



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E ELETROQUÍMICAS DE
FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL**

JÉSSICA CRISTINA DE ABREU ROMÃO

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Segundo orientador: Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva**

**João Pessoa – Paraíba
Outubro de 2023**

JÉSSICA CRISTINA DE ABREU ROMÃO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E ELETROQUÍMICAS DE
FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Segundo orientador: Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

João Pessoa – Paraíba

Outubro de 2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

R761p Romão, Jéssica Cristina de Abreu.
Propriedades estruturais, magnéticas e
eletroquímicas de ferritas de cobalto e níquel /
Jéssica Cristina de Abreu Romão. - João Pessoa, 2023.
57 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo, Rafael
Alexandre Raimundo.

Coorientação: Rodolfo Bezerra da Silva.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Eletroquímica. 2. Ferritas. 3. OER. 4. Método de
coprecipitação. I. Macedo, Daniel Araújo de. II.
Raimundo, Rafael Alexandre. III. Silva, Rodolfo Bezerra
da. IV. Título.

UFPB/BC

CDU 544.6(043)

JÉSSICA CRISTINA DE ABREU ROMÃO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E ELETROQUÍMICAS DE
FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, em 28 de setembro de 2023.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Universidade Federal da Paraíba – Orientador

Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Universidade Federal da Paraíba – Segundo orientador

Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – Coorientador

Prof. Dra. Lizabetha Fernanda Araújo Campos
Universidade Federal da Paraíba – Examinadora

“O conhecimento nos faz responsáveis.”

Che Guevara

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela permissão de concluir esse trabalho.

À FAPESQ e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo apoio financeiro que possibilitaram o desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu filho por todo apoio e incentivo. As minhas amigas que sempre me apoiaram no decorrer do curso. Aos colegas do Grupo Interdisciplinar de Materiais e Eletroquímica por todo suporte e apoio para elaboração da pesquisa.

Aos Professores Dr. Daniel Araújo de Macedo, Dr. Rafael Alexandre Raimundo e Dr. Rodolfo Bezerra da Silva pela orientação.

Obrigada!

RESUMO

Sendo a queima de combustíveis fósseis a principal fonte de emissão de CO_2 , a eletrolise da água em meio alcalino surge como uma alternativa para produção de hidrogênio com intuito de produzir energia. Nesse processo, para acelerar a reação de evolução do oxigênio, foram produzidos catalisadores a base de metais de transição, para analisar as propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas. As ferritas de níquel e cobalto foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Na caracterização estrutural com a técnica de difração de raio x ficou comprovada a formação de fases puras de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Na espectroscopia Raman as amostras apresentaram seis modos fônons Raman ativos. A espectroscopia de fotoelétrons apresentou picos que estão provavelmente associados a espécies de Co^{2+} e de Ni^{2+} , que são coordenadas tetraedricamente e octaedricamente com átomos de oxigênio, e os níveis centrais de O 1s de ambas as amostras apresentam picos que provavelmente estão associados a presença de oxigênio na rede superficial. Na magnetização foi observado a formação de histerese para as duas amostras, o que está de acordo com a literatura. Os resultados eletroquímicos mostraram que a amostra NiFe_2O_4 apresenta o melhor desempenho em termos de diminuição das resistências de polarização e maiores capacitâncias.

Palavras chaves: OER; ferritas; eletroquímica; coprecipitação; *water splitting*.

ABSTRACT

As the burning of fossil fuels is the main source of CO₂ emissions, the electrolysis of water in an alkaline environment appears as an alternative for producing hydrogen in order to produce energy. In this process, to accelerate the oxygen evolution reaction, catalysts based on transition metals were produced to analyze the structural, magnetic and electrochemical properties. Nickel and cobalt ferrites were synthesized by the coprecipitation method. In the structural characterization using the x-ray diffraction technique, the formation of pure phases of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ was proven. In Raman spectroscopy, the samples showed six active Raman phonon modes. Photoelectron spectroscopy showed peaks that are probably associated with Co²⁺ and Ni²⁺ species, which are tetrahedrally and octahedrally coordinated with oxygen atoms, and the central O 1s levels of both samples present peaks that are probably associated with the presence of oxygen in the surface network. During magnetization, the formation of hysteresis was observed for both samples, which is in accordance with the literature. The electrochemical results showed that the NiFe₂O₄ sample presents the best performance in terms of decreasing polarization resistances and increasing capacitances.

Key words: OER; ferrites; electrochemistry; coprecipitation; water splitting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo básico da water splitting pela eletrólise da água.....	19
Figura 2 - Classificação de catalisadores para OER baseada no valor de sobrepotencial (η) para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm ² em um intervalo de 10 horas de operação	24
Figura 3 - Solução 1, para produção de ferrita de níquel em agitador mecânico	30
Figura 4 - Solução 2 em agitador mecânico (4A) e em gotejamento (4B).	31
Figura 5 - Amostra com pH ideal (5A), amostra após secagem (5B) e amostra macerada (5C)	31
Figura 6 - Padrão de difração e Refinamento Rietveld para a amostra CoFe ₂ O ₄ (a). Padrão de difração e Refinamento Rietveld para a amostra NiFe ₂ O ₄ . (b).....	37
Figura 7 - Espectroscopia Raman para a amostra CoFe ₂ O ₄	38
Figura 8 - Espectroscopia Raman para a amostra CoFe ₂ O ₄	39
Figura 9 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução obtida em alta resolução (a) Co 2p _{3/2} (CoFe ₂ O ₄), (b) Ni 2p _{3/2} (NiFe ₂ O ₄), (c) Fe 2p _{3/2} (CoFe ₂ O ₄), (d) Fe 2p _{3/2} (NiFe ₂ O ₄), (e) O 1s (CoFe ₂ O ₄), and (f) O 1s (NiFe ₂ O ₄) regiões	40
Figura 11 - Curvas de polarização (a), inclinação de Tafel (b), inclinação Tafel (c), voltametrias cíclicas (CV's) (c,d), capacitância elétrica de dupla camada (e) (CDL) e área de superfície eletroquimicamente ativa de ferritas (f) (NiFe ₂ O ₄ e CoFe ₂ O ₄) para reação da evolução do oxigênio. Espuma de Ni foi usada para comparação	43
Figura 12 - Atividade específica (SA) (a) e atividade de massa (Jm) (b) de ferritas obtidas pelo método de co-precipitação.....	44
Figura 13 - Gráfico de Nyquist (a) amostras de CoFe ₂ O ₄ e (b) NiFe ₂ O ₄ ; (c) EQM utilizado para ajustar os dados do EIA	45
Figura 14 - Bode plot of: a) CoFe ₂ O ₄ and b) NiFe ₂ O ₄ samples	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese das amostras	30
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EQM das amostras CoFe ₂ O ₄ e NiFe ₂ O ₄	46

LISTA DE ABREVIATÖES

Å - Parâmetro de rede

CDL - Capacitância da dupla camada elétrica [F]

CFC - Estrutura cúbica de faces centradas

CS – Capacitância específica [F cm⁻²]

ECSA – Área eletroquimicamente ativa [cm²]

EAg/AgCl - Potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata [V]

ERHE - potencial do eletrodo reversível de hidrogênio [V]

H_c - Campo coercitivo

i_a – Corrente anódica [A]

J - Densidade de corrente [A cm⁻²]

J_m – Atividade de massa

M - Sítio ativo

(M(H)) - Magnetização em função do campo magnético

M_r - Magnetização remanente

M_s - Magnetização de Saturação

η – Sobrepotencial [V]

RDS – Taxa determinante

SA - Atividade específica

δ - Grau de inversão

ΔH - Variação da entalpia [kJ mol⁻¹]

LISTA DE SIGLAS

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

Au – Ouro

CoFe₂O₄ – Ferrita de cobalto

CV – (*Cyclic voltammetry*, Voltametria cíclica)

CO₂ - Dióxido de carbono

Co – Cobalto

CPE_{ad} - Elemento de fase constante

Cr - Cromo

Cu – Cobre

DRX – Difração de raios X

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica

EQM - Circuito equivalente

Fe₃O₄ - Espinélio de óxido de ferrita

HER – (*Hydrogen Evolution Reaction*, Reação de evolução do hidrogênio)

H⁺ - Íons hidrônio

H₂ - hidrogênio molecular

Ir – Irídio

IrO₂ – Óxido de irídio

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

KCl - Cloreto de potássio

KOH – hidróxido de potássio [mol L⁻¹]

L – Elemento indutivo

LAS - Lei de aproximação de saturação

LSV – (*Linear sweep voltammetry*, Voltametria de varredura linear)

Mn – Manganês

NaOH - Hidróxido de sódio [mol L⁻¹]

Ni – Níquel

NiFe₂O₄ – Ferrita de níquel

O²⁻ - Íons de óxido

OER – (*Oxygen Evolution Reaction*, Reação de evolução do oxigênio)

ORR - Reação de Redução do oxigênio

Pt – Platina

R_{ad} - Resistência de polarização e sorção

RHE – (*Reversible hydrogen electrode*, Eletrodo de hidrogênio reversível)

R_p - Resistência de polarização por transferência de carga

R_S – Resistência da solução [Ω]

Ru – Rutênio

RuO_2 – Óxido de rutênio

Ti – Titânio

VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*

XPS -(*X-ray photoelectron spectroscopy*, Espectroscopia de fotoelétrons por raios X)

Zn – Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Produção de Hidrogênio (H ₂) via eletrólise de água	17
3.2 Reação de evolução de oxigênio – OER	20
3.3 Eletrocatalisadores para OER.....	22
3.3.1. Espinélio do tipo MFe ₂ O ₄ (M= Co, Ni) – Ferritas	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Síntese das amostras.....	29
4.2 Caracterização Estrutural	32
4.2.1 DRX e Refinamento Rietveld.....	32
4.2.2 Espectroscopia Raman	33
4.3 Caracterização Magnética	33
4.3.1 Magnetometria	33
4.4 Caracterização Eletroquímica	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Caracterização estrutural	36
5.1.1 Difractometria de raios X e refinamento Rietveld	36
5.1.2 Espectroscopia Raman	37
5.1.3. Espectroscopia de fotoelétrons	39
5.2 Caracterização Magnética	41
5.2.1 Magnometria	41
5.3 Caracterização eletroquímica.....	42
6 CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Na era recente, a produção global de energia baseia-se principalmente na combustão de combustíveis fósseis não renováveis como petróleo, gás natural, carvão etc. Mas esses combustíveis fósseis estão sofrendo o maior esgotamento, impactando o meio ambiente. A queima de combustíveis fósseis causa a liberação de grande quantidade de gases de efeito estufa como carbono, óxidos de enxofre e nitrogênio. Esses gases são prejudiciais ao meio ambiente, afetando o clima global, levando ao aquecimento global que é uma consequência resultante da má utilização dos recursos naturais (Shahsavari; Akbari, 2018).

A utilização de recursos energéticos renováveis é uma alternativa adequada para enfrentar a crescente crise energética. Fontes renováveis de energia é aquela obtida de fontes naturais que tem a capacidade de se regenerar sendo assim inesgotável, e incluem energia solar, eólica, biomassa, energia geotérmica (Dutra; Schwinden; Andrade, 2015).

A energia solar e eólica, estão entre as mais conhecidas pelo grande potencial de geração de energia e pela economia financeira daqueles que as utilizam. No entanto, sua produção demonstra notável presença regional e características de tempo, e são, portanto, referidas como “intermitentes” (Kumar *et al.*, 2011).

A energia do hidrogênio está se tornando cada vez mais importante à medida que o progresso tecnológico recente torna o hidrogênio uma opção de energia realista. É uma opção energética de longo prazo, o que significa um dos "combustíveis do futuro" para transportes, veículos e propulsores para missões espaciais etc. O hidrogênio, é um gás incolor, inodoro e mais leve, que queima limpo sem produzir dióxido de carbono e óxido de enxofre como combustão (Bose; Maji, 2009; Najar, 2013). O hidrogênio tem alta densidade de energia cerca de 142 MJ/kg (Makridis *et al.*, 2013).

Com o uso crescente de hidrogênio (H₂) e avanços técnicos, pode se tornar a base de uma energia sustentável econômica. Atualmente, 71,27% da produção mundial de hidrogênio é proveniente de gases naturais, 27,26% são de carvão, 0,74% e 0,73% é de recursos renováveis e petróleo, respectivamente (Safari; Dincer, 2020). Atualmente, o H₂ é produzido em grande escala através da reforma a vapor do gás natural. Porém, esse processo é não renovável, além de ser bastante agressivo ao

meio ambiente e produzir grandes quantidades de CO₂. Dessa forma, dentre outros métodos, a produção de H₂ via eletrólise da água (também conhecida como water splitting) oferece uma rota limpa, renovável e potencialmente econômica para a produção de gás hidrogênio de alta pureza (Giménez, 2016).

A eletrólise da água é classificada em duas reações de meia célula, são elas reação de evolução de hidrogênio e reação de evolução de oxigênio. O H₂ é produzido pela redução da água no cátodo e O₂ é produzido pela oxidação da água no ânodo (Wang; Lu; Zhong, 2021).

O processo de separação da água, a reação de evolução de hidrogênio (HER) é um curso relativamente fácil com a necessidade de duas etapas de transferência de elétrons que pode facilmente acontecer em baixo sobrepotencial. Portanto, o processo de OER está relacionado a diversos procedimentos com alta cinética resultando no grande sobrepotencial, o que dificulta severamente a eficiência da produção massiva de hidrogênio a partir da eletro-decomposição da água devido ao indesejável desperdício de energia. Desta forma, comparado ao potencial termodinâmico, a eletrólise geralmente precisa de um potencial mais alto (Chemelewski *et al.*, 2014; Trotochaud *et al.*, 2012; Platatorres *et al.*, 2007).

Até o momento, os eletrocatalisadores de última geração para OER são baseados em metais de transição como Ir ou Ru, mais precisamente IrO₂ ou RuO₂, mas sua imperfeição inerente, como escassez e alto preço, impõe barreiras significativas às suas aplicações práticas. Além disso, foi bem registrado que o IrO₂ e Catalisadores de RuO₂ apresentam baixa estabilidade, especialmente em solução alcalina. É importante explorar metais como catalisadores para OER, estes são altamente ativos, econômicos e abundantes na terra (Walter *et al.*, 2010), os quais atribuem propriedades magnéticas a esse composto que resultam, por sua vez, de um conjunto de fatores (composição, estrutura cristalina e a interação parcialmente negativa sofrida pelos dipolos magnéticos na estrutura espinélio) (Rezende, 2004).

As ferritas de cobalto e níquel, (MFe₂O₄, M 2+ = Co²⁺, Ni²⁺), estão entre os espinélios à base de ferro que têm sido amplamente investigados para aplicações diversas, desde dispositivos magnéticos para armazenamento de informações, absorvedores de microondas, dispositivos de spintrônica à materiais para transporte, liberação de fármacos, materiais com atividade antimicrobiana, sensores de gás, fotocatalise, supercapacitores e catalisadores eletroquímicos (Samavati; ismail, 2017;

Sun *et al.*, 2018; Taffa *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2017). Os espinélios à base de ferro, ou ferritas, de fórmula estrutural MFe_2O_4 , se diferenciam por conter em sua composição elementos de transição do ferro ($M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$, etc.) (Taffa *et al.*, 2016).

Aplicações em larga escala de ferritas com tamanho de partículas pequenas, da ordem de nanômetros, e adaptação de propriedades específicas levaram ao desenvolvimento de métodos químicos amplamente utilizados, incluindo combustão, co-precipitação, sol-gel, para a fabricação de nanopartículas de ferrita espinélio estequiométricas e quimicamente puras. A rota de co-precipitação é um método barato e simples, no qual o controle de tamanho e distribuição de tamanho é obtido controlando as taxas relativas de nucleação e crescimento durante o processo de síntese (Houshiar *et al.*, 2014).

Sendo assim, o presente trabalho apresenta a síntese por co-precipitação de ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4 , com $M = Co, Ni$), observando bem as propriedades magnéticas, estruturais e eletroquímicas dessas amostras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar ferritas (MFe_2O_4 , $M = Co, Ni$) pelo método de co-precipitação e avaliar suas propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar ferritas (MFe_2O_4 , $M = Co, Ni$) pelo método de coprecipitação;
- Caracterização estrutural das amostras sintetizadas pelas técnicas: Difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons por raio x (XPS);
- Caracterização magnética das amostras através de medidas magnéticas realizadas pelo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*);
- Caracterização eletroquímica das amostras pelas técnicas: Voltametria de Varredura Linear (LSV, sigla em inglês) Voltametria Cíclica (CV, sigla em inglês) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, sigla em inglês) a fim de avaliar as propriedades catalíticas das amostras para a Reação de Evolução de Oxigênio (OER, sigla em inglês).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de Hidrogênio (H₂) via eletrólise de água

A geração de hidrogênio a partir da água pode ser a melhor solução não só para os problemas do esgotamento dos combustíveis fósseis, mas também para o aquecimento global (Bockris; Klerer, 1976).

O hidrogênio é um meio de armazenamento de energia mais adequado do que outros combustíveis, devido ao alto valor calorífico do hidrogênio. As vantagens do hidrogênio como transportador de energia não são apenas sua alta densidade de energia, mas também que o hidrogênio e a eletricidade podem ser interconvertidos por meio da eletrólise da água. Espera-se que a eletrólise da água, alimentada por fontes de energia renováveis, permita o aumento da produção de hidrogênio, e emissões zero de CO₂ são produzidas nos processos de eletrólise da água (Chi; Yu, 2018).

No processo de eletrólise da água, a água é um reagente, que se dissocia ao hidrogênio e oxigênio sob a influência da corrente contínua. A eletrólise da água alcalina opera em baixa temperatura (60–80 °C), com solução aquosa de KOH e/ou NaOH como eletrólito, a concentração do eletrólito é de aproximadamente em um eletrolisador alcalino, o diafragma, como asbesto, e materiais de níquel são usados como eletrodo. A pureza do hidrogênio gerado é de aproximadamente 99%. A densidade máxima de corrente de operação de um eletrolisador alcalino é menor que 400 mA/cm², e o consumo de energia para a produção de H₂ é aproximadamente 4,5–5,5 kWh/Nm³ com uma eficiência de aproximadamente 60% (Chi; Yu, 2018).

A transformação que acontece em um processo de eletrólise da água se refere à separação da água em hidrogênio e oxigênio decompondo as moléculas. Esse processo ocorre quando temos um sistema de dois eletrodos (ânodo e cátodo), um de cada que são utilizados para o processo de oxidação e redução de água, juntamente com um eletrólito que é um condutor iônico. Para que isso aconteça, é necessário conectar os dois eletrodos a um gerador de energia. A eletrólise pode ocorrer em diferentes situações: aquosa alcalina ou ácida, em temperaturas abaixo de 100°C ou através da utilização de óxidos sólidos em temperaturas que ultrapassem 700°C. As células de eletrólise são agrupadas em três categorias principais, sendo que essa

classificação dependerá do eletrólito e da temperatura empregados (Coutanceau; Baranton; Audichon, 2018):

1. Célula de eletrólise alcalina: temperatura da célula de trabalho, 80 °C, espécies iônicas são íons hidroxila (OH^-), KOH aquoso ou NaOH como meios eletrolíticos;
2. Célula de eletrólise de membrana de troca de prótons: funcionando à temperatura de 80 °C, as espécies iônicas são íons hidrônio (H^+), membranas de ácido perfluorosulfônico como eletrólitos sólidos;
3. Célula de eletrólise de óxidos sólidos: temperatura de trabalho da célula é superior a 700 °C, as espécies iônicas são íons de óxido (O_2), zircônia estabilizada com ítria é um dos principais eletrólitos sólidos.

Cada sistema envolve reações diferentes em ambos os eletrodos de acordo com as espécies iônicas transportadas através do eletrólito. A entalpia molar padrão da decomposição da água, $\Delta_r H$, é a energia necessária para dividir 1 mol de molécula de água em 0,5 mol de oxigênio e 1 mol de hidrogênio. Uma parte desta energia corresponde à energia térmica necessária para que a reação ocorra, aumentando energia térmica fornecida ao sistema permitindo reduzir a energia elétrica necessária para a reação de separação da água (Coutanceau; Baranton; Audichon, 2018).

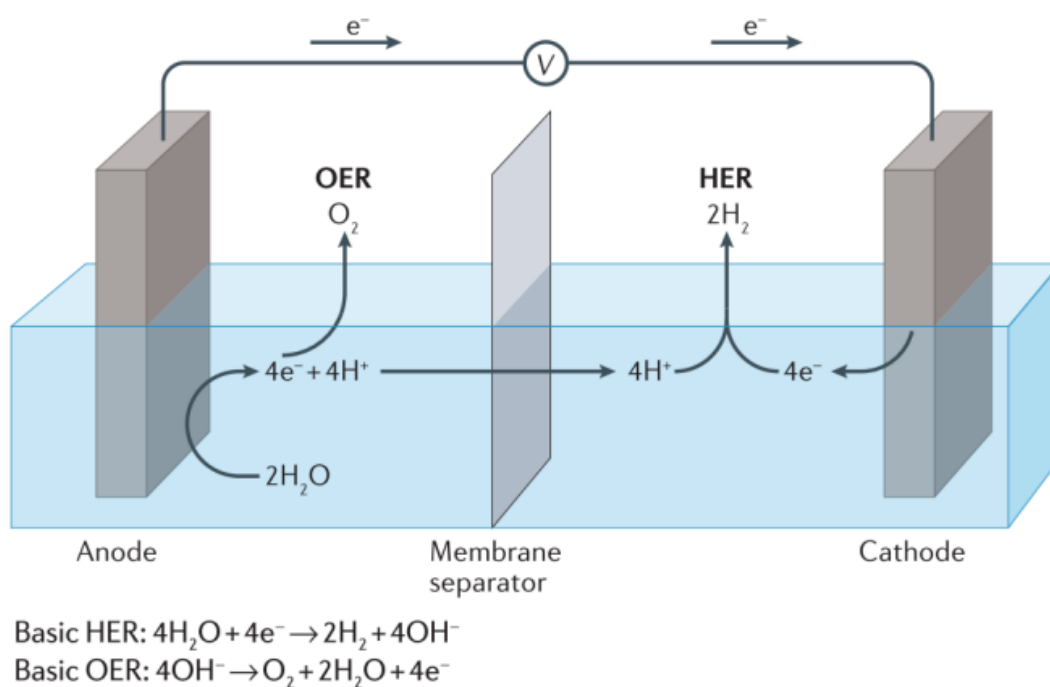
A solução eletrolítica usada nos sistemas de eletrólise alcalina é composta por uma solução aquosa de hidróxido de potássio ou sódio. A quantidade de hidróxido de potássio ou sódio presente pode variar dependendo da temperatura de operação, mas em geral costuma ser entre 25% e 30% em peso, para temperaturas entre 70°C e 100°C, e pressões entre 1 Bar e 30 Bar. A célula trabalha produzindo íons de hidróxido no cátodo, através de uma redução líquida em hidrogênio gasoso. Enquanto isso, os íons de hidroxila migram pelo eletrólito até o anodo, onde são oxidados para produzir oxigênio e água. A água pode ser retrodifundida até o cátodo para ser reduzida (Coutanceau; Baranton; Audichon, 2018).

Em condições ácidas, a água é oxidada no ânodo de acordo com a equação: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$. Isso é conhecido como a reação de evolução de oxigênio (OER). Os elétrons viajam através do circuito externo enquanto os prótons cruzam no compartimento do cátodo (para completar o circuito eletroquímico). Os prótons e elétrons então combinar no cátodo na reação de evolução de hidrogênio (HER): $4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2$. Para acionar o OER e o HER (para dividir a água), o requisito mínimo

de tensão teórica é 1,23 V à temperatura ambiente (Figura 1) (Roger; Shipman; Symes, 2017b).

No entanto, é necessária energia adicional para as reações ocorrerem em taxas apreciáveis (isto é, energia de ativação). Quanto mais rápida a taxa de divisão de água (medida como carga fluindo por unidade de área do eletrodo por unidade de tempo, ou 'densidade de corrente'), maior a energia de ativação que deve ser fornecida. Esta adicional a energia se manifesta como um requisito para polarização de potencial acima do mínimo de 1,23 V. O termo 'sobrepotencial' (muitas vezes dado o símbolo η) descreve quanta tensão adicional deve ser aplicada para obter uma determinada densidade de corrente (Roger; Shipman; Symes, 2017).

Figura 1 - Mecanismo básico da water splitting pela eletrólise da água.



Fonte: Adaptado de Roger, Shipman e Symes (2017)

O papel dos eletrocatalisadores é então reduzir este sobrepotencial tanto quanto possível. Em condições ácidas (nas quais os portadores de carga eletroquímica são prótons, os melhores eletrocatalisadores são metais preciosos (platina no cátodo e IrO_2 ou RuO_2 no ânodo). Em condições básicas, o HER e o OER procedem de acordo com as equações abaixo, caso em que os metais de transição da primeira linha (e suas ligas) e óxidos fazem excelentes catalisadores para HER e OER, respectivamente (Roger; Shipman; Symes, 2017).

A eletrólise convencional funciona melhor em pH alto ou muito baixo, no qual a concentração de portadores de carga é maior (Nocera, 2012). O elevado custo de catalisadores baseados em metais nobres (Ir, Ru e Pt), têm possibilitado que catalisadores baseados em metais não-nobres tenham sido largamente estudados para os processos de OER e HER, de modo a favorecer a comercialização dessa tecnologia. Além do mais, o processo pleno de entendimento sobre o mecanismo da OER na water splitting não é totalmente compreendido dependendo dos materiais utilizados (Fabbri; Schmidt, 2018).

Para eletrólise em meios alcalinos, existe uma variedade de eletrocatalisadores que são fabricados para atender a diferentes aplicações. São utilizados por várias indústrias para produção de gás, dentre as quais se destacam: resfriamento de geradores elétricos em usinas de energia, indústria de semicondutores, fabricação de computadores de tela plana e produção de telas de televisão e em fábricas de vidros e metalúrgicas. Cada indústria utiliza o gás produzido pelo processo de eletrolise da água de acordo com as suas necessidades e finalidades específicas. Na indústria de energia elétrica, por exemplo, ele é utilizado para resfriamento de geradores. Já na indústria de semicondutores, é empregado em processos de fabricação dessa tecnologia (Navarro; Guil; Fierro, 2015).

3.2 Reação de evolução de oxigênio – OER

Uma reação importante na separação da água é a reação de evolução do oxigênio (OER), também denominada reação de oxidação a água. Para o desenvolvimento de características eletrocatalíticas, deve ser examinado em detalhes. É usado em diferentes armazenamentos de energia, incluindo eletrolisadores de água, baterias de metal etc. No entanto, para produzir moléculas de O₂, é necessária a transferência de quatro elétrons (Grimaud *et al.*, 2017). Mas todo o processo de reação de evolução de oxigênio ocorre através de reações de várias etapas, ou seja, a transferência de um único elétron ocorre em cada etapa.

A acumulação de energia em cada etapa torna a cinética de OER bastante lenta e inerte, o que leva a um enorme sobrepotencial. O processo da OER é resumido da seguinte forma (Tahir *et al.*, 2017):





A OER pode passar por dois mecanismos diferentes evolução do adsorbato convencional e mecanismo mediado por oxigênio de rede, para OER, o mecanismo de evolução de adsorbato tem convencionalmente usado para descrever as várias reações que normalmente envolve quatro transferências de prótons e elétrons com o centro metálico como sítio ativo (M), produzindo moléculas de oxigênio a partir de água em meio ácido e alcalino.

A via de reação de OER alcalinos inclui, os ânions hidróxido que são adsorvidos no sítio metálico para formar M–OH. Então M–OH forma M–O após desprotonação. A partir daí, existem dois caminhos diferentes de formar moléculas de O₂. Uma maneira é que M–O reage com OH[–] para formar intermediário M–OOH, produzindo O₂ através da desprotonação de M–OOH com a regeneração do sítio ativo. Por outro lado, envolve duas espécies M–O sendo combinados e convertidos em O₂ juntamente com a regeneração do sítio ativo M, que se considera ter uma grande barreira de ativação.

Para eletrocatalise de OER, uma compreensão detalhada de que a força de ligação dos intermediários da reação na superfície do eletrodo é crucial para o aprimoramento do desempenho geral de OER porque a força de ligação é um parâmetro chave que governa o sobrepotencial da reação (Wang; Lu; Zhong, 2021), não há excesso de potencial necessário para que a OER ocorra se a lacuna de energia livre para cada um dos passos elementares permaneceria o mesmo a 1,23 eV (Nørskov *et al.*, 2004).

O sobrepotencial de OER é definida pela etapa determinante da taxa (RDS) que vem das energias desses intermediários (M–OH, M–OOH, e M–O), as energias de ligação de M–OH e M–OOH adsorvidos exibem uma constante diferença de 3,2 eV, isto é, porque ambos HOO* e HO* ligam-se à superfície do catalisador através de configurações de adsorção semelhantes com um átomo de oxigênio através de uma ligação simples (Man *et al.*, 2011).

De acordo com a relação de escala, existe um sobrepotencial teórico mínimo de 0,37 eV que representa a diferença constante na energia de ligação e o valor ideal de 2,46 eV. Além disso, desde a segunda (a formação de M–O) e as terceiras etapas (a formação de M–OOH) são consideradas como o RDS na maioria dos catalisadores para OER. Os melhores catalisadores em termos de menor sobrepotenciais para

OER são IrO₂ e RuO₂, que apresentam força de ligação na superfície do catalisador, ou seja, nem muito forte nem muito fraco (Nørskov *et al.*, 2011).

Nas etapas da OER, OH⁻ adsorve no local de vacância de O (3). O OH⁻ adsorvido (espécies HO*) então passa por desprotonação subsequente para formar O* (4). A seguinte etapa de formação de ligação O–O permite que O* reaja com outro OH⁻ para formar o intermediário HOO* (5). Na etapa final, o O₂ é evoluído por meio da desprotonação de HOO* com a regeneração do sítio ativo (6) (Song *et al.*, 2020).



A falta de acessibilidade econômica de catalisadores baseados em metais nobres (Ir, Ru e Pt) vem aumentando o estudo de catalisadores baseados em metais não-nobres nos processos de OER e HER, com o objetivo de favorecer a comercialização dessa tecnologia. Além do mais, o processo pleno de entendimento sobre o mecanismo da OER na eletrolise da água não é totalmente compreendido dependendo dos materiais que estejam utilizando (Fabbri; Schmidt, 2018).

O desenvolvimento de catalisadores aprimorados para OER é a chave para o avanço de uma série de tecnologias de energia renovável, envolvendo a produção de energia solar e baterias metal-ar. Embora os óxidos de metais preciosos, como óxidos de rutênio e irídio, mostrem as melhores atividades para OER, seus inconvenientes limitam a aplicação em larga escala como eletrodos em células de eletrólise (Ghosh; Rahaman, 2019).

3.3 Eletrocatalisadores para OER

Devido à morfologia da superfície do catalisador e a barreira de transmissão do elétron, o potencial real é superior a 1,23 V, que é calculado por termodinâmica. OER ocorre no ânodo, por isso requer um potencial maior do que a reação que ocorreu no cátodo. De acordo com a equação de Nernst a OER em meio alcalino contendo altas concentrações de OH⁻ pode efetivamente reduzir o potencial necessário. Com base nessa situação, muitos pesquisadores se concentram na estabilidade do catalisador para OER em um meio neutro (Gutiérrez-Tarriño *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019).

Embora a eficácia de catalisadores de metais de transição abundantes em terra tenha sido introduzida no início do século XX, os catalisadores de metais de transição abundantes em terra com dimensão em nanoescala só foram extensivamente investigados durante as últimas duas décadas. Metais de transição, além de abundantes na terra possuem baixo custo, alta estabilidade térmica e mecânica, são candidatos promissores para excelentes catalisadores (Wang; Astruc, 2017).

Dentre esses materiais, o espinelho de óxido de ferrita (Fe_3O_4) pode ser um catalisador de separação de água potencialmente eletroquímico, mas puro Fe_3O_4 tem atividade eletrocatalítica insuficiente como resultado da fraca atividade do Fe^{2+} . Portanto, é necessário dopar Fe_3O_4 com outros metais de transição como Ni, Cu, Li e Mn para substituir Fe^{2+} e melhorar o desempenho do material através da formação de uma interface heterogênea (Tan *et al.*, 2021).

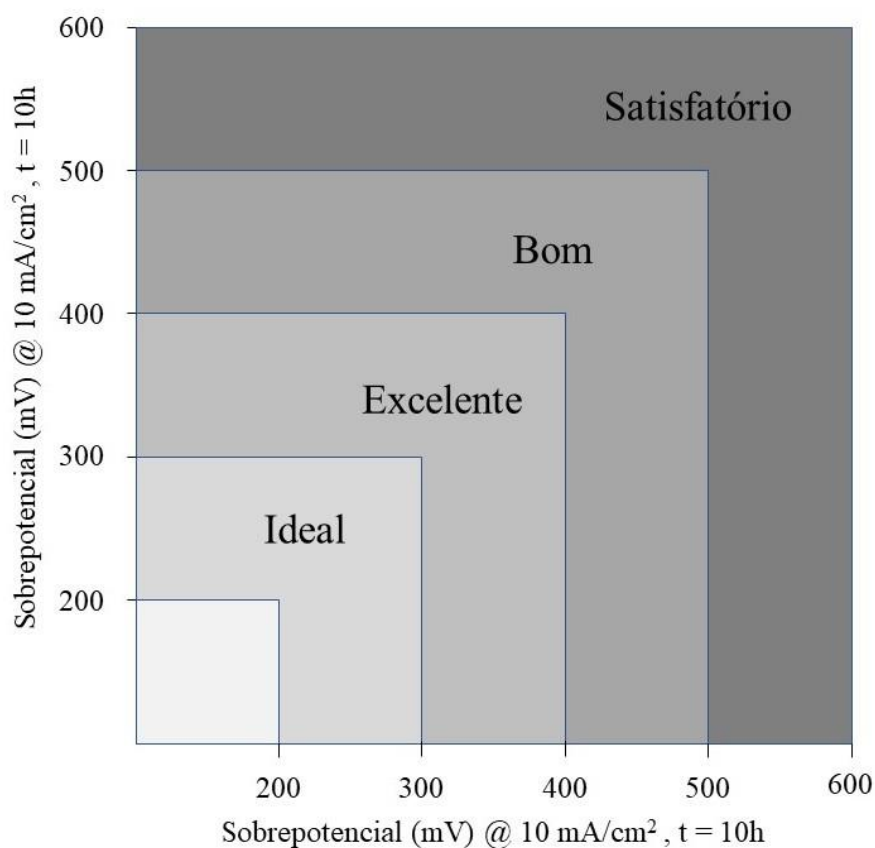
No estudo de OER a composição e a morfologia, que determinam a atividade dos catalisadores, são ambos fatores cruciais. Os catalisadores tradicionais são principalmente catalisadores de metais nobres como RuO_2 , IrO_2 , Pt e Au, porém, têm boa estabilidade, os pesquisadores têm voltando sua atenção aos catalisadores de baixo custo devido ao aumento dos preços (Feng *et al.*, 2022).

Os catalisadores contendo elementos abundantes em terra (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti) são considerados. Comparado com metais nobres, esses catalisadores não possuem transmissão e estabilidade, mas através do controle preciso, por exemplo, dopagem de elementos heterogêneos e defeitos fabricação, a configuração e a estrutura eletrônica podem ser otimizado, e a atividade é comparável à de nobres (Feng *et al.*, 2022).

No real processo de eletrólise, dada a dificuldade de transferência de carga e adsorção superficial, é necessário fornecer uma maior potência para fazer a reação prosseguir em uma certa densidade de corrente. O sobrepotencial, um dos parâmetros mais críticos para avaliar um catalisador, é definido como a diferença entre o potencial teórico (1,23 V) e o potencial de OER sob uma certa densidade de corrente. Poderia ser obtido pelo teste de LSV do catalisador sob o sistema de três eletrodos. Além disso, a inclinação de Tafel também é um dos parâmetros críticos, que descreve as múltiplas relações entre a corrente que passa pelo catalisador e seu potencial dentro de uma determinada faixa de tensão (Zhu *et al.*, 2020).

Com o intuito de avaliar de forma simultânea a eficiência e a durabilidade, é possível classificar os catalisadores (Figura 2) com base no sobrepotencial necessário para se obter uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 durante 10 horas, sendo considerados satisfatórios aqueles com valores entre 500 e 600 mV, bons catalisadores apresentam entre 400 e 500 mV, os excelentes variam entre 300 e 400 mV e os ideais possuem valores entre 200 e 300 mV como mostra a Figura 2 (Tahir *et al.*, 2017).

Figura 2 - Classificação de catalisadores para OER baseada no valor de sobrepotencial (η) para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm^2 em um intervalo de 10 horas de operação.



Fonte: Adaptada de Tahir *et al.* (2017).

O desenvolvimento da tecnologia de preparo promove o progresso contínuo dos meios para avaliar o desempenho do catalisador. A atividade catalítica e o mecanismo pode ser verificado por vários métodos de teste e caracterização (Feng *et al.*, 2022).

3.3.1. Espinélio do tipo MFe_2O_4 (M= Co, Ni) – Ferritas

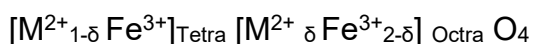
As ferritas são classificadas com base em sua estrutura cristalina e , espinélios com estequiometria (MFe_2O_4 , onde $M = Mn, Fe, Co, Ni, Co, Zn$, etc.), granada ($M_3Fe_5O_{12}$, onde $M =$ cátions de terras raras), hexaferrita ($SrFe_{12}O_{19}$ e $BaFe_{12}O_{19}$) e ortoferrita ($MFeO_3$, $M =$ cátions de terras raras) (Reddy; Yun, 2016).

São ferritas de espinélio (AB_2X_4) com estequiometria do tipo MFe_2O_4 , onde M é um metal como Mn, Co, Ni, Zn, Cu e etc . A estrutura do grupo de cristais espinélio é muito interessante devido a sua disponibilidade abundante na terra, custos acessíveis e notáveis características magnéticas, catalíticas e elétricas (Silva *et al.*, 2019).

Esses cristais são cúbicos e possuem o maior número possível de simetrias, com a composição AB_2O_4 (onde A e B são íons metálicos). Os espinélios geralmente têm uma composição formada por tetraedros de $A-O$ e octaedros de $B-O$ (Bragg, 1915). Spinel formam um grande família e podem conter um ou mais elementos metálicos. Os principais metais do grupo e metais de transição foram observados em espinélios (Brik; Suchocki; Kamińska, 2014).

Dentro de uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC) composta por íons de oxigênio, os íons metálicos podem ser encontrados nos sítios octaédricos (B) ou tetraédricos (A). No caso de um espinélio normal com a fórmula $(M^{2+})_2[M^{3+}]_2O_4$, os íons divalentes ocupam os sítios da posição A , enquanto no espinélio reverso, $(M^{3+})_2[M^{2+}]_2O_4$, eles são encontrados na posição B (Sharifianjazi *et al.*, 2020).

A estrutura de um espinélio mista é resultado da disposição parcial de íons divalentes e trivalentes em sítios tetraédricos e octaédricos. Nesse tipo de estrutura, tanto os cátions divalentes quanto os trivalentes ocupam tanto os sítios tetraédricos quanto os octaédricos. A fórmula geral de uma estrutura de espinélio mista é expressa como:



Onde, δ é o grau de inversão (Gore; Jadhav, 2020).

Nos últimos anos, muitos métodos de síntese de baixa temperatura têm sido desenvolvidos para produção de espinélios com diferentes tamanhos e morfologias (Cheng *et al.*, 2011). Por causa de suas múltiplas composições, a configuração eletrônica e estados de valência, os espinélios demonstraram comportamento magnético, óptico, elétrico e propriedades catalíticas (Zhao *et al.*, 2017).

Muitos compostos de espinélio, especialmente aqueles incluindo Fe, Co, Cr ou Ni demonstraram várias propriedades magnéticas, principalmente relacionadas ao ferrimagnetismo (Ounnunkad; Formerly; Phanichphant, 2012). Ferritas a base de metais de transição atrai a atenção de muitas áreas da ciência e tecnologia por abordar a conexão entre as propriedades físicas e químicas (Saleem *et al.*, 2020).

As características elétricas dos espinélios também permitiram suas aplicações para estender em campos de armazenamento de energia, como supercapacitores (Wei *et al.*, 2016). Os benefícios do espinélio, como sua composição controlável, estrutura, valência e morfologia os tornaram adequados como catalisadores em várias reações. Catalisadores de espinélio têm sido usados para facilitar reações catalíticas. ORR e OER com espinélios como catalisadores revelaram perspectivas fascinantes. ORR/OER é o processo chave de muitos dispositivos de conversão e armazenamento de energia, como células a combustível, baterias metal-ar e eletrolisadores (água divisão) (Zhao *et al.*, 2017).

A síntese tradicional de espinélios geralmente envolve a moagem de uma mistura de óxidos, nitratos ou carbonatos, seguido de calcinação a altas temperaturas por períodos prolongados para superar as barreiras de difusão. Para substituir o preparo cerâmico convencional, novas abordagens têm sido desenvolvidas em processamento por sol-gel, co-precipitação e métodos hidrotérmicos/solvotérmicos. Esses métodos podem proceder a temperaturas moderadas com produto controlável tamanho de partícula devido à cinética de reação aprimorada (Zhao *et al.*, 2017).

Os pesquisadores estão trabalhando em várias técnicas para sintetizar essas ferritas de espinélio. As nanoestruturas de ferritas espinélio são de grande importância devido ao seu comportamento supermagnético juntamente com a estabilidade química e térmica (Nihore *et al.*, 2019).

Na fórmula AB_2X_4 , o ânion X geralmente adota o estado de oxidação -2. Para manter o equilíbrio de valência, o cátion A pode estar no estado de oxidação +2 ou +4 e o correspondente o cátion B pode estar no estado de oxidação +3 ou +2. Essas possibilidades podem ser expressas como $A^{2+}B^{3+}_2X^{2-}_4$ e $A^{4+}B^{2+}_2X^{2-}_4$ (Zhao *et al.*, 2017). Existem diferentes distribuições de cátions nos espinélios, o que significa que os cátions A e B distribuem-se em proporções diferentes no tetraedro e interstícios octaédricos, respectivamente (Grimes; Anderson; Heuer, 1989).

Nos últimos anos, as ferritas espinélio têm atraído muita atenção, como um material de fusão para a reação de redução de oxigênio (ORR), eletrodos de bateria avançados, e supercapacitores (Wei *et al.*, 2016). As ferritas são candidatas de baixo custo, eficientes e adequadas para a eletrocatalise por causa de seus baixos valores de gap, estruturas estáveis e propriedades magnéticas inerentes – os óxidos de metais de transição naturalmente apresentam susceptibilidade magnética (Zeng *et al.*, 2018). As estruturas das ferritas podem ser de diferentes tipos como: granada, hexagonal e espinélio com base na estrutura cristalina inicial. Dentre elas, as ferritas de espinélio são divididas em formas normais, inversas e parcialmente inversas (Sharifianjazi *et al.*, 2020).

Entre as ferritas espinélios, a ferrita de níquel é de grande interesse (NiFe_2O_4) por causa de suas extensas e variadas aplicações. Ferritas de níquel são comumente usados em vários dispositivos eletrônicos devido à sua alta permeabilidade em alta frequência, alta resistividade elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e custo razoável (Ishino; Narumiya, 1988).

É um espinélio inverso conhecido com íons Ni^{+2} em sítios B (octaédricos) e íons Fe^{+3} distribuídos igualmente entre os sítios A (tetraédrico) e B. As estruturas são dependentes do tamanho e da forma e conhecidas por serem sensíveis às técnicas de processamento (Verma; Goel; Mendiratta, 2000). Por apresentar alta resistividade, baixa coercividade, magnetização de saturação moderada e baixas perdas por histerese, as ferritas de níquel são categorizadas na classe das ferritas moles (Narang; Pubby, 2021).

Devido a uma vasta gama de aplicações, as ferritas espinélio de níquel permaneceram no ponto central da ferrita foco dos cientistas. Eles experimentaram essas ferritas de todas as maneiras possíveis. Diferentes técnicas de síntese foram implementadas para a fabricação de ferritas de níquel para diferentes aplicações. Com o método de coprecipitação, as ferritas espinélio de alta qualidade são preparadas em menor tempo e grandes quantidades. Este método envolve a mistura de sais metálicos e agitação contínua no meio alcalino (Narang; Pubby, 2021).

Alguns estudos recentes demonstraram o potencial promissor das ferritas de níquel e cobre, sintetizadas por diferentes métodos, para a catalise da reação de evolução de oxigênio (OER) com valores de sobrepotencial próximos ao do catalisador estado-da-arte – RuO_2 (235 mV) (Xue *et al.*, 2019).

A ferrita espinélio inversa, CoFe_2O_4 , é bem conhecida como um material magnético duro com anisotropia magnetocristalina, alta coercividade e saturação moderada magnetização. Essas características o tornam um material adequado para armazenamento magnético. As ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) tem sido extensivamente estudadas devido ao seu potencial de aplicação (Amiri; Salavati-Niasari; Akbari, 2017). Sua estrutura, $(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, possui um oitavo dos sítios tetraédricos (sítio A) ocupados por Fe^{3+} e metade dos sítios octaédricos (sítio B) ocupados por Co^{2+} e Fe^{3+} , razão pela qual da sua atraente atividade eletroquímica (Zhao *et al.*, 2017).

A ferrita de cobalto é de particular interesse devido à sua notável propriedades físicas, como alta coercividade, alto magnetocristalino, constante elástica, magnetização de saturação moderada, juntamente com boa dureza mecânica e estabilidade química (Salunkhe *et al.*, 2012). Dentre os espinélios baseado em ferritas, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é sem dúvida um dos compostos mais estudados como catalisador da OER, devido a sua condutividade eletrônica e estabilidade química (Li *et al.*, 2017).

As propriedades magnéticas dessas ferritas são principalmente devido a uma interação de supertroca predominante entre cátions no A-site e B-site via íons de oxigênio. Variações nas propriedades magnéticas podem surgir quando há uma substituição de íons magnéticos por não-íons magnéticos. Muitos estudos sugerem que as propriedades das CFO são fortemente afetadas pelo método de síntese (Amiri; Salavati-Niasari; Akbari, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese das amostras

Para sintetizar as nanopartículas de ferrita com estrutura espinélio com um alto grau pureza, , tamanho na escala de nanômetros e homogeneidade na forma dos cristalitos, é necessária um estudo aprofundado sobre as diferentes rotas de síntese e condições que favorecem a obtenção de uma única fase (Masunga *et al.*, 2021).

A rota de coprecipitação é um método barato e simples, no qual o controle de tamanho e distribuição de tamanho é obtido controlando as taxas relativas de nucleação e crescimento durante a síntese processo. Para proteger a oxidação e também para parar a sua aglomeração, as partículas são geralmente revestidas com algum surfactante como ácido oleico, etc. e depois disperso em algum meio como etanol, metanol ou amônia (Houshiar *et al.*, 2014).

O método de coprecipitação é baseado em misturar cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade, dessa forma ocorre uma mudança no pH da solução, aquosa ou não, quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado. Nesse momento, ocorre a precipitação. Durante esse processo, a fase de nucleação ocorre e predomina, um grande número de pequenas partículas é produzido. É um método de síntese que corresponde ao processo pelos quais substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação (Scapim *et al.*, 2017).

Neste trabalho o tamanho é controlado pela adição rápida do agente precipitante (hidróxido de sódio) com a solução salina e realizando agitação vigorosa durante a reação (Maaz *et al.*, 2007).

As amostras do tipo MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$) foram obtidas pelo método de coprecipitação. Foram feitos cálculos estequiométricos para produção de 5 gramas para cada amostra. reagentes utilizados para a síntese estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese das amostras

Amostra	Reagente	Fórmula química	Massa (g)	Marca	Pureza (%)
CoFe ₂ O ₄	Nitrato de ferro nanohidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	17,21	Sigma alurich	98
	Nitrato de cobalto hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	6,17	Sigma alurich	98
NiFe ₂ O ₄	Nitrato de ferro nanohidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	17,23	Sigma alurich	98
	Nitrato de níquel nanohidratado	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	6,20	Sigma alurich	97

Inicialmente foram feitos os cálculos estequiométricos para determinação da quantidade a ser produzida para cada amostra, para com isso saber a quantidade exata de cada material a ser utilizado. Definida a produção de 5 g para cada amostra.

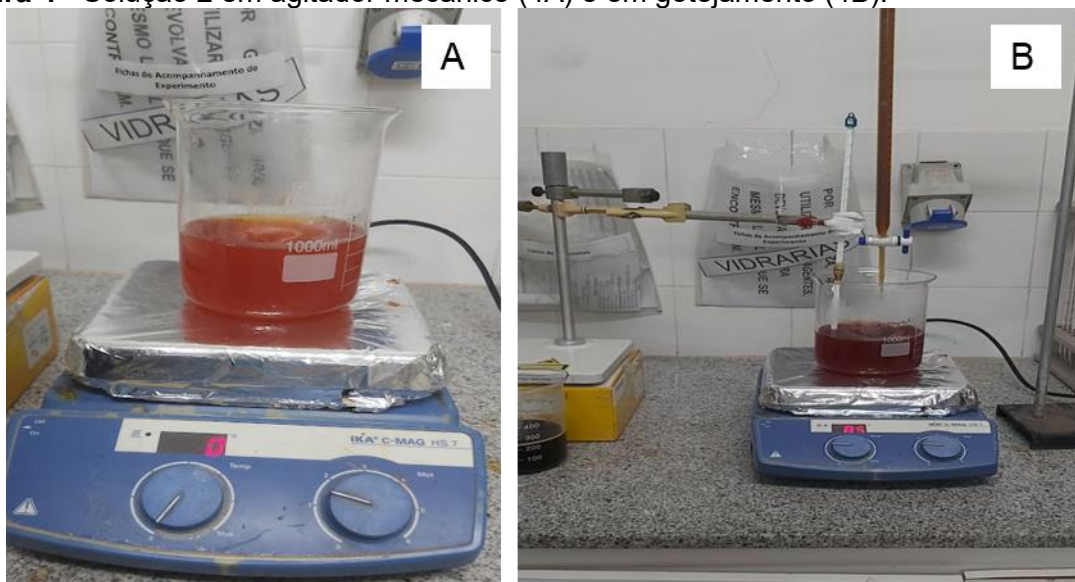
Com auxílio de aparatos do laboratório, para produção da ferrita de níquel (solução 1) (NiFe₂O₄), foram adicionados em 292,99 ml de ácido acético os nitratos de ferro e níquel, 17,23 g e 6,20 g respectivamente, em seguida foi adicionado a essa solução 5,85 g de quitosana. Logo após a solução foi mantida em constante agitação em agitador mecânico por 24 h, até a dissolução completa da quitosana (Figura 3).

Figura 3 - Solução 1, para produção de ferrita de níquel em agitador mecânico

Fonte: Próprio autor.

Em uma solução de 450 ml de água destilada (solução 2) foi adicionado 90 g de hidróxido de sódio, e 29,29 g de glutaraldeído (Figura 4A). Após isso a solução foi colocada em um agitador mecânico até alcançar a temperatura de 70 °C. Em seguida se deu início ao gotejamento, onde a solução 1, foi gotejada na solução 2 (Figura 4B).

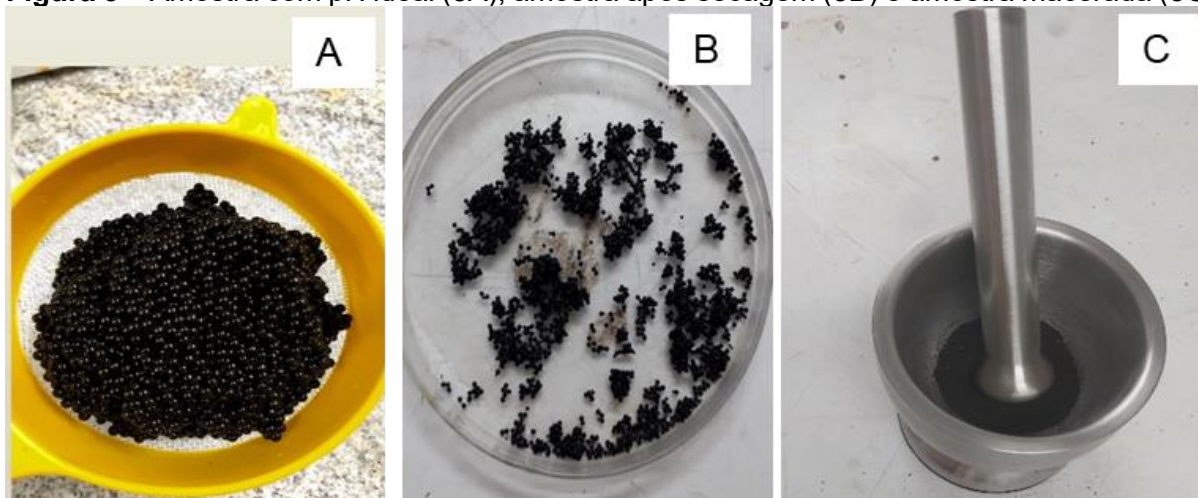
Figura 4 - Solução 2 em agitador mecânico (4A) e em gotejamento (4B).



Fonte: Próprio autor.

Após esse procedimento as amostras foram lavadas com água destilada até alcançar o pH ideal, em seguida foram coladas em uma estufa por 18 horas a uma temperatura de 100 °C para secarem e após isso foram maceradas para em seguida serem calcinadas a uma temperatura de 500 °C por 4 h (Figura 5).

Figura 5 - Amostra com pH ideal (5A), amostra após secagem (5B) e amostra macerada (5C)



Fonte: Próprio autor

Esse mesmo procedimento foi realizado para as amostras de CoFe_2O_4 , mudando apenas as quantidades dos nitratos, a quantidade de ácido acético e da quitosana da mistura 1 e a quantidade de glutaraldeído na mistura 2.

Para a amostra de CoFe_2O_4 a quantidade de nitrato de cobalto e nitrato de ferro usados foram respectivamente de 6,17 g e 17,21 g. Ácido cítrico na quantidade de 292,25 ml e 5,84 g de quitosana. Na mistura 2 foi utilizado 29,22 ml de glutaraldeído.

4.2 Caracterização Estrutural

4.2.1 DRX e Refinamento Rietveld

O físico alemão chamado Wilhelm Conrad Röntgen foi responsável pela invenção dos raios-x, após realizar diversos experimentos com os "tubos de vácuo", esses equipamentos eram comuns nos experimentos realizados no final do século XIX. Quando os raios-x atingem uma amostra, podem ser difratados pelos planos cristalográficos presentes, esses raios podem se somar ou cancelar, dependendo da diferença de fase.

Quando a diferença de fase é igual a $n\lambda$, onde n é um número inteiro, ocorre uma interferência construtiva em fase, que geram dados sobre distâncias entre planos atômicos que são obtidas pela lei de Bragg, e com essa distância é possível determinar a estrutura cristalina da amostra e verificar as fases desse material, porém quando a diferença de fase é $n\lambda/2$ a interferência é totalmente destrutiva, fora de fase (Leng, 2013).

Foram efetuadas análises difratométricas em um equipamento da Shimadzu, com uso de monocromador e radiação k_α proveniente do elemento cobre ($\lambda=0,154$ nm) e filtro de níquel. As interpretações dos difratogramas e o refinamento Rietveld foram executados utilizando o software Topas, que possibilitou a obtenção de informações tais como os parâmetros de rede, a estrutura cristalina, a pureza das análises e as estabilidades cristalográficas dos picos difratométricos.

4.2.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman possibilita a identificação de materiais com base em sua geometria molecular. Quando os átomos de uma amostra são atingidos pelos fótons de radiação eletromagnética, ocorre o espalhamento de fótons, que pode ser de dois tipos: elástico, conhecido como espalhamento de Rayleigh, ou inelástico, conhecido como espalhamento Raman.

O espalhamento inelástico resulta em fótons com uma pequena diferença de energia em relação à energia inicial, e essa diferença está relacionada à frequência de vibração dos átomos da amostra. Essa vibração fornece informações importantes sobre a geometria molecular do material. A assinatura espectral dos deslocamentos energéticos dos fótons incidentes e refletidos é única para cada material, sendo chamada de "impressão digital" e, por isso, adequada para essa técnica.

Foram conduzidas análises utilizando espectroscopia Raman em um microscópio confocal Raman LabRAM HR Evolution, fabricado pela HORIBA Scientific. O laser usado possuía comprimento de onda de 532 nm, e os parâmetros de potência e grau foram ajustados para 1% e 600 gr/mm, respectivamente.

4.3 Caracterização Magnética

4.3.1 Magnetometria

A diversidade de técnicas experimentais utilizadas para estudar as propriedades magnéticas dos materiais é vasta. Um dos equipamentos mais comuns em laboratórios de pesquisa é o magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês Vibrating Sample Magnetometer), que foi empregado em nesse estudo para medir a magnetização a temperatura ambiente.

Foram executados testes magnéticos utilizando um Vibrating Sample Magnetometer (VSM) modelo 7400 da Lake Shore, que possui sensibilidade de 10^{-7} T e amplitude máxima de campo de 2 T. O VSM foi calibrado com uma amostra padrão de níquel e as medidas foram conduzidas no Laboratório de Caracterização Elétrica e Magnética do Departamento de Física da UFRN. As curvas de magnetização foram obtidas em condições de temperatura ambiente.

4.4 Caracterização Eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato do tipo PGSTAT204 com módulo de impedância FRA32M (Metrohm Autolab) usando a configuração padrão de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência) e utilizando uma solução aquosa de 1 M KOH como eletrólito. Um fio de Platina foi utilizado como contra-eletrodo e Ag/AgCl (saturado com KCl) como eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho foi preparado através da deposição de uma tinta catalítica em um substrato coletor de corrente (espuma de níquel, $1 \times 1 \text{ cm}^2$, Ni 99.8%, porosidade $> 95\%$). A tinta foi preparada misturando 5 mg de amostra com uma dispersão contendo 20 μL de solução Nafion (5% em peso) e 500 μL de isopropanol. Após a deposição, o eletrodo foi seco durante 24 h a 60°C (Silva, 2019).

As medidas de LSV (*Linear Sweep Voltametry*) foram realizadas a 5 mV s^{-1} . Visando analisar a performance dos eletrocatalisadores, a inclinação de Tafel foi determinada a partir da faixa onde as correntes são geradas a partir da cinética da reação farádica. Portanto, a inclinação de Tafel foi determinada através da Equação (7) (Kwak *et al.*, 2017).

$$\eta = \alpha + b \log(i) \quad (7)$$

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

As curvas de voltametria cíclica (CV) de NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 foram obtidas em uma janela de potencial de 1,08–1,21 V (região não faradaica), e em diferentes taxas de varredura ($5\text{--}200 \text{ mV s}^{-1}$). A partir das curvas de voltametria cíclica foram obtidos dois parâmetros eletroquímicos importantes para o entendimento da cinética, a capacitância elétrica de dupla camada (CDL) e a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA), através das Equações (8) e (9), respectivamente:

$$J_{ia} = v \times \text{CDL} \quad (8)$$

$$\text{ECSA} = C_{dl}/C_s \quad (9)$$

Onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada e C_s é a capacitância específica. Os valores de C_s , em soluções alcalinas de NaOH e KOH variam de $0,0022\text{--}0,130 \text{ mF cm}^{-2}$ (Connor *et al.*, 2020; McCrory *et al.*, 2013). O valor tipicamente usado em publicações para materiais a base de metais de transição é de $0,04 \text{ mF cm}^{-2}$ (Sagu; Mehta; Wijayantha, 2018).

A atividade específica (SA, mA cm⁻²) e a atividade de massa (Jm, A g⁻¹), dois outros parâmetros eletroquímicos importantes para entender o desempenho dos eletrocatalisadores foram obtidos em altas densidades de corrente (mais de 200 mA cm⁻²). Esses parâmetros foram determinados através das equações Equações (10) e (11), respectivamente:

$$SA = J / ECSA \quad (10)$$

$$Jm = J / m \quad (11)$$

J, m e ECSA são a densidade de corrente obtida em 1,85 V vs RHE, a massa ativa dos catalisadores (1,2 mg para NiFe₂O₄ e 1.2 mg para CoFe₂O₄) e a área de superfície eletroquimicamente ativa, respectivamente.

Medidas de EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foram realizadas com um potencial de 1,49 V vs. RHE na faixa de frequência de 0,1 Hz - 10 KHz com amplitude de tensão de 10 mV.

Todos os potenciais medidos, com iR corrigidos foram convertidos para RHE usando a equação de Nernst (Equação 12).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0,059.pH) + 0,1976 \quad (12)$$

Os sobrepotenciais (η) foram calculados usando a Equação 13.

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad (13)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural

5.1.1 Difractometria de raios X e refinamento Rietveld

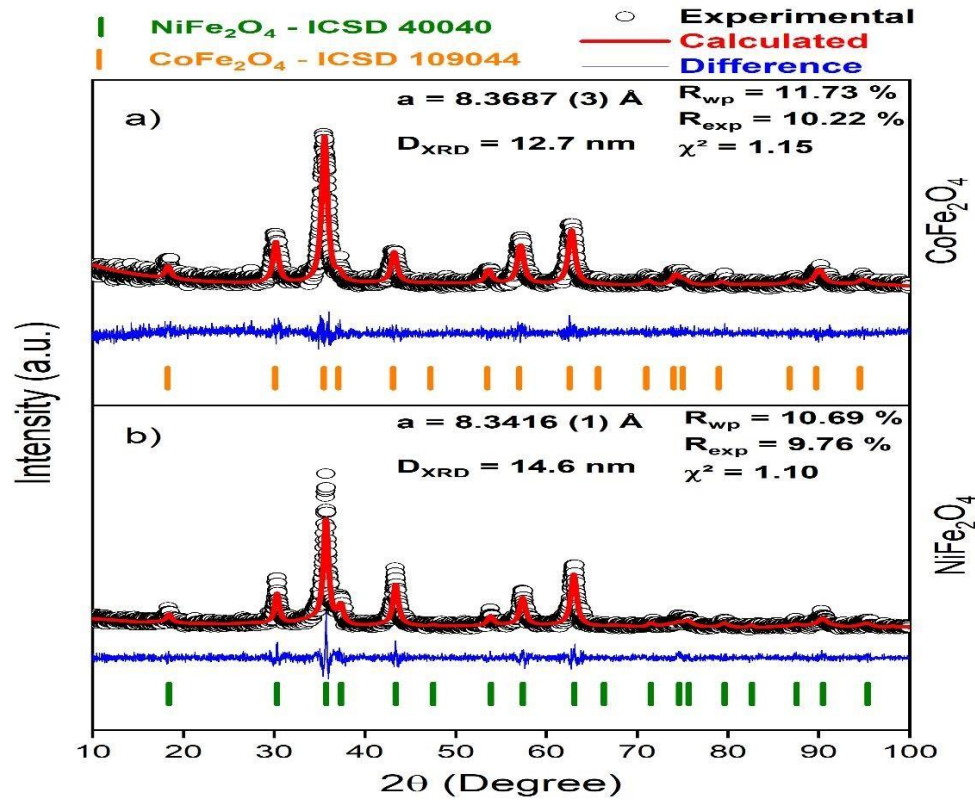
A figura 6, mostra os padrões de difração e o refinamento Rietveld para a amostra CoFe_2O_4 (Figura 6A) e NiFe_2O_4 (Figura 6B), respectivamente. Da figura, podemos observar que todos os picos refratados de ambas as amostras, são bem indexados com os padrões de difração correspondentes as fases CoFe_2O_4 (ICSD-109044) simetria cúbica e grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ e NiFe_2O_4 (ICSD - 40040) simetria cúbica e grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, sem nenhum outro pico adicional observado. Isso atesta que o método de síntese utilizado para a produção das respectivas amostras é de boa qualidade.

De posse dos respectivos padrões de difração, refinamento Rietveld foi usado para a obtenção dos parâmetros de rede das amostras e informações sobre o tamanho do cristalito. Na figura 6A, é possível observar o refinamento Rietveld para os padrões de difração da amostra CoFe_2O_4 , o parâmetro de rede obtido foi de aproximadamente 8.3687 (Å) e o tamanho do cristalito de aproximadamente 12.7 nm.

Os fatores de confiança do refinamento R_{wp} e R_{exp} foram de 11.73 e 10.22 respectivamente, já o χ^2 obtido foi de aproximadamente 1.15. Tais valores, refletem a qualidade do refinamento Rietveld para a amostra CoFe_2O_4 .

Já o parâmetro de rede obtido para a amostra NiFe_2O_4 foi de aproximadamente 8.3416 (Å) e o tamanho de cristalito de aproximadamente 14.6 nm. Com os valores de qualidade do refinamento R_{wp} e R_{exp} de aproximadamente 10.69 e 9.76 respectivamente, por sua vez o χ^2 obtido foi de aproximadamente 1.10, O que reflete a boa qualidade do refinamento Rietveld para esta amostra.

Figura 6 - Padrão de difração e Refinamento Rietveld para a amostra CoFe_2O_4 (a). Padrão de difração e Refinamento Rietveld para a amostra NiFe_2O_4 . (b).



Fonte: Próprio autor

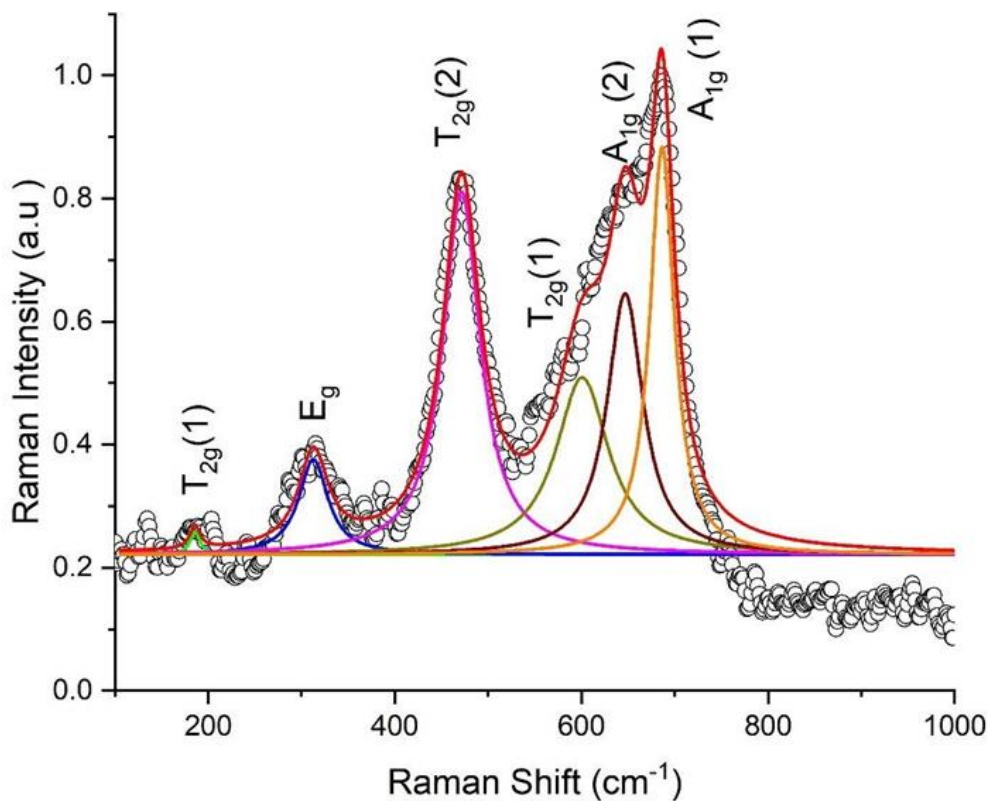
5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para estudar a distribuição catiônica, transformação estrutural e distorções na rede (Yadav *et al.*, 2016). Para se obter mais informações sobre a estrutura cristalina das nanopartículas de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , medidas de espectroscopia Raman foram feitas nas amostras. Nas figuras 7 e 8 são mostrados os espectros Raman para as amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente.

Na figura 7, podemos observar que a amostra CoFe_2O_4 apresenta 6 modos fônons Raman ativos, o que diferencia das ferritas com estrutural spinel ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). É relatado que compostos spinel cúbicos apresentam 5 modos fônons Raman ativos, os quais são: $\text{A}_{1\text{g}}$, $3\text{T}_{2\text{g}}$ e E_{g} . Contudo, algumas ferritas apresentam um modo fônons Raman ativo adicional $\text{A}_{1\text{g}}(2)$, este modo é característico de ferritas spinel do tipo inversa ou parcialmente inversa.

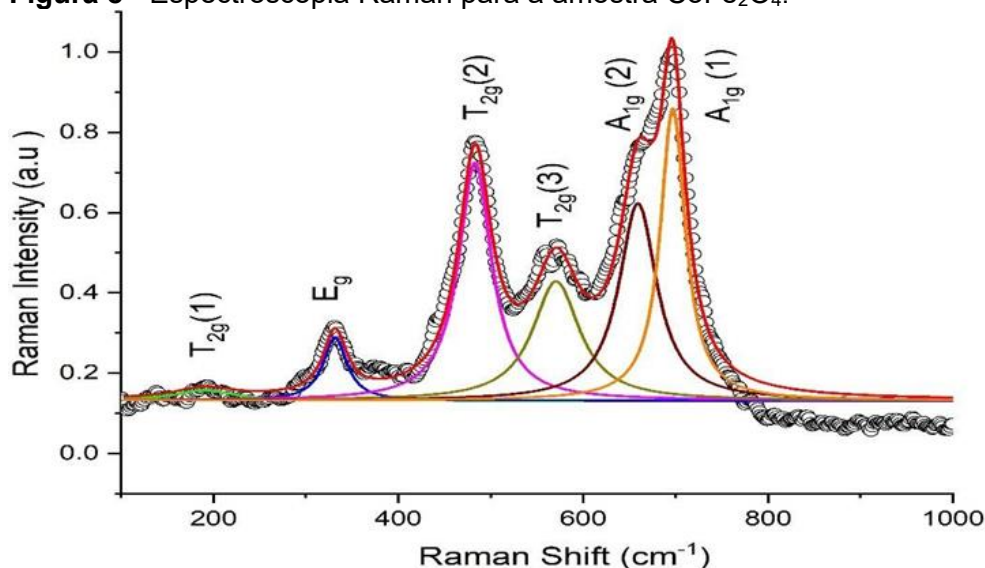
Em ordem as energias observadas em spinel parcialmente ou totalmente invertidas, seguem a seguinte regra: $A_{1g}(1) > A_{1g}(2) > T_{2g}(1) > T_{2g}(2) > E_g > T_{2g}(3)$. A amostra $CoFe_2O_4$ trabalhada aqui, apresenta a seguinte regra: O modo fônon raman ativo $A_{1g}(1)$ em aproximadamente 686.46 cm^{-1} , $A_{1g}(2)$ em aproximadamente 646.82 cm^{-1} , $T_{2g}(1)$ em aproximadamente 600 cm^{-1} , $T_{2g}(2)$ em aproximadamente 471.46 cm^{-1} , E_g em aproximadamente 312 cm^{-1} , e $T_{2g}(3)$ 185.84 cm^{-1} o que indica que a amostra $CoFe_2O_4$ possui uma estrutura spinel parcial ou totalmente inversa (Ansari *et al.*, 2020).

Figura 7 - Espectroscopia Raman para a amostra $CoFe_2O_4$.



Fonte: Próprio autor

Na figura 8, observamos o espectro Raman para a amostra $NiFe_2O_4$, como mostrado na figura, esta amostra também possui 6 modos fônons Raman ativo. Localizados em 190.10 , 331.46 , 482.94 , 570.69 , 659.16 e 696.98 cm^{-1} correspondentes aos modos $A_{1g}(1)$, $A_{1g}(2)$, $T_{2g}(3)$, $T_{2g}(2)$, E_g e $T_{2g}(1)$.

Figura 8 - Espectroscopia Raman para a amostra CoFe_2O_4 .

Fonte: Próprio autor

5.1.3. Espectroscopia de fotoelétrons

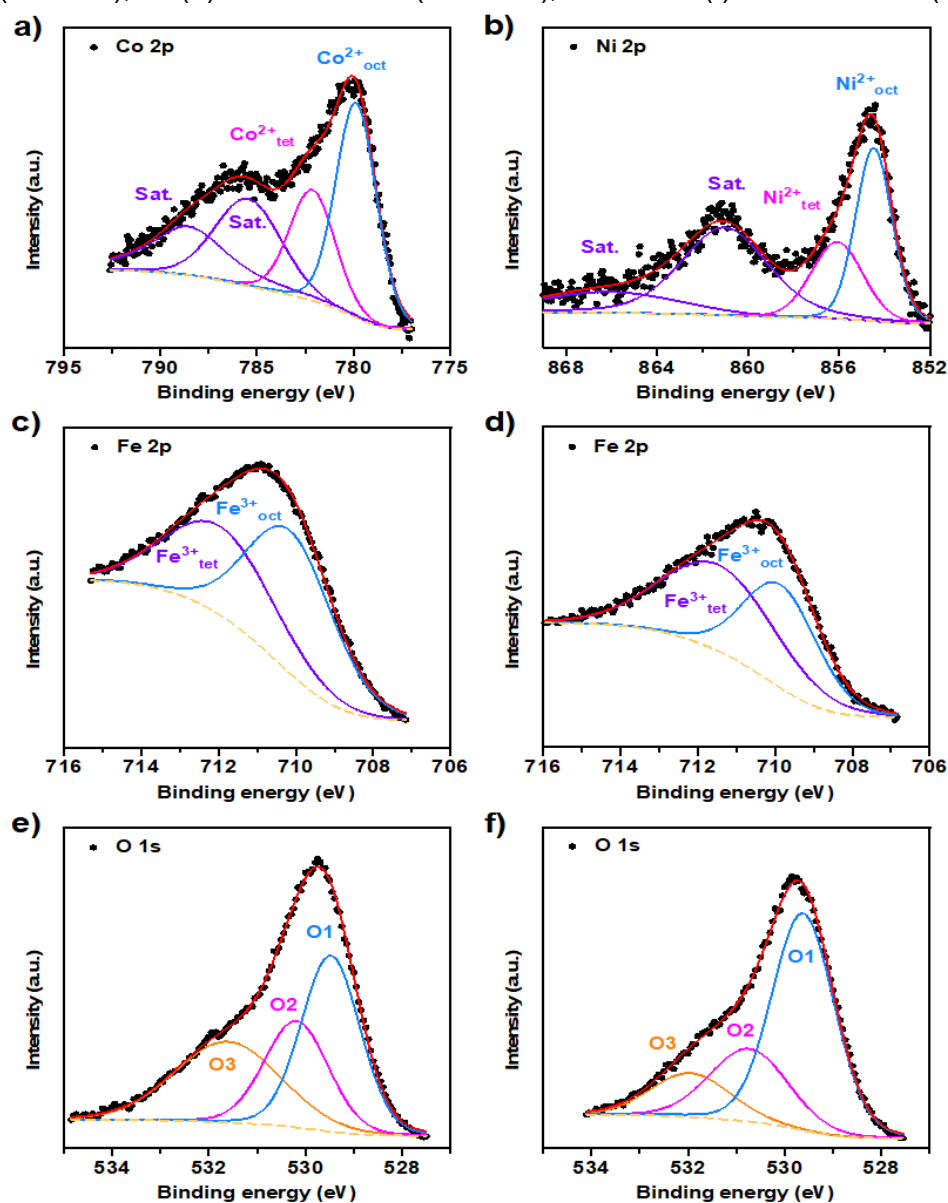
O estado de oxidação superficial das amostras de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 foi estudado por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A Figura 9a, representa o espectro XPS de alta resolução obtido para o nível central $\text{Co } 2p_{3/2}$. Os picos em 779,869 eV e 782,132 eV estão provavelmente associados a espécies de Co^{2+} coordenadas tetraedricamente e octaedricamente com átomos de oxigênio (Ferreira *et al.*, 2022; Ferreira *et al.*, 2019; Bhosale *et al.*, 2018; Yadav *et al.*, 2017; Biesinger *et al.*, 2011).

A relação $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ superior a uma unidade (1,74) pode contribuir para o desempenho como catalisador em REA (Ferreira *et al.*, 2022; Biesinger *et al.*, 2011). Por outro lado, em relação ao espectro de $\text{Ni } 2p_{3/2}$ de alta resolução (Figura 9b), os picos em 854,465 eV e 856,070 eV são possivelmente devidos à presença de espécies de Ni^{2+} , que são coordenadas tetraedricamente e octaedricamente com átomos de oxigênio (Ferreira *et al.*, 2022; Bhosale *et al.*, 2018; Yadav *et al.*, 2017).

Em relação aos espectros de nível central de $\text{Fe } 2p_{3/2}$ de alta resolução (Figuras 9c e d), que são semelhantes em ambas as amostras, os picos em 710,136 eV e 711,968 eV (CoFe_2O_4) e 709,849 eV e 711,447 eV (NiFe_2O_4) são provavelmente devidos à presença de íons Fe^{3+} , que são novamente coordenados tetraedricamente e octaedricamente com átomos de oxigênio (Bhosale *et al.*, 2018; Jeevanantham *et al.*, 2021). Por outro lado, Fe^{2+} é improvável, uma vez que nenhum pico foi detectado

em torno de 708 eV ou 709 eV (Fantauzzi *et al.*, 2019). Finalmente, os níveis centrais de O 1s de ambas as amostras (Figuras 9e e f) representam três picos proeminentes em 529,476 eV (O1), 530,185 eV (O2) e 531,609 eV (O3) para a amostra CoFe_2O_4 ; e 529,617 eV (O1), 530,735 eV (O2) e 531,950 eV (O3) para a amostra NiFe_2O_4 . A presença desses picos pode estar associada à presença de oxigênio na rede superficial (O_{lat} , O^{2-}), espécies de oxigênio adsorvidas (O_{ads} , O^{2-} , O_2^{2-} , and O^-), e espécies de água adsorvidas ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$), respectivamente (Ferreira *et al.*, 2022; Park *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2019).

Figura 9 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução obtida em alta resolução (a) Co 2p3/2 (CoFe_2O_4), (b) Ni 2p3/2 (NiFe_2O_4), (c) Fe 2p3/2 (CoFe_2O_4), (d) Fe 2p3/2 (NiFe_2O_4), (e) O 1s (CoFe_2O_4), and (f) O 1s (NiFe_2O_4) regiões.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Caracterização Magnética

5.2.1 Magnometria

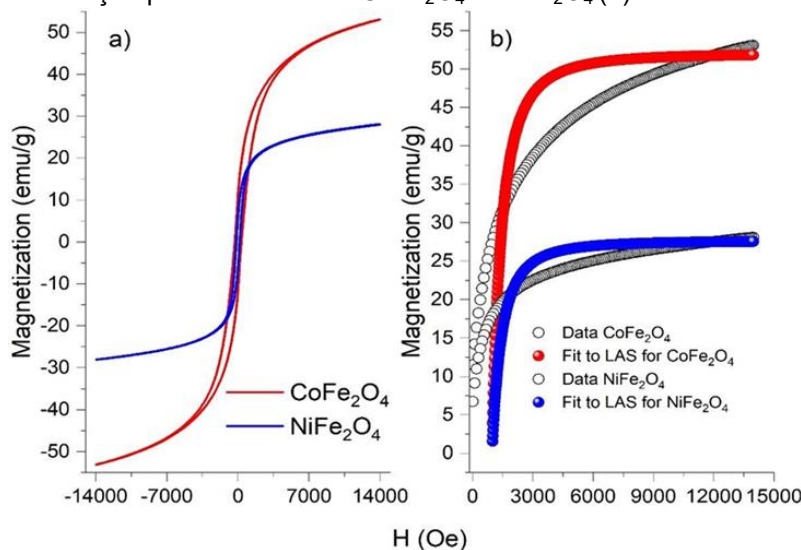
Na figura 10a, é mostrada as curvas de magnetização em função do campo magnético ($M(H)$) para as amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente. Como podemos ver, é observado a formação de uma histerese para ambas as amostras, o que está em acordo com a literatura (Ansari *et al.*, 2020). Os valores de campo coercitivo (H_c) e magnetização remanente (M_r) observados foram de aproximadamente 317 Oe e 11.5 emu/g respectivamente, para a amostra de CoFe_2O_4 . Já os valores de H_c e M_r para a amostra NiFe_2O_4 foram de aproximadamente 168 Oe e 6.16 emu/g. A Magnetização de Saturação para estas amostras foi estimada usando a lei de aproximação de saturação (LAS) dada por:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H \quad (11)$$

Onde: M_s é a magnetização de saturação, a , b e χ são constantes.

O Fit para o LAS das amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 trabalhadas aqui pode ser observado na figura 10. Os valores obtidos de M_s foram de aproximadamente 52 e 27 emu/g.

Figura 10 - Curvas de Histerese para as amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 (a) e Lei de aproximação de saturação para as amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 (b).



Fonte: Próprio autor.

5.3 Caracterização eletroquímica

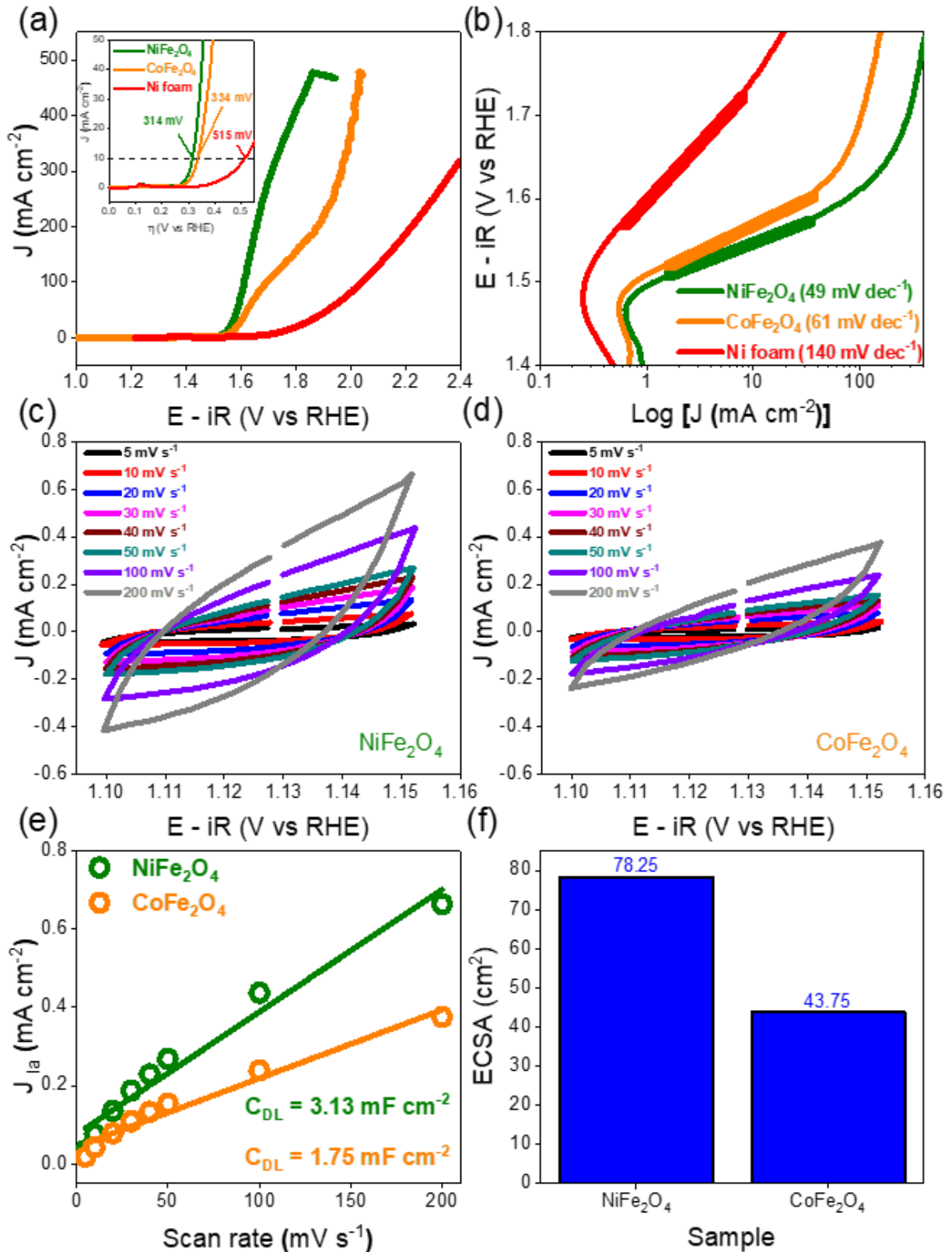
A atividade eletrocatalítica de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 para reação de evolução de oxigênio (OER) foi verificada, usando técnicas eletroquímicas, a citar: voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A Figura 11a mostra a curva de polarização para atividade reação de evolução de oxigênio de NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e espuma de níquel. Conforme observado na figura 11a, sobrepotenciais de 314, 334 e 515 mV são determinados para NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e espuma de níquel a 10 mA cm^{-2} , respectivamente.

Há uma mudança notável na inclinação de Tafel quando comparamos o NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e espuma de níquel. Os eletrocatalisadores de NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e espuma de níquel apresentam inclinação de Tafel de 49, 61 e 140 mV dec^{-1} , respectivamente (veja Figura 11b).

Os valores de CDL para NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 foram calculados como 3.13 e $1,75 \text{ mF cm}^{-2}$ (Figura 11e), respectivamente. Isto resulta em valores de ECSA de $78,25 \text{ cm}^2$ para NiFe_2O_4 e 43.75 cm^2 para CoFe_2O_4 , respectivamente (Figura 11f).

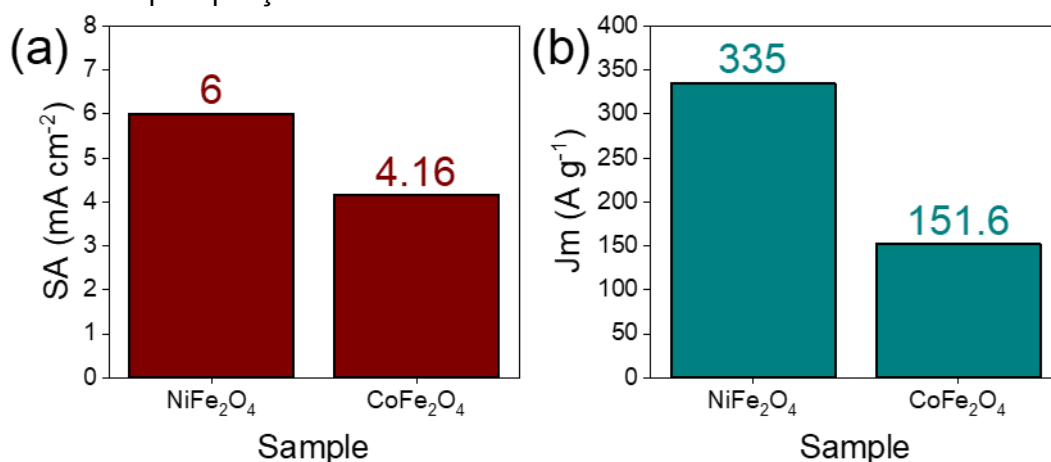
Figura 11 - Curvas de polarização (a), inclinação de Tafel (b), inclinação Tafel (c), voltametrias cíclicas (CV's) (c,d), capacitância elétrica de dupla camada (e) (CDL) e área de superfície eletroquimicamente ativa de ferritas (f) (NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4) para reação da evolução do oxigênio. Espuma de Ni foi usada para comparação.



Fonte: Próprio autor.

As atividades específicas e as atividades de massa de NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 foram determinadas como 6 mA cm^{-2} e 4.16 mA cm^{-2} e 335 A g^{-1} e 151.6 A g^{-1} (Figura 12a e 12b), respectivamente. Os valores de SA, Jm, ECSA, CDL, LSV e Tafel, indicam que NiFe_2O_4 possui mais sítios ativos, e confirmam seu melhor desempenho eletroquímico.

Figura 12 - Atividade específica (SA) (a) e atividade de massa (Jm) (b) de ferritas obtidas pelo método de co-precipitação.



Fonte: Próprio autor

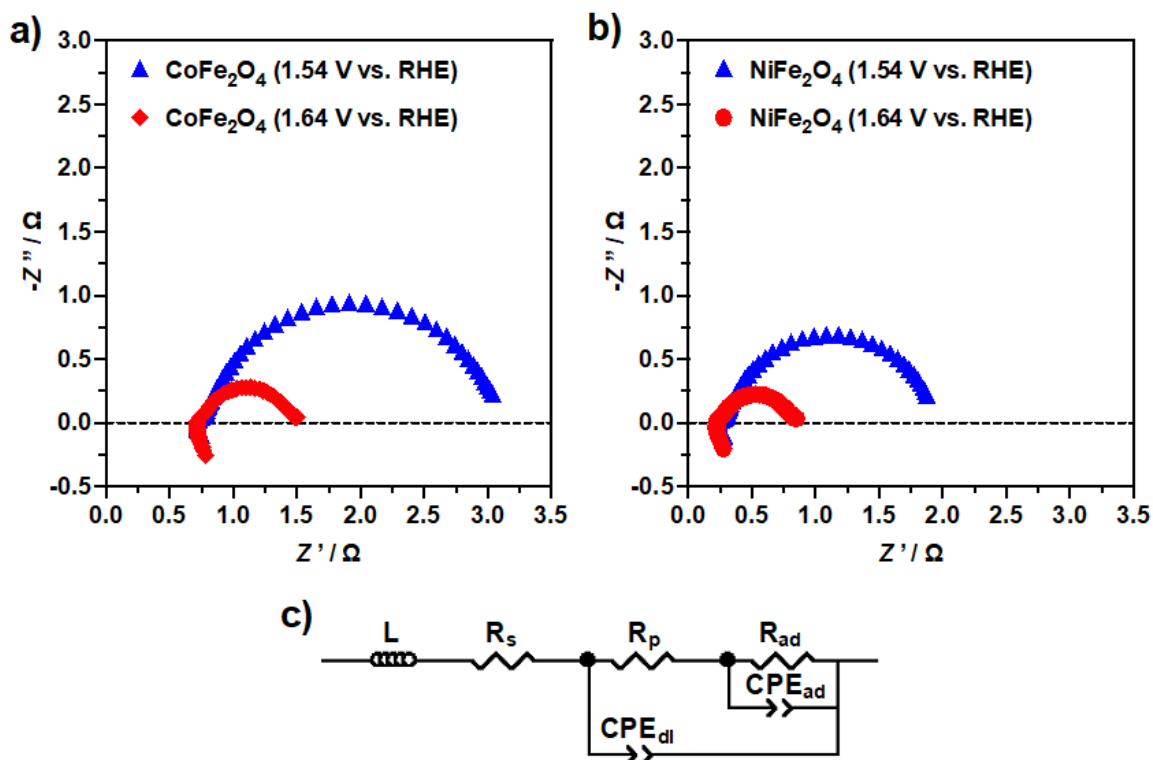
Para analisar o comportamento eletroquímico das amostras de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , foram realizados estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As Figuras 13a e b mostram os gráficos de Nyquist dessas amostras sob diferentes tensões D.C aplicadas. Os espectros são compostos por um deslocamento de alta frequência, devido a uma resistência ôhmica (R_s), seguido por um semicírculo grande e deprimido que corresponde à resposta do eletrodo.

Além disso, uma cauda indutiva está sempre presente, correspondendo a artefatos instrumentais. Os espectros foram ajustados utilizando o modelo de circuito equivalente (EQM) proposto no trabalho de Harrington & Conway (Chakthranont *et al.*, 2017; Harrington; Conway, 1987), onde são previstas reações envolvendo intermediários adsorvidos (Figura 13c).

Neste EQM, além de R_s e do elemento indutivo (L), foram ainda incluídos os seguintes elementos: uma resistência de polarização por transferência de carga (R_p) e um arranjo paralelo de uma resistência de polarização e sorção (R_{ad}) e seu respectivo elemento de fase constante contribuição capacitiva (CPE_{ad}). R_p e R_{ad} são

paralelos a um elemento adicional de fase constante (CPE_{dl}), representando o fenômeno capacitivo de dupla camada.

Figura 13 - Gráfico de Nyquist (a) amostras de $CoFe_2O_4$ e (b) $NiFe_2O_4$; (c) EQM utilizado para ajustar os dados do EIA.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 2 resume os parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EQM das amostras. No geral, as resistências de polarização R_p e R_{ad} são de magnitude menor no caso da amostra $NiFe_2O_4$, o que está de acordo com os estudos eletrocatalíticos OER. É importante ressaltar que a capacitância de adsorção (C_{ad}) excedeu a capacitância de camada dupla (C_{dl}), um critério importante quando a adsorção/dessorção de espécies intermediárias é limitante da taxa (Chakthranont *et al.*, 2017).

Nesse sentido, o C_{ad} foi maior no caso da amostra $NiFe_2O_4$, o que coincide com uma maior área superficial para reação. No entanto, com o aumento do potencial DC aplicado, embora haja uma diminuição notável nas resistências de polarização, descobriu-se que C_{ad} e C_{dl} diminuíram em tais condições (Tabela 2).

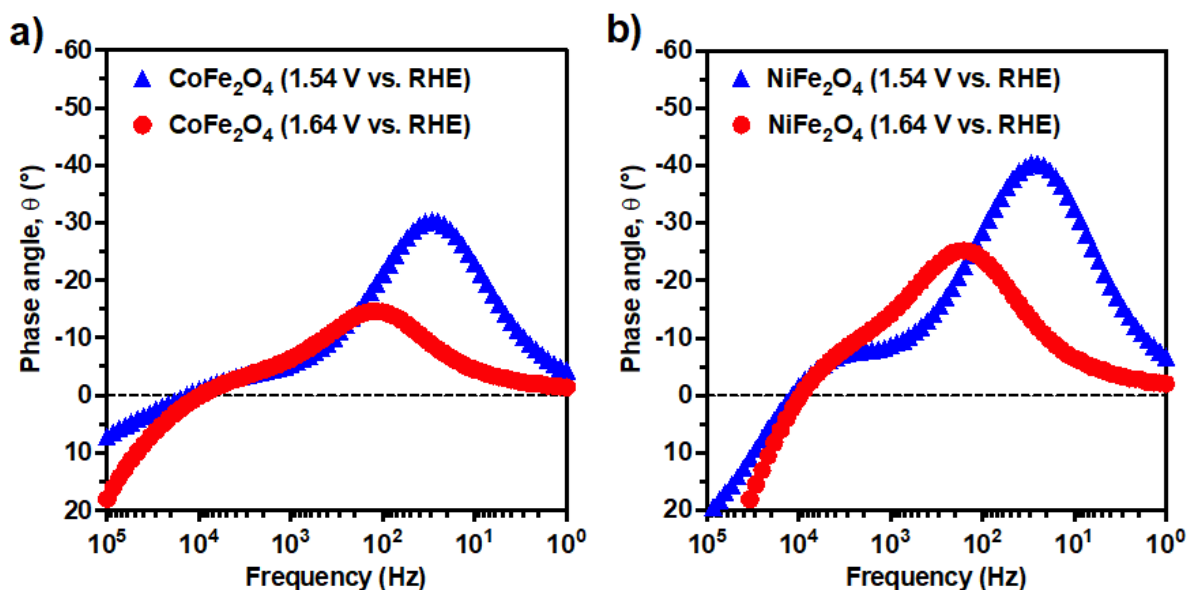
Tal comportamento é provavelmente devido a uma interferência local na formação de bolhas de gás na superfície dos eletrodos, que se torna mais severa em potenciais mais elevados. Como resultado, a área de superfície eletroativa disponível para REA diminui temporariamente (Silva *et al.*, 1997; Li; Chuang, 2018; Lyons; Brandon, 2009). Além disso, constatou-se que a resistência ôhmica (Rohm) é efetivamente independente do potencial aplicado, embora tenha sido registrado um valor inferior no caso da amostra NiFe₂O₄.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EQM das amostras CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄.

Sample	R_s (Ω)	R_p (Ω)	R_{ad} (Ω)	C_{ad} (mF)	C_{dl} (mF)
CoFe ₂ O ₄ (1.54 V vs. RHE)	0.71	0.12	2.27	4.24	0.82
CoFe ₂ O ₄ (1.64 V vs. RHE)	0.71	0.09	0.66	2.62	0.27
NiFe ₂ O ₄ (1.54 V vs. RHE)	0.23	0.08	1.64	9.15	0.91
NiFe ₂ O ₄ (1.64 V vs. RHE)	0.22	0.06	0.53	3.31	0.57

No geral, a amostra NiFe₂O₄ apresenta o melhor desempenho em termos de diminuição das resistências de polarização e maiores capacitâncias. Esse comportamento aprimorado também é demonstrado no gráfico de Bode da Figura 14, que apresenta o ângulo de fase em função da frequência medida, onde o pico dominante apresenta menor magnitude para a amostra NiFe₂O₄.

Figura 14 - Bode plot of: a) CoFe₂O₄ e b) NiFe₂O₄ samples.



Fonte: Próprio Autor.

6 CONCLUSÕES

As Ferritas de níquel e cobalto foram obtidas com sucesso pelo método de coprecipitação. As análises de DRX comprovaram a formação de compostos de fase única, sem a presença de fases secundárias. Os espectros de Raman acusaram modos referentes a CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 previamente identificadas pelo DRX.

Todas as amostras apresentaram comportamento típico de materiais ferrimagnéticos comprovado pelos ensaios no VSM. Os dados eletroquímicos comprovaram que dentre as amostras estudadas, a NiFe_2O_4 apresentou melhor desempenho eletrocatalítico, com o menor sobrepotencial, sendo considerado excelente. Uma ótima opção de catalisador para OER em solução alcalina.

REFERÊNCIAS

- AMIRI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; AKBARI, A. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 29–44, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.003>. Acesso em: 26 out. 2023.
- AMIRI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; AKBARI, A. A magnetic CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposite fabricated by the sol-gel method for electrocatalytic oxidation and determination of L-cysteine. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 3, p. 825–833, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-016-2064-4>. Acesso em: 26 out. 2023.
- ANSARI, S. M.; GHOSH, K.C.; DEVAN, R.S.; SEN, D.; SASTRY, P.U.; KOLEKAR, Y.D.; RAMANA, C.V. Eco-Friendly Synthesis, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties of Manganese-Substituted CoFe₂O₄ Nanoparticles. **ACS Omega**, v. 5, n. 31, p. 19315–19330, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02492>. Acesso em: 26 out. 2023.
- BHOSALE, S.V.; EKAMBE, P.S.; BHORASKAR, S.V.; MATHE, V.L. Effect of surface properties of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by dc thermal plasma route on antimicrobial activity. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 724–733, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.220>. Acesso em: 26 out. 2023.
- BIESINGER, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2717–2730, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>. Acesso em: 26 out. 2023.
- BOCKRIS, J. O.; KLERER, J. Energy: The Solar Hydrogen Alternative. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, n. 8, p. 284C-284C, 1976. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6591447>. Acesso em: 26 out. 2023.
- BOSE, P. K.; MAJI, D. An experimental investigation on engine performance and emissions of a single cylinder diesel engine using hydrogen as inducted fuel and diesel as injected fuel with exhaust gas recirculation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4847–4854, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.077>. Acesso em: 26 out. 2023.
- BRAGG, W. H. The Structure of Magnetite and the Spinel. **Nature**, v. 95, n. 2386, p. 561–561, 1915. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/095561a0>. Acesso em: 26 out. 2023.
- BRIK, M. G.; SUCHOCKI, A.; KAMIŃSKA, A. Lattice Parameters and Stability of the Spinel Compounds in Relation to the Ionic Radii and Electronegativities of Constituting Chemical Elements. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 5088–5099, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic500200a>. Acesso em: 26 out. 2023.

CHAKTHRANONT, P.; KIBSGAARD, J.; GALLO, A.; PARK, J.; MITANI, M.; SOKARAS, D.; KROLL, T.; SINCLAIR, R.; MOGENSEN, M.B.; JARAMILLO, T.F. Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 8, p. 5399–5409, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01070>. Acesso em: 26 out. 2023.

CHEMELEWSKI, W. D.; LEE, H-C.; LIN, J-F.; BARD, A.J.; MULLINS, C.B. Amorphous FeOOH Oxygen Evolution Reaction Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 7, p. 2843–2850, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja411835a>. Acesso em: 26 out. 2023.

CHENG, F.; SHEN, J.; PENG, B.; PAN, Y.; TAO, Z.; CHEN, J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 79–84, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nchem.931>. Acesso em: 26 out. 2023.

CHI, J.; YU, H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 390–394, 2018. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8). Acesso em: 26 out. 2023.

CONNOR, P.; SCHUCH, J.; KAISER, B.; JAEGERMANN, W. The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnOx as an Oxygen Evolution Catalyst. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 234, n. 5, p. 979–994, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>. Acesso em: 26 out. 2023.

COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; AUDICHON, T. Hydrogen Production From Water Electrolysis. In: **Hydrogen Electrochemical Production**. [s.l.] Elsevier, 2018. p.17-62.

DUTRA, L.; SCHWINDEN, N. B. C.; ANDRADE, S. F. DE. Future scenarios and trends in energy generation in brazil: supply and demand and mitigation forecasts. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 197–210, 2015.

FABBRI, E.; SCHMIDT, T. J. Oxygen Evolution Reaction—The Enigma in Water Electrolysis. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 10, p. 9765–9774, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02712>. Acesso em: 28 out. 2023.

FANTAUZZI, M.; SECCI, F.; ANGOTZI, M.S.; PASSIU, C.; CANNAS, C.; ROSSI, A. Nanostructured spinel cobalt ferrites: Fe and Co chemical state, cation distribution and size effects by X-ray photoelectron spectroscopy. **RSC Advances**, v. 9, n. 33, p. 19171–19179, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9RA03488A>. Acesso em: 26 out. 2023.

FENG, Y.; YANG, H.; WANG, X.; HU, C.; JING, H.; CHENG, J. Role of transition metals in catalyst designs for oxygen evolution reaction: A comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.47, n.41, p. 17946-17970, 2022.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.270>. Acesso em: 26 out. 2023.

FERREIRA, L. S.; SILVA, T.R.; SILVA, V.D.; Raimundo, R.A.; Simões, T.A.; Loureiro, F.J.A.; Fagg, D.P.; Morales, M.A.; Macedo, D.A. Spinel ferrite MFe_2O_4 (M = Ni, Co, or Cu) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction. **Advanced Powder Technology**, v. 33, n. 1, p. 103391, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.12.010>. Acesso em: 26 out. 2023.

FERREIRA, L.S.; SILVA, T.R.; SANTOS, J.R.D.; SILVA, V.D.; RAIMUNDO, R.A.; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A. Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe_2O_4 powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta). **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, n. April, p. 121847, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>. Acesso em: 26 out. 2023.

GABA, S.; KUMAR, A.; RANA S, P. Influence of Ni^{2+} Ion Substitution on Structural and Magnetic Properties of Copper Ferrite Nanoparticles. **International Journal of Engineering Technology Science and Research**, v. 5, n. 4, p. 544–552, 2018.

GHOSH, S. K.; RAHAMAN, H. Noble Metal–Manganese Oxide Hybrid Nanocatalysts. Em: **Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles**, p.313–340, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814134-2.00009-7>. Acesso em: 26 out. 2023.

GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

GORE, S.K.; JADHAV, S.S. Basics of ferrites. **Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices**, p.1–11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00001-8>. Acesso em: 26 out. 2023.

GRIMAUD, A.; DIAZ-MORALES, O.; HAN, B.; HONG, W.T.; LEE, Y-L.; GIORDANO, L.; STOERZINGER, K.A.; KOPER, M.T.M.; SHAO-HORN, Y. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 457–465, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nchem.2695/>. Acesso em: 26 out. 2023.

GRIMES, R. W.; ANDERSON, A. B.; HEUER, A. H. Predictions of cation distributions in AB_2O_4 spinels from normalized ion energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 1, p. 1–7, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00183a001>. Acesso em: 26 out. 2023.

GUTIÉRREZ-TARRIÑO, S.; OLLOQUI-SARIEGO, J.L.; CALVENTE, J.J.; PALOMINO, M.; ESPALLARGAS, G.M.; JORDÁ, J.L.; REY, F.; OÑA-BURGOS, P. Cobalt Metal–Organic Framework Based on Two Dinuclear Secondary Building Units for Electrocatalytic Oxygen Evolution. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 50, p. 46658–46665, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13655>. Acesso em: 26 out. 2023.

HARRINGTON, D. A.; CONWAY, B. E. ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 12, p.

1703–1712, 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80005-1). Acesso em: 26 out. 2023.

HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z.F.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43–48, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059>. Acesso em: 26 out. 2023.

ISHINO, K.; NARUMIYA, Y. ChemInform Abstract: Development of Magnetic Ferrites: Control and Application of Losses. **ChemInform**, v. 19, n. 20, 17 maio 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chin.198820306>. Acesso em: 26 out. 2023.

JEEVANANTHAM, B.; SONG, Y.; CHOE, H.; SHOBANA, M.K. Structural and optical characteristics of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Letters: X**, v. 12, p. 100105, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100105>. Acesso em: 26 out. 2023.

KUMAR, A.; CIUCCI, F.; MOROZOVSKA, A.N.; KALININ, S.V.; JESSE, S. Measuring oxygen reduction/evolution reactions on the nanoscale. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 9, p. 707–713, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nchem.1112>. Acesso em: 26 out. 2023.

KWAK, I.; KWON, I.S.; KIM, J.; PARK, K.; AHN, J-P.; YOO, S.J.; KIM, J-G.; PARK, J. IrO₂-ZnO Hybrid Nanoparticles as Highly Efficient Trifunctional Electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 27, p. 14899–14906, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03844>. Acesso em: 26 out. 2023.

LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2. ed. v.1. Wiley, 2013.

LI, G.; CHUANG, P.-Y. A. Identifying the forefront of electrocatalytic oxygen evolution reaction: Electronic double layer. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 425–432, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.037>. Acesso em: 26 out. 2023.

LI, T.; LV, Y.; SU, J.; WANG, Y.; YANG, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, J.; XU, L.; SUN, D.; TANG, Y. Anchoring CoFe₂O₄ Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanofibers for High-Performance Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Science**, v. 4, n. 11, p. 1700226, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.201700226>. Acesso em: 26 out. 2023.

LYONS, M. E. G.; BRANDON, M. P. The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 631, n. 1, p. 62–70, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.03.019>. Acesso em: 26 out. 2023.

MAAZ, K.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S.K.; CEYLAN, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 308, n. 2, p. 289–295, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>. Acesso em: 26 out. 2023.

MAKRIDIS, S. S.; GKANAS, E.I.; PANAGAKOS, G.; KIKKINIDES, E.S.; STUBOS, A.K.; WAGENER, P.; BARCIKOWSKI, S. Polymer-stable magnesium nanocomposites prepared by laser ablation for efficient hydrogen storage.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 26, p. 11530–11535, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.031>. Acesso em: 26 out. 2023.

MAN, I. C.; SU, H-Y.; CALLE-VALLEJO, F.; HANSEN, H.A.; MARTÍNEZ, J.I.; INOGLU, N.G.; KITCHIN, J.; JARAMILLO, T.F.; NØRSKOV, J.K.; ROSSMEISL, J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces.

ChemCatChem, v. 3, n. 7, p. 1159–1165, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>. Acesso em: 26 out. 2023.

MASUNGA, N.; MAMBA, B.B.; GETAHUN, Y.W.; EL-GENDY, A.A.; KEFENI, K.K. Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 272, p. 115368, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115368>. Acesso em: 26 out. 2023.

McCRORY, C.C.L.; JUNG, S.; PETERS, J.C.; JARAMILLO, T.F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja407115p>. Acesso em: 26 out. 2023.

NAJJAR, Y. S. H. Hydrogen safety: The road toward green technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10716–10728, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.126>. Acesso em: 26 out. 2023.

NARANG, S. B.; PUBBY, K. Nickel Spinel Ferrites: A review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 519, p. 167163, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>. Acesso em: 26 out. 2023.

NAVARRO, R. M.; GUIL, R.; FIERRO, J. L. G. Introduction to hydrogen production. Em: **Compendium of Hydrogen Energy**, p. 21–61, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00002-9>. Acesso em: 26 out. 2023.

NIHORE, A.; AZIZ, F.; OSWAL, N.; JAIN, P.; SUBOHI, O.; GUPTA, N. Synthesis and Characterization of Copper doped Nickel ferrite Prepared by Sol-gel Method. **Materials Today: Proceedings**, v.18, n.7, p.3651-3656, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.298>. Acesso em: 26 out. 2023.

NOCERA, D. G. The Artificial Leaf. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 767–776, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar2003013>. Acesso em: 26 out. 2023.

NØRSKOV, J. K.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDT, F.; BLIGAARD, T. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. **Proceedings of the National**

Academy of Sciences, v.108, n. 3, p. 937–943, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1006652108>. Acesso em: 26 out. 2023.

NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J.R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp047349j>. Acesso em: 26 out. 2023.

OUNNUNKAD, K. (FORMERLY S.); PHANICHPHANT, S. Cellulose-precursor synthesis of nanocrystalline $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 2, p. 473–477, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.10.012>. Acesso em: 26 out. 2023.

PARK, K. R.; JEON, J.E.; KIM, K.; OH, N.; KO, Y.H.; LEE, J.; LEE, S.W., RYU, J.H.; HAN, H.S.; MHIN, S. Synthesis of rod-type $\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ via oxalate precipitation for water splitting catalysts. **Applied Surface Science**, v. 510, p. 145390, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145390>. Acesso em: 26 out. 2023.

PLATATORRES, M.; TORRES-HUERTA, A.M.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M.A.; ARCE-ESTRADA, E.M.; RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, C. Electrochemical performance of crystalline Ni–Co–Mo–Fe electrodes obtained by mechanical alloying on the oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4142–4152, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.023>. Acesso em: 26 out. 2023.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y.-S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90–111, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>. Acesso em: 26 out. 2023.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2004.

ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>. Acesso em: 28 out. 2023.

SAFARI, F.; DINCER, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, v. 205, p. 112182, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112182>. Acesso em: 26 out. 2023.

SAGU, J. S.; MEHTA, D.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 87, n. October 2017, p. 1–4, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.017>. Acesso em: 26 out. 2023.

SALEEM, A.; ZHANG, Y.; GONG, H.; MAJEED, M.K.; JING, J.; LIN, X.; MAO, J.; ASHFAQ, M.Z. Structural, magnetic and dielectric properties of nano-crystalline spinel $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 825, p. 154017, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154017>. Acesso em: 26 out. 2023.

SALUNKHE, A. B.; KHOT, V.M.; PHADATARE, M.R.; PAWAR, S.H. Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles—Influence of fuel to oxidizer ratio. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 514, p. 91–96, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.094>. Acesso em: 26 out. 2023.

SAMAVATI, A.; ISMAIL, A.F. Antibacterial properties of copper-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Particuology**, v. 30, p. 158–163, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.06.003>. Acesso em: 26 out. 2023.

SCAPIM, L. C. M.; BORGES, S.B.; PAULA, J.N.; FERREIRA, L.; ALMEIDA TERCEIRO, P. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMAGNETITA PELO PROCESSO DE COPRECIPITAÇÃO. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1182–1191, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1182-1191>. Acesso em: 26 out. 2023.

SHAHSAVARI, A.; AKBARI, M. Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 275–291, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.065>. Acesso em: 26 out. 2023.

SHARIFIANJAZI, F.; MORADI, M.; PARVIN, N.; NEMATI, A.; RAD, A.J.; SHEYSI, N.; ABOUCHENARI, A.; MOHAMMADI, A.; KARBASI, S.; AHMADI, Z.; ESMAEILKHANIAN, A.; IRANI, M.; PAKSERESHT, A.; SAHMANI, S.; ASL, M.S. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: A review. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18391–18412, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>. Acesso em: 28 out. 2023.

SILVA, V.D. **Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para a reação de evolução do oxigênio**. 2019. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2019. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFPB_a9b37326281537205cc07c1a0ac481cf. Acesso em: 26 out. 2023.

SILVA, V. D.; FERREIRA, L.S.; SIMÕES, T.A.; MEDEIROS, E.S.; MACEDO, D.A. 1D hollow MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 59–65, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>. Acesso em: 28 out. 2023.

SILVA, L. A.; ALVES, V.A.; SILVA, M.A.P.; TRASATTI, S.; BOODTS, J.F.C. Oxygen evolution in acid solution on $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 2, p. 271–281, 1997.

Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00160-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00160-0). Acesso em: 26 out. 2023.

SONG, J.; WEI, C.; HUANG, Z-F.; LIU, C.; ZENG, L.; WANG, X.; XU, Z.J. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 7, p. 2196–2214, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9cs00607a>. Acesso em: 26 out. 2023.

SUN, D.; Li, Y.; CHENG, X.; SHI, H.; JAFFER, S.; WANG, K.; LIU, X.; LU, J.; ZHANG, Y. Efficient utilization of oxygen-vacancies-enabled NiCo₂O₄ electrode for high-performance asymmetric supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 279, p. 269–278, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.104>. Acesso em: 26 out. 2023.

TAFFA, D. H.; DILLERT, R.; ULPE, A.C.; BAUERFEIND, K.C.L.; BREDOW, T.; BAHNEMANN, D.W.; WARK, M. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (M_xFe₃-O₄) for water splitting: a mini-review. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7, n. 1, p. 012009, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.012009>. Acesso em: 26 out. 2023.

TAHIR, M.; PAN, L.; IDREES, F.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J-J.; WANG, Z.L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>. Acesso em: 28 out. 2023

TAN, J.; XU, S.; ZHANG, H.; CAO, H.; ZHENG, G. Preparation of a porous bulk copper ferrite spinel with high performance in the electrolysis of water. **Electrochimica Acta**, v. 381, p. 138199, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138199>. Acesso em: 28 out. 2023

TANG, W.; WANG, S.; XIAO, W.; DU, S.; LU, X.; HOANG, S.; DING, J.; GAO, P-X. Pre-surface leached cordierite honeycombs for Mn_xCo_{3-x}O₄ nano-sheet array integration with enhanced hydrocarbons combustion. **Catalysis Today**, v. 320, p. 196–203, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.045>. Acesso em: 28 out. 2023

TROTOCHAUD, L.; RANNEY, J.K.; WILLIAMS, K.N.; BOETTCHER, S.W. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 41, p. 17253–17261, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja307507a>. Acesso em: 28 out. 2023

VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G. Low temperature processing of NiZn ferrite by citrate precursor method and study of properties. **Materials Science and Technology**, v. 16, n. 6, p. 712–715, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/026708300101508324>. Acesso em: 28 out. 2023

WALTER, M. G.; WARREN, E.L.; MCKONE, J.R.; BOETTCHER, S.W.; MI, Q.; SANTORI, E.A.; LEWIS, N.S. Solar Water Splitting Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr1002326>. Acesso em: 28 out. 2023.

WANG, D.; ASTRUC, D. The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 3, p. 816–854, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6CS00629A>. Acesso em: 28 out. 2023.

WANG, S.; LU, A.; ZHONG, C.-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, v. 8, n. 1, p. 4, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>. Acesso em: 28 out. 2023.

WANG, S.; LU, A.; ZHONG, C.-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, v. 8, n. 1, p. 4, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>. Acesso em: 28 out. 2023.

WEI, C.; FENG, Z.; BAISARIYEV, M.; YU, L.; ZENG, L.; WU, T.; ZHAO, H.; HUANG, Y.; BEDZYK, M.J.; SRITHARAN, T.; XU, Z.J. Valence Change Ability and Geometrical Occupation of Substitution Cations Determine the Pseudocapacitance of Spinel Ferrite XFe_2O_4 (X = Mn, Co, Ni, Fe). **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 12, p. 4129–4133, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00713>. Acesso em: 28 out. 2023.

XU, Y.-T.; YE, Z.M.; YE, J.-W.; CAO, L.-M.; HUANG, R.K.; WU, J.-X.; ZHOU, D.-D.; ZHANG, X.-F.; HE, C.-T.; ZHANG, J.-P.; CHEN, X.-M. Non-3d Metal Modulation of a Cobalt Imidazolate Framework for Excellent Electrocatalytic Oxygen Evolution in Neutral Media. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 1, p. 139–143, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201809144>. Acesso em: 28 out. 2023.

XUE, Z.; LIU, K.; LIU, Q.; LI, Y.; LI, M.; SU, C.-Y.; OGIWARA, N.; KOBAYASHI, H.; KITAGAWA, H.; LIU, M.; LI, G. Missing-linker metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 5048, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13051-2>. Acesso em: 28 out. 2023.

YADAV, R. S.; KUŘITKA, I.; VILCAKOVA, J.; HAVLICA, J.; MASILKO, J.; KALINA, L.; TKACZ, J.; ENEV, V.; HAJDÚCHOVÁ, M. Structural, magnetic, dielectric, and electrical properties of NiFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles prepared by honey-mediated sol-gel combustion. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, p. 150–161, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.04.004>. Acesso em: 28 out. 2023.

YADAV, R. S.; HAVLICA, J.; MASILKO, J.; KALINA, L.; WASSERBAUER, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z. Cation Migration-Induced Crystal Phase Transformation in Copper Ferrite Nanoparticles and Their Magnetic Property. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 3, p. 759–769, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3339-4>. Acesso em: 28 out. 2023.

ZENG, Z.; ZHANG, T.; LIU, Y.; ZHANG, W.; YIN, Z.; JI, Z.; WEI, J. Magnetic Field-Enhanced 4-Electron Pathway for Well-Aligned Co_3O_4 /Electrospun Carbon Nanofibers in the Oxygen Reduction Reaction. **ChemSusChem**, v. 11, n. 3, p. 580–588, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201701947>. Acesso em: 28 out. 2023.

ZHAO, Q.; YAN, Z.; CHEN, C.; CHEN, J. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 15, p. 10121–10211, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>. Acesso em: 28 out. 2023.

ZHU, J.; HU, L.; ZHAO, P.; LEE, L.Y.S.; WONG, K-Y. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 851–918, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>. Acesso em: 28 out. 2023.