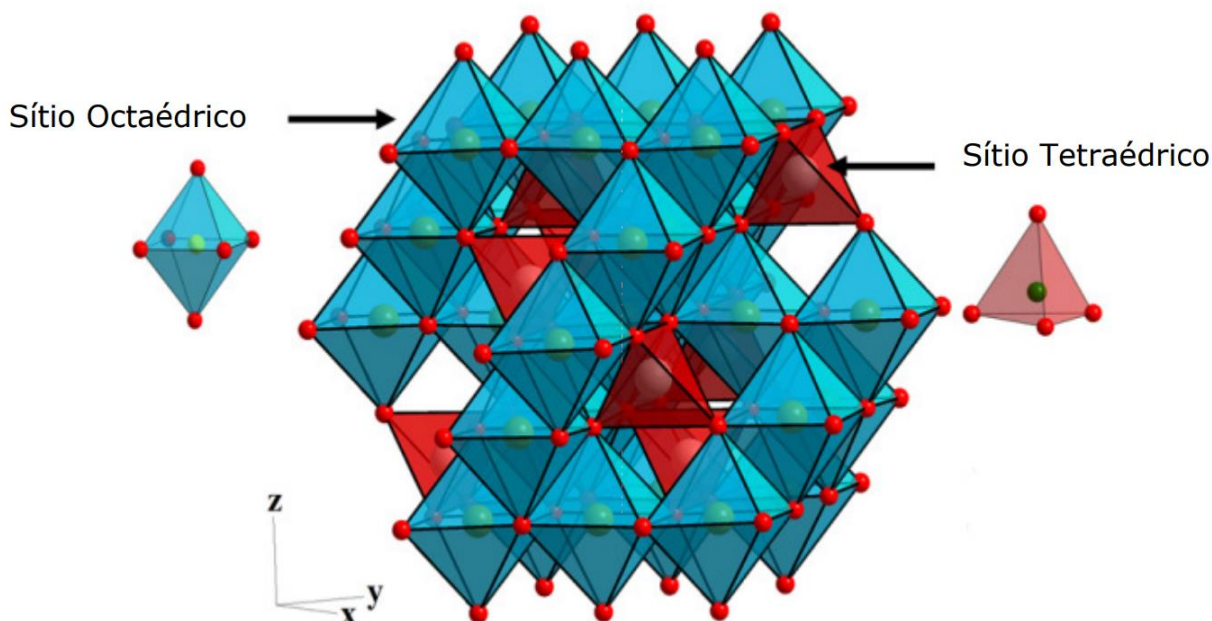
Diante desse cenário, os materiais a base de metais de transição vêm ganhando destaque como catalisadores [19]. Em comparação com os catalisadores de metais típicos, os óxidos de metais de transição são mais baratos e mais fáceis de obter, tornando-os mais realistas para uso comercial. Além disso, a possibilidade de obtenção de óxidos mistos contendo diferentes metais de transição em sua estrutura, pode aumentar o desempenho catalítico [20]. Os metais de transição apresentam grande facilidade de mudança de estados de oxidação, ou seja, isto é pertinente ao seu uso como eletrocatalisadores. Esses diferentes estados de oxidação acessíveis aos centros metálicos podem favorecer os processos redox dentro das células eletroquímicas, melhorando assim a estabilidade destes dispositivos [20].

A estrutura dos eletrocatalisadores também parece ter uma grande influência na atividade catalítica. Uma vez que a OER envolve oxigênio, os catalisadores devem ter alguma afinidade para a adsorção de oxigênio, mas não tão forte que ocorra um acúmulo no catalisador. Isso pode ser influenciado pela introdução de vacâncias de oxigênio na estrutura. Uma alta área superficial também favorece a atividade catalítica, uma vez que está relacionada com o aumento de sítios ativos que promovem a reação [20].

2.4. ESPINÉLIOS E CATALISADORES A BASE DE COBALTO

Muitos óxidos de metais de transição ocorrem na forma de várias estruturas ordenadas, que podem ser ajustadas e manipuladas para otimizar a OER. Uma das mais comumente estruturas cristalinas que ocorrem neste campo é de espinélio. Óxidos tipo espinélio regular (Figura 2) apresentam fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são cátions tipicamente com cargas 2^+ e 3^+ , respectivamente. Estes sólidos apresentam rede cristalina cúbica com os cátions A^{2+} ocupando sítios tetraédricos e os íons B^{3+} localizados nos sítios octaédricos [21].

Figura 2. Estrutura de Espinélio [22].



A versatilidade dos espinélios para acomodar uma grande quantidade de desordem no arranjo catiônico, a presença de vacâncias, bem como a capacidade de trocar as posições dos dois cátions presentes podem ser úteis para a transferência de elétrons que ocorre na OER [20]. Embora os óxidos de metais de transição exibam alguns graus de condutividade elétrica, na maior parte é menor do que o nível desejado para eletrocatalisadores, e deve ser aumentado de alguma maneira. Como mencionado antes, a estrutura espinélio de muitos óxidos de metal de transição pode acomodar vacâncias e defeitos de rede, permitindo a adição de dopantes, alterando a condutividade do material. Estes óxidos podem ser combinados com outros tipos de materiais tais como compostos carbonáceos (carvão ativo, nanotubos, etc.) e estruturas organometálicas, formando compósitos que apresentam melhores propriedades elétricas, quando comparados com seus precursores individualmente [19].

A cobaltita (Co_3O_4) possui a estrutura de espinélio regular cubica de face centrada com grupo espacial Fd-3m , onde os íons Co^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e os íons Co^{3+} ocupam os sítios octaédricos [23]. O Co_3O_4 possui atividade catalítica em razão da alta mobilidade e da baixa energia de ligação entre o oxigênio e a superfície desse óxido [24]. De uma forma geral, pode-se dizer que no Co_3O_4 , os sítios octaédricos apresentam Co^{3+} (d^6) em campo forte/baixo spin, com todos os orbitais t_{2g}

preenchidos e nenhum elétron desemparelhado. Os íons Co^{2+} (configuração d^7 , campo tetraédrico) têm 3 elétrons desemparelhados nos orbitais de maior energia (simetria e). Dessa forma, os íons Co^{3+} não possuem momento magnético, enquanto os íons Co^{2+} são magnéticos. Partindo-se de dados experimentais, o Co_3O_4 é um semicondutor intrínseco e paramagnético em temperatura ambiente e comporta-se como um semicondutor tipo p em baixas temperaturas [25].

Muitos óxidos que possuem o metal de transição cobalto são proeminentes eletrocatalisadores empregados para OER [14], com valores de sobrepotenciais para serem classificados como catalisadores excelentes/ideais, segundo Sabatier. Por exemplo, Kim e colaboradores reportaram a síntese de nanotubos de Co_2RhO_4 , via eletrofiliação, com sobrepotencial 289 mV em solução de NaOH 1 mol/L [26]. Wang *et al.* sintetizaram nanofibras de cobaltitas (Co_3O_4), também por eletrofiliação e com duas etapas de calcinação em ar atmosférico [24]. Essas nanofibras apresentaram um sobrepotencial na OER de 295 mV, em solução de KOH 1 mol/L [27]. Du e colaboradores realizaram a síntese de nanoflores de Co_3O_4 , por síntese hidrotérmica, seguido de tratamento térmico a 300°C em ar atmosférico, alcançando um sobrepotencial de 297 mV em meio alcalino [28]. Pode-se citar um desempenho ainda mais notável observado por Mugheri e colaboradores na obtenção de nanocompósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, via deposição de hidróxido de cobalto nanoestruturado em carbono poroso e seguido de posterior calcinação a 500°C em ar atmosférico. Os nanocompósitos exibiram um sobrepotencial igual a 260 mV em solução de KOH 1 mol/L [29]. A Tabela 2 abaixo apresenta esses e outros exemplos de eletrocatalisadores encontrados na literatura, bem como seus métodos de síntese, sobrepotenciais e os eletrólitos usados.

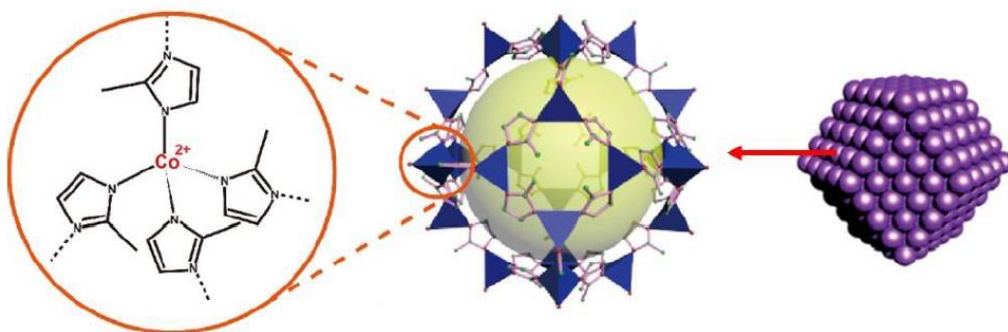
Tabela 2. Eletrocatalisadores a base de óxidos de cobalto, em comparação com óxidos de Irídio e Rutênio.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs. RHE	Método de síntese	Eletrólito	Ref.
Namotubos de Co ₂ RhO ₄	289	Eletrofiação	1,0 M NaOH	[26]
Nanofibras de Co ₃ O ₄	295	Eletrofiação e duas etapas de calcinação em ar atmosférico.	1,0 M KOH	[27]
Nanoflores de Co ₃ O ₄	297	Síntese hidrotérmica seguindo por tratamento térmico à 300°C em ar atmosférico	1,0 M KOH	[28]
Nanocompósitos de Co ₃ O ₄ /C	260	Deposição de hidróxido de cobalto nanoestruturado em carbono poroso e posterior calcinação à 500°C em ar atmosférico	1,0 M KOH	[29]
Nanopartículas de Co ₃ O ₄ /CoO	361	Síntese por combustão	1,0 M KOH	[30]
Nanoprismas de Co ₃ O ₄	358	Calcinação em ar atmosférico usando hidroxiacetato de cobalto como precursor	1,0 M KOH	[31]
Nanopartículas de Co ₃ O ₄ /carbono dopado com nitrogênio	400	Pirólise em Ar/H ₂ à 650 e posterior calcinação em atmosfera oxidante à 350°C	0,1 M KOH	[32]
Nanofios de Co ₃ O ₄	319	Hidrotermal à 180°C seguido por calcinação à 400 °C	1,0 M KOH	[33]
Placas hexagonais de Co ₃ O ₄	430	Calcinação do CoO à 300° em ar atmosférico	1,0 M KOH	[34]
Compósito de CoO/Co/C	395	Síntese hidrotérmica seguindo por tratamento térmico à 800°C em N ₂	1,0 M KOH	[35]
2D- Co ₃ O ₄	384	Redução em solução usando borohidreto de sódio e posterior tratamento térmico à 400°C em ar atmosférico	0,1 M KCl	[36]
IrO ₂	398	--	1,0 M KOH	[37]
RuO ₂	372	--	1,0 M KOH	[37]

Existem diversas maneiras para a obtenção de cobaltitas com estrutura de espinélio, dentre essas pode-se destacar: hidro(solvo)termal, pirólise química de spray, deposição química de vapor, sol-gel, combustão simples, precipitação simples e usando como precursores compostos de coordenação [23,24].

As ZIF's, do inglês *Zeolites Imidazolate Frameworks* são polímeros de coordenação com estruturas semelhantes às zeólitas. Elas podem ser sintetizadas usando um metal de transição (tipicamente Zn ou Co) e ligantes derivados do imidazol. Essas estruturas possuem elevada estabilidade térmica e química, além de uma grande área superficial, fato que possibilita essa classe de compostos ser aplicada em catálise, por exemplo [8,38]. A ZIF-67 é formada por íons Co^{2+} ligados ao átomo de nitrogênio do ligante 2-metilimidazol, como mostrado na Figura 3 [8]. Seu uso como precursor de eletrocatalisadores é vantajoso devido aos sítios ativos do Co que possuem ótima atividade para a OER e possibilitam uma melhor transferência de massa na superfície do eletrodo graças a sua boa porosidade [39,40].

Figura 3. Estrutura da ZIF-67



A cobaltita pode ser obtida a partir da ZIF-67 via tratamento térmico com atmosfera oxidante em diversas temperaturas, tipicamente variando entre 300°C e 800°C, durante algumas horas [9,41,42]. Li e colaboradores sintetizaram cobaltitas usando a ZIF-67 como molde com temperaturas de calcinação de 300 °C, 350 °C e 400 °C por três horas, em ar atmosférico, também para aplicações em OER [41]. Guo *et al.* obtiveram compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ também a partir da ZIF-67 com tratamento térmico em 500°C por três horas, para aplicações como fotocatalisadores [42].

Recentemente, nosso grupo de pesquisa sintetizou cobaltitas e cobaltitas dopadas com manganês usando a ZIF-67 como precursor, com calcinação em ar atmosférico à 350 °C [9]. O Co_3O_4 obtido por este método de síntese apresentou sobrepotencial de 380 mV em solução alcalina de KOH 1 mol/L [9].

Capítulo 3

Materiais e

Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

A Tabela 3 apresenta os reagentes e solventes utilizados durante os procedimentos experimentais. Todos foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 3. Reagentes e solventes usados neste trabalho.

REAGENTE/SOLVENTE	FÓRMULA MOLECULAR	FABRICANTE	PUREZA
2 – metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Dinâmica	99%
Carvão Ativo em pó	C _n	Dinâmica	
Metanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	99%
Água deionizada	H ₂ O	-	-
Nafion	C ₇ HF ₁₃ O ₅ S•C ₂ F ₄	Sigma-Aldrich	5 wt.% em álcool e água
Espuma de níquel	Ni metálico	QiJing Ltd., China	99,8%

3.2 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS

Foram sintetizados três compósitos contendo ZIF-67/Carvão usando o mesmo procedimento descrito a seguir, mudando-se apenas as massas de carvão ativado adicionadas para cada amostra.

Dissolveu-se 0,359 g (1,23 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 37,5 mL de metanol. Em seguida, fez a dissolução de 0,811 g (9,89 mmol) de $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ em 37,5 mL de metanol. Após a preparação das soluções, inseriu-se 0,581g (para a amostra com 50% em massa), 0,351 g (para a amostra com 30% em massa) e 0,117 g (para a amostra com 10% em massa) de carvão ativado na solução do metal e deixou-se sob agitação por 15 minutos a fim de homogeneizar os componentes. Em seguida, misturou-se a solução do metal contendo o carvão ativado com a solução do ligante e deixou-se sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente e em sistema fechado. Passado esse período, recolheu-se a solução final em dois tubos Falcon de 50 mL cada, dividindo-se o volume em quantidades iguais para a centrifugação durante 15 minutos a uma velocidade de 3400 rpm. Uma vez feita a centrifugação, realizou-se a remoção do sobrenadante e o precipitado foi posto para secagem em temperatura ambiente por 72 horas. As amostras contendo 50 , 30 e 10% em massa de carvão ativado foram rotuladas como ZIF-67/C50, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C10, respectivamente.

3.2.1 Procedimento das calcinações

As calcinações de todas as amostras descritas neste trabalho foram realizadas em ar atmosférico com forno pré-aquecido a uma temperatura de 350°C por um período de duas horas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 Difração de raios-X de pó

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Grupo GNMS, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Foi utilizado um difratômetro Mine Flex II da marca Rigaku, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre (0,15 nm), tendo como faixa de varredura 2θ de 5° a 80°, com um passo de 0,01°/s.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de infravermelho dos compostos foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e foi utilizado o espectrofotômetro FTIR Prestige-21 da marca Shimadzu. Foram usadas pastilhas de KBr contendo por volta de 1% de amostra e a faixa de varredura dos espectros foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica foram obtidos no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), do Departamento de Química da UFPB, utilizando um equipamento DTG-60 da marca Shimadzu. As medidas foram realizadas em atmosfera de O_2 (vazão de 50 mL/min) entre a temperatura ambiente e 900 °C, usando em torno de 10 mg de amostra (em porta amostra de alumina), com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

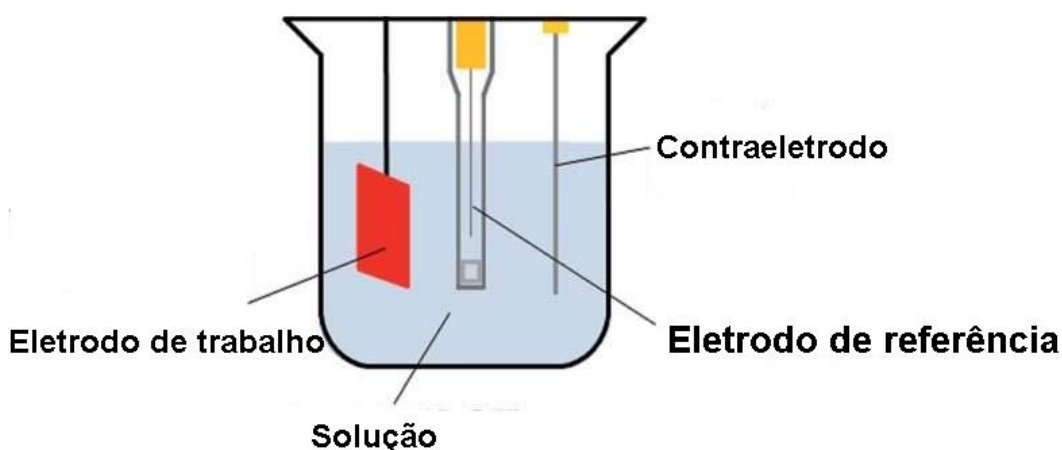
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS E DESCRIÇÃO DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

3.4.1 Preparação dos eletrodos

A caracterização eletroquímica foi realizada no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Estas análises foram conduzidas em temperatura ambiente (25 °C), tendo como eletrólito uma solução 1 mol/L de KOH, utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com um módulo de impedância FRA32M acoplado. Foi utilizado o padrão de célula eletroquímica composto por três eletrodos: Ag/AgCl (eletrodo de referência), Pt (contraeletrodo) e o eletrodo de trabalho, como mostrado na Figura 4. Este último foi elaborado com os eletrocatalisadores depositados sobre um coletor de corrente de espuma de níquel (99,8% de Ni e porosidade $\geq 95\%$), possuindo dimensões de 1 cm^2 de área. As espumas de níquel foram sonificadas por 10 minutos em solução de HCl 6 mol/L, acetona e água deionizada (nesta ordem) a fim de remover possíveis impurezas da superfície.

Os eletrodos de trabalho foram preparados utilizando tintas catalíticas sintetizadas com 5 mg de cada electrocatalisador em uma solução contendo 20 μL de Nafion e 500 μL de isopropanol. Consecutivamente, as tintas foram pipetadas sobre o substrato limpo e seco de espuma de níquel em temperatura ambiente.

Figura 4. Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



3.4.2 Voltametria de varredura linear (LSV)

As medições de polarização anódica com o objetivo de avaliar o desempenho dos electrocatalisadores para a OER foram feitas por meio da voltametria de varredura linear (LSV, sigla do inglês *Linear Sweep Voltammetry*). Em um passo anterior ao procedimento de todas as medidas, os eletrodos/electrocatalisadores foram submetidos a 20 ciclos de voltametria cíclica (CV, sigla do inglês *Cyclic Voltammetry*) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de 0 – 0,5 V vs. Ag/AgCl, para promover a ativação dos electrocatalisadores [43]. Para compensar a queda ôhmica (iRs) em que R_s é a resistência da solução, a resistência do eletrólito foi calculada por espectroscopia de impedância antes das medidas de voltametria. Só após todo esse processo descrito, foram conduzidas as medidas de LSV com varredura de 5 mV s^{-1} numa faixa de potencial de 0,2 – 1,6 V vs. Ag/AgCl. Todos os potenciais já com iRs corrigido foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE, sigla do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*) usando a equação de Nernst (Equação 1):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + 0,1976 \quad (1)$$

Onde o pH foi 13,58 em KOH 1 mol/L.

Os valores de sobrepotencial foram calculados usando a equação 2 a seguir:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad (2)$$

A análise de Tafel foi obtida usando os resultados das curvas de LSV para o estudo da cinética dos catalisadores, com base na equação de Tafel (Equação 3)

$$\eta = \alpha + b \log(i) \quad (3)$$

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

3.4.3 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV, sigla do inglês *Cyclic Voltammetry*) foi aplicada com a intenção de calcular a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}). Esta capacitância foi usada para a determinação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Tal técnica voltamétrica é utilizada para estudar as reações de oxirredução de espécies eletroativas por meio da aplicação de um potencial variante durante um intervalo de tempo. As curvas de voltametria cíclica foram originadas em uma região não-faradaica e em uma faixa de varredura entre 5 – 200 mV s^{-1} .

3.4.4 Área eletroquimicamente ativa (ECSA)

A medida da área eletroquimicamente ativa (ECSA, sigla do inglês *Electrochemical Active Surface Area*) mostra a área superficial do material que, de fato, entra em contato com o eletrólito. Dessa forma, a ECSA fornece uma medida significativa das propriedades catalíticas inerentes a diferentes tipos de eletrocatalisadores. A ECSA interpretada de acordo com o exposto na literatura, tendo como base a medida da capacitância da dupla camada (C_{DL}). Para isso, a C_{DL} de cada eletrodo foi determinada pela Equação 4:

$$i_a = v C_{DL} \quad (4)$$

Partindo-se da relação linear entre o pico de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v) obtidas das curvas de voltametria cíclica foi possível determinar C_{DL} . A Equação 5 é usada no cálculo da ECSA. Entretanto, para os materiais estudados no trabalho, o valor da capacitância específica (C_S) não é atribuído. Assim, foi usada a relação de proporcionalidade entre a ECSA e a C_{DL} para mostrar qual eletrocatalisador possui a maior área eletroquimicamente ativa [44].

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_S} \quad (5)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SOBRE AS SÍNTESES

Os compósitos foram obtidos em solução metanólica em temperatura e pressão ambientes. Considerando as condições brandas de síntese, a massa do carvão não deverá sofrer alteração durante o procedimento. Sendo assim, foi possível calcular a massa da ZIF-67 obtida em cada uma das amostras fazendo-se a diferença entre a massa total da amostra e a massa do carvão ativado usada no procedimento de síntese. A partir destes dados, obteve-se a percentagem em massa ZIF-6/carvão para cada compósito e todos os dados estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4. Massas e composição percentual dos compósitos.

Amostra	Massa total obtida	Massa de carvão	Massa da ZIF-67	Porcentagem real de ZIF-67
ZIF-67/C10	229,1 mg	117,7 mg	111,4 mg	48,60%
ZIF-67/C30	480,6 mg	351,5 mg	129,1 mg	26,86%
ZIF-67/C50	682,2 mg	581 mg	97,2 mg	14,26%

Os valores mostram que houve um aumento da quantidade de ZIF-67 obtida na amostra de ZIF-67/C30, em relação à massa obtida no compósito ZIF-67/C10, todavia houve uma diminuição na massa da ZIF-67 quando a reação se processa na presença de carvão em maior quantidade (50%). As composições percentuais dos compósitos se comportam da maneira esperada, pois o aumento em massa de carvão levou a uma diminuição do percentual de ZIF-67. A partir dos dados, foi possível obter o rendimento (em mol) do polímero de coordenação em cada uma das sínteses, considerando o nitrato de cobalto como reagente limitante. Os valores encontrados foram 41%, 48% e 36%, respectivamente para os compósitos ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50. Vale salientar que todos os valores são inferiores ao rendimento médio obtido na síntese na ausência do material carbonáceo, que gira em torno de 50-55%

[9], o que evidencia, de maneira geral, uma influência negativa do carvão na cristalização da ZIF-67.

Aproximadamente metade da massa de cada amostra foi calcinada em temperatura de 350°C durante duas horas para a obtenção dos compósitos contendo Co_3O_4 com 10% ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$), 30% ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$) e 50% ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$) em massa de carvão ativo. De posse das massas das amostras antes e depois da calcinação, foi calculado o rendimento percentual dos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ formados. Esses valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Rendimentos percentuais em massa dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$.

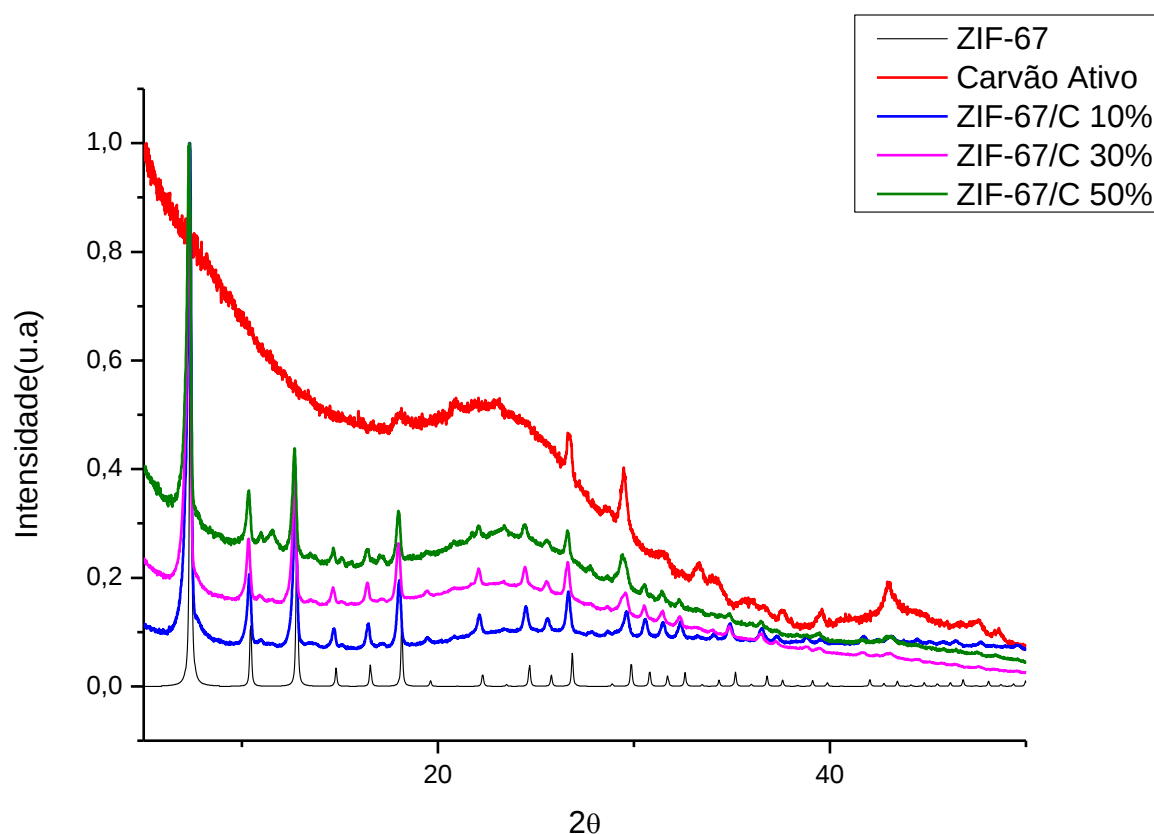
Compósito	Rendimento
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$	19,0%
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$	21,6%
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$	20,5%

Esses resultados mostram não haver uma grande diferença de rendimento entre as diferentes porcentagens de carvão ativo.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ

Os difratogramas dos compósitos ZIF-67/C e do carvão ativado foram obtidos a temperatura ambiente e estão mostrados na Figura 5, comparativamente ao padrão de difração da ZIF-67 reportado na literatura [45].

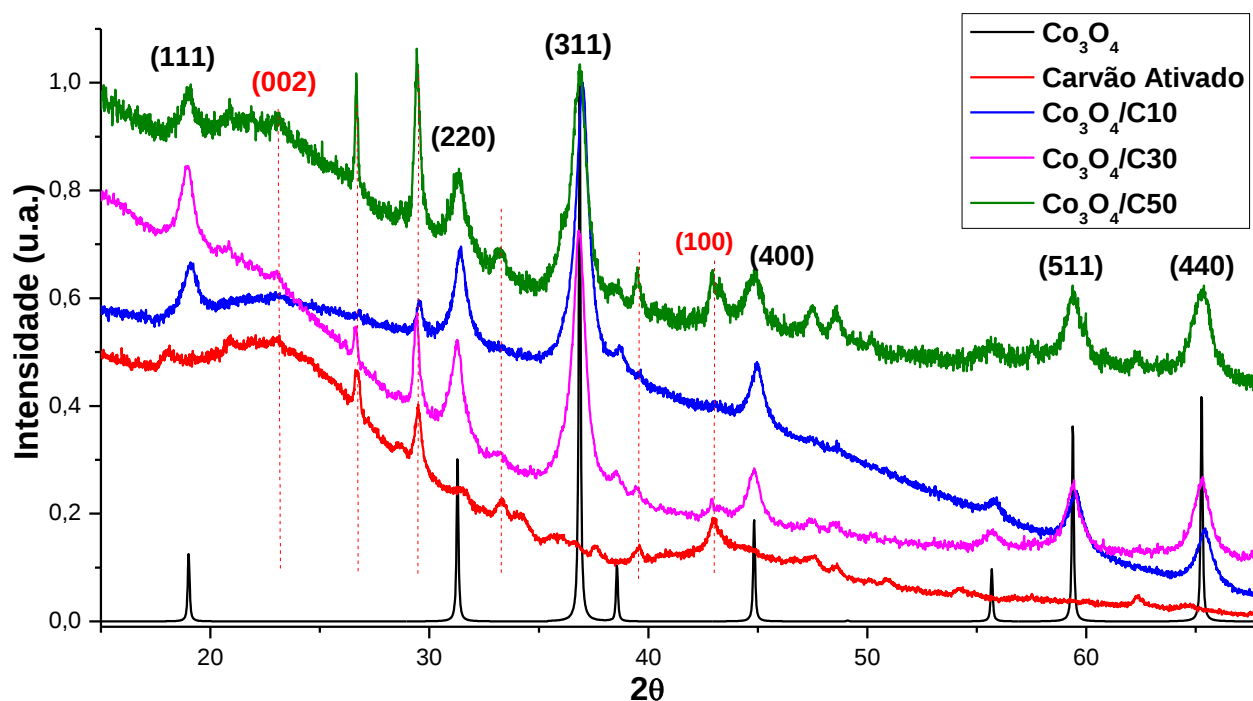
Figura 5. Difratogramas dos compósitos ZIF-67/C em comparação com o carvão ativado e com a ZIF-67



A partir dos padrões de raios-X mostrados na Figura acima, pode-se concluir que o carvão ativo não é totalmente amorfo, pois possui alguns domínios de cristalinidade, onde podemos identificar os sinais referentes aos planos (002) e (110) respectivamente em $23,01^\circ$ e $43,02^\circ$, o que está de acordo com a literatura [46]. No difratograma dos compósitos, observamos que os picos principais das amostras obtidas coincidem com os sinais da ZIF-67 reportados na literatura, sendo o mais intenso referente ao plano (110) a $2\theta\ 7,38^\circ$ [47]. Assim, pode-se confirmar que síntese realmente originou a ZIF-67 de maneira eficaz, o que já era esperado. Os picos das amostras apresentam leve deslocamento para ângulos menores, provavelmente em decorrência de mudanças na célula unitária. Percebe-se também que quanto maior a massa de carvão presente na amostra, maior é a semelhança com a banda correspondente a parte amorfa do carvão e mais acentuados são os picos correspondentes aos domínios de cristalinidade do carvão ativo nos difratogramas das amostras.

Na Figura 6, estão os difratogramas dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$, comparativamente à cobaltita reportada na literatura (ICSD 150805).

Figura 6. Difratogramas de Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$.



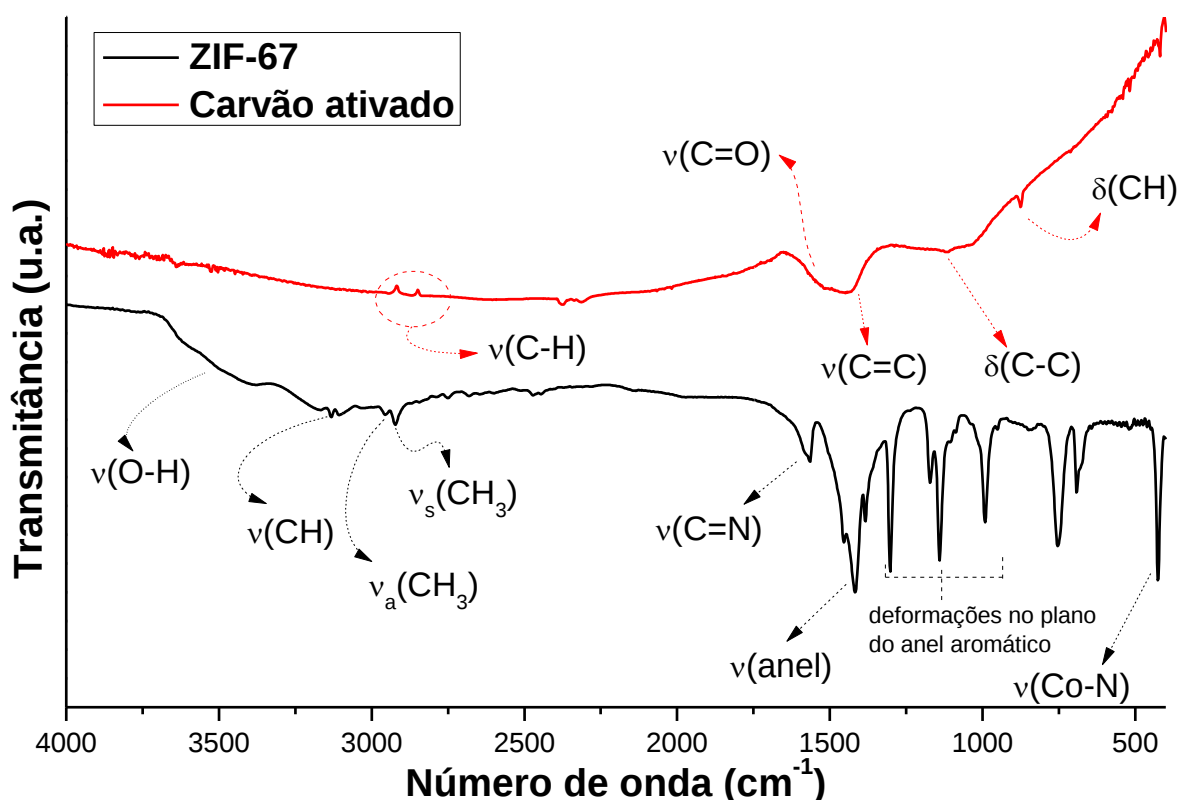
Observando os padrões de raios-X mostrados acima, podemos constatar que os picos principais dos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ coincidem perfeitamente com os valores trazidos na literatura [26]. Isto indica que em todos os compósitos, a cobaltita foi obtida em sistema cristalino cúbico e grupo espacial Fd-3m , como reportado em outros trabalhos [21,26], sendo o mais intenso no plano (311) a 2θ $36,8^\circ$ [28]. Estão em destaque pontilhados os picos referentes ao carvão ativo que estão presentes nos difratogramas dos compósitos. Mais uma vez, é possível observar que quanto maior é a presença de carvão no compósito, maior é a semelhança entre o difratograma do compósito e o do carvão ativo.

4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho possibilitam analisar as bandas que caracterizam os estiramentos e as deformações das ligações químicas

existentes em um dado material. A Figura 7 abaixo apresenta os espectros referentes a ZIF-67 e ao carvão ativado.

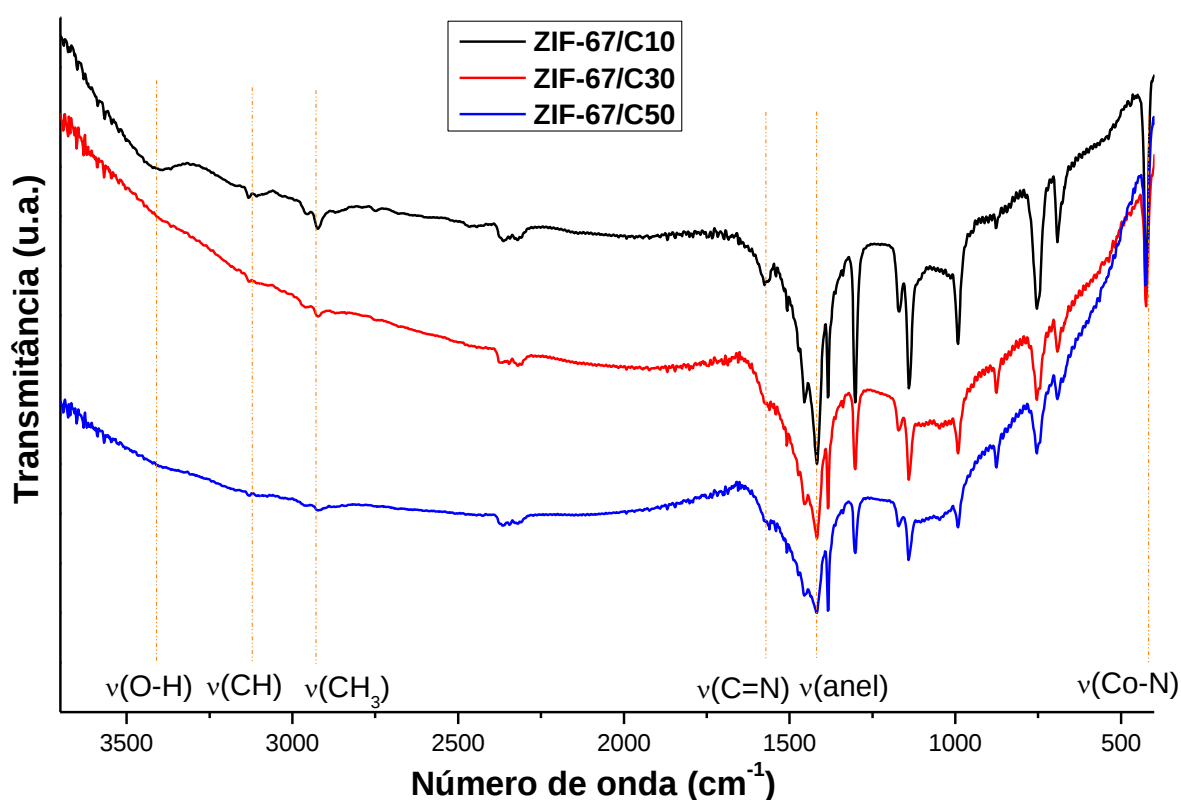
Figura 7. Espectros de infravermelho da ZIF-67 e do Carvão ativado.



No espectro do carvão ativado pode-se observar o estiramento das ligações C-H (2912 cm^{-1}) e (2852 cm^{-1}) também é possível ver o estiramento das ligações C=O (1546 cm^{-1}), C=C (1414 cm^{-1}) e as deformações das ligações C-C (1122 cm^{-1}) e CH (880 cm^{-1}). Já no espectro da ZIF-67, é possível perceber o estiramento da ligação O-H (3529 cm^{-1}) devido à presença de moléculas do solvente metanol adsorvidas na estrutura da ZIF-67. Vê-se o estiramento da ligação C-H do aromático (3118 cm^{-1}) e os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo CH_3 (2940 e 2920 cm^{-1}). Ainda pode-se observar o estiramento da ligação C=N (1565 cm^{-1}), deformações no plano do anel aromático (1299 a 990 cm^{-1}) e fora do anel aromático (748 e 687 cm^{-1}). Também se enxerga um estiramento em 423 cm^{-1} que se refere à ligação Co-N do ligante com o metal. Todos os dados obtidos correspondem com os já existentes na literatura [48].

A Figura 8, mostrada abaixo, apresenta os espectros dos compósitos ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50. Observamos os sinais da ZIF-67 sobreposto as bandas do carvão ativo, indicando mais uma vez a formação dos compósitos.

Figura 8. Espectros dos compósitos ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50.

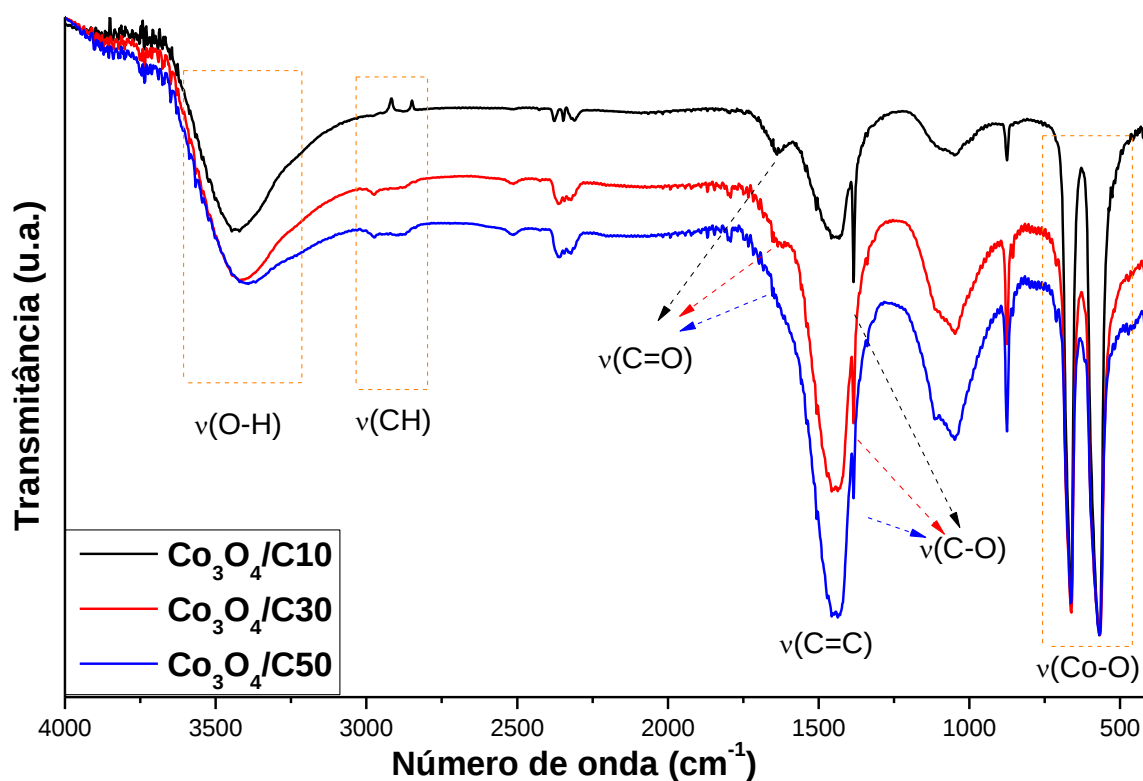


As bandas em destaque na Figura 8 indicam as mesmas faixas de número de onda já analisadas para a ZIF-67 na figura anterior (apresentando um alargamento devido ao aumento da presença do carvão ativado): estiramento O-H, estiramento CH, estiramento C=N, os estiramentos do anel e a banda referente a ligação Co-N. O que indica não existir uma interação forte entre o carvão ativado e a ZIF-67, o que já é esperado de compósitos. Novamente, os sinais estão de acordo com a literatura.

Os espectros de infravermelho mostrados na Figura 9 referem-se aos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$. Em todos os compósitos é possível ver claramente a banda de estiramento do grupo O-H (3448 cm^{-1}) presente de

compostos originados em decorrência da calcinação. Também pode-se observar a presença de estiramentos CH (2891 cm^{-1}) e C=C (1433 cm^{-1}) oriundos do carvão presente amostra.

Figura 9. Espectros de infravermelho dos compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$.



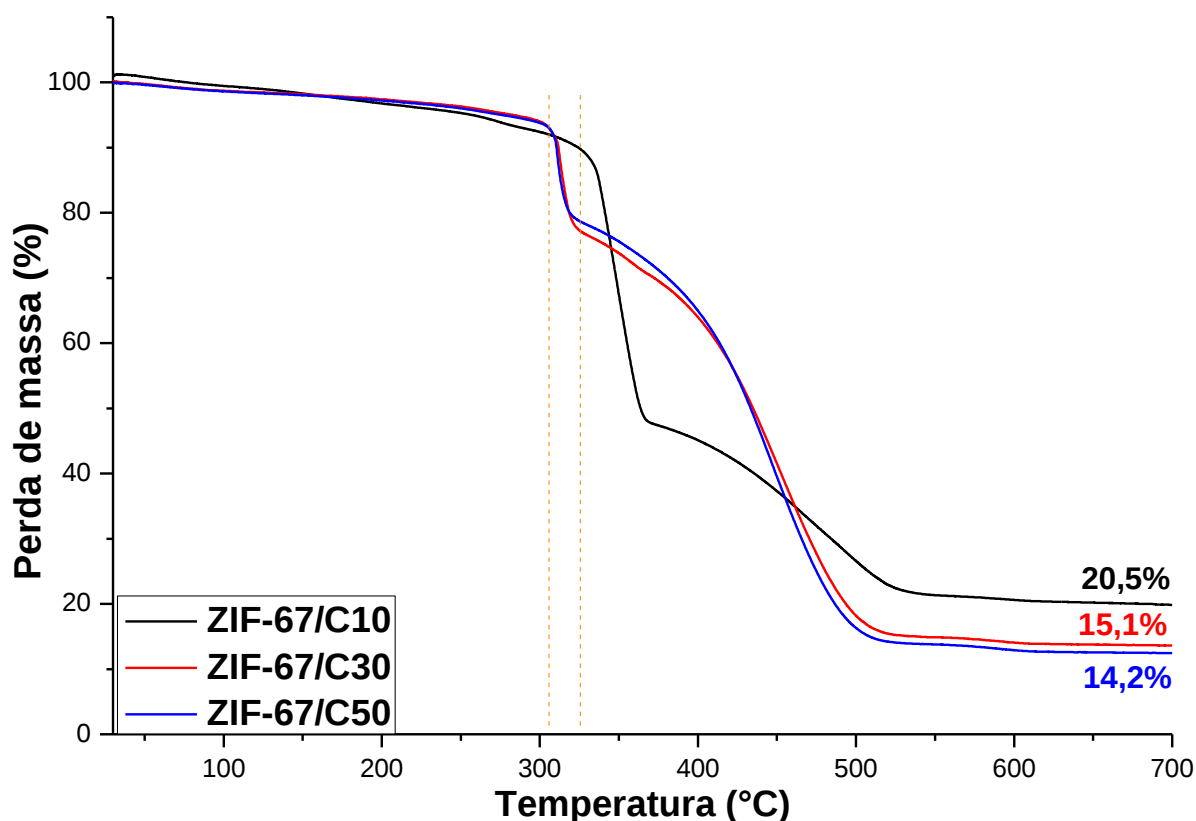
Também se observa um estiramento C=O (em torno de 1650 cm^{-1}) e outro C-O (por volta de 1401 cm^{-1}) existentes devido à oxidação da matéria orgânica. Por fim, identificou-se os estiramentos referentes à ligação Co-O (665 e 564 cm^{-1}) nos sítios tetraédrico e octaédrico da estrutura de espinélio do Co_3O_4 , conforme descrito na literatura [28].

4.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas dos compósitos sintetizados nesse trabalho nos dão informações importantes sobre a estabilidade térmica desses materiais, mostrando os eventos de perda de massa que ocorrem durante o aquecimento das

amostras. Na Figura 9, é possível observar as curvas termogravimétricas referentes a três amostras obtidas neste trabalho: ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50.

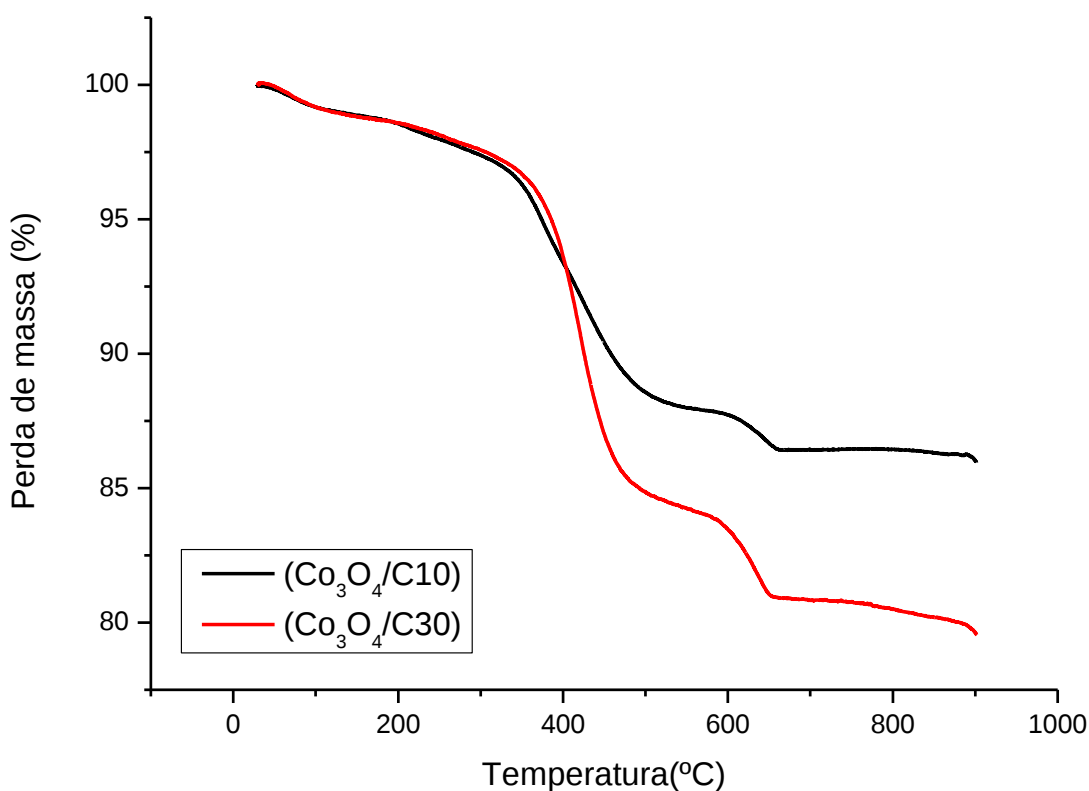
Figura 10. Curvas termogravimétricas ZIF-67/C10, ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50.



A curva termogravimétrica da ZIF-67 já é bastante reportada na literatura, apresentando a sua decomposição por volta de 297°C [9]. Os valores apresentados acima são superiores em relação aos obtidos na ZIF-67 devido a presença do carvão ativado nos compósitos obtidos. Observa-se que a perda de massa inicial das amostras até 306°C acontece em decorrência da perda de solvente adsorvido nos poros da ZIF-67 presente nas amostras. No evento destacado de 306°C a 325°C, pode-se observar o princípio da decomposição das amostras ZIF-67/C30 e ZIF-67/C50 em 306°C e o início da decomposição da amostra ZIF-67/C10 em 325°C, o que revela uma maior estabilidade térmica dessa última amostra em relação às outras. No tocante a massa residual de óxido, a amostra ZIF-67/C10 apresentou uma maior porcentagem em massa devido à presença considerável de ZIF-67 que posteriormente se transformou em óxido de cobalto.

Abaixo, na Figura 10, estão as curvas termogravimétricas das amostras de cobaltita $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$

Figura 11. Curvas termogravimétricas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$



De acordo com o gráfico, as perdas de massa ocorridas até 100 °C, em torno de 0,835%, correspondem ao material adsorvido. Entre 100 °C e 700 °C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 12,75% para a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ e de 18,27% para a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$. Esses dados, analisados em conjunto com os espectros de infravermelho, evidenciam a presença do carvão ativado nas cobaltitas obtidas.

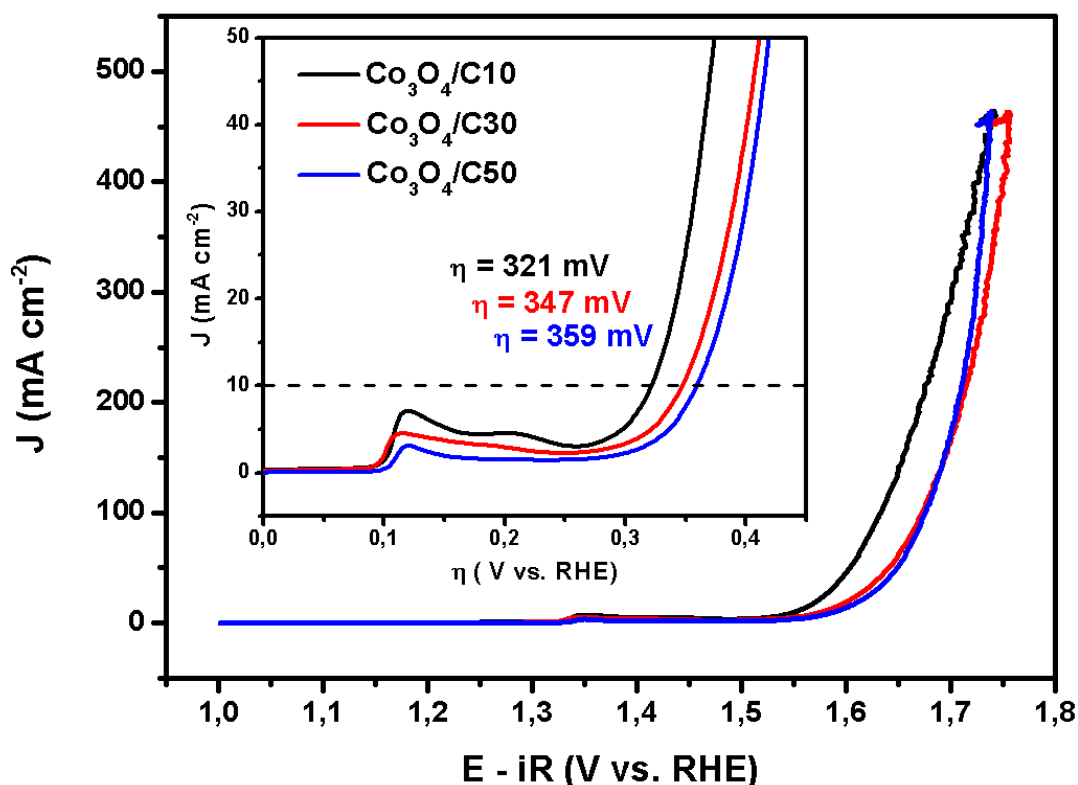
4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

4.5.1 Voltametria de varredura linear (LSV)

O desempenho dos eletrocatalisadores usados para a reação de evolução do oxigênio (OER) foi obtido através da medida de polarização anódica usando a LSV

com varredura de 5 mV s^{-1} . Os valores dos sobrepotenciais (η) podem ser observados na Figura 11.

Figura 12. Curvas de polarização anódica por LSV para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$.



Os resultados obtidos foram 321 mV ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$), 347 mV ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$) e 359 mV ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$). Analisando os sobrepotenciais, conclui-se que todos os eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho podem ser classificados como excelentes [16], sendo possível observar que a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ apresentou o menor valor de η dentre as amostras estudadas, o que significa que esse eletrocatalisador apresenta o melhor desempenho para a OER [16]. Esse resultado também se mostra superior a vários reportados na literatura apresentados anteriormente na Tabela 2.

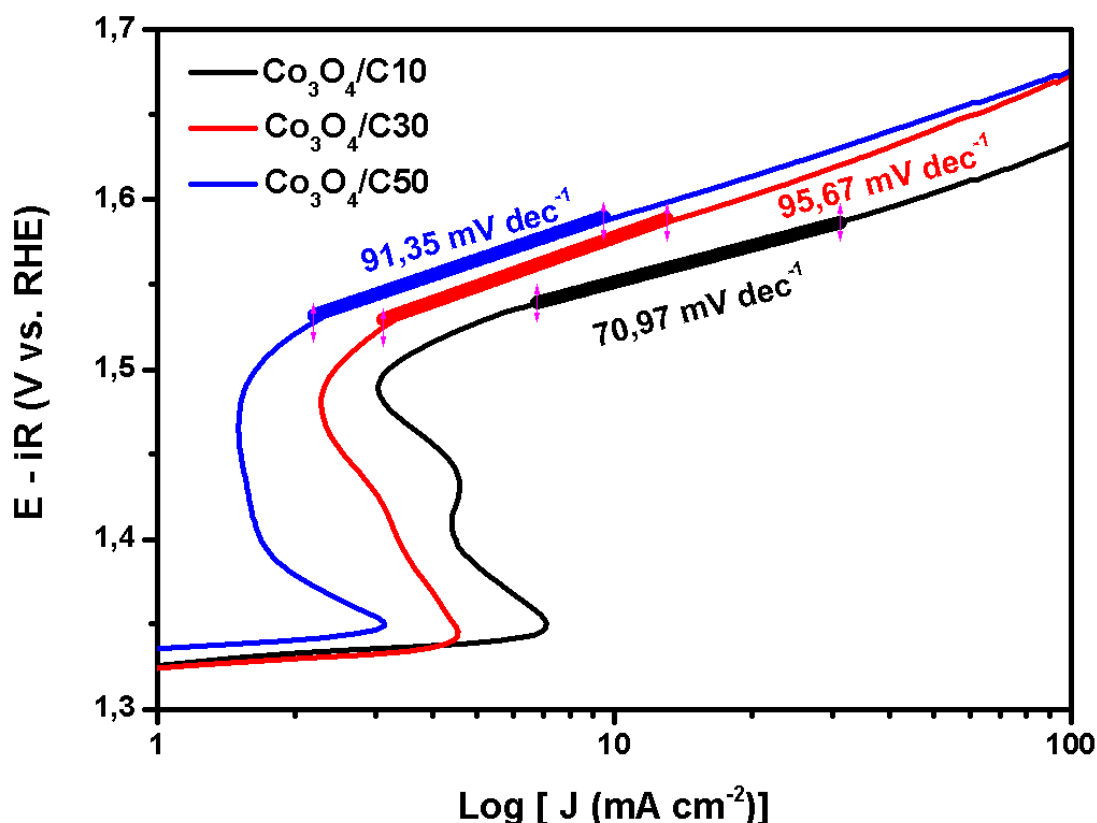
Em relação as três amostras sintetizadas neste trabalho, pode-se concluir que o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ apresentou desempenho superior, possivelmente porque existe uma maior quantidade de óxido nessa amostra. Assim sendo, deverá apresentar uma área superficial com mais sítios ativos que, combinada com a

porosidade e a condutividade oriundas do carvão ativo, sinergicamente proporciona um melhor desempenho para a OER [29,49].

As medidas das inclinações de Tafel foram feitas com o objetivo de investigar a cinética eletrocatalítica para a OER. Quanto menor a inclinação de Tafel, mais eficiente é a cinética do catalisador, pois o eletrodo em estudo consome uma menor quantidade de energia (medida em potencial) para produzir a mesma densidade de corrente em comparação a outros eletrodos [50]. Assim sendo, tem-se uma avaliação direta da eficiência do eletrocatalisador [50]. De acordo com o exposto na Figura 12, os valores das inclinações de Tafel foram de $70,97 \text{ mV dec}^{-1}$, $95,67 \text{ mV dec}^{-1}$ e $91,35 \text{ mV dec}^{-1}$ para as amostras $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$, respectivamente.

As etapas gerais de catálise da OER catalisada como descritas na Figura 1, compreendem a adsorção de íons hidroxila, a formação de espécies atômicas de oxigênio na superfície do óxido, e a consequente combinação de átomos de oxigênio para formação de O_2 . Dessa maneira, os valores da inclinação de Tafel estão relacionados com as etapas determinantes do mecanismo da OER catalisada pelos respectivos compósitos [50,51]. Dessa maneira, observamos que o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ apresenta como etapa lenta a segunda reação, que compreende a formação de $\text{O}^\cdot$ na superfície do catalisador. Entretanto, os valores obtidos para os compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$ são mais elevados, indicando que esses materiais catalisam a OER com etapa lenta a primeira reação, onde ocorre a adsorção e oxidação dos íons hidroxila. Mais uma vez, obteve-se um desempenho superior para a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, demonstrando que a cinética da reação é favorecida quando a massa de óxido é superior e atinge um limite para a presença de carvão ativado na amostra.

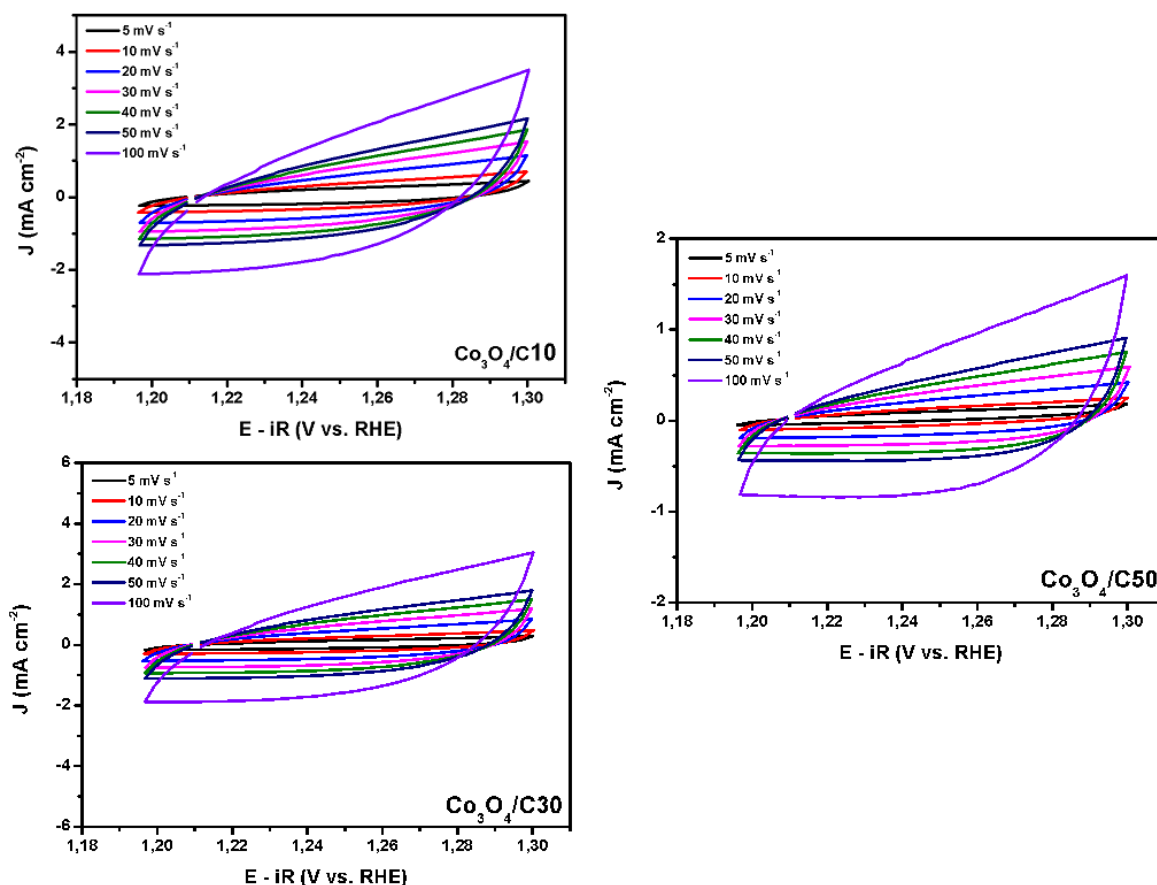
Figura 13. Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados



4.5.2 Voltametria cíclica e a área eletroquimicamente ativa (ECSA)

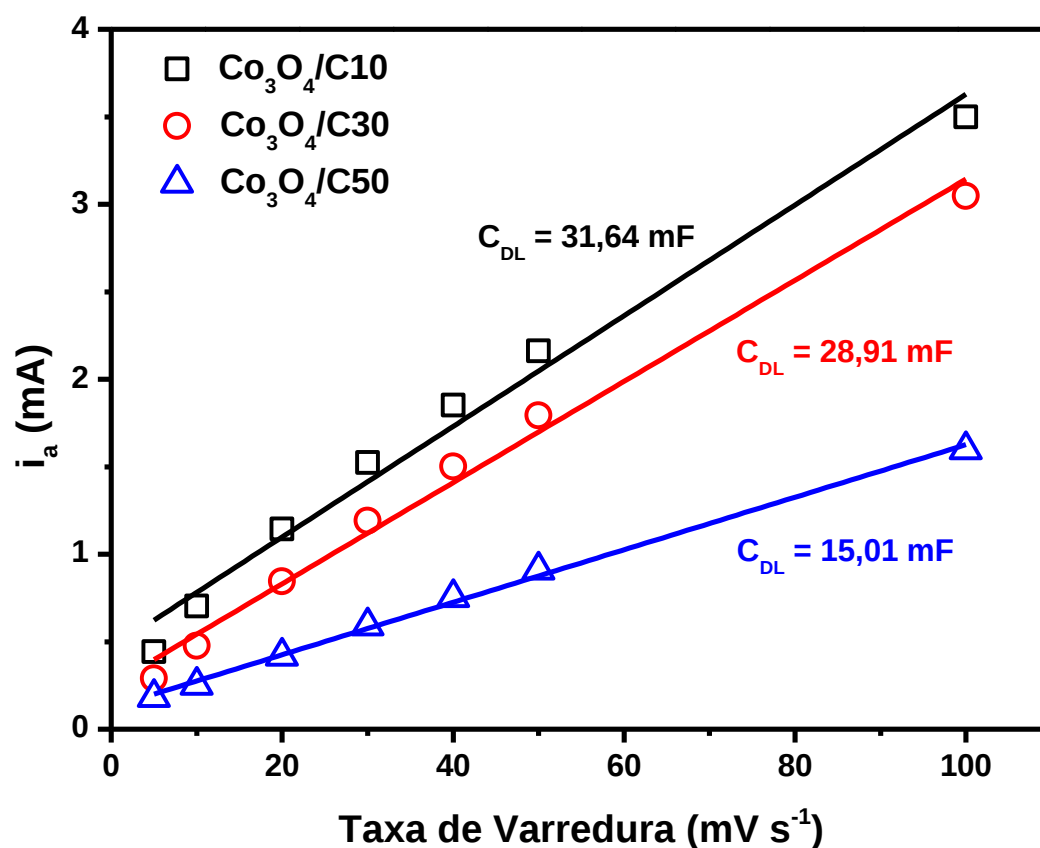
A ECSA foi obtida por voltametria cíclica (CV) conduzida em uma região não faradaica, a uma taxa de varredura de 10-100 mV s⁻¹. Uma vez determinada a capacitância de dupla camada (C_{DL}), obtida a partir de uma relação linear entre a densidade de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v), uma vez que a C_{DL} é proporcional a ECSA pela relação: $ECSA = C_{DL}/C_s$. Todos os voltamogramas apresentados na Figura 13 apresentam formato quase retangular sem a presença de picos de oxirredução, de modo que não há influência da corrente pseudocapacitiva. Também é possível perceber o aumento das áreas das curvas proporcionalmente à taxa de varredura atribuída a corrente capacitiva da C_{DL} o que é inerente ao processo difusivo.

Figura 14. Voltamogramas das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$



A partir dos gráficos da voltametria cíclica, obtivemos os valores da capacitância da dupla camada elétrica, sendo 31,64 mF, 28,91 mF e 15,01 mF respectivamente para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$. Se consideramos que a capacitância específica dos materiais é semelhante, um valor maior de C_{DL} indica uma maior área eletroquimicamente ativa, isto é, mais sítios ativos em potencial para catalisar a OER. Desta maneira, o composto $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ apresenta maior ECSA e isto é consistente com os dados de LSV e as inclinações de Tafel obtida para este material, mais uma vez confirmando o melhor desempenho para esta amostra.

Figura 15. Valores de CDL calculados a partir dos dados de voltametria cíclica



A Tabela 6 abaixo, apresenta um comparativo dos três parâmetros eletroquímicos investigados entre cobaltitas obtidas a partir da ZIF-67 na ausência de carvão ativado e os compósitos sintetizados neste trabalho.

Tabela 6. Principais parâmetros experimentais obtidos a partir das medidas eletroquímicas dos compósitos sintetizados em comparação com a literatura.

	η (mV) à 10 mA	Inclinação de Tafel (mVdec^{-1})	C_{DL} (mF)	Referência
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$	321	70,97	31,64	Este trabalho
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$	347	95,67	28,91	Este trabalho
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$	359	91,35	15,01	Este trabalho
Co_3O_4	420	89,00	--	[39]
Co_3O_4	384	115,74	10,9	[9]

Os dados acima indicam que a amostra com menor desempenho obtida neste trabalho ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$), ainda apresenta um desempenho superior em relação as demais apresentadas na literatura, considerando os parâmetros investigados até o momento. Isto pode ser atribuído à presença do carvão ativo na estrutura do compósito. Outra observação relevante é que o Co_3O_4 obtido pela referência 39 foi calcinado usando rampa de aquecimento, enquanto o obtido pela referência 9 (um trabalho do nosso grupo de pesquisa) e os compósitos obtidos neste trabalho foram sintetizados na ausência de rampa de aquecimento. O que sugere esta mudança experimental favorece uma performance superior do eletrocatalisador. O carvão pode impactar não só aumentando o número de sítios ativos do material, mas também influenciando positivamente a morfologia e a composição da superfície, entretanto, mais investigações devem ser feitas para confirmar essas premissas.

Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

Foram obtidos com sucesso novos compósitos formados pela ZIF-67 com 50, 30 e 10% em massa de carvão ativado, em condições brandas de síntese (temperatura e pressão ambientes). Essa confirmação de êxito da síntese foi observada nos difratogramas da ZIF-67 apresentados neste trabalho, os quais estão de acordo com os padrões de raios-X apresentados na literatura tanto para o carvão quanto para a ZIF-67. Os dados de infravermelho corroboram com os dados obtidos na difração de raios-X, pois evidenciam as principais vibrações dos grupos orgânicos presentes no carvão ativo, bem como os estiramentos da ligação Co-N presentes na ZIF-67.

Também foram realizadas exitosamente as sínteses dos eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, fato evidenciado usando as mesmas técnicas de caracterização descritas anteriormente. O estudo do desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores em meio alcalino usando as técnicas LSV e CV foi igualmente realizado com sucesso e mostrou a grande influência do carvão ativo nos resultados obtidos para o sobrepotencial, para a inclinação de Tafel e para a C_{DL} . Em relação ao sobrepotencial, o mais alto desempenho foi alcançado pela amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$, possivelmente devido ao efeito sinérgico do carvão ativado e do maior número de sítios ativos presentes na amostra. O desempenho mais elevado para inclinação de Tafel também foi apresentado pela amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ evidenciando como etapa lenta reação que compreende a formação de O^- na superfície do catalisador. Ainda, os valores obtidos para os compósitos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C30}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C50}$ são mais elevados, indicando que esses materiais catalisam a OER tendo como etapa lenta a primeira reação, onde ocorre a adsorção e oxidação dos íons hidroxila. No que diz respeito a C_{DL} , o compósito $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C10}$ apresenta maior valor de capacitância da dupla camada, levando-se a conclusão de que a área eletroquimicamente ativa (ECSA) é maior para essa amostra. Tal fato está de acordo com os dados de LSV e as inclinações de Tafel obtidas para este material, novamente confirmando o seu melhor desempenho.

Capítulo 6

Perspectivas

6 PERSPECTIVAS

1. Investigar detalhadamente a influência do carvão ativo ampliando as quantidades de carvão a serem estudadas, especialmente abaixo de 10%.
2. Estudar a morfologia dos compósitos via técnicas de microscopia eletrônica (MEV e MET) visando entender a influência deste parâmetro nas propriedades eletroquímicas dos materiais;
3. Entender o papel da composição da superfície, assim como das vacâncias de oxigênio no desempenho catalítico, via espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS);
4. Estudar a estabilidade temporal dos eletrodos no processo eletrocatalítico usando a técnica de cronopotenciometria.
5. Estudar a cinética dos eletrodos modificados com os compósitos, usando a espectroscopia de impedância eletroquímica, visando obter parâmetros como a resistência do eletrodo, os processos de transferência de massa etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALMEIDA, A. S. DE et al. Hidrogênio, o combustível do futuro. **Diversitas Journal**, v. 4, n. 2, p. 356–366, 2019.
- [2] SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, 2015.
- [3] SILVA VERAS, T. DA et al. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017.
- [4] BAYKARA, S. Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10605–10614, 2018.
- [5] TAHIR, M. et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, n. May, p. 136–157, 2017.
- [6] KHAN, M. A. et al. Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n. 4, p. 483–530, 2018.
- [7] ZHU, Q. L.; XU, Q. Metal-organic framework composites. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5468–5512, 2014.
- [8] ZHONG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 1887–1899, 2018.
- [9] LOURENÇO, A. A. et al. Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn^{3+}/Mn^{4+} mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 582, p. 124–136, 2021.
- [10] EWAN, B. C. R.; ALLEN, R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 8, p. 809–819, 2005.
- [11] BRAGA, L. **Aspectos técnico, econômicos e ecológicos de processos de produção de hidrogênio**. 2014. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP.

2014.

[12] ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, 2017.

[13] FABBRI, E.; SCHMIDT, T. J. Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 10, p. 9765–9774, 2018.

[14] ZHAO, Q. et al. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 15, p. 10121–10211, 2017.

[15] LI, X. et al. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 31, p. 11973–12000, 2016.

[16] YU, M. et al. Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene. **Nano Energy**, v. 44, n. December 2017, p. 181–190, 2018.

[17] SONG, F. et al. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 25, p. 7748–7759, 2018.

[18] ZHANG, Z. et al. One-pot synthesis of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ by microwave sintering as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, p. 565–569, 2019.

[19] OSGOOD, H. et al. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. **Nano Today**, v. 11, n. 5, p. 601–625, 2016.

[20] ZHANG, G. et al. General formation of complex tubular nanostructures of metal oxides for the oxygen reduction reaction and lithium-ion batteries. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 33, p. 8643–8647, 2013.

[21] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279–3292, 1999.

- [22] ELOIZO, A. et al. Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for *Leishmania braziliensis*. **Leishmaniasis - Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment**, 2014.
- [23] MAKHLOUF, S. A. et al. Structural, electrical and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 64, p. 107–117, 2013.
- [24] KLISSURSKI, D.; UZUNOVA, E. Synthesis and features of binary cobaltite spinels. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 2, p. 285–293, 1994.
- [25] CHEN, J.; WU, X.; SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 24, p. 1–7, 2011.
- [26] KIM, S. Y. et al. Single phase of spinel Co_2RhO_4 nanotubes with remarkably enhanced catalytic performance for the oxygen evolution reaction. **Nanoscale**, v. 11, n. 19, p. 9287–9295, 2019.
- [27] WANG, L. et al. Grain boundary engineering of Co_3O_4 nanomeshes for efficient electrochemical oxygen evolution. **Nanotechnology**, v. 31, n. 45, p. 455401, 6 nov. 2020.
- [28] DU, J.; LI, C.; TANG, Q. Oxygen vacancies enriched Co_3O_4 nanoflowers with single layer porous structures for water splitting. **Electrochimica Acta**, v. 331, p. 135456, 2020.
- [29] MUGHERI, A. Q. et al. An advanced and efficient $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanocomposite for the oxygen evolution reaction in alkaline media. **RSC Advances**, v. 9, n. 59, p. 34136–34143, 2019.
- [30] ACEDERA, R. A. E. et al. Solution combustion synthesis of porous Co_3O_4 nanoparticles as oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts in alkaline medium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 836, p. 154919, 2020.
- [31] LIU, J. et al. Microstructural control of Co_3O_4 nanoboxes for enhanced oxygen evolution in alkaline media. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 835, p. 155290, 2020.
- [32] WANG, Z. Y. et al. In situ synthesis of Co_3O_4 nanoparticles confined in 3D

nitrogen-doped porous carbon as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst. **Rare Metals**, v. 39, n. 12, p. 1383–1394, 2020.

[33] BU, X. et al. Morphology and strain control of hierarchical cobalt oxide nanowire electrocatalysts via solvent effect. **Nano Research**, v. 13, n. 11, p. 3130–3136, 2020.

[34] SADDELER, S.; HAGEMANN, U.; SCHULZ, S. Effect of the Size and Shape on the Electrocatalytic Activity of Co_3O_4 Nanoparticles in the Oxygen Evolution Reaction. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 14, p. 10013–10024, 2020.

[35] CHENG, X.; HU, J.; ZHANG, J. Structure of imidazolidyl Co(II) coordination polymer and catalytic properties of thermal conversion products. **Inorganica Chimica Acta**, v. 506, n. January, p. 119540, 2020.

[36] ELAKKIYA, R.; MADURAVEERAN, G. Two-Dimensional Earth-Abundant Transition Metal Oxides Nanomaterials: Synthesis and Application in Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. **Langmuir**, v. 36, n. 17, p. 4728–4736, 2020.

[37] JIA, H. et al. Facile synthesis of Fe, Co bimetal embedded nanoporous carbon polyhedron composites for an efficient oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 563, p. 189–196, 2020.

[38] SALIBA, D. et al. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 5, p. 1812–1823, 2018.

[39] LI, J. et al. CoNiP/NC polyhedrons derived from cobalt-based zeolitic imidazolate frameworks as an active electrocatalyst for oxygen evolution. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 5, p. 982–987, 2018.

[40] XU, L. et al. Co_3O_4 - anchored MWCNTs network derived from metal-organic frameworks as efficient OER electrocatalysts. **Materials Letters**, v. 248, p. 181–184, 2019.

[41] LI, L. et al. Hierarchically porous Co_3O_4 architectures with honeycomb-like structures for efficient oxygen generation from electrochemical water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 103–111, 2015.

[42] GUO, J. et al. Photocatalytic performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ based on ZIF-67/C

composite materials. **Polyhedron**, v. 175, p. 114215, 2020.

[43] CHAUHAN, M. et al. Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 9, p. 5871–5879, 2017.

[44] WEN, Y. et al. MXene boosted CoNi-ZIF-67 as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution. **Nanomaterials**, v. 9, n. 5, 2019.

[45] SHI, Q. et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 3, p. 672–675, 2011.

[46] SAWANT, S. Y. et al. Precursor suitability and pilot scale production of super activated carbon for greenhouse gas adsorption and fuel gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, n. January, p. 415–425, 2017.

[47] AMARANTE, S. F. et al. Evaluation of basic sites of ZIFs metal organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 548, p. 47–51, 2017.

[48] KWON, H. T. et al. Heteroepitaxially Grown Zeolitic Imidazolate Framework Membranes with Unprecedented Propylene/Propane Separation Performances. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 38, p. 12304–12311, 2015.

[49] MUGHERI, A. Q. et al. Facile efficient earth abundant NiO/C composite electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. **RSC Advances**, v. 9, n. 10, p. 5701–5710, 2019.

[50] SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Scientific Reports**, v. 5, n. August, p. 1–21, 2015.

[51] LIU, X. et al. Competent overall water-splitting electrocatalysts derived from ZIF-67 grown on carbon cloth. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73336–73342, 2016.