



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
FÍSICA (CCEN - PPGF)

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)

Nanopartículas de Fe-Co-O para eletrocatalise: síntese verde, estrutura, magnetismo e aprimoramento da reação de evolução de oxigênio com campo magnético *in-situ*.

LUIZ ALBÉRICO MARÇAL FRANCO

João Pessoa

2023

LUIZ ALBÉRICO MARÇAL FRANCO

Nanopartículas de Fe-Co-O para eletrocatalise: síntese verde, estrutura, magnetismo e aprimoramento da reação de evolução de oxigênio com campo magnético *in-situ*.

Trabalho realizado sob a orientação do professor Dr. Márcio Medeiros Soares apresentado ao curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientador: Dr. Márcio Medeiros Soares

João Pessoa

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F825n Franco, Luiz Albérico Marçal.

Nanopartículas de Fe-Co-O para eletrocatalise :
síntese verde, estrutura, magnetismo e aprimoramento da
reação de evolução de oxigênio com campo magnético
in-situ. / Luiz Albérico Marçal Franco. - João Pessoa,
2023.

78 f. : il.

Orientação: Márcio Medeiros Soares.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Nanopartículas. 2. Sistema Co-Fe-O. 3.
Eletrocatalise. 4. Reação de evolução de oxigênio. I.
Soares, Márcio Medeiros. II. Título.

UFPB/BC

CDU 539.12-022.532(043)



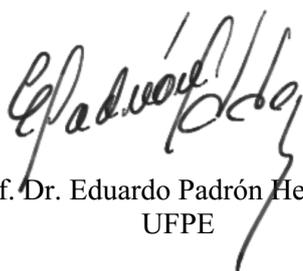
Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física

Ata da Sessão Pública da Defesa de dissertação de **Mestrado** do aluno **Luiz Alberico Marçal Franco**, candidato ao Título de Mestre em Física na Área de Concentração Magnetismo.

Aos vinte e sete dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e três, às 09h00, nas dependências do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar a dissertação de Mestrado, na área de Magnetismo, de **Luiz Alberico Marçal Franco**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Márcio Medeiros Soares (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Charlie Salvador Gonçalves (UFPB) e Eduardo Padrón Hernández (UFPE). Dando início aos trabalhos, o Prof. Márcio Medeiros Soares comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para o candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição da pesquisa de dissertação intitulada “*Nanopartículas de Fe-Co-O para eletrocatalise: síntese verde, estrutura, magnetismo e aprimoramento da reação de evolução de oxigênio com campo magnético in-situ*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o parecer “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Mestre em Física na forma da lei. E para constar, Danilo Wilson Lemos Menezes, Técnico em Assuntos Educacionais, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **27 de julho de 2023**.


Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares
Orientador - PPGF/UFPB


Prof. Dr. Charlie Salvador Gonçalves
PPGF/UFPB


Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
UFPE

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial minha mãe, meu pai e minha irmã, que mesmo a distância estiveram comigo durante todo esse processo.

Às novas relações e amizades que foram construídas durante minha mudança para João Pessoa. Relações essas que mudaram minhas escolhas de vida e foram espaço de escuta e acolhimento, tornando menos difícil a distância de casa.

Ao Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares, pela amizade e orientação oferecida a mim durante esse trabalho, abdicando de seu tempo e energia em prol dessa pesquisa e do aprendizado de seus alunos.

Ao Dr. Rafael Alexandre Raimundo, pela dedicação de seu tempo conduzindo esse trabalho na função de colaborar. Responsável pelo refino do DRX e na interpretação dos dados.

A Profa. Dra. Karoline Moura, pela colaboração voluntária na construção desse trabalho, dedicando seu tempo e esforço de maneira perspicaz e profissional.

Ao Dr. Marco Morales do departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, por realizar e interpretar as medidas de Mossbauer e pelo auxílio na interpretação das medidas magnéticas.

Aos colegas e professores do nosso grupo, MAGNETON, pelas experiências compartilhadas e pelo acolhimento com o qual eu fui recebido.

Ao grupo de cerâmica do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFPB, e ao laboratório de combustíveis (LACOM) da UFPB, por ceder espaço para essa pesquisa, em especial à Dra. Jackeline R. Santos e Me. Thayse R. Silva, pela contribuição prática na realização das sínteses e outras medidas.

Ao prof. Dr. Dionisio Bazeia Filho, por dar suporte nas viagens necessárias para a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Francisco Loureiro da Universidade de Aveiro no auxílio dos dados do XPS.

Ao laboratório de magnetismo aplicado do CBPF, em colaboração com o Prof. Dr. Flávio Garcia, pela contribuição neste trabalho e no desenvolvimento das medidas magnéticas.

Ao departamento de engenharia de materiais. Laboratorio: LCM - Laboratório de Caracterização de Materiais. DEMAT – UFRN pelas contribuições nas medidas de MEV e EDS.

A agência de fomento Capes, por financiar e permitir a conclusão deste trabalho.

“O que importa não é conhecer o mundo, mas mudá-lo”

(Frantz Fanon)

RESUMO

Materiais nanoestruturados à base de óxidos de metais de transição têm despertado grande interesse para aplicação em eletrocatalise como substitutos potenciais para metais nobres de alto custo. Nesse contexto, materiais com estrutura cúbica do tipo espinélio, como a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), discutido no presente trabalho, apresenta resultados promissores para aplicação como eletrocatalisador na reação de evolução do oxigênio (OER). Um aspecto de grande potencial desse material e ainda pouco explorado é a possibilidade de usar um campo magnético externo para melhorar sua atividade eletrocatalítica. Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas de nanopartículas de Co-Fe-O bifásicas sintetizadas por uma combinação das rotas sintéticas sol-gel e hidrotermal, utilizando agar-agar como agente quelante. Posteriormente, o pó obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia Mossbauer e medições magnéticas em função da temperatura e do campo magnético (FC e ZFC). A difração de raios X em conjunto com a espectroscopia Mossbauer confirmam a presença de nanopartículas bifásicas (Co_3O_4 dopado com Fe e CoFe_2O_4). A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostra nanoestruturas de morfologia com predominância esférica. Do ponto de vista eletrocatalítico, a aplicação de um campo magnético de 170 mT à célula eletroquímica melhora o desempenho das nanopartículas como catalisadores para OER. A ferrita de cobalto nanoestruturada produzida apresentou desempenho eletrocatalítico superior, com sobrepotencial de 300 mV em 10 mA cm^{-2} , inclinação Tafel de 55 mV dec^{-1} , C_{dl} de 1,48 mF, ECSA de 37 cm^2 , atividade específica de $12,59 \text{ mA cm}^{-2}$ e atividade de massa de 1165 A g^{-1} , com campo magnético aplicado. Sem campo aplicado, o sobrepotencial medido foi de 320 mV, inclinação Tafel de 65 mV dec^{-1} e C_{dl} de 0,96 mF cm^{-2} , ECSA de $9,66 \text{ mA cm}^{-2}$, atividade específica de $9,66 \text{ mA cm}^{-2}$ e atividade de massa 580 A g^{-1} .

Palavras-chave: Nanopartículas, Sistema Co-Fe-O, eletrocatalise, reação de evolução de oxigênio, magneto-eletroquímica.

ABSTRACT

Nanostructured materials based on transition metal oxides have aroused great interest for application in electrocatalysis as potential substitutes for high cost noble metals. In this context, materials with a cubic structure of the spinel type, such as cobalt ferrite (CoFe_2O_4), discussed in the present work, show promising results for application as an electrocatalyst in the oxygen evolution reaction (OER). An aspect of great potential of this material and still little explored is the possibility of using an external magnetic field to improve its electrocatalytic activity. In this work, we studied the structural, magnetic and electrochemical properties of biphasic Co-Fe-O nanoparticles synthesized by a combination of sol-gel and hydrothermal synthetic routes, using agar-agar as chelating agent. Subsequently, the obtained powder was characterized by field emission beam scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, Mossbauer spectroscopy and magnetic measurements as a function of temperature and magnetic field (FC and ZFC). X-ray diffraction together with Mossbauer spectroscopy confirm the presence of biphasic nanoparticles (Fe-doped Co_3O_4 and CoFe_2O_4). The scanning electron microscopy technique shows nanostructures with a predominantly spherical morphology. From an electrocatalytic point of view, applying a magnetic field of 170 mT to the electrochemical cell improves the performance of nanoparticles as catalysts for OER. The nanostructured cobalt ferrite produced showed superior electrocatalytic performance, with an overpotential of 300 mV at 10 mA cm^{-2} , Tafel slope of 55 mV dec^{-1} , Cdl of 1.48 mF, ECSA of 37 cm^2 , specific activity of 12.59 mA cm^{-2} and mass activity of 1165 A g^{-1} , with applied magnetic field. With no field applied, the measured overpotential was 320 mV, Tafel slope of 65 mV dec^{-1} and Cdl of 0.96 mF cm^{-2} , ECSA of 9.66 mA cm^{-2} , specific activity of 9.66 mA cm^{-2} and dough activity 580 A g^{-1} .

Keywords: Nanoparticles, Co-Fe-O System, electrocatalysis, oxygen evolution reaction, magneto-electrochemistry.

Sumário

CAPÍTULO I	12
1. INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO II	16
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1.1 Eletrocatalise	16
2.1.2 Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)	19
2.1.3 Propriedades magnéticas	21
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	27
2.2.1 Difração de Raio X	27
2.2.2 Espectroscopia de infravermelho	28
2.2.3 Espectroscopia Raman	29
2.2.4 Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-VIS)	29
2.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	30
2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	31
2.2.7 Espectroscopia Mössbauer	31
2.2.8 Magnetização em função do campo e em função da temperatura	32
CAPÍTULO III	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Metodologia de Síntese	34
3.2 Métodos de caracterização	35
3.3 Caracterização Eletroquímica	36
CAPÍTULO IV	39

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Caracterização morfológica	39
4.2 Estudo da eletrocatalise com aprimoramento de campo <i>in-situ</i>.	50
4.3 Medidas magnéticas	58
CAPÍTULO V	65
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	65
REFERÊNCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma célula eletrolítica e seus componentes	16
Figura 2 - Estrutura cristalina da CoF_2O_4 (ICSD 259783).	19
Figura 3 – Representação de uma curva de histerese. M_r , representa a magnetização reminente, M_s a magnetização de saturação e H_c a coesividade intrínseca do material. Ilustração adaptada da referência [39].	22
Figura 4 - Padrão de difração de raios X de amostra de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 . Retirado da referência [54].	26
Figura 5 - Etapas do processo de síntese verde da ferrita bifásica $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ e sua calcinição.	33
Figura 6 - Aparato experimental montado para medições eletroquímicas. Ilustrado por Oliveira, J. F. G. A [108].	35
Figura 7 - Padrão de difração de raios X do composto de ferrita ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$).	36
Figura 8 – Espectro FTIR coletado no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .	37
Figura 9 - Espectro Raman na faixa de 100 – 800 cm^{-1} .	38
Figura 10 - Espectro UV-VIS da amostra de $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$. A seta indica o valor do E_{gap} obtido através da equação de Tauc (Equação 2.2.4-1).	39
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra obtida.	40
Figura 12 - Diâmetro médio das Partículas	41
Figura 13 - Mapeamento em cores dos elementos químicos O (a), Fe (b), Co (c) na amostra destacada.	41
Figura 14 - Espectros da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) obtidos nas regiões de alta resolução (a) Co 2p _{3/2} , (b) Fe 2p _{3/2} e (c) O 1s.	43
Figura 15 - Espectros de Mossbauer registrados a 300 e 30 K.	45

- Figura 16 - Medidas de voltometria de varredura linear (LSV) da amostra de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$, com e sem a presença de campo magnético. 48
- Figura 17 - Inclinação TAFEL das amostras de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$. 48
- Figura 18 - Voltametria cíclica das amostras de Fe-Co-O (A) sem aplicação de campo e (B) com campo externo. 50
- Figura 19 – Valores de capacitância da dupla camada elétrica baseado nos dados CV para as diferentes taxas de varredura. 51
- Figura 20 - Resultados da atividade específica e atividade de massa das amostra de Co-Fe-O analisada. 51
- Figura 21 – (a) Gráficos complexos de impedância obtidos em diferentes sinais dc aplicados para as condições $H = 0 \text{ mT}$ e $H = 170 \text{ mT}$; (b) Modelo de circuito equivalente de Randles (EQM) usado para ajustar os dados; (c) EQM descartado representando impedância OER considerando o efeito de adsorção e dessorção de intermediários; (d) Gráfico de Bode (ângulo de fase) obtido em diferentes sinais dc aplicados para as condições $H = 0 \text{ mT}$ e $H = 170 \text{ mT}$. 53
- Figura 22 - Medições ZFC-FC registradas sob um campo magnético de 100 Oe. A inserção mostra os dados M_{zfc} próximos a 31 K. 54
- Figura 23 - Medidas M-H registradas a temperatura de 5 a 300 K. 56
- Figura 24 - Histerese registrada em várias temperaturas, para melhor observar o efeito do Exchange bias a figura mostra os dados em um pequeno campo. 57
- Figura 25 - derivada das curvas M-H registradas em 300 (a) e 5 K. 60

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Parâmetros espaciais da do grupo Fd-3m. Adaptada da referência [31].	18
Tabela 2 - Tabela 2 - Tamanho dos cristais (DRX) e parâmetros de rede (a) obtidos por refinamento Rietveld. Os números de Rietveld entre parênteses são a porcentagem em massa de cada fase	36
Tabela 3 - Parâmetros hiper finos obtidos de ajustes de espectros registrados a 300 e 30 K.	46
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos extraídos do ajuste dos dados EIS.	54
Tabela 5 - Parâmetros magnéticos obtidos a partir de curvas de histerese registradas em diversas temperaturas. Os M_s são os valores de magnetização a 50 kOe. Os $M_{r\pm}$ são as magnetizações registradas em $H=0$. Os $H_{c\pm}$ são os campos em Magnetização=0.	58

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O debate sobre a produção de energia renovável é cada vez mais frequente nos fóruns internacionais e é um tema decisivo no rumo da política global. Um futuro seguro e sustentável pode ser assegurado por meio de inovações e modificações nas tecnologias de geração e armazenamento de energia. Baseado na perspectiva de substituição de combustíveis fósseis por sistemas de armazenamento de energia sustentável, a produção de hidrogênio via eletrólise da água desperta grande interesse científico e tecnológico [1]. Sob esse ponto de vista, a busca por materiais que tenham suas propriedades dependentes da composição e que sejam amplamente ajustáveis parece muito promissora para aplicações relacionadas à energia. Os óxidos a base de metais de transição com estrutura espinélio ganham cada vez mais destaque nesse tipo de abordagem [2].

Esses óxidos com estrutura espinélio são alguns dos materiais mais estudados atualmente devido a sua ampla aplicabilidade. Dentre suas propriedades que podem ser ajustadas pela composição, destacam-se o seu caráter magnético, semicondutor e sua eficiência relacionada a processos de eletrocatalise [3]. Além disso, tais materiais têm sido utilizados em alguns setores da indústria como na produção de nanocompósitos para o tratamento de água residual [4] desenvolvimento de ânodo para bateria de íon de lítio [5] supercapacitores flexíveis de alto desempenho [6] e catalisadores do tipo sanduíche em espuma de Ni [7].

As estruturas de óxidos de espinélio possuem uma forma geral do tipo AB_2O_4 onde A e B representam os cátions no centro de sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, com ânions de oxigênio nos vértices. A sua simetria é cúbica e contém 8 fórmulas na sua célula unitária do grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Tal estrutura permite uma variedade muito grande nas propriedades físicas e químicas desses óxidos pois podem acomodar um número extenso de cátions, alguns em estados de oxidação diferentes, distribuídos igualmente ou não nos sítios A e B [8].

Apesar das várias vantagens proporcionadas pelos óxidos a base de metais de transição, como a alta capacitância teórica, durabilidade cíclica e estabilidade química superior, alguns deles são pobres quanto à sua condutividade elétrica, como é o caso do Co_3O_4 . Uma estratégia para contornar esse tipo de dificuldade é substituir parte dos íons de Co por algum elemento mais barato e abundante para formar uma estrutura espinélio

mista $M_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ [9]. Dentre as possibilidades, a substituição por Ferro tem sido amplamente estudada devido ao potencial de alto desempenho eletromagnético, excelente estabilidade química, dureza mecânica, preservando a alta anisotropia magnetocristalina, característica dos óxidos de Co [10].

Para óxidos em que a composição é rica em Fe, como é o caso da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), tratamos de um dos grupos mais abundantes, importantes e estudados de materiais, que são os óxidos de ferro. Da mesma forma, sua estrutura é do tipo espinélio em que os íons de O^{2-} formam um empacotamento fechado FCC, e o Co^{2+} e o Fe^{3+} ocupam sítios intersticiais tetraédricos ou octaédricos. Essas duas sub-redes antiparalelas, que são acopladas por interações de supertroca através dos íons O^{2-} , formam a estrutura ferrimagnética [10]. Por suas propriedades serem muito sensíveis a fatores físicos, como a dimensão dos cristalitos, composição e propriedades superficiais, vários métodos de síntese têm sido utilizados para controlar esses fatores.

Os espinélios ricos em cobalto mostram excelente desempenho em processos fotocatalíticos e eletrocatalíticos envolvendo a oxidação de água. Recentemente uma série de estudos vem apontando uma eficiência significativa nos óxidos a base de metais de transição como substitutos de catalisadores convencionais. Tal característica é evidenciada em processos de reação de evolução de oxigênio (OER) e reação de evolução de hidrogênio (HER). A OER é a reação anódica dos eletrolisadores da água [1]. Como sugere a referência [11], a atividade redox do oxigênio da rede é muito dependente de alguns fatores que estão além do material presentes nos eletrodos, como por exemplo o PH solução eletrolítica.

Nesse sentido, o aprimoramento de catalisadores para utilização em processos de OER ou HER, tem focado numa diminuição da barreira cinética que influencia na velocidade da atividade durante a reação [12]. Para isso, grupos de pesquisa têm se dedicado a estudar as razões e os mecanismos que aumentem a atividade eletroquímica de catalisadores dessas reações [13–15]. Dentre esses mecanismos, a utilização de campos magnéticos externos encontra evidência que coincide com um aumento da atividade eletrocatalítica, ainda que não apresente um consenso sobre as razões pelas quais isso acontece [12,16–18].

Vale ressaltar que no passado foram feitos alguns estudos de eletrólise da água sob a influência de campos magnéticos com perspectivas diferentes. Os efeitos positivos

estavam associados por um lado ao movimento influenciado pela força de Lorentz para difusão de reagentes e por outro lado, uma melhoria no resultado da aplicação de campos alternados de alta frequência com eletrodos de nanopartículas magnéticas, em um processo semelhante à hipertemia [19].

Até onde sabemos a literatura explorou muito pouco o uso de campos magnéticos em OER. Isso fica ainda mais limitado quanto ao uso de nanopartículas magnéticas de Co-Fe-O, ricas em cobalto, cumprindo função de catalisador. A escolha dessa composição, visa associar o grande momento magnético do Ferro com a grande anisotropia magnética, característica de compostos baseados em Cobalto, de modo a potencializar efeitos magnéticos na eletrocatalise. Neste trabalho, sintetizamos o óxido a base de cobalto e ferro através de duas rotas sintéticas (sol-gel e hidrotermal) com tratamento térmico de redução a uma temperatura 200 °C e calcinação a 400 °C, com o objetivo de estudar sua atividade eletrocatalítica assim como suas propriedades magnéticas. Como veremos adiante, as nanopartículas formadas têm a coexistência de duas fases distintas, uma de Co_3O_4 apenas dopada com Fe, e uma com composição próxima de CoFe_2O_4 , a ferrita de Cobalto.

O objetivo é o aprimoramento e o desenvolvimento de catalisadores, através do aumento da sua atividade, utilizando materiais que substituam metais nobres por materiais mais baratos e abundantes, além de uma síntese com perspectiva ecologicamente viável. Por esse motivo, a escolha da síntese verde com agente quelante orgânico (agar agar). A inserção do campo externo foi realizada para testar uma eventual diminuição no sobrepotencial, ligada diretamente à atividade do catalisador.

Caracterizamos as amostras usando diferentes técnicas de difração, microscopia e espectroscopia, além de realizar ensaios eletroquímicos com e sem campo magnético e medidas magnéticas em diferentes regimes de temperatura.

Esse trabalho é dividido em cinco capítulos. Neste primeiro fizemos uma introdução ao tema de maneira a situar o leitor sobre a motivação e os aspectos mais gerais do trabalho, abordando suas aplicações e como se localiza, na ciência atual, a utilização de óxidos de metais de transição para eletrólise. No segundo e terceiro capítulos são abordados uma breve revisão da literatura dos conceitos e um detalhamento das técnicas e materiais utilizados para as caracterizações da amostra. No quarto capítulo faz-

se uma discussão dos resultados e por fim, uma conclusão com as perspectivas que foram levantadas durante a pesquisa.

CAPÍTULO II

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.1 Eletrocatalise

A eletrocatalise é o fenômeno em que uma reação eletroquímica é processada em velocidades diferentes com o mesmo sobrepotencial dependendo do material utilizado. O sobrepotencial pode ser definido como a diferença de potencial entre o potencial de redução de uma meia-reação, com o potencial experimentalmente medido [20].

Os componentes comuns à maioria dos experimentos envolvendo eletrocatalise incluem quatro elementos fundamentais, são eles: A solução eletrolítica, um solvente líquido misturado a um sal, chamado de eletrólito de suporte, que cumpre função de analito da reação; O eletrodo de trabalho que realizará o evento eletrolítico, geralmente o potencial na faixa de interesse é aplicado sobre ele em função do eletrodo de referência; O eletrodo de referência que é usado como ponto de referência e possui um potencial de equilíbrio bem definido; O contra-eletrodo que tem o objetivo de completar o circuito elétrico já que os elétrons fluem do eletrodo de trabalho para o contra-eletrodo [23]. A figura mostra um esquema dos componentes de um experimento de eletrocatalise.

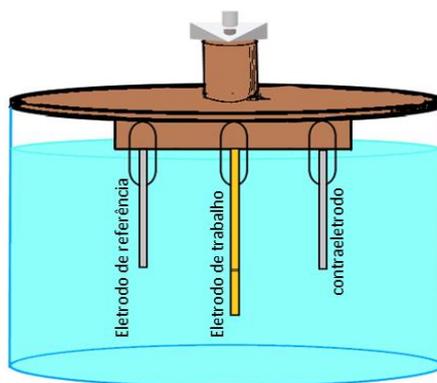


Figura 1 - Esquema de uma célula eletrolítica e seus componentes

No processo de eletrocatalise, o eletrodo cumpre uma função que vai além de apenas doador e receptor de elétrons ele participa efetivamente da reação, promovendo sítios para adsorção ou transferência eletrônica, ou seja, pode ser compreendido como catalisador nas reações eletroquímicas. Nesse sentido, a atividade do eletrodo irá depender de outros fatores como a sua natureza, estrutura cristalina, morfologia, estrutura

eletrônica. Alguns fatores externos, como o PH da solução eletrolítica, também influenciam no rendimento e na velocidade com a qual esse processo ocorrerá [21].

Para calcular o potencial de redução de uma meia reação, é comum se utilizar a equação de Nernst [22]. Essa expressão parte do potencial de eletrodo padrão, temperatura absoluta e número de elétrons envolvidos na reação.

Quando um oxidante (O_x) aceita um número z elétrons (e^-) para ser convertido na sua forma reduzida a semi-reação pode ser expressa como



No equilíbrio químico, a quantidade Q_r , que é a razão entre as atividades químicas da forma reduzida (a_{Red}) e da forma oxidada (a_{Ox}), é igual à constante de equilíbrio K .

$$Q_r = \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} = K \quad (2.1.1-2)$$

Em condições de equilíbrio químico, a energia real de Gibbs (ΔG) está relacionada à mudança de energia livre de Gibbs no estado padrão (ΔG^\ominus)

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q_r \quad (2.1.1 - 3)$$

Onde R é a constante dos gases ideais.

O potencial da célula é definido como a diminuição da energia livre por Coulomb de carga transferida

$$\Delta G = -zFE \quad (2.1.1 - 4)$$

Onde F é a constante de Faraday. Dessa relação temos

$$E_{cel} = E_{cel}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q_r \quad (2.1.1 - 5)$$

Substituindo os valores das constantes e olhando a expressão à temperatura ambiente (298,15 K), pode-se expressar a equação de Nernst como:

$$E_{cel} = E_{cel}^\ominus - \frac{0,059}{z} \ln K \quad (2.1.1 - 6)$$

Nas reações em que participam os íons H^+ ou OH^- , o potencial da célula também dependerá do pH.

$$E_{cel} = E_{cel}^\ominus - \frac{0,059}{z} \ln K \times pH \quad (2.1.1 - 7)$$

Como já discutido, a busca por energia renovável como substituto para combustíveis fósseis é um dos desafios emergentes da humanidade. Na eletroquímica, uma das alternativas mais promissoras para a conversão de eletricidade renovável por H_2 é a eletrólise da água [24]. A eletrólise da água envolve duas meias reações, que são a reação de evolução de hidrogênio catódico (HER) e reação de evolução de oxigênio anódico (OER).

A produção de H_2 através da eletrólise da água enfrenta, no entanto, dificuldades por conta do alto sobrepotencial resultante da barreira cinética. O foco de estudos recentes tem sido o desenvolvimento de catalisadores que diminuam o sobrepotencial, aumentando a atividade catalítica, e que mantenham certa estabilidade, bem como desvendar novos mecanismos para reação. Zeng et al [25] discute que os catalisadores de OER são expostos a condições altamente corrosivas e oxidativas, o que gera desativação severa e instabilidade que dificultam a eletrólise da água em escala industrial. Geralmente há uma relação inversa entre atividade e estabilidade nos catalisadores, isto é, quando um catalisador possui uma alta eletro-oxidação tem pouca estabilidade.

Para além dos fatores comuns que influenciam na correlação atividade-estabilidade, como a eficiência de determinados metais como agentes catalisadores, há outros fatores que podem ser determinantes no processo das OER e HER. Através de determinadas respostas, como a desativação e o aumento da dissolução dos catalisadores, tais processos como a passivação, desprendimento do catalisador, alteração da fase cristalina, morfologia, estado de oxidação do metal e tamanho das partículas podem ser desencadeadores de mecanismos que alterem essa correlação. Alguns autores têm se dedicado a estudar esses fatores [26]. O efeito do tamanho das partículas é de grande interesse para a área de materiais magnéticos nanoestruturados.

Estudos recentes têm buscado estabelecer uma relação entre a atividade e algum outro parâmetro estrutural presente no catalisador, seja ele o tamanho das partículas ou estrutura eletrônica [27,28]. Abbott et al. [29] realizou uma série de medidas para entender o papel das nanoestruturas de óxidos de Irídio (IrO_2) como agente catalisador na OER e descobriu que a formação preferencial de espécies de OH em alta área das superfícies de IrO_2 aumenta a atividade catalítica da reação. O efeito é

perceptível em partículas esféricas de alta área superficial, em comparação com estruturas mesoporosas.

A utilização de campos magnéticos nos processos de eletrólise (magneto eletrólise) vêm demonstrando ser uma alternativa para o aumento da cinética de reações eletroquímicas [18]. No passado, o efeito magnetohidrodinâmico era um dos principais fatores sugeridos por autores para diminuição da camada de Nernst que impactava nas reações [16], [17]. Mais recentemente o efeito positivo das reações foram sugeridos sobre outras perspectivas: a polarização de spin em estruturas quirais e possivelmente eletrodos magnéticos [19]. Qin et al [12] discute o desempenho electrocatalítico da OER sob ação do campo magnético em materiais ferromagnéticos, observando o aumento da eficiência de transferência de elétrons ou aumento da temperatura local através do efeito magnetotérmico, além de testar os mesmos efeitos para compostos paramagnéticos. Ferritas ferromagnéticas a base de metais de transição tem potencial para aprimorar tais mecanismos.

2.1.2 Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄)

As ferritas com estrutura espinélio têm forma molecular geral do tipo $[A^{2+}][B_2^{3+}]O_4^{2-}$ onde A^{2+} e B^{3+} são cátions divalentes e trivalentes ocupando os interstícios de tetraedros (A) e octaedros (B) de uma rede FCC formada por íons de O^{2-} . As propriedades magnéticas desses compostos dependem dos diferentes íons presentes nos sítios e da sua distribuição [30].

Os espinélios podem ter distribuição “normal” $[A][B_2]X_4$, ou distribuição “inversa” $A[AB]X_4$, onde os íons entre colchetes ocupam sítios octaédricos. A distribuição de cátions intermediários é dada pela forma $[A_{1-x}B_x]-[A_xB_{2-x}]X_4$, onde x é chamado de grau de inversão. Caso x seja zero a estrutura será um espinélio normal. Quando os cátions ficam distribuídos aleatoriamente nos diferentes tipos de sítios, a célula unitária contém oito unidades de fórmula e é geralmente referida ao grupo espacial Fd-3m.

Compostos do grupo espacial Fd-3m possuem os cátions tetraédricos A e os cátions octaédricos B, em posições atômicas fixas equivalentes a $8a$ ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) e $16d$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), respectivamente. A separação entre os cátions são, portanto, definidos pela dimensão da célula a . Esses parâmetros são detalhados na tabela a seguir.

Par de Átomo	Distância	Descrição
A...A	$a\sqrt{\frac{3}{4}}$	separação de cátion tet-tet
A...B	$a\sqrt{\frac{11}{8}}$	separação de cátion tet-oct
B...B	$a\sqrt{\frac{2}{4}}$	separação de cátion oct-oct
A—X	$a\sqrt{3}(u - 0,125)$	ligação tet
B—X	$a(3u^2 - 2u + 0,375)^{\frac{1}{2}}$	ligação oct
X...X	$a\sqrt{2}(2u - 0,25)$	borda tet
X...X	$a\sqrt{2}(0,75 - 2u)$	borda compartilhada tet
X...X	$a(4u^2 - 2u + 0,375)^{\frac{1}{2}}$	borda não compartilhada oct

Tabela 1 - Parâmetros espaciais da do grupo Fd-3m. Adaptada da referência [31].

Os ânions na estrutura espinélio se localizam no equiponto 32e (u,u,u), com duas posições especificadas por um parâmetro u . As variações em u determinam os ajustes da estrutura para acomodar os raios relativos dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. As fórmulas da tabela ilustram a dependência do comprimento da ligação em relação a u . Nesses óxidos o valor de u está por volta de 0,25 a 0,27 [31].

Mais recentemente óxidos com estrutura espinélio têm sido tema de estudos que ressaltam a sua eficiência em várias aplicações tecnológicas, como por exemplo o mecanismo de reação por reversão em baterias de íons de lítio que, em nanopartículas a base de cobalto, sofre influência de sua morfologia e porosidade [32]. Um destaque importante dentro desse grupo de compostos é a Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). A ferrita de cobalto cristaliza em estrutura cúbica de face centrada contendo 8 unidades de fórmula e uma grande célula unitária. Na estrutura espinélio normal o Co é um átomo divalente, ocupando os sítios A tetraédricos, enquanto o Fe é um átomo trivalente, situado nos sítios B octaédricos. Quando os sítios A são íons Fe^{3+} , enquanto os sítios B são igualmente preenchidos por íons Co^{2+} e Fe^{3+} , a estrutura espinélio é do tipo inverso. Comumente, a ferrita de cobalto é considerada um espinélio inverso, já que a maioria dos íons de Co divalentes ocupam sítios octaédricos, isso significa que cátions Co e Fe se distribuem nos dois sítios [33]. A Figura 2 ilustra uma célula unitária da ferrita de cobalto.

A literatura [34,35] relata um gap de miscibilidade no diagrama de fase dos óxidos $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ que pode, dadas as condições durante o tratamento térmico durante a síntese, ser responsável por uma decomposição espinodal que leva a formação de duas diferentes fases nesse material, uma rica em cobalto e outra rica em ferro. Esse efeito além de influenciar nas propriedades magnéticas e estruturais, oferece uma resposta diferente dependendo da natureza das amostras (filme fino ou pó).

Assim como em outros materiais, as propriedades magnéticas das ferritas de cobalto podem ser analisadas experimentalmente através de dispositivos como o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A curva de histerese mostra um comportamento ferromagnético para ferritas à temperatura ambiente [36]. Como relatado por Jia Chen et al [37], as propriedades magnéticas do Co_3O_4 se originam dos momentos magnéticos dos íons de Co^{2+} já que os íons de Co^{2+} têm apenas elétrons emparelhados na camada *d*. O acoplamento entre os momentos magnéticos atômicos desse óxido é fraco e não impacta tanto nas propriedades do material, que é apresenta ordenamento paramagnético à temperatura ambiente e antiferromagnético abaixo de aproximadamente 40 K.

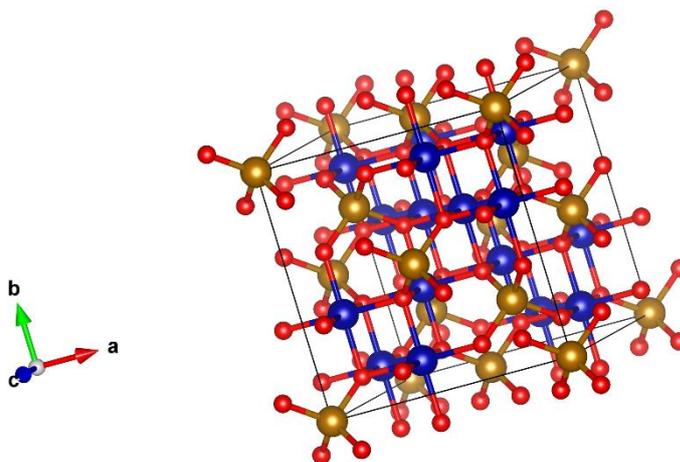


Figura 2 - Estrutura cristalina da CoF_2O_4 (ICSD 259783)

2.1.3 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos materiais são explicadas através da mecânica quântica e do conceito de spin, característica intrínseca ao elétron. No desenvolvimento histórico dos conceitos de magnetismo a distribuição de cargas elétricas em torno do núcleo atômico e seu respectivo momento angular orbital desempenhou um papel crucial.

Antes da descoberta do spin o momento orbital dos elétrons era considerado o único responsável pelos momentos magnéticos dos átomos e a magnetização de sólidos. A magnitude do momento magnético de um anel com área S em que passa uma corrente elétrica I é dada classicamente por

$$|m| = \mu_0 IS \quad (2.1.3 - 1)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética.

Do ponto de vista da mecânica quântica, podemos definir uma expressão para o momento magnético em função do valor esperado do momento angular ao longo de uma componente quantizada de eixo z [38]. Dessa forma

$$\langle m^z \rangle = -\frac{e\mu_0}{2m_e} \hbar \langle l_z \rangle \quad (2.1.3 - 2)$$

Nos ferromagnetos os átomos individuais possuem um momento magnético líquido mas com uma interação forte de curto alcance entre as vizinhanças com os spins alinhados positivamente em uma mesma direção. Tal efeito, chamado de interação de troca, é resultado da sobreposição das funções de onda dos elétrons e serviu como base para explicar a origem do grande campo “molecular” ou “interno” de Weiss. Diferentemente do acoplamento magnetostático clássico entre momentos atômicos, onde a energia potencial dependia do alinhamento dos momentos, a interação de troca é isotrópica e depende apenas da magnitude do vetor de separação.

Seja A e B dois estados quânticos e α, β os spins de elétrons apontando para direções paralelas ou antiparalelas para alguma direção preferencial, os dois estados $A_\alpha B_\beta$ e $A_\beta B_\alpha$ serão degenerados. No entanto, uma vez que eles podem ser sobrepostos, a combinação desses estados será

$$\psi_T = \frac{(A_\alpha B_\beta + A_\beta B_\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (2.1.3 - 3 (a))$$

$$\psi_S = \frac{(A_\alpha B_\beta - A_\beta B_\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (2.1.3 - 3(b))$$

Essas funções não são mais degeneradas, mas possuem valores de energia E_T e E_S . A diferença entre essas energias ($E_T - E_S$) é chamada energia de troca. No magnetismo, T representa um estado com os dois spins de elétrons paralelos, enquanto S representa um estado onde os dois spins dos elétrons são antiparalelos. No magnetismo dos metais de transição, é comum que os elétrons internos incompletos da camada d sejam descritos em termos de uma função de onda atômica localizada, enquanto uma “estrutura

de banda” é usada para descrever os elétrons s externos. Assim a expressão para energia de troca (*exchange*) será

$$E_{ij}^{exch} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j \quad (2.1.3 - 4)$$

Onde J_{ij} é a integral entre os átomos i, j , e S_i, S_j são os momentos angulares de spin [39].

Nesse sentido, ímãs permanentes, que estamos habituados a presenciar o efeito macroscópico de seu campo magnético, são exemplos de materiais ferromagnéticos com magnetização espontânea global. Contudo, a maioria dos materiais ferromagnéticos se apresentam em um estado globalmente desmagnetizado. Ou seja, existem regiões espontaneamente magnetizadas no interior do material que a princípio não tem um efeito aparente, pois a orientação da magnetização muda de região para região no espécime, com um efeito global nulo na ausência de um campo magnético externo. Essas regiões são chamadas de domínios magnéticos e dizemos por exemplo de um pedaço de ferro que não tenha uma magnetização resultante, que ele está “quebrado em domínios” [40].

Quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo suficientemente intenso, todos os domínios magnéticos do material se alinham ao campo externo e ele atingirá a chamada de magnetização de saturação, que será igual à magnetização espontânea interna a cada domínio magnético, mas com todos os domínios alinhados por esse campo externo. Após ter atingido o ponto de saturação, um aumento posterior do campo magnético não produz mais nenhum aumento da magnetização M . Quando o campo magnético é reduzido a zero, alguma magnetização pode persistir e diz-se que o material apresenta histerese. A magnetização e a desmagnetização de um material que possui histerese produzem perda de energia (área interna da curva de histerese) e a temperatura do material aumenta durante o processo. A curva de histerese é uma característica importante dos sistemas magnéticos e dá indicações da presença de anisotropias magnéticas e dos processos de inversão da magnetização.

Um outro parâmetro importante nos materiais ferromagnéticos é a magnetização de remanência (M_r) ou magnetização remanente. M_r é a magnetização residual que permanece após o material ter sido saturado por um campo magnético externo, o qual é posteriormente reduzido a zero. Para o caso de partículas pequenas e com pouca interação entre si, como as que estamos interessados nesse trabalho, a anisotropia magnética total

por partícula (E_A), que é uma função do volume da partícula, é quem determina a magnetização residual [43].

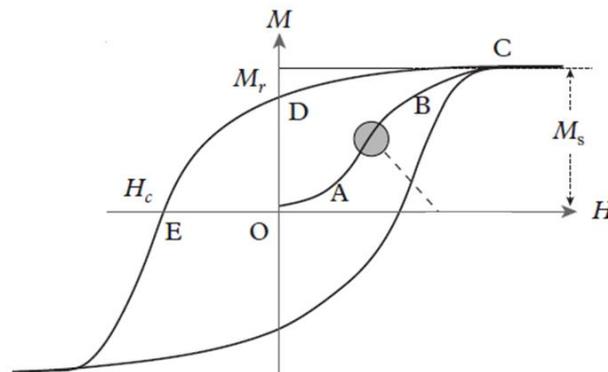


Figura 3 – Representação de uma curva de histerese. M_r , representa a magnetização remanente, M_s a magnetização de saturação e H_c a coesividade intrínseca do material.

Ilustração adaptada da referência [39].

No geral, as propriedades magnéticas são resultado de parâmetros muito sutis na estrutura atômica ou molecular dos materiais. Para partículas pequenas, o volume representa um fator determinante no comportamento magnético. Para além da já consolidada teoria da relaxação do superparamagnetismo, que assume que todos os momentos atômicos de cada partícula estão alinhados em um grande “monodomínio”, Soler et al [44] aborda efeitos nas propriedades magnéticas decorrentes do tamanho de partículas em escala nanométrica. Exemplos de tais efeitos de tamanho são: um aumento da sobreposição atômica na superfície de nanopartículas, com a diminuição dos parâmetros de rede médio; e quantização das ondas de spins [45].

Dentre os muitos métodos utilizados para sondar as propriedades magnéticas de nanopartículas, os chamados processos de resfriamento com campo zero (ZFC) e resfriamento com campo (FC) têm sido amplamente utilizados e demonstram serem métodos úteis. Em um processo ZFC, a amostra é resfriada a partir de uma temperatura acima de T_c até uma temperatura desejada com campo magnético nulo, então um campo externo é aplicado e os dados são coletados no processo de aquecimento. Em um processo FC, a amostra é resfriada a partir de uma temperatura acima de T_c até uma temperatura desejada com um campo externo aplicado, e os dados são coletados no processo de resfriamento (FCC) ou aquecimento (FCW) [46]. Os momentos magnéticos ZFC e FC

têm sido frequentemente medidos para determinar a temperatura de transição T_c , ou outros fenômenos como o deslocamento de troca (*exchange bias*) em interfaces ferromagnéticas- antiferromagnéticas (ou ainda ferromagnéticas e vidro de spin) [47].

2.1.4 Decomposição espinodal

Ao analisarmos um sistema instável preparado em alta temperatura em um estado espacialmente uniforme, como é o caso das ligas binárias, e que depois desaparece em uma outra temperatura, nota-se uma separação de fase. Caso o estado extinto esteja entre o limite de um estado instável e um estado metaestável, chamamos esse fenômeno de decomposição espinodal [48].

De acordo com Borba [49] aços inoxidáveis quando expostos a uma temperatura muito elevada (300° C a 550 ° C) ocorre uma separação das fases α Fe e α' Cr (cromo), separação associada ao gap de miscibilidade do Fe, Cr. As razões pela qual ocorre essa separação de fase estão ligadas à nucleação e crescimento ou decomposição espinodal, que irá depender da composição química ou temperatura.

Na decomposição espinodal uma flutuação leva a uma modulação espacial nos componentes com comprimentos de onda de ordem nanométrica, podendo aumentar em amplitude e distância entre os domínios do α Fe e α Cr com o envelhecimento do aço. A decomposição pode ainda induzir a um endurecimento do material, e por consequência a redução da sua tenacidade.

Uma teoria desenvolvida nas últimas décadas a respeito desse fenômeno foi elaborada por Can e Hillart [50] baseada na modificação da equação de difusão e que em suma prevê certa periodicidade espacial da separação de fase inicial.

Dois líquidos parcialmente miscíveis, ou seja, líquidos que não se misturam em todas as proporções e em todas as temperaturas mostram um gap de miscibilidade no diagrama de fase composição-temperatura. Gibbs mostra que a condição para estabilidade (ou metaestabilidade) desse sistema ocorre quando a derivada segunda do diagrama de fase da energia livre é positiva. Sendo negativa, o sistema é instável. Se zero, o spinodal é definido.

A separação de fase irá ocorrer se o sistema estiver dentro do gap de miscibilidade, que compreende a região estável e metaestável. Caso ele se encontre dentro da região metaestável, a separação será consequência do mecanismo de nucleação ou crescimento.

Por outro lado, se o sistema do par de líquidos estiver na região estável, a separação será por conta da decomposição espinodal [51].

2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Difração de Raio X

O método de difração de raio X (DRX) é um importante mecanismo para determinar a estrutura cristalina dos materiais. Com ele é possível identificar os compostos químicos de sua estrutura, mas é limitada a possibilidade de definir suas composições de elementos químicos.

Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia e com comprimento de onda na escala de angstroms (10^{-10} m). Eles podem ser gerados a partir de elétrons acelerados por campos de alta voltagem que colidem com o metal. A rápida desaceleração dessas partículas ao interagirem com o metal permite que a energia cinética dos elétrons se converta em energia de radiação de raios X [52].

W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para a difração da luz nos planos atômicos dos cristais. Ocorre o fenômeno da difração quando os raios X espalhados elasticamente (sem perda de energia) numa determinada família de planos atômicos interferem construtivamente, ou seja, quando a diferença de caminho ótico entre o espalhamento em planos distintos da mesma família é um múltiplo do comprimento de onda dos raios X incidentes. Essa condição de difração pode ser expressa através da seguinte relação

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2.1 - 1)$$

Essa expressão é chamada lei de Bragg e o termo do lado esquerdo da equação diz respeito à diferença de caminhos ótico dos feixes refletidos em planos atômicos adjacentes. Já o da direita expressa a condição para interferência construtiva da radiação, ocorrendo apenas quando ela é um múltiplo (n é um número inteiro) do comprimento de onda λ [53].

O difratômetro é normalmente o instrumento utilizado para realizar a caracterização do padrão de difração dos materiais. Através dos trabalhos de Meng Yu et al. [5], Zahra Bodaghi [4], e Shusen Zhao et al. [54] é possível identificar os picos característicos de materiais nano estruturados a base de Cobalto e Ferro. A figura a seguir ilustra os picos presentes num cristalito de FeCo_2O_4 preparado por um método solvotérmico.

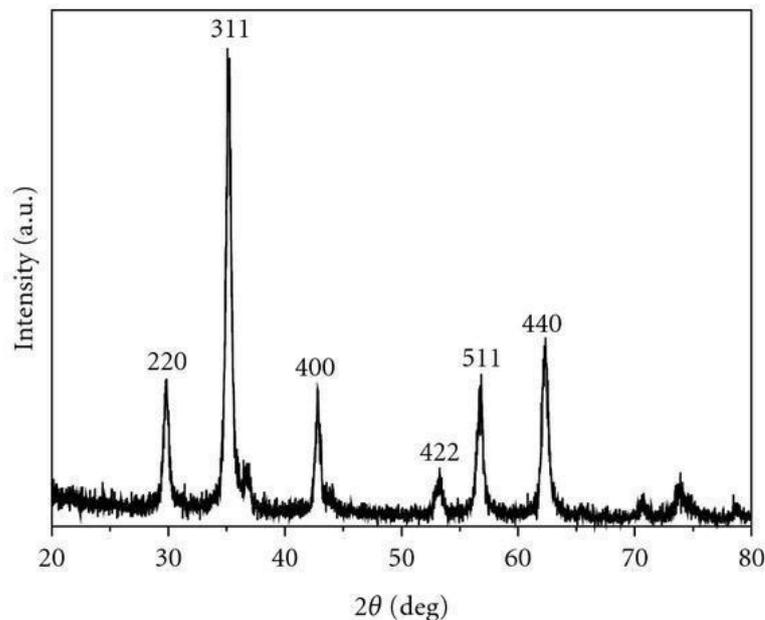


Figura 4 - Padrão de difração de raios-X de amostra de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 . Retirado da referência [54].

2.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que se baseia no fato da maioria das moléculas absorverem radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda que compreende o infravermelho. Essa absorção é convertida em vibração molecular sendo que a frequência e intensidade da radiação absorvida depende da natureza das ligações químicas presentes na amostra, representando uma assinatura dos compostos presentes na amostra. Além do papel importante no desenvolvimento de pesquisa de base em diversos campos da ciência, esse método também é utilizado nos ramos da tecnologia, tais como, análise de bens industriais, indústria alimentícia e até obras de arte.

A espectroscopia FTIR sonda as vibrações moleculares e depende da energia dos átomos oscilando na posição de equilíbrio e da natureza do feixe de luz incidente. A condição para que uma molécula migre para um estado vibracional excitado é que ela possua um momento de dipolo temporário, só assim a condição de absorção é satisfeita [55].

Os grupos funcionais podem estar associados a bandas de absorção característicos que correspondem a vibrações fundamentais. Para uma molécula não-linear, com N átomos, há $3-N$ vibrações fundamentais ou modos normais. Quando há mudança no

momento dipolar durante a vibração, o modo normal será um infravermelho ativo. Assim, quando a molécula tem um centro de simetria, as vibrações simétricas em relação ao centro geralmente são inativas e não detectáveis. Essa falta de seletividade permite sondar quase todos os grupos químicos de uma amostra [56][57].

Movosagi [58], apresenta uma ampla revisão de estudos utilizando técnicas de espectroscopia vibracional, dentre elas a FTIR, em tecidos biológicos para diagnóstico de câncer. Apesar de preliminar, alguns trabalhos sugerem picos para análise de câncer cervical no processo de triagem utilizando FTIR, além de identificar diferenciações e maturação nas células do colo de útero humano.

2.2.3 Espectroscopia Raman

A necessidade de adquirir dados vibracionais de sólidos não transparentes em condições extremas que se diferencia do infravermelho, além da possibilidade de observar domínios de materiais em escala de alguns micrômetros quadrados permitiu que a ciências de materiais desenvolvesse as bases para a espectroscopia Raman [59].

O princípio básico da espectroscopia Raman surge do fenômeno da dispersão inelástica da luz, observado experimentalmente pela primeira vez em 1920 por Raman e Krishnan. Quando a luz interage com a matéria, os fótons podem ser absorvidos ou dispersos, ou não interagir com o material e passam diretamente através dele. Se a energia de um fóton incidente corresponder ao intervalo de energia entre o estado fundamental de uma molécula e um estado excitado, o fóton pode ser absorvido e a molécula promovida para o estado excitado de maior energia. É essa mudança que é medida na espectroscopia de absorção pela detecção da perda de energia da radiação. No entanto, também é possível que o fóton interaja com a molécula e se espalhe a partir dela. A luz dispersa pode ser observada pela detecção da intensidade espalhada em função do ângulo em relação à luz incidente. A espectroscopia Raman usa uma única frequência de radiação para irradiar a amostra e é a radiação espalhada pela molécula, numa energia diferente do feixe incidente, que é detectada, o que contrasta com a espectroscopia de infravermelho [60].

2.2.4 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS)

A espectroscopia de ultravioleta-visível é um método não invasivo de caracterização muito utilizado por cientistas das áreas de engenharia, química e física [61]. Essa técnica consiste na análise da excitação de elétrons mais externos dos átomos

e está preocupada com as interações entre a radiação eletromagnética na região ultravioleta e visível com matéria.

A região ultravioleta (UV) cobre aproximadamente a faixa de 10 a 380 nm do espectro eletromagnético. É comumente dividida em três sub-regiões, são elas: UVA em 320–380 nm; UVB na faixa de 280–320 nm; e UVC em 100-280 nm. Além disso, a faixa de 10 a 200 nm também é chamada de ultravioleta a vácuo (VUV), muito embora ela normalmente seja explorada apenas se as medições forem feitas em vácuo. A região do visível (Vis) compreende a faixa espectral de 380-750 nm [62].

Para calcular o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução (*band gap*), energia necessária para realizar as transições eletrônicas sondadas com UV-VIS, utilizamos a chamada equação de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^\gamma = B(h\nu - E_{gap}) \quad (2.2.4-1)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_{gap} é o *band gap* e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica e é igual a 2 ou 1/2 para bandas de transição direta e indireta, respectivamente [63].

2.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês (*X-ray photoelectron spectroscopy*) tem como base o efeito fotoelétrico creditado a Albert Einstein e Heinrich Hertz. Essa técnica permite a caracterização da superfície de sólidos inorgânicos, e pode fornecer dados sobre a sua composição atômica, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximo à superfície da amostra. Por conta de suas amplas funcionalidades, o XPS desperta grande interesse científico [64,65].

No XPS a amostra é irradiada com raios X, que podem ser absorvidos excitam os átomos constituintes do material em níveis de caroço, parte dessa energia absorvida é transferida para fotoelétrons emitidos pelos átomos excitados. O XPS mede a quantidade desses fotoelétrons em função de sua energia cinética. Nesse caso, a energia dos raios X é a soma da energia de ligação da transição sondada, com a energia cinética do fotoelétron e a função trabalho do material. Dessa forma, os picos observados no XPS são característicos de cada elemento e sensível ao orbital de onde os fotoelétrons foram

ejetados. Qualquer elétron com uma energia de ligação menor que a energia da fonte de raios X pode ser emitido pela amostra e observado com a técnica XPS [66].

2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

O uso da microscopia como entendemos hoje surgiu de necessidades históricas como a navegação e as observações de estrelas. É creditado a Leeuwenhoek a criação do primeiro microscópio com semelhanças aos modelos desenvolvidos atualmente. Seus equipamentos eram feitos individualmente para cada amostra e com capacidade de aumento de até 300 vezes o tamanho original, feito que lhe rendeu o cargo de membro correspondente na Royal Society de Londres [67].

Já no final da primeira metade século passado a microscopia eletrônica de varredura (SEM) do acrônimo inglês *Scanning Electron Microscope*, já havia se desenvolvido significativamente. A técnica mostrava que os elétrons secundários forneciam contraste topográfico ao ter o coletor polarizado positivamente em relação a espécime alcançando uma resolução de 50 nm.

A fonte de elétrons adequada para produzir imagens em alta resolução de vários materiais é a emissão de campo. O SEM que utiliza canhão emissor de campo, é chamado de microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM). O FESEM é desenvolvido com base em uma tecnologia de imagem de alta resolução e diferentes métodos de contraste para uma caracterização ampla dos espécimes. O microscópio por emissão de campo pode ser usado em uma série de aplicações, incluindo imagens de amostras sensíveis à superfície e não condutoras sem a necessidade de pré-tratamento. O FESEM também vem com vários anexos para análise elementar [68].

2.2.7 Espectroscopia Mössbauer

A fluorescência ressonante ocorre quando um sistema quântico, por exemplo um átomo, é excitado através da emissão de um raio gama proveniente de outro sistema quântico da sua vizinhança. Em uma análise mais detalhada, deve-se levar em conta que o fóton possui um momento e que ao fazer essa transição nos orbitais a energia cinética de recuo do átomo presente na emissão do fóton levaria a um déficit da energia responsável para excitar o átomo vizinho o que a princípio impediria a fluorescência ressonante.

O que garante a fluorescência ressonante no caso atômico é a incerteza na energia do estado excitado (ou largura de linha do estado), dada pelo princípio de Heisenber.

$$\Delta E = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.2.6 -1)$$

Onde τ é o tempo de vida médio do estado. Ou seja, em uma amostra macroscópica os átomos excitados no mesmo nível não possuem energia idêntica, mas estão distribuídas em torno de um valor com uma dispersão de ΔE [69].

Em 1957 Rudolf Mössbauer efetuava medidas da vida média de ^{191}Ir . Ao baixar a temperatura para reduzir a seção de choque de absorção gama, observou que esta *aumentava*. Este resultado inesperado ficou conhecido como “*absorção ressonante nuclear sem recuo*” ou simplesmente “*efeito Mössbauer*”, e lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1961 [70]. O efeito Mössbauer consiste na possibilidade de ocorrer *emissão e absorção de raios gama sem recuo* (ou *fluorescência de raios gama*), isto é, com a energia integral do nível E_1 , quando o núcleo está incorporado a um sólido.

Nesse sentido, a espectroscopia Mössbauer mede o espectro de energia que núcleos específicos têm ao absorver raios γ . De acordo com a descoberta de Mössbauer, para que o efeito de absorção ressonante sem recuo ocorra, é necessário que esses núcleos estejam ligados quimicamente em um sólido. Esse tipo de espectroscopia é realizado principalmente com os núcleos de ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb , ^{161}Dy . No entanto, os espectros Mössbauer podem ser obtidos com outros núcleos, mas apenas se o experimento puder ser realizado com meias-vidas curtas de radioisótopos, temperaturas criogênicas e a preparação de fonte e radiação em células quentes [71].

2.2.8 Magnetização em função do campo e em função da temperatura

Uma das formas de analisar o comportamento magnético de um material é observar a curva de magnetização em função do campo (histerese) e a magnetização em função da temperatura [72]. Para isso, um equipamento de grande destaque na análise experimental de amostras com propriedades magnéticas é o VSM (*vibrating sample magnetometer*) [73].

Já o VSM se baseia na lei de Faraday da indução em que um f.e.m é induzida por um fluxo magnético variando no tempo. No VSM, a amostra é colocada para vibrar senoidalmente em uma amplitude fixa próximo a uma bobina coletora. A mudança do

campo resultante dentro do ponto nas bobinas detectoras induz uma tensão. A tensão, com dispositivos eletrônicos adequados, pode ser medida com alta resolução e precisão através do movimento da amostra, fornecendo a magnetização [74].

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Metodologia de Síntese

A preparação do pó nanoestruturado $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ se deu através da combinação de duas técnicas de síntese química, sol-gel e hidrotermal. Dentre os vários processos de síntese a técnica por sol-gel proteico é bastante promissora por possuir um custo relativamente baixo na sua preparação além de ser eficiente para produção de nanopartículas com baixa dispersão e pureza elevada. Essa técnica consiste na preparação de um “sol”, que é a dispersão de partículas sólidas em um líquido, e, posteriormente, a adição de um agente quelante para formar as redes de estruturas rígidas ou cadeias poliméricas (gel), que cessam a fase líquida da solução. O agente quelante utilizado foi o agar-agar. Já o método hidrotermal é uma técnica que utiliza uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas em um solvente e caracteriza-se por reações químicas que acontecem no interior de um sistema fechado na presença do solvente [75].

A produção das nanopartículas de $\text{FeCo}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$, através do método sol-gel, iniciou-se com a adição de 50 ml de água destilada em um becker e 2,0 g de agar-agar sob agitação magnética a uma temperatura de 50 °C. Após ficar sob agitação por um período de 30 minutos, adicionou-se 0,0084 mol de nitrato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] a uma temperatura de 70 °C. A mistura permaneceu sob agitação por mais 10 minutos e por fim introduziu-se 0,0168 mol de nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. A partir daí, manteve-se sob agitação até a solução adquirir uma textura gelificante, processo que durou em média 40 minutos.

A segunda etapa consistiu no processo de pré-calcinação sob uma temperatura de 200 °C por 720 minutos, em uma taxa de 2 °C/min. Logo em seguida, a amostra foi calcinada a 400 °C durante um período de 180 min, numa taxa de 2 °C/min. O pó obtido foi preparado para as caracterizações. A figura 5 ilustra como se deu cada etapa.

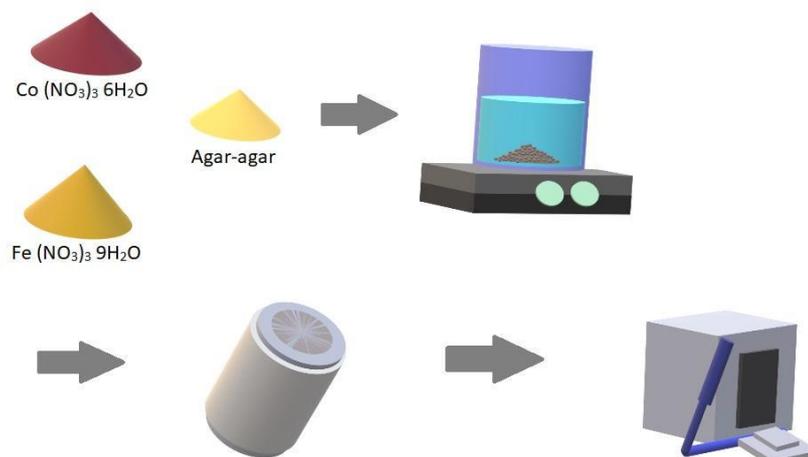


Figura 5 - Etapas do processo de síntese da ferrita bifásica $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ e sua calcinação.

3.2 Métodos de caracterização

Os padrões de difração de raios DRX da $\text{FeCo}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ bifásica foram coletados em um difratômetro Miniflex II (Rigaku) do LACOM-UFPB equipado com radiação de cobre monocromática ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na faixa angular $2\theta = 25^\circ$ a 90° . O refinamento Rietveld foi feito pelo Dr. Rafael Raimundo utilizando o software TOPAS, permitindo determinar tamanho de cristalitos, fases com frações de massa e parâmetros de rede, assim como os fatores de concordância dos refinamentos. A morfologia e a composição química das nanopartículas foram determinadas por microscopia de varredura eletrônica por emissão de campo - FESEM (Carl Zeiss, Supra 35-VP) equipado com um DETECTOR Bruker EDS (XFlash 410-M) que permitiu determinar a estequiometria das amostras por espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDS. A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada a partir das imagens de FESEM utilizando o software imageJ (National Institutes of Health, EUA).

Os espectros FTIR das amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ foram coletados por um espectrômetro Shimadzu IRPrestige21 na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} usando KBr *pellets*. As frequências de todas as bandas têm precisão de 2 cm^{-1} . O espectro Raman foi realizado a 300 K usando um laser de 532 nm como fonte de excitação (LabRAM-HR Evolution-HORIBA) numa faixa compreendida entre 100 e 800 cm^{-1} .

O espectro FT-IR das amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ foram coletadas por um espectrômetro Shimadzu IRPrestige21 na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} usando um KBr

pellets. As frequências de todas as bandas agudas têm precisão de 2 cm^{-1} . O espectro Raman foi realizado a 300 K usando um laser de 532 nm como fonte de excitação (LabRAM-HR Evolution-HORIBA) numa faixa compreendida entre 100 e 800 cm^{-1} .

O espectro de Mössbauer foi medido a 20 K usando um espectrômetro da SEECO do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, equipado com um criostato de ciclo fechado de He da Janis. A fonte de radiação gama é $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ com atividade de 12 mCi. O valor do deslocamento do isômero foi de $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K. Os espectros foram ajustados e interpretados pelo colaborador Prof. Marco Morales usando o software Normos90 da Wissel.

As caracterizações magnéticas DC das amostras foram realizadas pela Profa. Karoline Moura, usando um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS-Dynacool, Quantum Design) do CBPF (RJ) equipado com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As medidas de magnetização em função da temperatura com resfriamento sob campo nulo (ZFC) e com campo de 100 Oe (FC) foram realizadas no modo de aquecimento, ou seja, a amostra foi resfriada a 4 K na ausência de campo magnético, então um campo magnético foi aplicado (100 Oe) e a curva de $M_{\text{ZFC}}T$ registrada enquanto a amostra era aquecida. Na medida $M_{\text{FC}}T$, o campo de 100 Oe é aplicado tanto no resfriamento a 4 K quanto durante a medida da magnetização, enquanto aquece a amostra.

3.3 Caracterização Eletroquímica

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas numa solução aquosa (KOH, 1 M Ph = 13,6) à temperatura ambiente por um PGSTAT204 com modulo FRA32M (Metrohm Autolab) usando uma configuração de três eletrodos com uma placa de platina e Hg/HgO como contador de eletrodos de referência, respectivamente. As amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ foram utilizadas para a preparação dos eletrodos de trabalho. As tintas catalíticas foram preparadas misturando 5 mg de cada catalisador com 50 μL de solução de Nafion (5% em peso) e dispersas na mistura de 500 μL de álcool isopropílico. Em seguida, as tintas foram depositadas em espumas de Ni ($1 \times 1 \text{ cm}$) em substratos limpos e secos a temperatura ambiente por 5 h para preparar os eletrodos de trabalho.

A medida de voltametria linear de varredura (LSV) foi realizada em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada usando potenciais dc (1,4 V vs. RHE) na faixa de frequência 0,1 Hz–10 kHz

e amplitude de tensão de 10 mV. Todos os potenciais medidos (com correção iR) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst ($E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0,059 \times pH + 0,098$). Os valores de sobrepotencial (η) foram calculados pela equação $\eta = E_{RHE} - 1,23$ V).

O processo de OER ocorreu em duas etapas. A primeira consistiu em uma reação utilizando apenas o óxido como catalisador e a segunda utilizou-se um campo magnético externo. O aparato experimental montado para medições eletroquímicas em presença do campo magnético externo pode ser observado na Figura 6. O campo magnético é gerado por ímãs permanentes de NdFeB.

Estes magnetos quando estão sobre influência do campo de outro semelhante perturbam fracamente sua magnetização e vice-versa. Desse modo, há uma superposição linear do fluxo magnético produzido por esses ímãs, sendo excelentes fontes de fluxo uniforme em certa região do espaço, característica essa que depende do arranjo espacial dos ímãs.

O processo de construção do experimento ocorreu através do uso de impressão 3d FDM utilizando a impressora 3d Ender 3 e o PLA como matéria prima. O PLA empregado foi o filamento PLA Basic, da marca 3d Fila, no qual este foi aquecido para deposição a uma temperatura de 200°C e temperatura da mesa a 50°C [108].

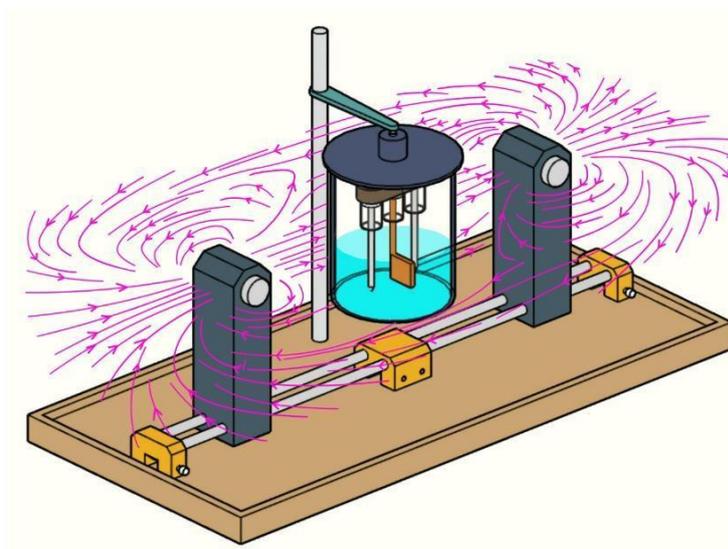


Figura 6 - Aparato experimental montado para medições eletroquímicas. Ilustrado por Oliveira, J. F. G. A [108].

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização morfológica

O padrão de difração de raios X refinado, acompanhado dos padrões ICSD usados no refino, são mostrados na Figura 7. Consideramos os dados da espectroscopia Mössbauer e o comportamento magnético (medidas MxH e MxT) para propormos que a amostra analisada consistia em duas fases magnéticas (uma estrutura próxima da composição da ferrita de cobalto e uma cobaltita de cobalto dopada com ferro). Sendo assim, o padrão de DRX foi ajustado com duas estruturas cúbicas tipo espinélio: CoFe_2O_4 (estrutura tipo Spinel# MgAl_2O_4 , com parâmetro de rede $a = 8.394 \text{ \AA}$, ICSD n° 109044, grupo espacial Fd-3mS (227)) [76] e Co_3O_4 (estrutura tipo Spinel# MgAl_2O_4 com parâmetro de rede $a = 8.072(3) \text{ \AA}$, ICSD n° 36256, grupo espacial Fd-3mS (227)) [77]. Inicialmente, tentamos produzir a FeCo_2O_4 . No entanto, devido a decomposição espinodal, um material de duas fases foi obtido, sendo uma fase rica em cobalto (ICSD 36256) e outra rica em ferro (ICSD 109044). Outros trabalhos relatados na literatura já apresentaram a decomposição espinodal, a citar: (a) H. Le Trong et al. [78] que sintetizaram cobaltitas do tipo $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($1 \leq x \leq 2.46$) “chimie douce”, e estudaram a formação das fases antes e depois do processo de decomposição espinodal por difração de raios X, espectroscopia Mossbauer e medidas magnéticas; (b) Kwang Joo Kim et al. [34] avaliaram a decomposição de fase e propriedades estruturais e magnéticas relacionadas de filmes finos de cobaltita de ferro, e descobriram que os filmes finos de cobaltita de ferro ($\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$) exibiam uma decomposição espinodal conforme a quantidade de Fe variava próximo a $x = 1$; (c) Shin-ichi Hirdn et al. [79] sintetizaram filmes de (Co,Fe)₃O₄ pelo método sol-gel através de compostos metalorgânicos e observaram que a composição (Co:Fe = 2:1) mostrou decomposição espinodal por tratamentos térmicos dentro da lacuna de miscibilidade; (d) Nosso resultado, bem como, os relatados na literatura estão de acordo com o diagrama de fases de Fe_3O_4 – Co_3O_4 [78]. Todos os parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld são mostrados na Tabela 2. Os parâmetros de rede das fases ricas em cobalto e ferro foram determinados como sendo 8.0563 \AA e 8.3170 \AA , respectivamente. Além disso, as fases de magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) não foram observadas no DRX. Os tamanhos de cristalitos e quantificação de fases ricas em Co e ricas em Fe foram determinados como sendo 24 e

11 nm, 70 e 30 %, respectivamente. 3,76 % e 7,09 % são os valores obtidos para o R_{wp} e R_{exp} . $\chi^2 \leq 0.53$ o que indica boa concordância entre dados experimentais e calculados.

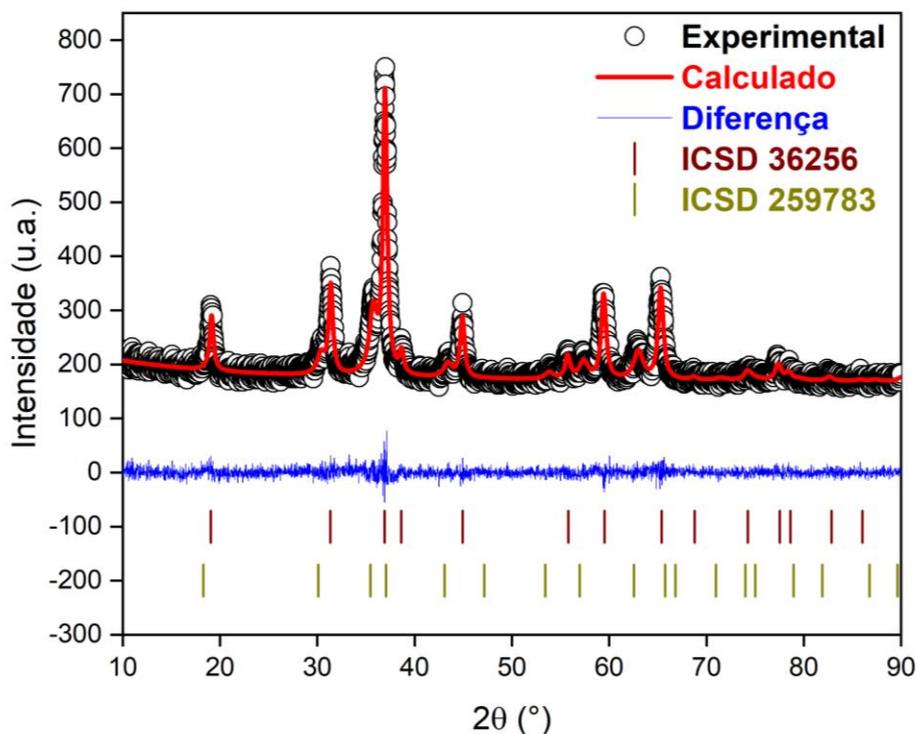


Figura 7 - Padrão de difração de raio X do composto de ferrita ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$).

Amostra	Co_3O_4		CoFe_2O_4		Fatores de concordância		
	D_{XRD} (nm)	a (Å)	D_{XRD} (nm)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Co_3O_4 – ICSD 36256		8.0723					
CoFe_2O_4 – ICSD 109044				8.394			
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	24 [70%]	8.0563	11 [30%]	8.3170	3.76	7.09	0.53

Tabela 2 - Tamanho dos cristais (DRX) e parâmetros de rede (a) obtidos por refinamento Rietveld. Os números de Rietveld entre parênteses são a porcentagem em massa de cada fase.

O espectro de FTIR foi coletado no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} (Figura 8). Cinco picos de diferentes intensidades são observados. As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são características da vibração da ligação Metal-Oxigênio (Co-O ou Fe-O), estando estes de

acordo com dados de DRX. Já as bandas em 1383 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento da ligação C-O e aos modos de estiramento e flexão O-H das moléculas de água absorvidas. A espectroscopia Raman foi utilizada para observar os modos de vibração ativos do material obtido. O experimento foi realizado entre 100 e 1000 cm^{-1} e seu resultado é mostrado na Figura 9. Três modos referentes ao modo F_{2g} são perceptíveis nas posições de 190 cm^{-1} , 514 cm^{-1} e 611 cm^{-1} . De acordo com Shubra Lalwani et al. [80], as bandas bem definidas dos modos F_{2g} confirmam a presença de íons Co^{2+} no sítio tetraédrico. Os modos E_g e A_{1g} também são observados nas posições de 477 cm^{-1} e 682 cm^{-1} , respectivamente. Ainda de acordo com Shubra Lalwani et al. [80], o modo A_{1g} é referente às vibrações dos íons de oxigênio octaédricos relacionados com o Co^{3+} , enquanto, os modos E_g e F_{2g} são das vibrações de átomos de oxigênio tetraédricos e octaédricos na rede. Os resultados de FTIR e da espectroscopia Raman são semelhantes aos observados em dois trabalhos publicados anteriormente pelo nosso grupo [81,82]. O gap de energia foi calculado usando a equação de Tauc-plot ou gráfico de Tauc, conforme apresentado na Figura 10. O E_{gap} foi determinado como sendo 1.43 eV , e isso indica transições ópticas diretas e sinaliza que o material pode ser facilmente ativado na região do visível. Nosso valor de E_{gap} está relacionado à maior eficácia para absorção de luz solar [83].

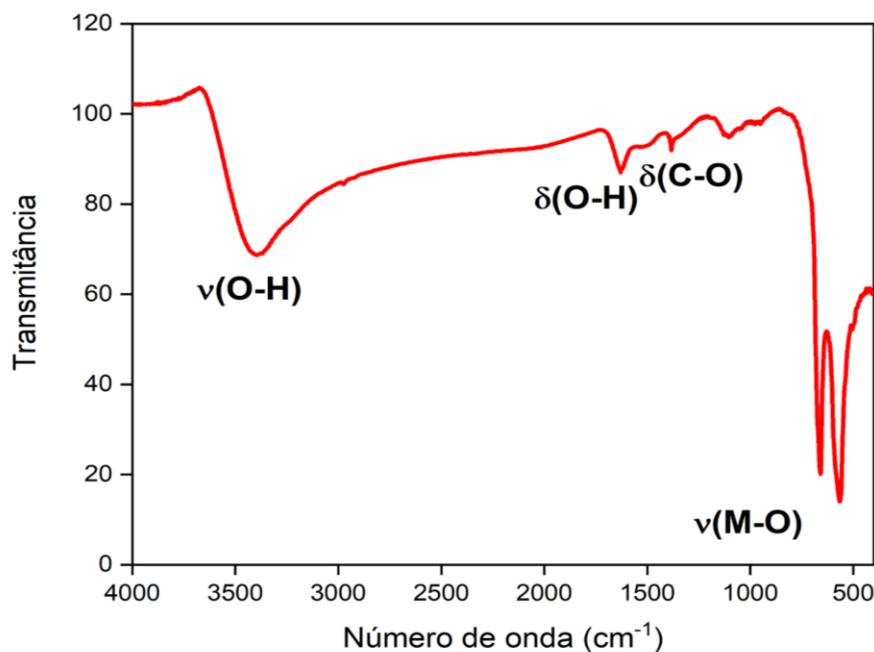


Figura 8 – Espectro FTIR coletado no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

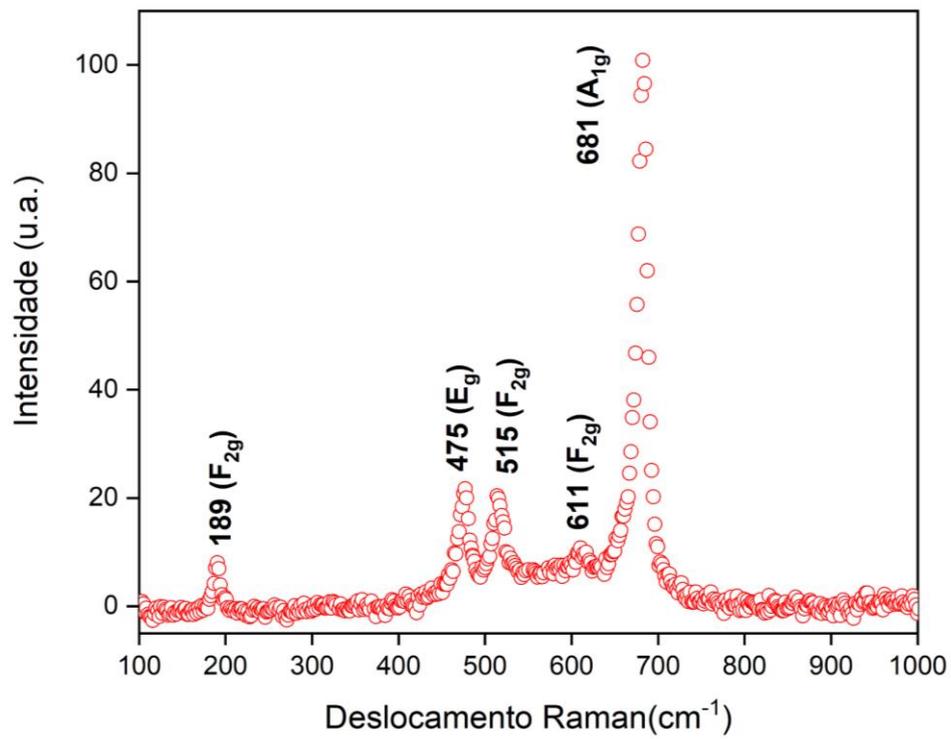


Figura 9 - Espectro Raman na faixa de 100 – 800 cm⁻¹.

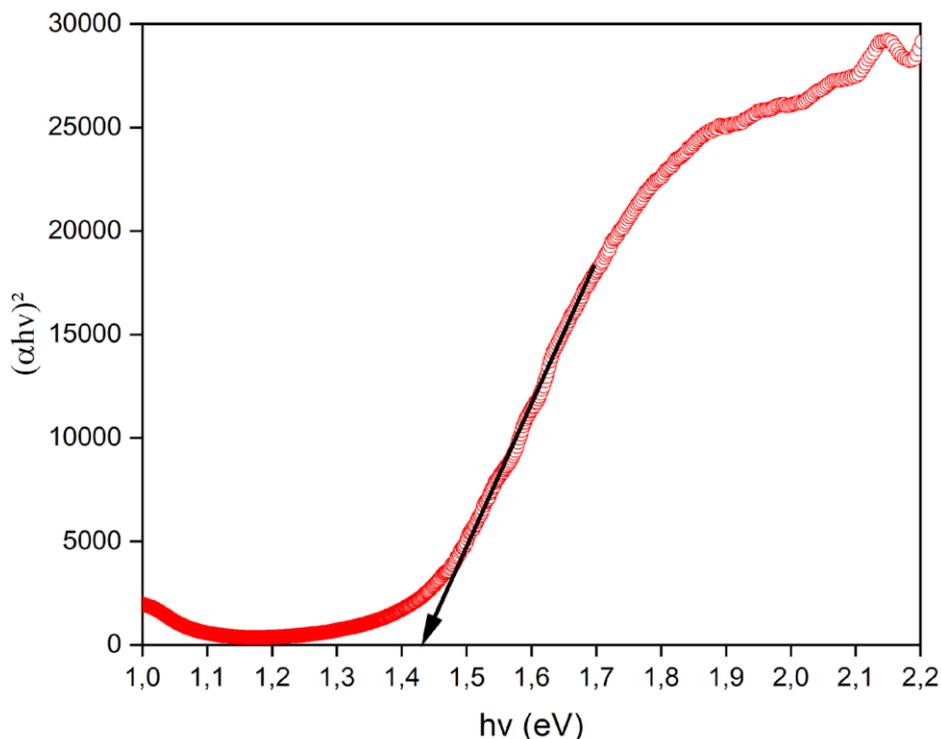


Figura 10 - Espectro UV-VIS da amostra de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$. A seta indica o valor do E_{gap} obtido através da equação de Tauc plot (Equação 2.2.4-1).

A microscopia eletrônica de varredura com feixe por emissão de campo acompanhada do mapeamento em cores dos elementos químicos (Fe, Co e O) por EDS são mostradas nas Figura 11 e Figura 13. Conforme observado na Figura 11, que tem escala de 100 nm, a amostra preparada possui morfologia esférica e bem definida, com diâmetros de partícula que variam de 13,7 nm a 29,5 nm, e com pico máximo localizado em $\sim 19,7$ nm como mostrado no histograma na Figura 12. Ainda de acordo com o histograma, as nanopartículas com tamanho abaixo de 14 nm e acima de 24 nm possuem frequências muito baixas, revelando uma faixa muito estreita de tamanho de nanopartículas. A distribuição e homogeneização dos elementos químicos foram obtidos através da análise de mapeamento de espectroscopia de dispersão elementar (EDS), onde Fe, Co e O são apresentados nas cores vermelho, azul e verde, respectivamente, na Figura 13. Conforme observado, os elementos químicos estão distribuídos uniformemente em todo o aglomerado do compósito analisado.

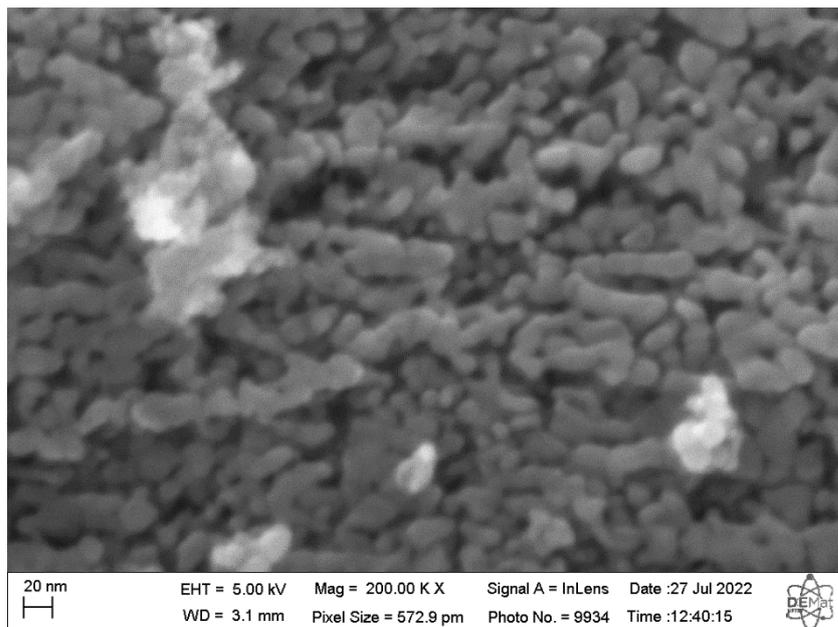


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura com feixe por emissão de campo da amostra obtida.

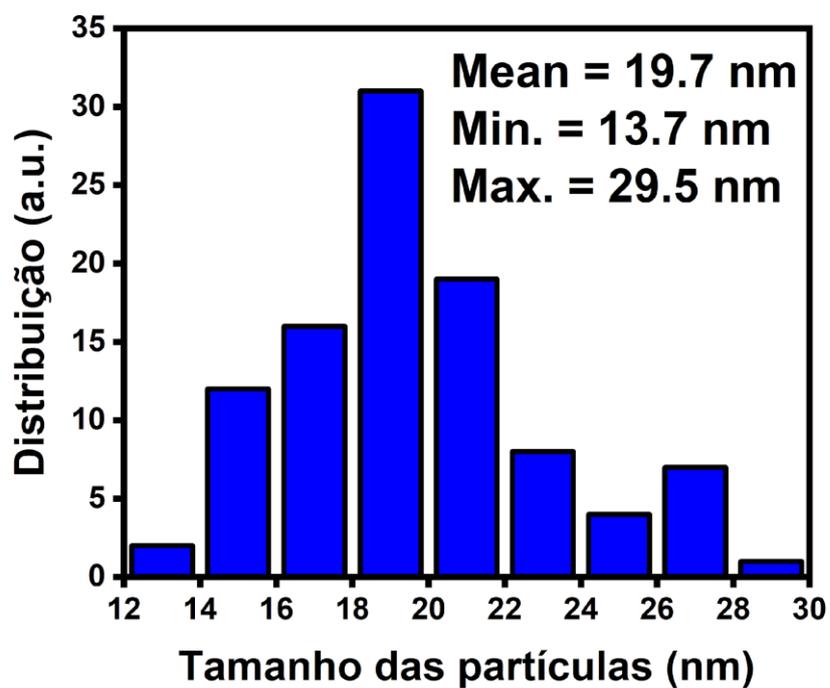


Figura 12 - Diâmetro médio das partículas.

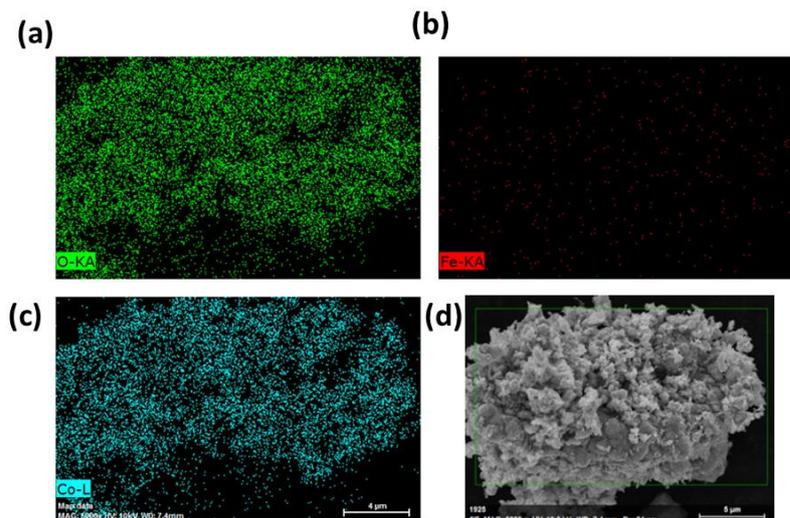


Figura 13 - Mapeamento em cores dos elementos químicos O (a), Fe (b), Co (c) na amostra destacada (d).

A Figura 14 mostra os espectros (XPS) obtidos para Co 2p (Figura 14 (a)), Fe 2p (Figura 14 (b)) e O 1s (Figura 14 (c)), visando entender a composição química da superfície da amostra. O espectro de alta resolução obtido para o nível do Co 2p_{3/2} foi deconvoluído em quatro picos principais (Fig. 14(a)). Os picos em 779,89 eV e 781,35 eV estão relacionados às espécies Co³⁺ e Co²⁺, respectivamente, de acordo com trabalhos já relatados na literatura [83–85]. Por outro lado, em energias de ligação mais altas, dois picos adicionais foram ainda deconvoluídos, correspondendo a contribuições satélites [84,85]. A razão Co³⁺/Co²⁺ = 2,16 indica a predominância de um estado de oxidação mais elevado (Co³⁺) na amostra, um fator que tem sido relatado como benéfico para melhorar o OER por induzir mais espécies de oxigênio ligado [85,86].

Em contraste, o espectro de Fe 2p_{3/2} de alta resolução (Fig. 14 (b)) mostra a presença de dois picos principais. A presença de Fe²⁺ pode ser excluída, pois sua energia de ligação característica correspondente é de cerca de 708 eV ou 709 eV [87], portanto, o pico em 711,13 eV pode ser atribuído à presença de íons Fe³⁺ [88–90]. No entanto, a natureza de um ombro em 715,51 eV é mais difícil de atribuir, uma vez que o CoLMM está fortemente presente nesta região (em torno de 716 eV), principalmente devido à menor quantidade de Fe na amostra em relação ao Co [91].

Finalmente, no espectro de alta resolução obtido para O 1s (Fig. 14(b)), três picos principais foram determinados em 529,93 eV (O1), 530,979 eV (O2) e em 531,967 eV (O3). Estes são característicos do oxigênio da rede superficial (O_{lat}, O₂₋), espécies de

oxigênio adsorvidas (O_{ads} , O_{2-} , O_{22-} e O^-) e espécies de água adsorvidas (OH_2O), respectivamente, de acordo com trabalhos anteriores [88,92,93]. A razão O_2/O_1 foi determinada como sendo menor que a unidade (ou seja, 0,40), o que sugere uma indicação da presença de vacâncias de íons de oxigênio na superfície desta amostra [88,92,93].

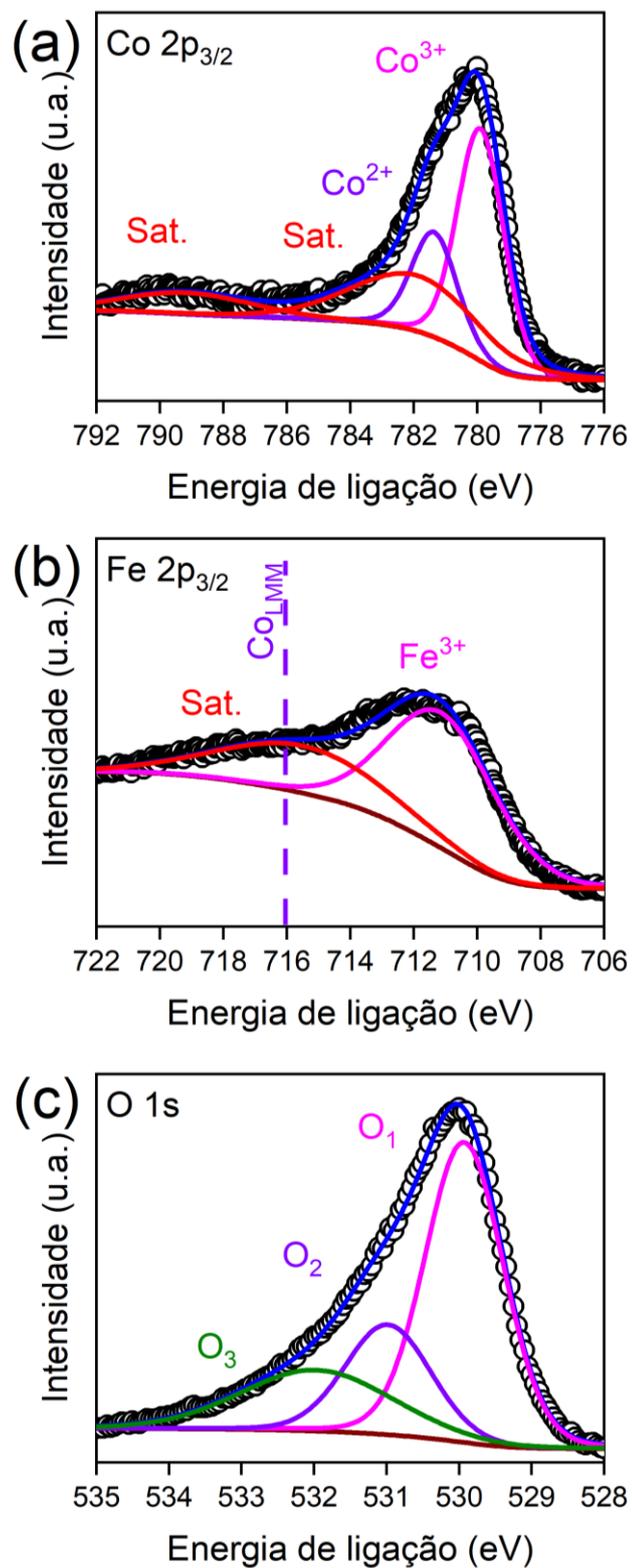


Figura 14 - Espectros da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) obtidos nas regiões de alta resolução (a) Co 2p_{3/2}, (b) Fe 2p_{3/2} e (c) O 1s.

Os espectros de Mossbauer foram registrados a 30 e 300 K para elucidar o tipo de óxido de Fe-Co presente na amostra (Figura 15). Como a amostra foi preparada a 400 °C e o processo final foi feito com resfriamento lento, as fases obtidas seriam Co_3O_4 dopado com Fe e fases semelhantes a ferrita de Co. Os espectros de Mossbauer registrados a 300 K foram ajustados levando em consideração três componentes, ou seja, dois sextetos e um duplete. Todos os subspectros estão relacionados ao Fe^{3+} , por exemplo, o duplete tem uma separação quadrupolar (QS - *quadrupole splitting*) de 0,79 mm/s, que é menor do que o esperado para Fe^{2+} , geralmente maior que 1,0 mm/s. Os sextetos S1 e S2 estão relacionados com Fe^{3+} em sítios de oxigênio com coordenação octaédrica e tetraédrica da fase espinélio e o duplete é atribuído às fases superparamagnética (SPM) ou paramagnética (PM). O componente SPM é devido a cristais muito pequenos com seus momentos magnéticos ordenados ferromagneticamente e experimentando relaxamento muito rápido. O componente PM pode ser devido a cristalitos com seus momentos magnéticos apontando em direções aleatórias e experimentando relaxamento rápido.

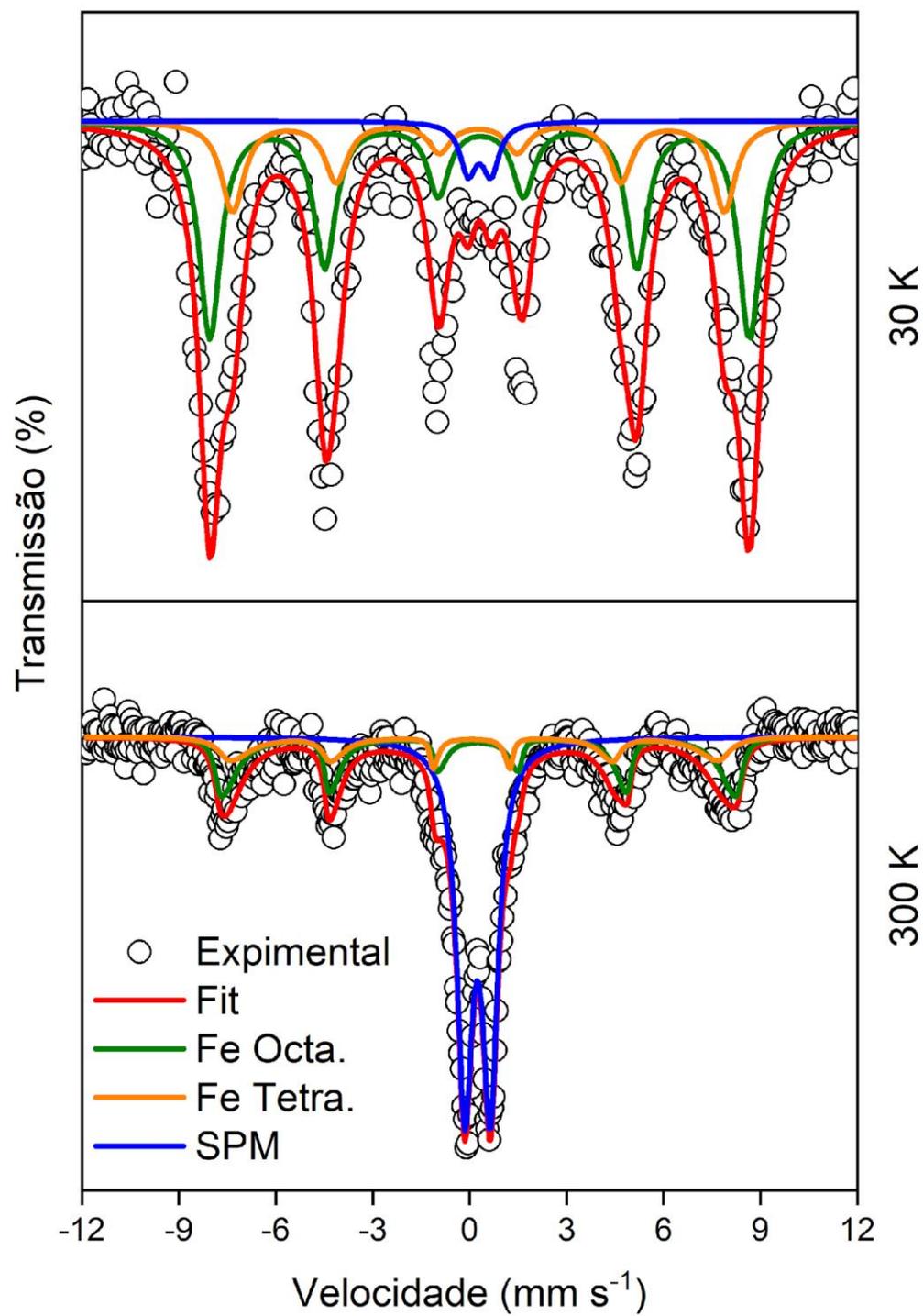


Figura 15 - Espectros de Mossbauer registrados a 300 e 30 K.

O espectro registrado em 30 K mostra também três componentes, semelhante ao espectro registrado em 300 K. O duplete tem a menor contribuição espectral de 4%. Os sextetos S1 e S2 possuem campo magnético hiperfino (Hhf) de 51,8 e 47,2 T. Em nosso trabalho, os picos dos sextetos são largos (~ 0,8 mm/s) indicando que podem ser uma superposição de vários picos, provavelmente devido ao Fe na fase Co_3O_4 . Como esperado, a medição a 30 K mostra uma contribuição espectral maior para S1 em comparação com S2, isso indica que a quantidade de Fe ocupando sítios octaédricos é maior. Os maiores valores de isômero (IS) na amostra registrada a 30 K se devem à contribuição do Doppler de segunda ordem para o deslocamento do isômero, pois a amostra e a fonte de raios gama estão em temperaturas diferentes de 30 e 300 K, respectivamente.

Temperatura	Hhf (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	RAA (%)
300 K				
Dupleto		0,79	0,36	57
S1 sexteto	49,6	0,02	0,38	27
S2 sexteto	47,0	0,08	0,21	16
30 K				
Dupleto		0,78	0,45	5S1
S1 sexteto	51,8	-0,03	0,44	65
S2 sexteto	47,2	0,01	0,39	30

Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros de Mossbauer registrados a 300 e 30 K.

4.2 Estudo da eletrocatalise com aprimoramento de campo *in-situ*.

A caracterização eletroquímica da amostra estudada foi realizada com medidas de voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e espectrometria de impedância eletroquímica. A Figura 16 mostra as curvas de polarização dos eletrodos com e sem a presença de campo magnético. Os eletrodos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ mostram sobrepotencial de 300 mV na medida com campo e 320 mV para a medida sem campo. Fica evidente uma diminuição do sobrepotencial quando a célula é submetida a um campo externo. Isso caracteriza um aumento na atividade do catalisador durante a reação.

O aumento da atividade nesse caso não pode estar associado a nenhum fator estrutural como formação de espécies de alta área superficial em partículas esféricas, conforme citado pela referência [29], já que o catalisador é o mesmo para os dois testes e sua estrutura é a mesma. Vale ressaltar que análise das imagens de MEV mostraram uma variação pouco expressiva no tamanho mínimo e máximo das nanopartículas, e não há, até onde sabemos, mudanças na atividade com variações tão sutis nos diâmetros das partículas. Além disso, fatores relacionados a um contraste no sobrepotencial para óxidos com fases pura e fase secundária, como já relatado em trabalhos anteriores do nosso grupo [94], também podem ser descartados pelas mesmas razões.

Fica evidente que o principal fator de mudança dos sobrepotenciais está diretamente associado à influência do campo magnético. O efeito positivo do catalisador à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ pode decorrer do processo de polarização de spins, iniciado pela ingerência do campo. De acordo com a referência [18], tal efeito é comum em catalisadores a base de metais de transição, pela forte ligação desses metais às espécies de oxigênio, além da produção de O_2 com estado fundamental tripleto onde os orbitais π^* de fronteira são ocupados por dois elétrons com alinhamento paralelo, enquanto o estado de spin fundamental do reagente $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ é singleto com todos os elétrons emparelhados. Ainda de acordo com Ren et al. [18], o efeito de transporte de massa em materiais ferromagnéticos tem influência insignificante para o aumento da OER.

O desempenho da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ também foi analisada pela inclinação Tafel, de acordo com a equação

$$\eta = a + b \log j \quad (4.2 -1)$$

Onde η é o sobrepotencial, a é uma constante, b a inclinação Tafel e j é a densidade de corrente. Quanto menor a inclinação de Tafel, mais eletroquimicamente favorável é esse processo. Aqui, notamos que a inclinação na análise realizada com campo externo é de 55 mV dec^{-1} (Figura 17), enquanto a inclinação sem campo é de 65 mV dec^{-1} , isso significa que a amostra submetida ao campo externo durante a reação exibiu uma cinética mais rápida em etapas de transferência de carga. O desempenho da inserção do campo se aproxima de alguns valores encontrados na literatura que continham óxidos a base de Co e Fe [95–97].

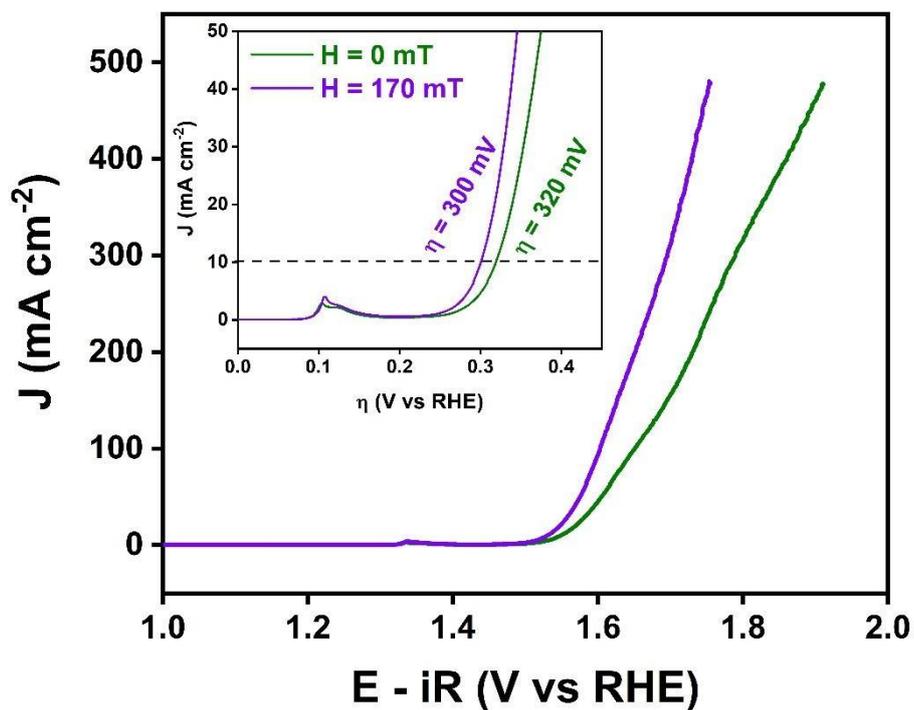


Figura 16 - Medidas de voltametria de varredura linear (LSV) da amostra de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$, com e sem a presença de campo magnético.

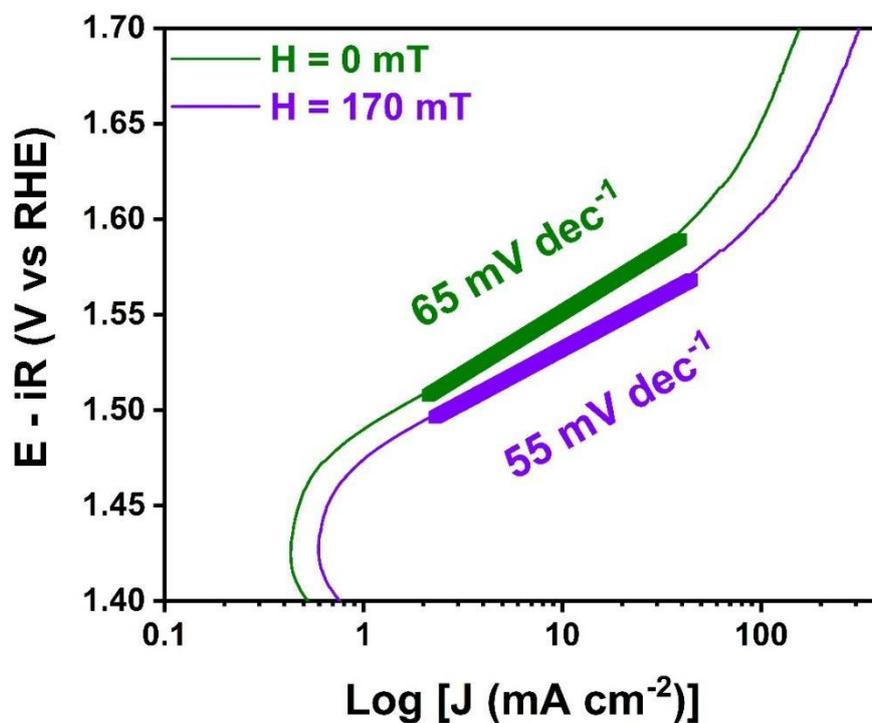


Figura 17 - Inclinação Tafel da amostra de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Outra análise foi realizada com a perspectiva de entender melhor o comportamento das áreas de superfícies eletricamente ativas (ECSAs). Essa análise é determinada pelos métodos de voltametria cíclica (CV) para determinar a capacitância de camada dupla (C_{dl}). Existe uma relação entre o comportamento das ECSAs e a C_{dl} dado pela equação a seguir, onde CS é a capacitância específica.

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{CS} \quad (4.2 - 2)$$

O valor de C_{dl} é determinado através da relação linear entre a densidade de corrente anódica (J_{ia}) e a taxa de varredura (v), descrito como

$$J_{ia} = v \times C_{dl} \quad (4.2 - 3)$$

Em primeiro lugar os ciclos de voltamogramas foram obtidos dentro de diferentes taxas de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 e 200 mV s^{-1}) em uma faixa de potencial (1,00 - 1,10 V vs RHE) conforme é mostrado na Figura 18. Baseado no resultado do CV, os valores do C_{dl} dos catalisadores a base de nanopartículas de Co e Fe foram determinados, 0,98 mF cm^{-2} para o catalisador sem campo externo e 1,48 mF cm^{-2} para o catalisador com campo, o que demonstra pela relação acima, que as áreas de superfícies eletricamente ativas são maiores para o caso do eletrodo submetido ao campo externo (Figura 19). Para calcularmos as ECSAs, utilizamos a equação acima, que relaciona as ECSAs ao C_{dl} , com um valor de capacitância específica característico para eletrodos a base de metais de transição ($CS=0,04 \text{ mF}$) [98]. Dessa forma, os valores de ECSAs obtidos para os catalisadores foram de 37 cm^2 para a reação usando campo e 24 cm^2 para a reação sem campo externo, ou seja, a reação utilizando campo demonstra possuir uma área eletroquimicamente maior, corroborando com o resultado do LSV. Deve-se levar em conta que o valor padrão utilizado para calcular a CS, e por consequência, as áreas de superfícies pode variar de acordo com o material do catalisador e seus estados de oxidação [99]. A inserção do campo pode acarretar numa mudança na cinética de reação, influenciando no aumento das áreas de superfícies ativas.

Uma outra análise realizada foi o estudo em altas densidades de corrente, avaliando a atividade específica (mA cm^{-2}) e atividade de massa ($J_m, \text{A g}^{-1}$) das amostras de óxido de Co e Fe. Tais parâmetros são calculados através das equações $J_m = \frac{J}{m}$ e $SA = \frac{J}{ECSA}$, onde J, m e ECSA são a densidade de corrente ($\eta = 510 \text{ mV}$ (1.74 V vs RHE)), a massa ativa (0,4 mg) dos catalisadores e área de superfície eletroquímica (CoFe_2O_4 -

Co_3O_4 $H=170$ mT: 37 cm^2 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ $H=0$ mT: 24 cm^2) respectivamente [81]. As atividades específicas, normalizadas pela ECSA, foram determinadas como $9,66 \text{ mA cm}^{-2}$ sem a presença do campo e $12,59 \text{ mA cm}^{-2}$ com campo externo como mostra a figura 20. As atividades de massa foram de 580 A g^{-1} para a reação sem campo e 1165 com campo magnético. Todas essas medidas confirmam a aumento da atividade a partir da ingerência do campo magnético em altas densidades de corrente.

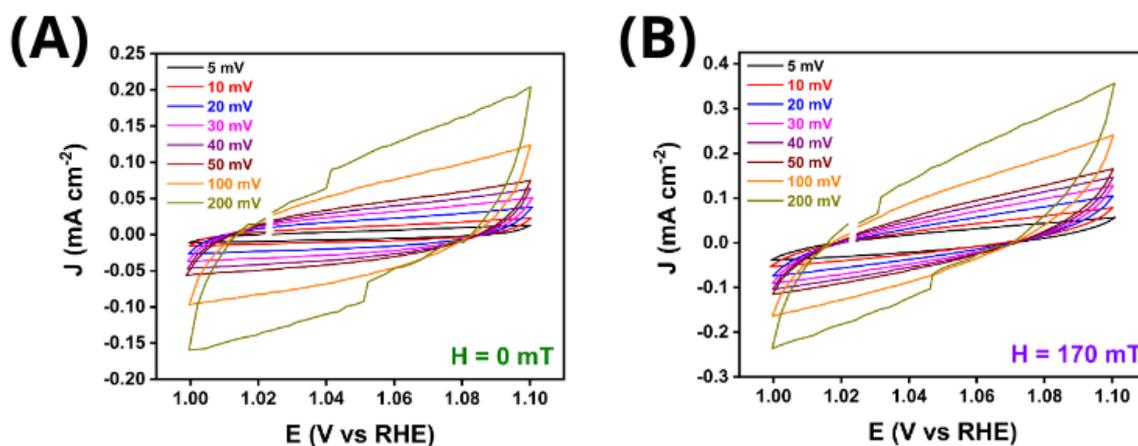


Figura 18 - Voltametria cíclica das amostras de Co-Fe-O (a) sem aplicação de campo e (b) com campo externo.

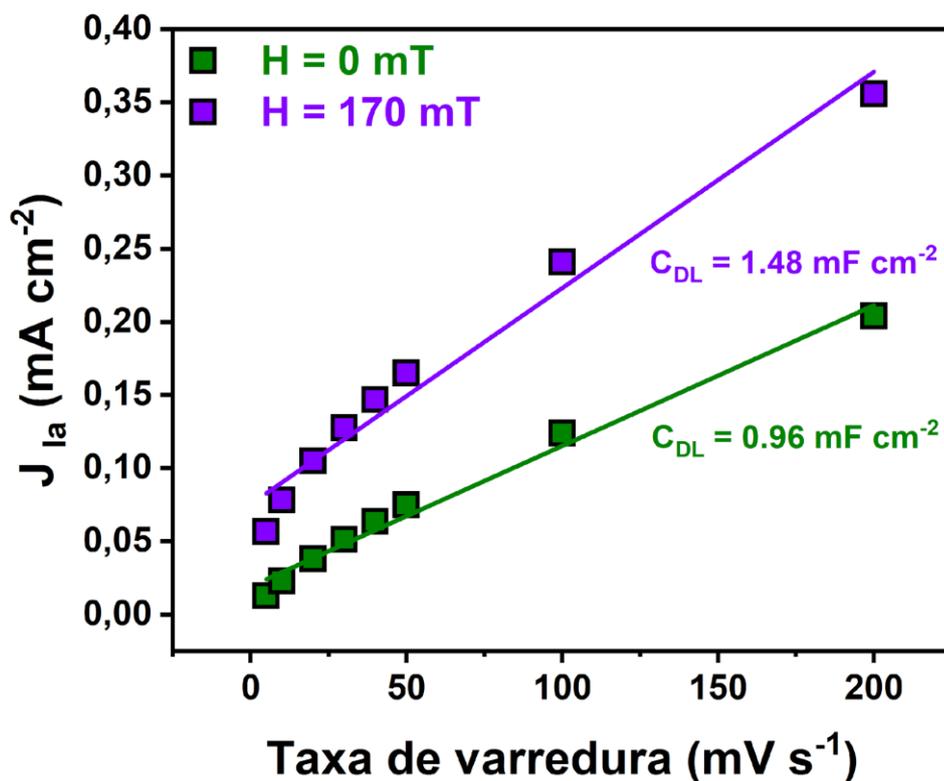


Figura 19 – Valores de capacitância da dupla camada elétrica baseado nos dados CV para as diferentes taxas de varredura.

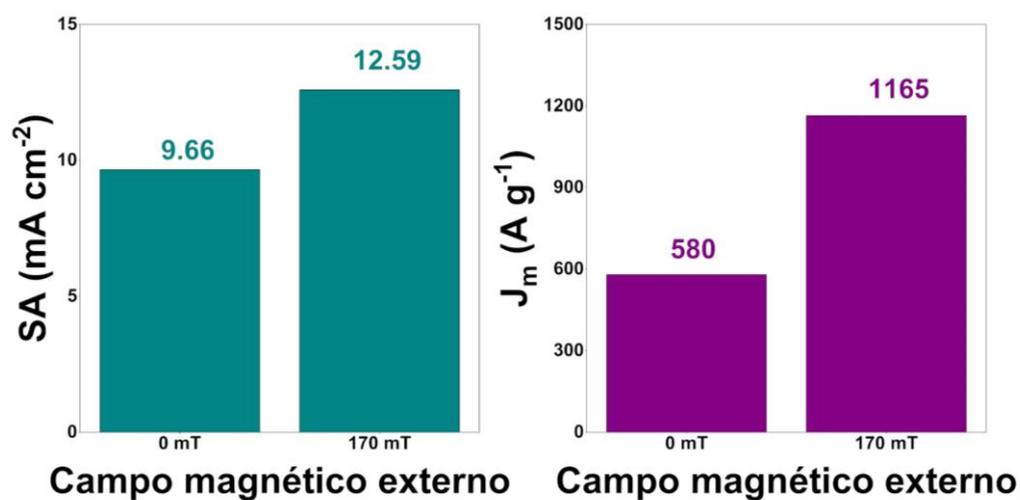


Figura 20 - Resultados da atividade específica e atividade de massa da amostra de Co-Fe-O analisada.

A Figura 21 (a) mostra os espectros de impedância complexos obtidos para ambas as condições de campo magnético sob diferentes tensões CC aplicadas. Os espectros foram ajustados por um modelo de circuito equivalente (EQM) composto por uma resistência ôhmica (R_{ohm}) em série com um resistor e um elemento de fase constante (CPE) dispostos em paralelo para representar as reações de transferência de carga que ocorrem na superfície do catalisador ($R_c \parallel CPE_{c.t.}$), conforme ilustrado na Figura 18 (b), com uma impedância CPE dada por

$$Z_{CPE} = Q_i^{-1} \cdot i \cdot \omega^{-n} \quad (4.2 - 4)$$

onde Q é a pseudocapacitância, ω é a frequência angular, e n , o fator de potência, e com uma capacitância efetiva dada por,

$$C_{CPE} = (R \cdot Q)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{-1} \quad (4.2 - 5)$$

Um ajuste provisório com o circuito equivalente mais complexo proposto por Harrington & Conway [20,21], que considera reações de “múltiplas etapas” envolvendo intermediários adsorvidos (Figura 21 (c)) resultou em erros maiores. Assim, o EQM proposto em nosso trabalho considera um único processo de transferência de carga, assumindo que a cobertura do eletrodo por espécies intermediárias é desprezível (ou seja, a capacitância da dupla camada é muito maior do que a das espécies intermediárias adsorvidas, $CDL \gg C_{ad}$) [20]. Uma possível explicação para apoiar esta suposição está relacionada aos potenciais de aplicados relativamente altos em nosso trabalho (1,2 V a 1,65 V vs. RHE), onde se espera que a capacitância de adsorção (C_{ad}) seja pequena [20,22]. Outra observação interessante está relacionada ao pico máximo do ângulo de fase de baixa frequência que diminui significativamente com o aumento da tensão, em ambas as condições de campo magnético (Figura 21 (d)), indicando que o potencial se move fora da faixa em que C_{ad} é significativa [20,22].

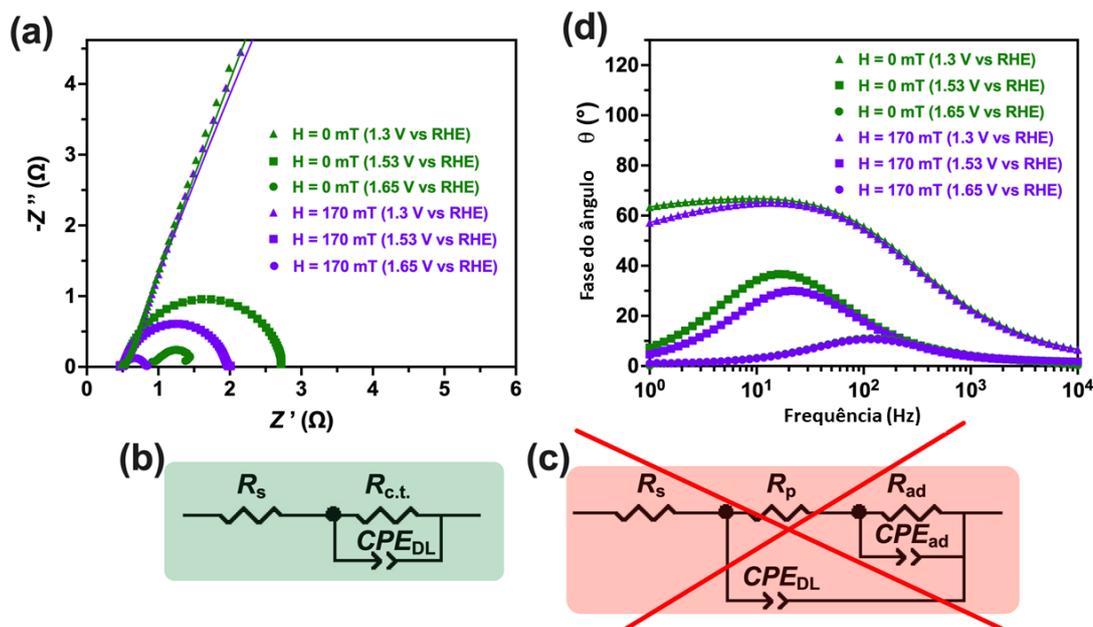


Figura 21 – (a) Gráficos complexos de impedância obtidos em diferentes sinais dc aplicados para as condições $H = 0$ mT e $H = 170$ mT; (b) Modelo de circuito equivalente de Randles (EQM) usado para ajustar os dados; (c) EQM descartado representando impedância OER considerando o efeito de adsorção e dessorção de intermediários; (d) Gráfico de Bode (ângulo de fase) obtido em diferentes sinais dc aplicados para as condições $H = 0$ mT e $H = 170$ mT.

A resistência ôhmica (R_{ohm}) foi efetivamente constante entre as condições do campo magnético em todas as tensões CC aplicadas testadas (Tabela 4). Por outro lado, a resistência à transferência de carga ($R_{c.t.}$) diminui com o aumento do potencial CC aplicado (Tabela 4), com sua magnitude se aproximando de R_{ohm} no potencial aplicado mais alto (1,65 V vs. RHE, Tabela 2). Esse comportamento sugere que o OER é altamente dependente de processos de transferência de carga, que se tornam facilitados em potenciais mais altos [7,11]. A este respeito, pode-se observar que o termo CDL diminui também com o aumento do potencial dc aplicado. Devemos notar que este termo está diretamente relacionado à área ativa eletroquímica que está disponível na superfície dos electrocatalisadores [22-24]. A literatura anterior relatou que um aumento da turbulência sob potenciais aplicados mais altos pode levar a uma diminuição temporária na área de superfície, assim, possivelmente explicando a diminuição observada no termo C_{DL} em nossa amostra (Tabela 4). No entanto, também deve ser notado que a condição $H = 170$ mT apresenta valores maiores para o termo C_{DL} , novamente demonstrando o benefício da aplicação de um campo magnético externo.

Parâmetro	R_{ohm} (Ω)	$R_{c.t.}$ (Ω)	f_{relax} ($R_{c.t.} CPE_{c.t.}$) (Hz)	C_{DL} (F)
H = 0 mT				
1,3 V vs RHE	0,53	2,960	$4,44 \times 10^{-3}$	12,11
1,53 V vs RHE	0,53	2,24	$6,99 \times 10^1$	10,16
1,65 V vs RHE	0,94	0,62	$9,23 \times 10^1$	2,77
H = 170 mT				
1,3 V vs RHE	0,52	1,967	$2,72 \times 10^{-3}$	29,74
1,53 V vs RHE	0,52	1,45	$1,07 \times 10^1$	10,25
1,65 V vs RHE	0,51	0,31	$8,90 \times 10^1$	5,73

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos extraídos do ajuste dos dados EIS.

4.3 Medidas magnéticas

A Figura 22 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC. A curva ZFC mostra um pico em cerca de 31 K, acima desta temperatura a magnetização diminui e atinge um mínimo em 84 K. Para temperaturas acima de 84 K a magnetização aumenta sem atingir um platô ou pico. O pico em 31 K é semelhante à temperatura de transição antiferromagnética (AFM) encontrada por Guoxiu Wang et al. de 32,2 K em nanoestruturas de Co_3O_4 mesoporosas KIT-6 altamente ordenadas [100]. Até onde sabemos, encontramos poucos estudos sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas de Co_3O_4 dopadas com Fe. Por exemplo, Stella et al. estudaram as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de Co_3O_4 não dopadas e dopadas com Fe (1 e 3 at.%) [101]. Para todas as amostras, eles encontraram um pico em cerca de 35 K, atribuído à temperatura de congelamento de momentos de spin residuais principalmente da superfície, sugerindo, portanto, que amostras não dopadas e dopadas de nanopartículas de Co_3O_4 têm comportamento ferromagnético fraco em baixa temperatura. No entanto, o sinal de pico encontrado por Stella et al. é devido a uma transição antiferromagnética das fases $Fe_xCo_{(3-x)}O_4$. É importante mencionar que em ambos os trabalhos, citados acima, os dados de ZFC decrescem monotonicamente para temperaturas acima do pico de magnetização.

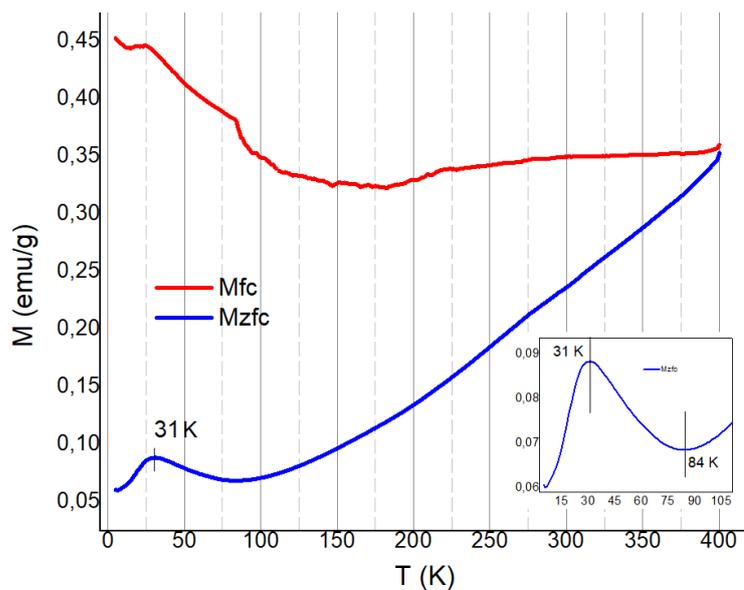


Figura 22 - Medições de magnetização em função da temperatura nos modos ZFC-FC registradas sob um campo magnético de 100 Oe. A inserção mostra os dados ZFC próximos a 31 K.

Em nosso trabalho, o pico em 31 K indica o ordenamento magnético espontâneo da fase Co_3O_4 dopada com Fe. Os dados de ZFC acima de 84 K aumentam e mesmo na temperatura mais alta, de 400 K, a magnetização não atinge um platô, sugerindo a presença de uma fase ferromagnética (FM) ou ferrimagnética (FIM) com temperatura de transição acima de 400 K. O sinal magnético de alta temperatura pode ser devido a uma fase semelhante à da ferrita de cobalto. As curvas FC e ZFC se dividem na temperatura de 400 K e magnetização no modo FC diminui ligeiramente quando a temperatura varia na faixa de 400 a 160 K. Abaixo de 160 K, a magnetização no modo FC aumenta indicando o início ordenamento magnético da fase $\text{Fe}_x\text{Co}_{(3-x)}\text{O}_4$.

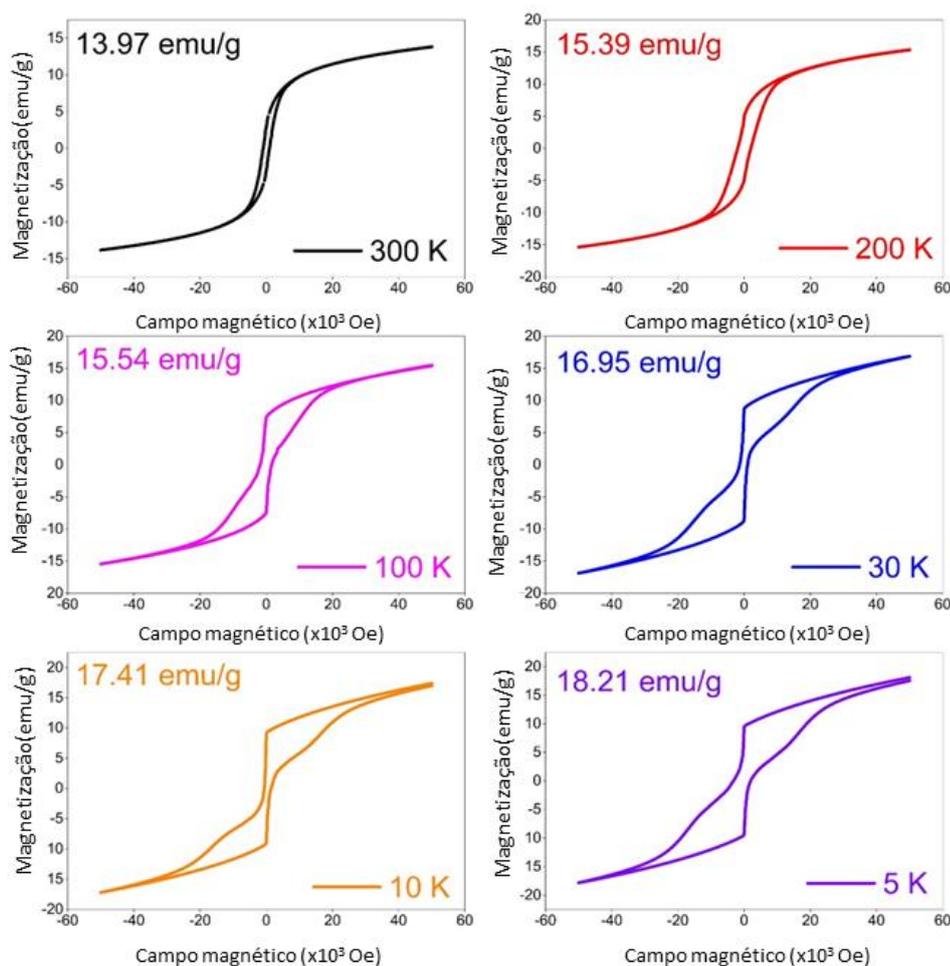


Figura 23 - Medidas M-H registradas a temperatura de 5 a 300 K.

As curvas isotérmicas de histerese M-H registradas em várias temperaturas são mostradas na Figura 23. Na região de campo $-2 \text{ kOe} < H < 2 \text{ kOe}$, a magnetização foi registrada com um passo de campo de 50 - 70 Oe. A histerese registrada a 300 K mostra características da fase magnética FIM ou FM sobreposta com uma fase paramagnética (PM). Como esperado, a fase PM apresenta um comportamento linear com coeficiente angular positivo e não satura com um campo na faixa de $\pm 50 \text{ kOe}$. A ramificação das curvas de magnetização descendente e ascendente é em cerca de 20 kOe (-20 kOe). Acima (abaixo) deste campo as magnetizações seguem o mesmo caminho.

Para as medidas registradas em $T < 30 \text{ K}$, o campo relacionado à ramificação das curvas de magnetização descendente e ascendente aumenta para valores próximos ao maior campo atingido. Isso indica que em baixas temperaturas há uma forte contribuição de uma fase magnética dura que não deixa as amostras saturarem com o campo magnético

disponível. As medidas M-H registradas abaixo de 100 K mostram um comportamento de cintura de vespa, sugerindo a presença de duas fases magnéticas.

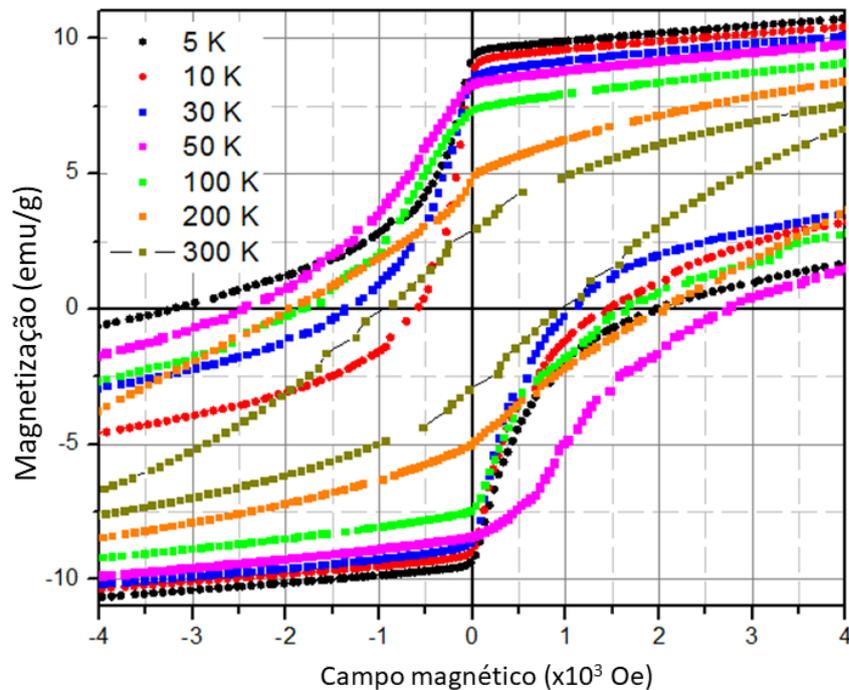


Figura 24 - Histerese registrada em várias temperaturas, para melhor observar o efeito do deslocamento de troca. A figura mostra os dados em uma pequena faixa de campo.

A Tabela 5 mostra o campo de *exchange bias* (H_b) devido ao efeito do acoplamento de troca (EB) nas medidas em baixas temperaturas. H_c e M_r são calculados como $H_c = 0,5 \cdot (H_{c+} + H_{c-})$ e $M_r = 0,5 \cdot (M_{r+} + M_{r-})$, respectivamente. H_b e $M_{r_{exchab}}$ são calculados como $M_{r_{exchab}} = 0,5 \cdot (M_{r+} - M_{r-})$ e $H_b = 0,5 \cdot (H_{c+} - H_{c-})$. A acoplamento de troca entre as fases pode resultar em aumento de H_c , os loops podem apresentar deslocamentos horizontais ou verticais. Existem várias causas para o aparecimento deste efeito, pode ser devido a uma interação magnética de troca entre as fases FIM e AFM intimamente interconectadas, também pode ser devido a um material tipo núcleo-casca com uma superfície magneticamente desordenada e núcleo FIM ou FM. Além disso, momentos magnéticos descompensados dentro de nanopartículas compensadas de FIM ou AFM podem induzir também o efeito EB [102,103]. Os pequenos campos de H_b observados nas temperaturas de 100, 200 e 300 K são menores que o passo de campo magnético utilizado nessas medições, portanto podemos considerar esses valores como

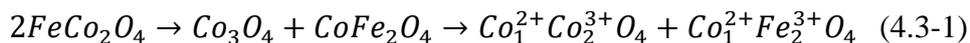
não significativos. No entanto, os valores de Hb obtidos em temperaturas abaixo de 50 K merecem nossa atenção, pois o início da ordenação magnética do Co_3O_4 dopado com Fe ocorre em uma temperatura próxima a $T_N=40$ K e os valores de Hb são maiores que o passo de campo utilizado nestas medidas. É importante mencionar que essas medições foram resfriadas a partir de 300 K e são feitas no modo de resfriamento de campo externo zero, portanto, o campo de resfriamento provavelmente é fornecido pela fase FIM ou FM que possui uma temperatura Curie (T_c) mais alta ($T_N < 300 \text{ K} < T_c$) e é bloqueado em temperaturas acima de T_N . De fato, o efeito EB em amostras resfriadas em campo zero foi observado em um nanocompósito de BiFeO_3 (94%)- $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (6%) em uma faixa de temperatura de 5–300 K e o campo espontâneo de Hb foi de 300–600 Oe [104]. Observou-se EB resfriado em campo zero em nanopartículas YMnO_3 hexagonais, e descobriu-se que o campo Hb e o deslocamento vertical variam não monotonicamente com o tamanho da partícula e o campo máximo aplicado durante a magnetização inicial, um grande Hb de 1024 Oe foi obtida para o tamanho da partícula de 55 nm [105]. Uma mudança no sinal do *exchange bias* com campo zero de positivo para negativo, também foi observado na cerâmica $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ [106].

T	Mr ₊	Mr ₋	Hc ₊	Hc ₋	Hc	Hb	Mr _{viés}	Mr	Ms	Mr/Ms	derivM
	emu/g		Oe					emu/g			
5	9,2	-9,2	1963	-3211	2587	-624	0	9,2	17,8	0,51685	-17280
10	8,7	-8,9	1454	-590	1022	432	-0,1	8,8	17,2	0,51163	-16593
30	8,5	-8,5	1080	-1378	1229	-149	0	8,5	16,9	0,50296	-15140
50	8,3	-8,4	2737	-2468	2602,5	134,5	-0,05	8,35	17,2	0,48547	-14080
100	7,4	-7,4	1687	-1764	1725,5	-38,5	0	7,4	15,4	0,48052	-9610
200	4,8	-4,9	2043	-2994	2018,5	24,5	-0,05	4,85	15,3	0,31699	-3260
300	2,9	-2,9	934	-834	937	-3	0	2,9	13,8	0,21014	-890

Tabela 5 - Parâmetros magnéticos obtidos a partir de curvas de histerese registradas em diversas temperaturas. Os Ms são os valores de magnetização a 50 kOe. Os Mr_± são as magnetizações registradas em H=0. Os Hc_± são os campos em Magnetização=0.

A Figura 24 mostra as curvas de histerese registradas em várias temperaturas e exibidas em uma pequena faixa de campo para melhor visualização das características em relação a M_r , (H_b) e H_c . Em 5 e 30 K, o campo H_b é negativo, em 10 e 50 K o campo H_b é positivo. Os campos de H_b negativo e positivo estão relacionados às forças de interação de troca ferromagnéticas e antiferromagnéticas entre as fases, respectivamente. É importante observar que as curvas M-H não apresentam deslocamento de loop vertical, como é mostrado nos dados de $M_{r_{exchab}}$ na Tabela 5, os valores obtidos são muito pequenos e dentro da precisão da medição.

A presença de momentos magnéticos descompensados nas fases Co-ferrita e cobaltita é altamente provável devido à maior quantidade de Co^{3+} não magnético, conforme mostrado nos resultados do XPS. Se o $CoFe_2O_4$ e o Co_3O_4 estiverem presentes na amostra, então esperaríamos uma razão molar $Co^{3+}/Co^{2+} = 1$, porém a razão obtida nos resultados do XPS é 2,16, esse valor é mais que o dobro da razão esperada. Veja as equações abaixo



$$\text{Valor teórico: } \frac{2 \text{ mol } Co^{3+}}{2 \text{ mol } Co^{2+}} = 1$$

$$\text{XPS: } \frac{Co^{3+}}{Co^{2+}} = 2,16$$

Este resultado implica que as nanopartículas podem ter momentos magnéticos descompensados que levarão à desordem e frustração das interações magnéticas. Esses efeitos induzirão um comportamento magnético vítreo para as amostras. Assim, os estados do vidro de spin podem ser a principal razão para o aparecimento do efeito de *exchange bias*. Para esclarecer esse problema e confirmar a presença do comportamento vítreo, precisaremos realizar medidas de suscetibilidade AC dependentes da frequência.

Para verificar se as fases magnéticas, Co-ferrita e Co_3O_4 dopadas com Fe, são acoplados por trocas, determinamos a distribuição do campo de inversão (*switching field distribution* - SFD) através da derivada de magnetização em relação ao campo (curva descendente) (dM/dH). A SFD, obtido a partir do gráfico dM/dH versus H , é útil para verificar o acoplamento de troca de interfase e fornecer informações do campo coercitivo. Como visto na figura 25, a SFD mostra dois picos bem definidos. O pico agudo próximo ao campo zero corresponde à fase magnética macia, enquanto o pico largo no campo

magnético mais alto indica a presença apenas da fase dura ou das fases magnéticas duras e moles acopladas por troca. Na tabela 5, o parâmetro dM/dT indica o campo atribuído a esses picos largos. Os valores de dM/dT aumentam quando a temperatura diminui e atingem um valor de -17280 Oe a 5 K, este valor está próximo do campo coercitivo (~ 20 kOe) obtido por Sun et al. em nanopartículas de CoFe_2O_4 com tamanhos de 16 nm e estudadas a baixa temperatura [107].

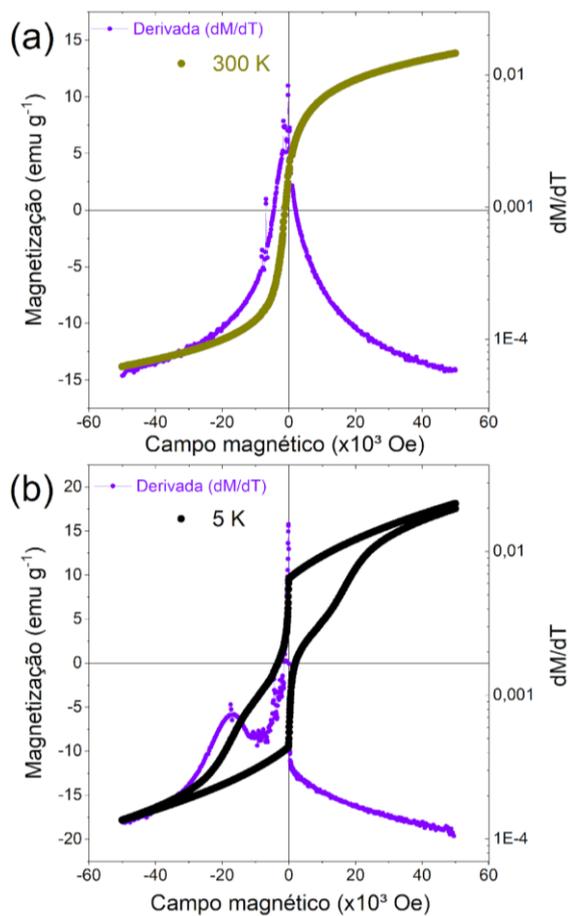


Figura 25 - derivada das curvas M-H registradas em 300 (a) e 5 K (b).

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Este trabalho objetivou estudar as propriedades estruturais, eletrocatalíticas e magnéticas de um compósito de Co-Fe-O. Utilizamos rotas sintéticas verdes, com uma combinação da técnica sol-gel com hidrotermal. O pó obtido foi caracterizado e apresentou coexistência ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), com uma fase de cobaltita de cobalto (Co_3O_4) dopada com Fe.

Outra etapa importante foram os testes de eletrocatalise. Tais medidas tiveram o objetivo de demonstrar o caráter da atividade catalítica das ferritas, com e sem a presença de campo magnético externo. Por fim, as propriedades magnéticas do compósito foram caracterizadas através de medidas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC), além de curvas de histerese em algumas temperaturas selecionadas, usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

O DRX foi ajustado com duas estruturas cúbicas CoFe_2O_4 e Co_3O_4 . O espectro de FTIR mostrou picos referentes às vibrações da ligação Metal-Oxigênio (Co-O ou Fe-O) e picos atribuídas ao alongamento da ligação C-O e aos modos de estiramento e flexão O-H das moléculas de água absorvidas. A espectroscopia Raman encontrou cinco modos normais de vibração da amostra, três modos F_{2g} e dois modos E_g e A_{1g} . Já as medidas de UV-VIS indicaram um *band gap* de 1.43 eV.

Os dados de MEV demonstraram que a amostra possui morfologia esférica e bem definida. O espectro de XPS de alta resolução obtido para o nível do caroço Co 2p_{3/2} foi deconvoluído em quatro picos principais enquanto espectro de Fe 2p_{3/2} de alta resolução mostra a presença de dois picos principais. Já no espectro de alta resolução obtido para o O, três picos principais foram determinados. Por fim, os espectros Mossbauer registrados a 300 K foram ajustados levando em consideração três componentes: dois sextetos e um duplete relacionados ao Fe^{3+} . O espectro registrado em 30 K mostra também três componentes, o duplete tem uma menor contribuição espectral de 4%. Os sextetos S1 e S2 possuem campo magnético hiperfino (Hhf) de 51,8 e 47,2 Tesla.

As caracterizações eletroquímicas do composto mostraram sobrepotências de 320 mV sem campo externo e 300 mV com campo externo. Da mesma forma, a inclinação Tafel realizada com campo externo é de 55 mV dec⁻¹, enquanto a inclinação sem campo

é de 65 mV dec^{-1} . Já os valores das ECSAs obtidos para os catalisadores foram de 37 cm^2 para a reação usando campo e 24 cm^2 para a reação sem campo externo.

A curva dos dados ZFC mostra um pico em cerca de 31 K, que é semelhante a uma transição AFM segundo a literatura consultada. Os dados de ZFC sugerem que mesmo na temperatura mais alta a magnetização não atinge um platô, indicando a presença de uma fase FM ou FIM com temperatura de transição acima de 400 K. Abaixo de 160 K, a FC aumenta indicando o início ordenamento magnético da fase $\text{FexCo}(3-x)\text{O}_4$. A histerese registrada a 300 K mostra características da fase magnética FIM ou FM sobreposta com uma fase PM. As curvas isotérmicas de histerese M-H registradas abaixo de 100 K indicam um comportamento de cintura de vespa, sugerindo a presença de duas fases magnéticas.

O resultado eletroquímico e a hipótese da polarização de spin como principal fator para o aumento da atividade das amostras ainda não são totalmente conclusivos. As razões disso é que não foram encontrados estudos na literatura que relacionasse a aplicação do campo com o aumento das áreas superficiais eletricamente ativas. Um estudo sistemático da atividade catalítica em função do campo magnético, inclusive atingindo valores maiores de campo, contribuiria para elucidar os mecanismos por trás dessa influência do campo magnético na eletrocatalise. Essa é uma perspectiva desse trabalho e inclui o desenvolvimento de instrumentação específica, para obtenção de campos mais intensos.

Outras duas amostras com a mesma estequiometria foram sintetizadas pelo método sol-gel e hidrotérmal ($180 \text{ }^\circ\text{C}$), pré-calcinada à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (12 h) e calcinada à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (12 h), e pelo método (polivinilpirrolidona) PVP com o mesmo tratamento térmico. Resultados preliminares de DRX da amostra sintetizada com PVP, indicam a possibilidade da formação de fase pura, embora outras caracterizações sejam necessárias para confirmar. A atividade eletrocatalítica, assim como o comportamento magnético dessas amostras ficam como outra perspectiva de continuidade deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Fabbri, T.J. Schmidt, Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis, *ACS Catal.* 8 (2018) 9765–9774.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02712>.
- [2] A. Manuscript, *Sustainable Energy & Fuels*, (2023).
<https://doi.org/10.1039/D3SE00130J>.
- [3] C. Goswami, K.K. Hazarika, P. Bharali, Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction, *Mater. Sci. Energy Technol.* 1 (2018) 117–128.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.06.005>.
- [4] Z. Bodaghi, F. Pakpour, D. Ghanbari, Carbon@CoFe₂O₄@Ag and hollow CoFe₂O₄@Ag nanocomposite: green synthesis of a photocatalyst and magnetic adsorbent for antibiotic removal from aqueous solutions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 19025–19035. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04439-8>.
- [5] M. Yu, Z. Feng, Y. Huang, K. Wang, L. Liu, CoFe₂O₄ nanoparticles directly grown on carbon nanotube with coralline structure as anodes for lithium ion battery, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 4174–4183.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00709-2>.
- [6] X. He, R. Li, J. Liu, Q. Liu, R.R. chen, D. Song, J. Wang, Hierarchical FeCo₂O₄@NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1573–1583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.089>.
- [7] D. Zhao, M. Dai, Y. Zhao, H. Liu, Y. Liu, X. Wu, Improving electrocatalytic activities of FeCo₂O₄@FeCo₂S₄@PPy electrodes by surface/interface regulation, *Nano Energy.* 72 (2020) 104715.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104715>.
- [8] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa, Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method, *Solid State Sci.* 5 (2003) 383–392.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00011-6).
- [9] S. Li, Y. Wang, J. Sun, C. Xu, H. Chen, Simple preparation of porous FeCo₂O₄

- microspheres and nanosheets for advanced asymmetric supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 11307–11317.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02241>.
- [10] Z. Zi, Y. Sun, X. Zhu, Z. Yang, J. Dai, W. Song, Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1251–1255. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.004>.
- [11] C. Yang, M. Batuk, Q. Jacquet, G. Rousse, W. Yin, L. Zhang, J. Hadermann, A.M. Abakumov, G. Cibin, A. Chadwick, J.M. Tarascon, A. Grimaud, Revealing pH-Dependent Activities and Surface Instabilities for Ni-Based Electrocatalysts during the Oxygen Evolution Reaction, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 2884–2890. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01818>.
- [12] X. Qin, J. Teng, W. Guo, L. Wang, S. Xiao, Q. Xu, Y. Min, J. Fan, Magnetic Field Enhancing OER Electrocatalysis of NiFe Layered Double Hydroxide, *Catal. Letters.* 153 (2023) 673–681. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04032-0>.
- [13] O. Alduhaish, M. Ubaidullah, A.M. Al-Enizi, N. Alhokbany, S.M. Alshehri, J. Ahmed, Facile Synthesis of Mesoporous α -Fe₂O₃@g-C₃N₄-NCs for Efficient Bifunctional Electro-catalytic Activity (OER/ORR), *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50780-2>.
- [14] S. Anantharaj, S. Kundu, S. Noda, “The Fe Effect”: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts, *Nano Energy.* 80 (2021) 105514. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105514>.
- [15] S.J. Marje, P.K. Katkar, S.B. Kale, A.C. Lokhande, C.D. Lokhande, U.M. Patil, Effect of phosphate variation on morphology and electrocatalytic activity (OER) of hydrous nickel pyrophosphate thin films, *J. Alloys Compd.* 779 (2019) 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.213>.
- [16] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuehnlein, W. Plieth, Magnetic field effects in electrochemical reactions, *Electrochim. Acta.* 49 (2003) 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.04.009>.
- [17] Y. Zhang, C. Liang, J. Wu, H. Liu, B. Zhang, Z. Jiang, S. Li, P. Xu, Recent advances in magnetic field-enhanced electrocatalysis, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 10303–10316. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02104>.

- [18] X. Ren, T. Wu, Y. Sun, Y. Li, G. Xian, X. Liu, C. Shen, J. Gracia, H.J. Gao, H. Yang, Z.J. Xu, Spin-polarized oxygen evolution reaction under magnetic field, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22865-y>.
- [19] F.A. Garcés-Pineda, M. Blasco-Ahicart, D. Nieto-Castro, N. López, J.R. Galán-Mascarós, Direct magnetic enhancement of electrocatalytic water oxidation in alkaline media, *Nat. Energy.* 4 (2019) 519–525. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0404-4>.
- [20] N. Laanait, *Electrochemical Methods*, (2013) 9–23. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00900-1_3.
- [21] C.B.E. BOCKRIS J. O'M., *Modern Aspect of Eletrochemistry*, London, 1969.
- [22] J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, T.R. Silva, V.D. Silva, D.A. Macedo, F.J.A. Loureiro, M.A.M. Torres, D. Tonelli, U.U. Gomes, Nanoparticles of Mixed-Valence Oxides $MnXCO_3-XO_4$ ($0 \leq X \leq 1$) Obtained with Agar-Agar from Red Algae (Rhodophyta) for Oxygen Evolution Reaction, *Nanomaterials.* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12183170>.
- [23] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [24] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [25] F. Zeng, C. Mebrahtu, L. Liao, A.K. Beine, R. Palkovits, Stability and deactivation of OER electrocatalysts: A review, *J. Energy Chem.* 69 (2022) 301–329. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.01.025>.
- [26] O. Kasian, S. Geiger, M. Schalenbach, A.M. Mingers, A. Savan, A. Ludwig, S. Cherevko, K.J.J. Mayrhofer, Using Instability of a Non-stoichiometric Mixed Oxide Oxygen Evolution Catalyst As a Tool to Improve Its Electrocatalytic Performance, *Electrocatalysis.* 9 (2018) 139–145. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0394-6>.

- [27] I.A. Lervik, M. Tsyarkin, L.-E. Owe, S. Sunde, Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide, *J. Electroanal. Chem.* 645 (2010) 135–142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.04.024>.
- [28] R. Otagawa, M. Morimitsu, M. Matsunaga, Effects of microstructure of IrO₂-based anodes on electrocatalytic properties, *Electrochim. Acta.* 44 (1998) 1509–1513.
- [29] D.F. Abbott, D. Lebedev, K. Waltar, M. Povia, M. Nachtegaal, E. Fabbri, C. Copéret, T.J. Schmidt, Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: Correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from operando XAS, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6591–6604. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02625>.
- [30] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 2–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.184108>.
- [31] R.J. Hill, J.R. Craig, G. V. Gibbs, Systematics of the spinel structure type, *Phys. Chem. Miner.* 4 (1979) 317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>.
- [32] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Studies on spinel cobaltites, FeCo₂O₄ and MgCo₂O₄ as anodes for Li-ion batteries, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 587–597. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.007>.
- [33] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong, Electronic structure studies of the spinel CoFe₂O₄ by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6972–6975. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.067>.
- [34] K.J. Kim, J.H. Lee, C.S. Kim, Phase decomposition and related structural and magnetic properties of iron-cobaltite thin films, *J. Korean Phys. Soc.* 61 (2012) 1274–1278. <https://doi.org/10.3938/jkps.61.1274>.
- [35] T.M.C. Dinh, A. Barnabé, M.A. Bui, C. Josse, T. Hungria, C. Bonningue, L. Presmanes, P. Tailhades, FIB plan view lift-out sample preparation for TEM characterization of periodic nanostructures obtained by spinodal decomposition

- in Co_{1.7}Fe_{1.3}O₄ thin films, *CrystEngComm*. 20 (2018) 6146–6155.
<https://doi.org/10.1039/c8ce01186a>.
- [36] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Mater.* 308 (2007) 289–295.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>.
- [37] J. Chen, X. Wu, A. Selloni, Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245204>.
- [38] J.S.H.C. Siegmann, *Magnetism from fundamental to dynamics*, 2006.
- [39] K.M. Krishnan, *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*, Oxford University Press, 2016.
<https://books.google.com.br/books?id=ZGYWjwEACAAJ>.
- [40] J.A. CROWTHER, Reports on Progress in Physics, *Nature*. 145 (1940) 797–798.
<https://doi.org/10.1038/145797a0>.
- [41] S.G. Brush, History of the Lenz-Ising model, *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967) 883–893. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.883>.
- [42] V.S. Leite, W. Figueiredo, Determination of hysteresis curves [Determinação de curvas de histerese], *Rev. Bras. Ensino Fis.* 29 (2007) 53–56.
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-45149094888&partnerID=40&md5=b9f2505b6321296dbffd56c48f4acbca>.
- [43] A.S. Edelstein, Nanomaterials, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P.B.T.-E. of M.S. and T. Veysière (Orgs.), Elsevier, Oxford, 2001: p. 5916–5927. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01031-7>.
- [44] M.A.G. Soler, L.G. Paterno, Magnetic nanomaterials, *Nanostructures*. 200 (2017) 147–186. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00006-1>.
- [45] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen, Magnetic interactions between nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1 (2010) 182–190.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.1.22>.

- [46] S.L. Li, H.H. Wen, Z.X. Zhao, Modeling and simulation on the magnetization in field-cooling and zero-field-cooling processes, *Phys. C Supercond. its Appl.* 316 (1999) 293–299. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(99\)00262-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(99)00262-2).
- [47] B.M. Wang, Y. Liu, P. Ren, B. Xia, K.B. Ruan, J.B. Yi, J. Ding, X.G. Li, L. Wang, Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.077203>.
- [48] S.B. Goryachev, Theory of spinodal decomposition, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1850–1853. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1850>.
- [49] T.H.E. Influence, O.F. The, S. Decomposition, O.N. The, T. On, D. Stainless, *Influência Da Decomposição Espinodal Na*, ([s.d.]) 3179–3187.
- [50] J.E. Hilliard, J.W. Cahn, On the nature of the interface between a solid metal and its melt, *Acta Metall.* 6 (1958) 772–774. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90052-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90052-X).
- [51] E.P. Favvas, A.C. Mitropoulos, What is spinodal decomposition?, *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 1 (2008) 25–27. <https://doi.org/10.25103/jestr.011.05>.
- [52] Y. Leng, *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods: Second edition*, 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527670772>.
- [53] J.C. Woolley, *Introduction to solid state physics*, 1957. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(57\)90051-0](https://doi.org/10.1016/0022-5096(57)90051-0).
- [54] S. Zhao, D. Ma, Preparation of CoFe₂O₄ nanocrystallites by solvothermal process and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *J. Nanomater.* 2010 (2010). <https://doi.org/10.1155/2010/842816>.
- [55] P. Koczoń, J.T. Hołaj-Krzak, B.K. Palani, T. Bolewski, J. Dąbrowski, B.J. Bartyzel, E. Gruczyńska-Sękowska, The Analytical Possibilities of FT-IR Spectroscopy Powered by Vibrating Molecules, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24021013>.
- [56] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth. Res.* 101 (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439->

x.

- [57] S. Mohan, FT-IR and FT-Raman Studies on 3-Aminophthalhydrazide and N-Aminophthalimide, 26 (2002).
- [58] Z. Movasaghi, S. Rehman, I.U. Rehman, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues, *Appl. Spectrosc. Rev.* 43 (2008) 134–179. <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>.
- [59] L.A. Lyon, C.D. Keating, A.P. Fox, B.E. Baker, L. He, S.R. Nicew, S.P. Mulvaney, M.J. Natan, *Raman Spectroscopy*, 2700 (1998) 341–362.
- [60] H.G.M. Edwards, *Modern Raman spectroscopy—a practical approach*. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (cloth, hb); 0 471 49794 0 (pbk), 2005. <https://doi.org/10.1002/jrs.1320>.
- [61] R. Newman, W.S. Taft, D. Stulik, J.W. Mayer, P.I. Kuniholm, *The Science of Paintings*, (2000).
- [62] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino, UV-Vis spectroscopy, *Phys. Sci. Rev.* 4 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.
- [63] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [64] C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, P. Reinke, Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 2207–2215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2207>.
- [65] T. Ghodselahi, M.A. Vesaghi, A. Shafiekhani, A. Baghizadeh, M. Lameii, XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2730–2734. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.110>.
- [66] F.A. Stevie, C.L. Donley, *Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38 (2020) 063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.

- [67] W. Mannheimer A., *Microscopia de materiais. Uma introdução*, Sociedade, 2002.
- [68] C.R. Che Hak, T.F. Choo, N.A.F. Othman, N.A. Shukri, M.S. Ripin, M.Y. Meor Sulaiman, Y. Abdullah, Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) Facility in BTI, Nucl. Tech. Conv. (2015) 6.
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/111/47111897.pdf.
- [69] N.N.T.C.G. Greenwood, *Mössbauer Spectroscopy*, London, 1971.
- [70] T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Springer US, 2013.
<https://books.google.com.br/books?id=mPYHCAAQBAJ>.
- [71] B. Fultz, *Mössbauer Spectrometry in Characterization of Materials*, *Charact. Mater.* (2011) 816–834.
- [72] W. Yongfei, L. Qiaoling, Z. Cunrui, J. Hongxia, Preparation and magnetic properties of different morphology nano-SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 284–287.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.037>.
- [73] (MT = Fe, Ni, Co, Mn e Cr) THIAGO RODRIGUES DA CUNHA, (2015).
- [74] A. Niazi, J.M. Islamia, P. Poddar, A.K. Rastogi, A precision, low-cost vibrating sample magnetometer, (2000).
- [75] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, 2013.
- [76] G.D. Rieck, J.J.M. Thijsses, The cation distribution in CoFe₂O₄, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* B24 (1968) 982–983.
<https://doi.org/10.1107/S0567740868003559>.
- [77] J.P. Picard, G. Baud, J.P. Besse, R. Chevalier, Croissance cristalline et étude structurale de Co₃O₄, *J. Less-Common Met.* 75 (1980) 99–104.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90373-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90373-2).
- [78] H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabé, C. Bonningue, P. Tailhades, Mössbauer characterisations and magnetic properties of iron cobaltites Co_xFe_{3-x}O₄ (1 ≤ x ≤ 2.46) before and after spinodal decomposition, *J. Magn.*

- Magn. Mater. 334 (2013) 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.01.007>.
- [79] S. -i Hirano, T. Yogo, K. -i Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto, Preparation and Phase Separation Behavior of (Co,Fe)₃O₄ Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1788–1792. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06648.x>.
- [80] S. Lalwani, M. Munjal, G. Singh, R.K. Sharma, Layered nanoblades of iron cobaltite for high performance asymmetric supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 1025–1034. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.184>.
- [81] R.A. Raimundo, C.S. Lourenço, N.T. Câmara, T.R. Silva, J.R.D. Santos, A.J.M. Araújo, M.M.S. Silva, J.F.G. d. A. Oliveira, D.A. Macedo, U.U. Gomes, M.A. Morales, M.M. Soares, Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles using psyllium husk (*Plantago Ovata*) and application as electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem.* 932 (2023) 117218. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117218>.
- [82] R.A. Raimundo, J.N. Silva, T.R. Silva, A.J.M. Araújo, J.F.G.A. Oliveira, L.C. De Lima, M.A. Morales, M.M. Soares, D.A. Macedo, Green chemistry synthesis of Co₃O₄-CoO nanocomposite and electrochemical assessment for oxygen evolution reaction, 341 (2023) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134196>.
- [83] A. Sathiya Priya, D. Geetha, K. Karthik, M. Rajamoorthy, Investigations on the enhanced photocatalytic activity of (Ag, La) substituted nickel cobaltite spinels, *Solid State Sci.* 98 (2019) 105992. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105992>.
- [84] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E.I. Ríos, H.M. Palmer, C. Greaves, F.J. Berry, Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel NiCo₂O₄, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3087–3093. <https://doi.org/10.1039/B103135J>.
- [85] T.R. Silva, R.A. Raimundo, V.D. Silva, J.R.D. Santos, A.J.M. Araújo, J.F.G. João, L.C. de Lima, F.F. da Silva, L. dos S. Ferreira, D.A. Macedo, Green synthesis of CuCo₂O₄-CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 8 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>.
- [86] S. Tu, Y. Chen, X. Zhang, J. Yao, Y. Wu, H. Wu, J. Zhang, J. Wang, B. Mu, Z.

- Li, Q. Xia, Complete catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature on $Mn_xCo_{3-x}O_4$ catalysts derived from metal-organic frameworks, *Appl. Catal. A Gen.* 611 (2021) 117975. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117975>.
- [87] M. Fantauzzi, F. Secci, M. Sanna Angotzi, C. Passiu, C. Cannas, A. Rossi, Nanostructured spinel cobalt ferrites: Fe and Co chemical state, cation distribution and size effects by X-ray photoelectron spectroscopy, *RSC Adv.* 9 (2019) 19171–19179. <https://doi.org/10.1039/c9ra03488a>.
- [88] L.S. Ferreira, T.R. Silva, V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, Spinel ferrite MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, \text{ or } Cu$) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction, *Adv. Powder Technol.* 33 (2022) 103391. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.12.010>.
- [89] F. Dong, X. Liu, M. Irfan, L. Yang, S. Li, J. Ding, Y. Li, I.U. Khan, P. Zhang, Macaroon-like $FeCo_2O_4$ modified activated carbon anode for enhancing power generation in direct glucose fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 8178–8187. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.031>.
- [90] P. Salame, K. Kotalgi, Ultrasonically assisted microwave synthesis of nanostructured $FeCo_2O_4$ as potential cathode materials for supercapacitors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 20072–20079. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04528-8>.
- [91] A.J.M. Lima, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, Fe-doped calcium cobaltites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Ceram. Int.* 47 (2021) 26109–26118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.017>.
- [92] K.R. Park, J.E. Jeon, K. Kim, N. Oh, Y.H. Ko, J. Lee, S.H. Lee, J.H. Ryu, H.S. Han, S. Mhin, Synthesis of rod-type $Co_{2.4}Mn_{0.6}O_4$ via oxalate precipitation for water splitting catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 510 (2020) 145390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145390>.
- [93] W. Tang, S. Wang, W. Xiao, S. Du, X. Lu, S. Hoang, J. Ding, P.X. Gao, Pre-surface leached cordierite honeycombs for $Mn_xCo_{3-x}O_4$ nano-sheet array integration with enhanced hydrocarbons combustion, *Catal. Today.* 320 (2019)

- 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.045>.
- [94] R.A. Raimundo, V.D. Silva, L.S. Ferreira, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, D.A. Macedo, U.U. Gomes, R.M. Gomes, M.M. Soares, M.A. Morales, High magnetic moment of nanoparticle-sphere-like Co, Fe based composites and alloys prepared by proteic sol-gel synthesis: Structure, magnetic study and OER activity, *J. Alloys Compd.* 940 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168783>.
- [95] J.S. Sagu, D. Mehta, K.G.U. Wijayantha, Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media, *Electrochem. commun.* 87 (2018) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.017>.
- [96] T. Li, Y. Lv, J. Su, Y. Wang, Q. Yang, Y. Zhang, J. Zhou, L. Xu, D. Sun, Y. Tang, Anchoring CoFe₂O₄ Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanofibers for High-Performance Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Sci.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201700226>.
- [97] Y. Huang, W. Yang, Y. Yu, S. Hao, Ordered mesoporous spinel CoFe₂O₄ as efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem.* 840 (2019) 409–414. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.010>.
- [98] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *J. Phys. Chem. Solids.* 139 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109325>.
- [99] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, W. Jaegermann, The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst, *Zeitschrift fur Phys. Chemie.* 234 (2020) 979–994. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>.
- [100] G. Wang, H. Liu, J. Horvat, B. Wang, S. Qiao, J. Park, H. Ahn, Highly ordered mesoporous cobalt oxide nanostructures: synthesis, characterisation, magnetic properties, and applications for electrochemical energy devices, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 11020–11027.
- [101] C. Stella, N. Soundararajan, K. Ramachandran, Structural, optical, and magnetic properties of Mn and Fe-doped Co₃O₄ nanoparticles, *AIP Adv.* 5 (2015).

- [102] Ò. Iglesias, X. Batlle, A. Labarta, Modelling exchange bias in core/shell nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 406232.
- [103] J. Nogues, I.K. Schuller, *J. of Magn, Magn. Mater.* 192 (1999) 203.
- [104] T. Maity, S. Goswami, D. Bhattacharya, S. Roy, Superspin glass mediated giant spontaneous exchange bias in a nanocomposite of BiFeO_3 – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 107201.
- [105] S. Chauhan, S. Kumar Srivastava, R. Chandra, Zero-field cooled exchange bias in hexagonal YMnO_3 nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013).
- [106] C. Shang, S. Guo, R. Wang, Z. Sun, H. Xiao, L. Xu, C. Yang, Z. Xia, Positive to negative zero-field cooled exchange bias in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ceramics, *Sci. Rep.* 6 (2016) 25703.
- [107] S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, X. Shan, A. Wang, G. Li, Controlled Synthesis of MFe_2O_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni and Zn) Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 273–279.
- [108] JOÃO F. G. A. O., INSTRUMENTAÇÃO PARA APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO EM ENSAIOS DE ELETROCATÁLISE: MODELAGEM, DESENVOLVIMENTO E COMISSIONAMENTO, 2022.
<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/23658>