



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

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS SINTÉTICOS NA PREPARAÇÃO DE
ELETROCATALISADORES PARA OER UTILIZANDO A ZIF-67 COMO
MOLDE DE SÍNTESE**

Annaíres de Almeida Lourenço

***João Pessoa – PB – Brasil
Julho/2025***



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

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS SINTÉTICOS NA PREPARAÇÃO DE
ELETROCATALISADORES PARA OER UTILIZANDO A ZIF-67 COMO
MOLDE DE SÍNTESE**

Annaíres de Almeida Lourenço*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva

***Bolsista CNPQ**

***João Pessoa – PB – Brasil
Julho/2025***

L892a Lourenço, Annaires de Almeida.

Avaliação de parâmetros sintéticos na preparação de eletrocatalisadores para OER utilizando a ZIF-67 como molde de síntese / Annaires de Almeida Lourenço. - João Pessoa, 2025.

168 f. : il.

Orientação: Fausthon Fred da Silva.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Eletroquímica. 2. ZIF-67. 3. Produção de hidrogênio verde. 4. Eletrocatálise. I. Silva, Fausthon Fred da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 544.6(043)

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS SINTÉTICOS NA PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PARA OER UTILIZANDO A ZIF-67 COMO MOLDE DE SÍNTESE

Tese de Doutorado submetido ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Aprovada pela banca examinadora em 18 de Julho de 2025.



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
DQ - UFPB
(Orientador)



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ - UFPB
(Membro titular interno)



Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
DQ - UFPB
(Membro titular interno)



Prof. Dr. Thiago Araújo Simões
UACSA - UFRPE
(Membro titular externo à UFPB)



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
DMAT - UFPB
(Membro titular externo ao PPGQ)

*Dedico este trabalho a minha avó **Penha**, por todo amor, carinho e por sempre confiar no meu sucesso. Esteve presente no fim da minha graduação, do meu mestrado e está em meu coração agora e eternamente.*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho representa não apenas uma etapa acadêmica, mas também uma trajetória de aprendizado, convivências e superações. Chegar até aqui foi resultado de esforço, apoio e incentivo de muitas pessoas especiais, que merecem meu sincero agradecimento. Primeiramente, agradeço a minha mãe Arlene que sempre se esforçou ao máximo para garantir que eu seguisse os caminhos que eu quisesse trilhar, sendo a representação de garra e determinação além de ser minha inspiração na vida e na profissão. Uma vez falou: “Não se preocupe com trabalhar, filha, enquanto você quiser estudar, mamãe vai estar aqui” e sem dúvidas você esteve.

As minhas irmãs, Andresa e Gaby, obrigada por garantir apoio incondicional, cada uma a sua forma, seja Andresa com um abraço caloroso ou Gaby com “tapinhas” nas costas, sei que independente do que for, a resposta de vocês para mim sempre será SIM (a recíproca é verdadeira).

De modo geral, agradeço a minha grande família por ser uma rede de apoio tão amorosa. Minhas queridas primas do “bonde das maravilhas”, obrigada por sempre garantir momentos de muita risada, dança fofoca e amor, vocês são incríveis. As minhas tias, tios e avós, que sempre cuidaram de mim, obrigada. De modo especial, minha tia Ana, que cuida tão bem de mim, literalmente, desde o meu nascimento. Agradeço a parte canina e felina da família: Brianne, Videl, Sivuca e Elba, pelo amor alvoroçado e louco das cadelinhas e pela companhia serena dos gatinhos.

Agradeço aos meus amigos que ouviram meus lamentos, me deram ombro pra chorar e sempre me fizeram sorrir. Compartilhando as vivências do dia a dia, os dias lutas e comemorando a vitória um do outro, literalmente ninguém soltou a mão de ninguém, dando forças para seguir em frente. Muito obrigada mesmo as minhas amigas da farmácia: Amanda, Carol, Isadora e Hevellyn. Nesses últimos meses, principalmente, vocês foram cruciais para que eu me mantivesse “sã”. Madu e Ashley, obrigada pelas conversas, farofadas na praia, pelos abraços e por deixar a universidade um ambiente mais leve. Agradeço também àqueles amigos que ficam meses longe, mas que sempre será a mesma coisa: PS, Thalison, Barbara, vocês me acompanham há tanto tempo e sou imensamente grata pela amizade de vocês.

A vida acadêmica torna o laboratório sua segunda casa (em alguns casos até a primeira). Nesses dez anos no LCCQS muitos colegas cruzaram meu caminho e me ajudaram sanando minhas dúvidas, mas principalmente com um ambiente agradável

de se conviver. Então, obrigada: Joaldo, Paulo, Ferreira, Iran, Clarissa, Welida, Jacqueline, Felipe, Adriellen, Renato, Jaqueline, Lucas. De forma especial, aos meus colegas de grupo: Giovanni, João, Johnnys, Jeferson, Nébia, Nicole.

Agradeço ao meu querido orientador Fausthon. Muito obrigada por ter confiado em mim durante esses anos, por ser tão compreensivo e por, verdadeiramente, me orientar para além da vida acadêmica. Sempre com empatia, olhando para o meu eu pessoa acima de orientanda, procurando meu bem e meu sucesso. São características que deveriam ser comuns a todos, mas sempre ouvi: “Você tem sorte do orientador que tem”. E tenho mesmo! O senhor é um exemplo de profissional, uma inspiração, e mais do que isso, é um amigo. Muito obrigada!!

Não haveria como passar por esse processo sem minha família, muito chocolate e, claro, terapia. Agradeço as excelentes profissionais que me acompanharam durante esse percurso: Sâmia, minha psicóloga e Sibelle, minha psiquiatra. Obrigada por proporcionar um ambiente agradável e me ajudar não só nessa jornada, mas na minha vida.

Agradeço aos professores, laboratórios e universidades vizinhas que colaboraram para que esse trabalho pudesse ser realizado. Ao Prof. Dr. Daniel (DMAT-UFPB) por toda parceria e disponibilidade; ao LACOM (UFPB) pelas medidas de Difração de Raios-X; ao LASOM (UFPB) onde foram registrados os espectros de infravermelho; ao LabFilm (UFPB) pelas análises termogravimétricas; ao LTR (DQF-UFPE) pelas medidas de Espectroscopia Raman; e de modo geral a todos os professores e servidores da UFPB, especialmente do Departamento de Química.

Agradeço também, a CNPq pela bolsa concedida.

Por fim, meu muito obrigada a todos que contribuíram direta ou indiretamente durante a preparação deste trabalho.

“...And the salt in my wounds isn’t burning any more than it used to. It’s not that i don’t feel the pain, it’s just i’m not afraid of hurting anymore. And the blood in these veins isn’t pumping any less than it ever has. And that’s the hope i have, the only thing i know that’s keeping me alive...”

- Paramore, Last Hope (2013)

RESUMO

A crescente demanda por fontes de energia limpas e sustentáveis impulsiona o desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção de hidrogênio verde. A produção do mesmo via eletrodecomposição da água é uma via favorável ao meio ambiente, mas conta com um elevado gasto energético devido, principalmente, a semirreação OER (Reação de Evolução do Oxigênio). Deste modo, o uso de eletrocatalisadores é essencial para a viabilização desta reação. Diversas composições, morfologias e estruturas de catalisadores já foram testados, e os óxidos são bastante promissores. O uso de ZIFs para obtenção de óxidos tem se mostrado uma boa rota de síntese, no qual mudanças na rota de síntese geram diferentes materiais. Neste contexto, esta tese relata a investigação de parâmetros sintéticos (metais, sais precursores e temperatura de calcinação) na produção de materiais utilizando a ZIF-67 como molde de síntese, e aplicação desses derivados da ZIF-76 como eletrocatalisadores na OER. A ZIF-67 foi modificada por meio da impregnação de Fe, Ni, Mn e Zn, utilizando diferentes contra-íons dos sais metálicos (sulfato, cloreto e nitrato) seguida da calcinação a 260, 350 e 500°C em atmosfera oxidante, afim de encontrar a rota sintética mais eficaz. Os materiais foram caracterizados por técnicas estruturais, morfológicas, térmicas e espectroscópicas, e avaliados quanto ao desempenho eletrocatalítico. Os resultados demonstraram a presença de bandas características de sulfato, tanto após a impregnação quanto após calcinação (caso de modificação com sais de sulfato), além de banda característica da ZIF-67 e da estrutura espinélio Co_3O_4 , para todos os materiais sintetizados. A impregnação com sais de sulfato se mostrou a mais benéfica para ação na OER, enquanto as de nitrato foram menos eficientes, além disso, as temperaturas mais baixas levaram a sobrepotenciais menores. As análises eletroquímicas demonstraram um melhor desempenho eletrocatalítico para ZIF-67/Fe-S(350), com sobrepotencial de 237 mV, para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , usando KOH 1 mol/L como eletrólito (sendo $\eta = 289 \text{ mV}$, para 100 mA cm^{-2}), mantendo o valor de $\eta = 269 \text{ mV}$ após 500 ciclos de CV.

Palavras chave: OER, ZIF-67, eletrocatalise, parâmetros sintéticos.

ABSTRACT

The growing demand for clean and sustainable energy sources drives the development of technologies that enable green hydrogen production. Hydrogen generation via water electrolysis is an environmentally friendly route; however, it requires high energy input, mainly due to the Oxygen Evolution Reaction (OER) semi-reaction. Therefore, the use of electrocatalysts is essential to make this reaction feasible. A variety of catalyst compositions, morphologies, and structures have already been tested, with metal oxides standing out as particularly promising. The use of Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) for the synthesis of oxides has proven to be an effective route, in which modifications to the synthetic pathway result in distinct materials. In this context, this thesis reports the investigation of synthetic parameters (metals, precursor salts, and calcination temperature) in the production of materials using ZIF-67 as a synthesis template and the application of ZIF-67-derived materials as electrocatalysts for the OER. ZIF-67 was modified via impregnation with Fe, Ni, Mn, and Zn, using different counter-ions from the metal salts (sulfate, chloride, and nitrate), followed by calcination at 260, 350, and 500 °C in an oxidizing atmosphere to identify the most effective synthetic route. The materials were characterized using structural, morphological, thermal, and spectroscopic techniques, and evaluated for their electrocatalytic performance. The results revealed the presence of characteristic sulfate bands, both after impregnation and post-calcination (in the case of modification with sulfate salts), as well as bands attributed to ZIF-67 and the spinel structure of Co_3O_4 in all synthesized materials. Impregnation with sulfate salts proved to be the most beneficial for enhancing OER activity, while the nitrate-derived materials exhibited inferior performance. Additionally, lower calcination temperatures resulted in more favorable overpotentials. Electrochemical analyses indicated that the ZIF-67/Fe-S(350) catalyst exhibited the best electrocatalytic performance, with an overpotential of 237 mV to achieve a current density of 10 mA cm^{-2} , on electrolyte KOH 1 mol/L ($\eta = 289 \text{ mV}$ for 100 mA cm^{-2}), maintaining $\eta = 269 \text{ mV}$ after 500 cyclic voltammetry (CV) cycles.

Keywords: ZIF-67, OER, electrocatalysis, synthetic parameters.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2. 1 Representação esquemática da eletrólise da água, enfatizando as semirreações em meio ácido e básico.....	27
Figura 2. 2 Mecanismo da OER catalisada por um metal (M), evidenciando cada etapa de reação.	30
Figura 2. 3 Classificação de atividade dos eletrocatalisadores para OER, referente ao sobrepotencial para gerar 10 mV cm^{-2} no intervalo de 0 a 10 h.	32
Figura 2. 4 Ilustração dos arranjos tridimensionais 1D, 2D e 3D dos polímeros de coordenação.....	33
Figura 2. 5 Estrutura da ZIF-67.	34
Figura 2. 6 Estrutura da Co_3O_4	38
Figura 2. 7 Representação da estrutura espinélio.	39

Capítulo 3

Figura 3. 1 Representação do eletrodo de trabalho.	51
--	----

Capítulo 4

Figura 4. 1 ZIF-67 e sólidos cristalinos obtidos após etapa de impregnação.....	58
Figura 4. 2 Curvas de polarização anódica evidenciando o η para 10 (a) e 100 mA cm^{-2} (b) para os derivados da ZIF-67/Fe(S), ZIF-67/Fe(C) e ZIF-67/Fe(N) calcinados em $T = 260^\circ\text{C}$	59
Figura 4. 3 Gráfico de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 260^\circ\text{C}$	62
Figura 4. 4 Curva anódica i_a em função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 260^\circ\text{C}$	63
Figura 4. 5 Gráficos de Nyquist [a) ZIF-67(260), c) ZIF-67/Fe-S(260), e) ZIF-67/Fe-C(260) e g) ZIF-67/Fe-N(260)] e de Bode [b) ZIF-67(260), d) ZIF-67/Fe-S(260), f) ZIF-67/Fe-C(260) e h) ZIF-67/Fe-N(260)], destacando o circuito equivalente que descreve o processo da OER.	66
Figura 4. 6 Curvas de polarização anódica evidenciando η para 10 (a) e 100 mA cm^{-2} (b) para os derivados da ZIF-67/Fe(S), ZIF-67/Fe(C) e ZIF-67/Fe(N) calcinados em $T = 350^\circ\text{C}$	69
Figura 4. 7 Gráfico de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 350^\circ\text{C}$	72
Figura 4. 8 Curva anódica i_a em função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 350^\circ\text{C}$	73
Figura 4. 9 Gráficos de Nyquist [a) ZIF-67(350), c) ZIF-67/Fe-S(350), e) ZIF-67/Fe-C(350) e g) ZIF-67/Fe-N(350)] e Bode [b) ZIF-67(350), d) ZIF-67/Fe-S(350), f) ZIF-67/Fe-C(350) e h) ZIF-67/Fe-N(350)], destacando o circuito equivalente que descreve o processo da OER.	75
Figura 4. 10 Curvas de polarização anódica evidenciando η para 10 (a) e 100 mA cm^{-2} (b) para os derivados da ZIF-67/Fe(S), ZIF-67/Fe(C) e ZIF-67/Fe(N) calcinados em $T = 500^\circ\text{C}$	79
Figura 4. 11 Gráfico de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 500^\circ\text{C}$	81

Figura 4. 12 Curva anódica i_a em função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 500^\circ\text{C}$.	82
Figura 4. 13 Gráficos de Nyquist [a) ZIF-67(500), c) ZIF-67/Fe-S(500), e) ZIF-67/Fe-C(500) e g) ZIF-67/Fe-N(500)] e Bode [b) ZIF-67(500), d) ZIF-67/Fe-S(500), f) ZIF-67/Fe-C(500) e h) ZIF-67/Fe-N(500)], destacando o circuito equivalente que descreve o processo da OER.	83
Figura 4. 14 Curvas de polarização anódica para a) ZIF-67/Fe-C(260) e b) ZIF-67/Fe-S(T), com $T = 260, 350$ ou 500°C obtidas após 500 ciclos de voltametria cíclica.	87
Figura 4. 15 Difratoograma da ZIF-67 sintetizada.	89
Figura 4. 16 Padrão de difração para a ZIF-67 impregnada com sais de a) cloreto e de b) nitrato.	90
Figura 4. 17 Padrão de difração para a ZIF-67 modificada com sais de sulfato.	91
Figura 4. 18 Espectro de infravermelho da ZIF-67.	92
Figura 4. 19 Espectros de infravermelho para ZIF-67 impregnada com sais metálicos com contra-íon cloreto.	93
Figura 4. 20 Espectros de infravermelho para ZIF-67 impregnada com sais metálicos com contra-íon nitrato.	94
Figura 4. 21 Espectros de infravermelho para ZIF-67 impregnada com sais metálicos com contra-íon sulfato.	96
Figura 4. 22 Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para a ZIF-67 pura e modificada com Fe, Ni, Mn e Zn com contra íon a) cloreto, b) nitrato e c) sulfato.	98
Figura 4. 23 Curvas termogravimétricas para a ZIF-67 pura e modificada para os contra-íons cloreto (a), nitrato (b) e sulfato (c).	100
Figura 4. 24 Padrão de difração da ZIF-67(260).	102
Figura 4. 25 Difratoogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 260°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-C(260), c) ZIF-67/Ni-C(260), d) ZIF-67/Zn-C(260) e d) ZIF-67/Mn-C(260).	103
Figura 4. 26 Difratoogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 260°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-N(260), c) ZIF-67/Ni-N(260), d) ZIF-67/Zn-N(260) e d) ZIF-67/Mn-N(260).	105
Figura 4. 27 Difratoograma dos eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(260), com $M = \text{Fe, Mn, Ni e Zn}$.	106
Figura 4. 28 Espectro na região do infravermelho dos eletrocatalisadores a) ZIF-67/M-C(260) e b) ZIF-67/M-N(260), com $M = \text{Fe, Ni, Mn e Zn}$.	107
Figura 4. 29 Espectro na região do infravermelho dos eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(260), com $M = \text{Fe, Ni, Mn e Zn}$.	109
Figura 4. 30 Padrão de difração da ZIF-67(350).	110
Figura 4. 31 Difratoogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 350°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-C(350), c) ZIF-67/Ni-C(350), d) ZIF-67/Zn-C(350) e d) ZIF-67/Mn-C(350).	111
Figura 4. 32 Difratoogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 350°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-N(350), c) ZIF-67/Ni-N(350), d) ZIF-67/Zn-N(350) e d) ZIF-67/Mn-N(350).	113
Figura 4. 33 Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a) ZIF-67/M-C(350), b) ZIF-67/M-N(350) e c) ZIF-67/M-S(350), com $M = \text{Fe, Ni, Mn e Zn}$.	114
Figura 4. 34 Difratoograma da ZIF-67(500).	116
Figura 4. 35 Difratoogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 500°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-C(500), c) ZIF-67/Ni-C(500), d) ZIF-67/Zn-C(500) e d) ZIF-67/Mn-C(500).	117

Figura 4. 36 Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a) ZIF-67/M-C(500), b) ZIF-67/M-N(500) e c) ZIF-67/M-S(500), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.	118
Figura 4. 37 Difractograma da ZIF-67/Fe-S(T), com T = 260, 350 e 500°C.	121
Figura 4. 38 Espectros Raman para a) ZIF-67/Fe-S(T), com T = 260, 350 e 500°C e b) ZIF-67/Fe-C(260).	122
Figura 4. 39 Imagens de MEV do a) ZIF-67/Fe-C(260), b) ZIF-67/Fe-S(260), c) ZIF-67/Fe-S(350) e d) ZIF-67/Fe-S(500).	124
Figura 4. 40 Mapeamento por EDS mostrando a distribuição dos elementos nos eletrocatalisadores: a) ZIF-67/Fe-C(260), b) ZIF-67/Fe-S(260), c) ZIF-67/Fe-S(350) e d) ZIF-67/Fe-S(500).	126

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2. 1 Óxidos de cobalto na forma Co_3O_4 derivados da ZIF-67.	42
Tabela 2. 2 Materiais bimetálicos derivados da ZIF-67.	43

Capítulo 3

Tabela 3. 1 Lista dos reagentes usados nas sínteses.	46
--	----

Capítulo 4

Tabela 4. 1 Valores de sobrepotencial para produzir densidade de corrente de 10 e 100 mA cm^{-2} destacando os eletrocatalisadores obtidos em $T = 260^\circ\text{C}$ e os respectivos centros metálicos e contra-íons usados na etapa de impregnação.	60
Tabela 4. 2 Resumo dos valores obtidos a partir das análises eletroquímicas para calcinação com $T = 260^\circ\text{C}$	64
Tabela 4. 3 Valores obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica para os eletrocatalisadores calcinados em $T = 260^\circ\text{C}$	67
Tabela 4. 4 Valores de sobrepotencial para produzir densidade de corrente de 10 e 100 mA cm^{-2} destacando os eletrocatalisadores obtidos em $T = 350^\circ\text{C}$ e os respectivos centros metálicos e contra-íons usados na etapa de impregnação.	71
Tabela 4. 5 Resumo dos valores obtidos a partir das análises eletroquímicas para calcinação com $T = 350^\circ\text{C}$	74
Tabela 4. 6 Valores obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica para os eletrocatalisadores calcinados em $T = 350^\circ\text{C}$	76
Tabela 4. 7 Valores de sobrepotencial para produzir densidade de corrente de 10 e 100 mA cm^{-2} destacando os eletrocatalisadores obtidos em $T = 500^\circ\text{C}$ e os respectivos centros metálicos e contra-íons usados na etapa de impregnação.	80
Tabela 4. 8 Resumo dos valores obtidos a partir das análises eletroquímicas para calcinação com $T = 500^\circ\text{C}$	82
Tabela 4. 9 Valores obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica para os eletrocatalisadores calcinados em $T = 500^\circ\text{C}$	85
Tabela 4. 10 Valores de número de onda das bandas características da ZIF-67 modificada por sais de cloreto.	93
Tabela 4. 11 Valores de número de onda das bandas características da ZIF-67 modificada por sais nitrato.	94
Tabela 4. 12 Valores de número de onda das bandas características da ZIF-67 modificada por sais de sulfato.	96
Tabela 4. 13 Valores de estabilidade térmica e resíduos para ZIF-67/M-C, ZIF-67/M-N e ZIF-67/M-S ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$ e Zn).	101
Tabela 4. 14 Valores de número de onda para ZIF-67/M-C(260) e ZIF-67/M-S(260), com $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$ e Zn	107
Tabela 4. 15 Valores de número de onda para ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Ni-S(260), ZIF-67/Mn-S(260), ZIF-67/Zn-S(260).	108

Tabela 4. 16 Valores de número de onda para ZIF-67/Fe-S(350), ZIF-67/Ni-S(350), ZIF-67/Mn-S(350), ZIF-67/Zn-S(350).	115
Tabela 4. 17 Valores de número de onda para ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Ni-S(260), ZIF-67/Mn-S(260), ZIF-67/Zn-S(260).	119

LISTA DE ESQUEMAS

Capítulo 3

Esquema 3. 1 Representação da síntese da ZIF-67.	48
Esquema 3. 2 Representação do processo de impregnação da ZIF-67 com os metais Fe, Ni, Mn e Zn, usando os sais com contra-íons: sulfato, cloreto e nitrato.	49
Esquema 3. 3 Representação dos parâmetros de calcinação investigados.	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2-Hmin – 2-metilimidazol

C_{ad} – Capacitância das Espécies Adsorvidas [F]

C_{DL} – Capacitância de Dupla Camada [F]

CV – *Cyclic Voltammetry*, voltametria cíclica

C_s – Capacitância Específica [F cm⁻²]

DRX – Difração de Raios-X

ECSA – Área Superficial Eletroquimicamente Ativa [cm²]

EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, espectroscopia de impedância eletroquímica

HER – *Hydrogen Evolution Reaction*, reação de evolução do hidrogênio

i_a – Corrente Anódica [A]

IAE – *International Energy Agency*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV – Infravermelho

j – Densidade de Corrente [A cm⁻²]

LSV – Linear Sweep Voltammetry

MOFs – *Metal Organic Frameworks*

η – Sobrepotencial [mV]

OER – *Oxygen Evolution Reaction*, reação de evolução do oxigênio

RHE – Reversible Hydrogen Electrode, eletrodo reversível de hidrogênio

R_{ad} – Resistência Associada as Espécies Adsorvidas [Ω]

R_{CT} – Resistência de Transferência de Carga [Ω]

R_s – Resistência da Solução Eletrolítica [Ω]

TGA – Análise Termogravimétrica

ZIFs – *Zeolitic Imidazolate Frameworks*

Sumário

Capítulo 1.....	21
Introdução e Objetivos	21
1.1 INTRODUÇÃO	22
1.2 OBJETIVOS	24
Capítulo 2 Fundamentação Teórica.....	25
2.1 PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO – <i>WATER SPLITTING</i>	26
2.2 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)	28
2.3 ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67)	32
2.4 DERIVADOS DA ZIF-67.....	35
2.4.1 CALCINAÇÃO EM ATMOSFERAS INERTES E OXIDANTES	36
2.4.2 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	37
2.5 ÓXIDOS DE COBALTO E COBALTITAS E SUAS ATIVIDADES EM OER	37
Capítulo 3 Metodologia	45
3.1 MATERIAIS.....	46
3.2 SÍNTESE DA ZIF-67	47
3.3 MODIFICAÇÃO DA ZIF-67	48
3.4 PRODUÇÃO DOS ELETROCATALISADORES	49
3.5 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS.....	50
3.6 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	51
3.6.1 Difração De Raios-X	51
3.6.2 Espectroscopia De Absorção Molecular Na Região Do Infravermelho	51
3.6.3 Espectroscopia Raman	51
3.6.4 Análise Termogravimétrica	52
3.6.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis	52
3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
3.7 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	52
3.7.1 Voltametria De Varredura Linear	53
3.7.2 Voltametria Cíclica	54
3.7.3 Espectroscopia De Impedância Eletroquímica (EIS).....	55
Capítulo 4	56
Resultados e Discussão.....	56
4.1 MÉTODO DE SÍNTESE	57

4.2 ATIVIDADE ELETROQUÍMICA.....	58
4.2.1 Calcinação em T = 260°C	58
4.2.2 Calcinação em T = 350°C	69
4.2.3 Calcinação em T = 500°C	78
4.3 CARACTERIZAÇÕES APÓS ETAPA DE IMPREGNAÇÃO	88
4.3.1 Difração de Raios-X	88
4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	91
4.3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis	97
4.3.4 Análise Termogravimétrica	99
4.4 CARACTERIZAÇÕES APÓS ETAPA DE CALCINAÇÃO	101
4.4.1 Calcinação 260°C.....	101
4.4.2 Calcinação 350°C.....	109
4.4.3 Calcinação 500°C.....	116
4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETROCATALISADORES COM MELHOR DESEMPENHO NA OER	120
Capítulo 5	127
Conclusões e Perspectivas.....	127
.....	127
Referências	129
Produções Científicas	139
APÊNDICE A	141
APÊNDICE B	142
APÊNDICE C	143
APÊNDICE D	144
APÊNDICE E	145
APÊNDICE F	146
APÊNDICE G	147
APÊNDICE H	150
APÊNDICE I.....	151
APÊNDICE J.....	152
APÊNDICE K	153
APÊNDICE L.....	154
APÊNDICE M.....	155
APÊNDICE N	158
APÊNDICE O	159

APÊNDICE P	160
APÊNDICE Q	161
APÊNDICE R	162
APÊNDICE S	165
APÊNDICE T	166
APÊNDICE U	167
APÊNDICE V	168
APÊNDICE X	169

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 INTRODUÇÃO

A energia é indispensável em diversos aspectos da vida humana, seja no trabalho, nas atividades domésticas ou nos meios de transporte. Atualmente, o petróleo e seus derivados ainda representam a principal fonte energética mundial. No entanto, ao longo dos anos, a sociedade e a comunidade científica passaram a questionar se o custo-benefício da utilização dos combustíveis fósseis realmente compensa os danos ambientais que provocam, especialmente pelo agravamento de problemas como o efeito estufa [1,2].

De acordo com a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency* – IAE), estima-se que o setor energético será responsável por um aumento na emissão de CO₂ de 30% para 80% entre os anos de 2030 e 2050 [3]. Diante desse cenário, fontes alternativas e limpas de energia — como a solar, hídrica, eólica, biomassa e o gás hidrogênio — têm se tornado objeto de intensas pesquisas. Entre essas, o hidrogênio (H₂) é considerado uma das tecnologias mais promissoras [1–4].

Embora não seja a principal via de produção de H₂, a eletrodecomposição da água é um método limpo, renovável, econômico e capaz de gerar hidrogênio com elevado grau de pureza e a única que não libera substâncias derivadas do carbono[5,6]. A principal limitação desse processo está no alto consumo de energia elétrica necessário para romper as ligações da molécula de água ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$). Esse consumo elevado se deve, em grande parte, à Reação de Evolução do Oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction* – OER), uma das semirreações envolvidas na eletrólise da água. Para tornar essa rota viável, são empregados eletrocatalisadores com o objetivo de reduzir o custo energético do processo [1,7].

As estruturas metal-orgânicas (*Metal-Organic Frameworks* – MOFs) são estruturas cristalinas e porosas que, recentemente, têm sido utilizadas como moldes sintéticos na obtenção de materiais inorgânicos, como óxidos metálicos [8]. Entre os diversos tipos de MOFs, a ZIF-67 tem se destacado como uma das mais estudadas para essa finalidade [9]. A partir dela, é possível obter óxidos mono ou multimetálicos baseados em metais de transição, nanopartículas metálicas ou compósitos contendo esses materiais [10].

Algumas composições de materiais inorgânicos contendo cobalto (Co), ferro (Fe) e níquel (Ni) apresentam excelente atividade eletrocatalítica na OER [11]. Ao empregar a ZIF-67 como molde para a síntese desses materiais, é possível preservar características estruturais importantes do precursor, como a morfologia e a porosidade — fatores determinantes para a escolha dessa rota sintética [12]. Diversos estudos têm demonstrado que, ao combinar esses aspectos, os óxidos metálicos derivados da ZIF-67 apresentam desempenho eletrocatalítico bastante promissor [7,10,13].

Entretanto, como evidenciado por Lourenço *et al.* [14], a atividade eletrocatalítica dos derivados da ZIF-67 na OER pode variar significativamente conforme o solvente utilizado no processo de impregnação. Nesse estudo, a impregnação da ZIF-67 com manganês utilizando etanol e metanol como solventes resultou, respectivamente, no compósito $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$ e na $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{2,6}\text{O}_4$. O primeiro apresentou melhor desempenho na OER, com sobrepotencial de 338 mV, enquanto o segundo atingiu 356 mV.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo investigar como diferentes parâmetros sintéticos — como o tipo de centro metálico, o contra-íon utilizado, a temperatura de calcinação, entre outros — influenciam nas características dos materiais obtidos a partir da ZIF-67, tais como morfologia, fase cristalina, tamanho de partícula e presença de defeitos. Além disso, busca-se avaliar como essas variáveis impactam na atividade eletrocatalítica dos materiais na OER.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar o impacto de variações nas condições reacionais – como fonte do íon metálico, o tipo de centro metálico e temperatura de calcinação – na preparação de eletrocatalisadores e, conseqüentemente, em suas atividades catalíticas na reação de evolução do oxigênio (OER).

Para alcançar esse objetivo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar a ZIF-67 por meio do método de precipitação, em condições de temperatura e pressão ambiente;
- ✓ Impregnar os metais de transição (ferro, manganês, níquel e zinco) na estrutura porosa da ZIF-67, utilizando solução etanólica como meio de impregnação;
- ✓ Utilizar diferentes fontes metálicas na forma de sais de sulfato, cloreto e nitrato para a impregnação dos metais de transição;
- ✓ Realizar a calcinação dos materiais modificados, em atmosfera de ar, nas temperaturas de 260°C, 350°C e 500°C, visando a obtenção dos derivados da ZIF-67;
- ✓ Caracterizar os materiais sintetizados, incluindo a ZIF-67 inicial, a ZIF-67 após a impregnação e os derivados calcinados, avaliando suas propriedades morfológicas, estruturais e químicas;
- ✓ Investigar a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores na OER por meio de técnicas eletroquímicas, como voltametria de varredura linear, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- ✓ Comparar o desempenho catalítico dos diferentes materiais e compreender como os parâmetros sintéticos influenciam as propriedades físico-químicas e eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO – *WATER SPLITTING*

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, a crescente demanda por energia tem sido suprida principalmente pelo uso intensivo de combustíveis fósseis. Embora eficazes em termos energéticos, esses combustíveis geram sérios impactos ambientais, especialmente devido à emissão de dióxido de carbono (CO_2) [3]. Atualmente, cerca de 80% da energia consumida mundialmente ainda provém de fontes fósseis. Nesse contexto, a substituição por fontes de energia limpas, renováveis e com eficiência comparável tornou-se um dos principais focos de pesquisa nas últimas décadas [15].

Fontes renováveis como a energia eólica, solar, hidráulica e biomassa representam importantes avanços rumo à sustentabilidade. O gás hidrogênio (H_2) destaca-se como uma alternativa promissora por reunir características desejáveis de uma fonte de energia sustentável: é um vetor energético contínuo, livre de emissões de carbono e não é tóxico à saúde humana [4,15]. Além disso, o H_2 apresenta grande versatilidade, podendo ser utilizado no armazenamento de energia, na geração de eletricidade e como combustível em diversos setores. Seu elevado poder calorífico — aproximadamente 141,9 kJ/g — é cerca de três vezes superior ao da gasolina (47,5 kJ/g) e do metanol (19,96 kJ/g) [16].

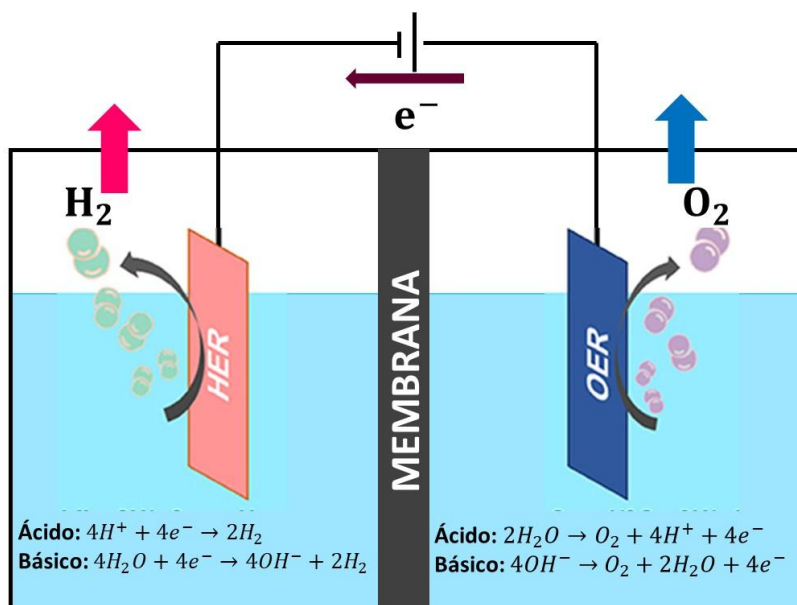
Entretanto, a produção atual de hidrogênio em larga escala é predominantemente baseada no uso de combustíveis fósseis, principalmente o gás natural, através de processos como a reforma a vapor do metano, resultando no chamado hidrogênio cinza. Esse processo requer altas temperaturas (entre 950 e 1100 °C) e libera gases poluentes (dióxido de carbono - CO_2), o que o torna ambientalmente insustentável [17, 18]. Por essa razão, outras rotas de obtenção do H_2 vêm sendo investigadas, especialmente sob a perspectiva ecológica.

A *water splitting* — termo em inglês que se refere à decomposição da água — é um processo que envolve a quebra da molécula de H_2O para formar os gases hidrogênio e oxigênio [19]. Essa rota gera o chamado hidrogênio verde. No entanto, é uma reação termodinamicamente desfavorável, exigindo cerca de +286 kJ/mol para ocorrer. Ela é não espontânea e necessita da aplicação de um potencial externo [20].

Uma forma viável de realizar essa reação é por meio da eletrólise da água — também chamada de eletrodecomposição —, um dos métodos mais atrativos para a produção de hidrogênio verde, embora ainda pouco utilizado em escala industrial [21]. Atualmente, cerca de 96% do H_2 produzido globalmente provém de fontes fósseis (reforma a vapor – 48%, indústria petroquímica – 30% e gaseificação do carvão – 18%), enquanto apenas 4% é obtido por eletrólise [22].

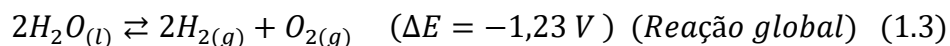
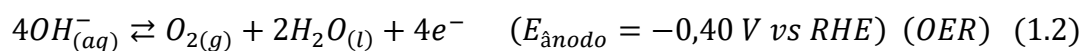
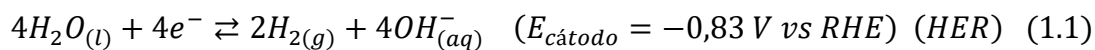
O processo de eletrólise da água envolve duas semirreações principais (**Figura 2.1**): a Reação de Evolução do Hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER), que ocorre no cátodo (eletrodo negativo), e a Reação de Evolução do Oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction* – OER), que ocorre no ânodo (eletrodo positivo). Essa reação pode ser conduzida tanto em meio ácido quanto básico. Contudo, seu uso em larga escala ainda é limitado pelo elevado consumo de energia elétrica necessário para viabilizá-la [23].

Figura 2. 1 Representação esquemática da eletrólise da água, enfatizando as semirreações em meio ácido e básico.



Fonte: Adaptado de [24]

Essa reação envolve processos de oxidação e redução da água, sendo que, na HER ocorre a formação do gás hidrogênio, enquanto na OER, forma-se o gás oxigênio. As equações (1.1), (1.2) e (1.3) a seguir representam, respectivamente, as semirreações catódica e anódica, bem como a reação global da *water splitting* em meio básico, indicando os potenciais padrão de cada etapa em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) [23,24]:



O principal consumo energético na eletrodecomposição da água advém da etapa anódica, a OER. Conforme as equações indicam, em meio básico, é necessário aplicar um potencial mínimo de 0,40 V (a 25 °C) para que essa reação ocorra. Em comparação, em meio ácido o potencial teórico da reação global é de 1,23 V. A OER, portanto, representa a maior barreira energética envolvida na quebra da molécula de água.

Contudo, devido a diversos fenômenos que ocorrem durante o processo — como adsorção e dessorção de intermediários reacionais, formação de bolhas gasosas e resistência do sistema eletroquímico —, o potencial necessário para viabilizar a reação na prática é superior ao teórico. Esse excedente é chamado de sobrepotencial (η) e representa o valor adicional, acima dos 1,23 V teóricos, exigido para a efetiva condução da reação [25].

Com o objetivo de tornar a eletrólise da água uma alternativa viável e sustentável para a produção de hidrogênio — considerado por muitos especialistas como a fonte de energia mais promissora do futuro —, intensificam-se os estudos sobre o uso de eletrocatalisadores. Tais materiais buscam reduzir os sobrepotenciais, especialmente na OER, viabilizando a aplicação em larga escala dessa tecnologia limpa de geração de H_2 [9,10,23].

2.2 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)

A reação de evolução do oxigênio (OER) é um processo complexo, constituído por múltiplas etapas que envolvem transferências sequenciais de prótons e elétrons. Em eletrólitos ácidos, duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas, resultando na formação de uma molécula de oxigênio (O_2) e quatro prótons (H^+). Já em meios básicos ou neutros, ocorre a oxidação de grupos hidroxila (OH^-), com a consequente formação de oxigênio molecular e água [26].

No caso da OER em meio básico, quatro elétrons são transferidos ao longo de diferentes etapas. Essa transferência multieletrônica implica em um acúmulo de energia nos intermediários reacionais, o que leva a uma cinética

lenta e desfavorável à reação. Por isso, a utilização de eletrocatalisadores é fundamental para reduzir a barreira energética e tornar o processo viável.

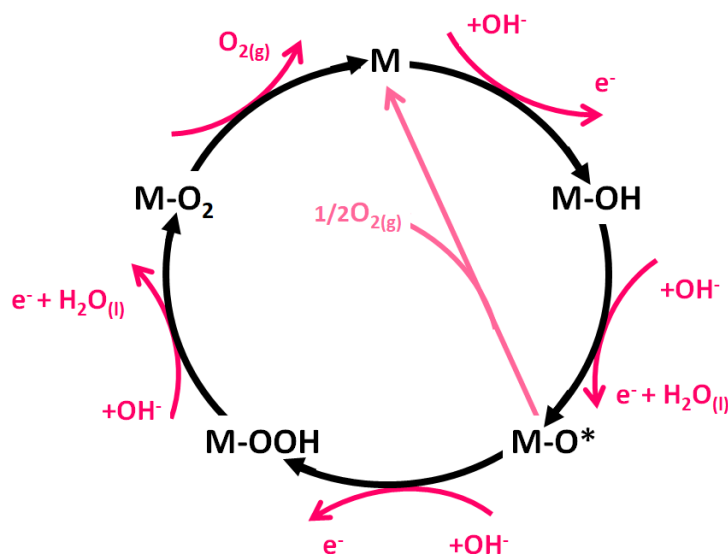
Entre os mecanismos propostos para a OER em meio básico, o de Krasil'shchikov é um dos mais aceitos e descreve a atuação de um catalisador metálico no processo (**Figura 2.2**) [27].

Segundo esse modelo, o mecanismo ocorre da seguinte forma:

1. Inicialmente, ânions OH^- do eletrólito são adsorvidos sobre a superfície do eletrocatalisador, representado pelo sítio metálico ativo (M), promovendo a liberação do primeiro elétron e formando a espécie intermediária M–OH.
2. Em seguida, outro ânion OH^- reage com o grupo M–OH, formando uma molécula de água e a espécie radicalar M–O*, com liberação do segundo elétron.
3. A etapa seguinte envolve a adsorção de mais um ânion OH^- , resultando na formação de M–OOH e na liberação do terceiro elétron.
4. Por fim, uma nova molécula de OH^- é adsorvida, formando água e a espécie M–O₂, e o quarto elétron é transferido para o meio reacional.
5. O oxigênio molecular (O₂) é então dessorvido da superfície do catalisador, que é regenerado e pronto para participar de um novo ciclo catalítico [27,28].

Esse mecanismo destaca a importância da interação entre os ânions do eletrólito e a superfície ativa do catalisador, sendo fundamental o papel dos materiais eletrocatalíticos no favorecimento da OER e, consequentemente, na eficiência global da eletrólise da água.

Figura 2. 2 Mecanismo da OER catalisada por um metal (M), evidenciando cada etapa de reação.



Fonte: Adaptado de [28,29]

Como ilustrado na **Figura 2.2**, três diferentes intermediários reacionais — OH, O* e OOH — devem ser estabilizados na superfície do eletrocatalisador. A energia envolvida na OER pode ser descrita individualmente para cada um desses intermediários ou como uma combinação linear de suas energias de adsorção. A soma dos quatro ΔG , correspondentes a cada etapa da reação, totaliza um gasto energético de 1,23 eV, valor teórico necessário para a ocorrência da reação [20].

Essa reação é essencial não apenas na eletrólise da água, mas também em tecnologias emergentes voltadas ao armazenamento e geração de energia, como as células a combustível e baterias metal-ar [29]. Diante disso, torna-se fundamental o desenvolvimento de eletrocatalisadores que possibilitem a ocorrência da OER com um consumo energético mínimo [21].

Atualmente, os óxidos de irídio (IrO_2) e rutênio (RuO_2) são considerados os eletrocatalisadores mais eficientes para a OER, em meio básico. No entanto, seu elevado custo e escassez limitam severamente sua aplicação em larga escala [30]. Por essa razão, há um crescente interesse em desenvolver materiais alternativos, que sejam abundantes, de baixo custo, fáceis de obter e com desempenho catalítico comparável aos óxidos de metais nobres [31].

Segundo o princípio de Sabatier, uma reação catalítica eficiente ocorre quando a interação entre o catalisador e os reagentes apresenta força de ligação ideal — nem muito forte, nem muito fraca. Em outras palavras, é necessário um equilíbrio entre a adsorção dos reagentes e a dessorção dos produtos para que haja alta velocidade e eficiência catalítica [32].

No contexto da OER, como se trata de uma catálise heterogênea, o desempenho ideal do eletrocatalisador ocorre quando sua superfície apresenta afinidade intermediária com os intermediários reacionais descritos no mecanismo de Krasil'shchikov [20,27]. Estudos demonstram que os óxidos de metais de transição se aproximam desse equilíbrio, otimizando a eficiência da OER [32]. Essa abordagem permite observar tendências na atividade catalítica com base na interação do material com os intermediários reacionais [20].

Na literatura, o principal parâmetro utilizado para classificar os eletrocatalisadores é o sobrepotencial (η), medido em milivolts (mV). Esse valor representa o excesso de energia necessário para gerar uma densidade de corrente específica, geralmente $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, utilizada como padrão comparativo. Essa densidade de corrente é adotada porque corresponde à eletrólise da água em dispositivos movidos a energia solar com eficiência de 12,3% na conversão da energia solar em combustível, tornando-se uma referência para a comunidade científica [33,34].

Segundo o protocolo proposto por Tahir et al., os eletrocatalisadores são classificados com base no sobrepotencial necessário para atingir $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Figura 2.3**), nas seguintes categorias:

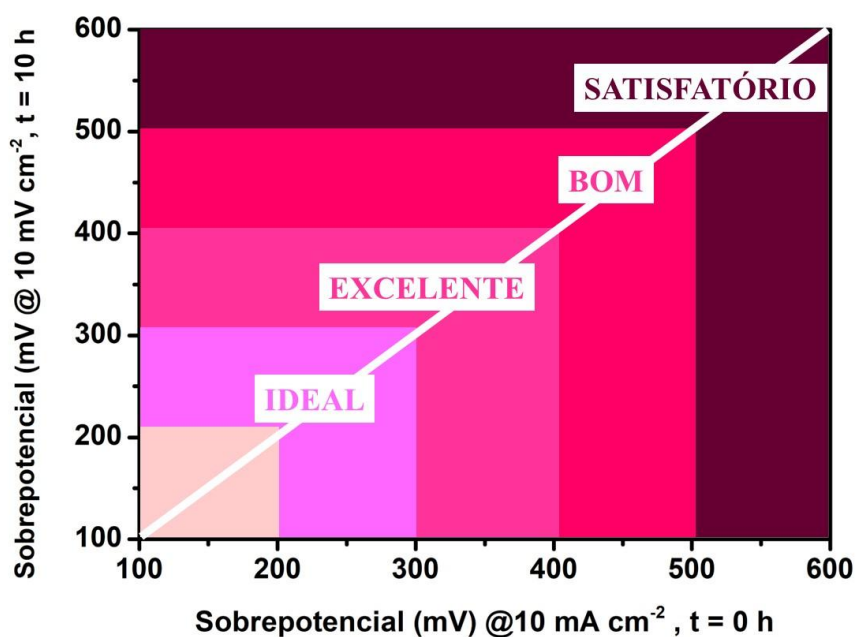
- Ideais: 200–300 mV (onde se enquadram IrO_2 e RuO_2),
- Excelentes: 300–400 mV,
- Bons: 400–500 mV,
- Satisfatórios: acima de 500 mV [26].

Diversas composições vêm sendo estudadas como eletrocatalisadores para a OER, incluindo nanopartículas metálicas, sulfetos, nitratos e hidróxidos. No entanto, os óxidos de metais de transição têm se destacado por superarem as principais limitações enfrentadas no desenvolvimento de eletrodos eficientes para essa reação [35–38]. Esses materiais apresentam alta resistência à corrosão, boa durabilidade e elevada atividade catalítica. Além disso, os estados de oxidação múltiplos (por exemplo, M^{2+} , M^{3+} e M^{4+}) típicos desses óxidos

garantem uma maior disponibilidade de sítios ativos [26]. Dentre eles, os óxidos de cobalto têm se mostrado particularmente promissores [24].

Além da composição química e do número de sítios ativos, outros fatores estruturais e morfológicos — como a presença de defeitos e a área superficial — influenciam diretamente a atividade catalítica. Como a OER é uma reação de superfície, alterações nesses fatores resultam em diferentes desempenhos eletrocatalíticos. Uma estratégia eficaz para controlar esses aspectos é utilizar estruturas metal-orgânicas (MOFs) como moldes sintéticos para a obtenção de óxidos metálicos. A grande diversidade de MOFs disponíveis permite a produção de uma variedade de derivados com potencial como eletrocatalisadores [24,30,31].

Figura 2. 3 Classificação de atividade dos eletrocatalisadores para OER, referente ao sobrepotencial para gerar 10 mV cm^{-2} no intervalo de 0 a 10 h.



Fonte: Adaptado de [26]

2.3 ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67)

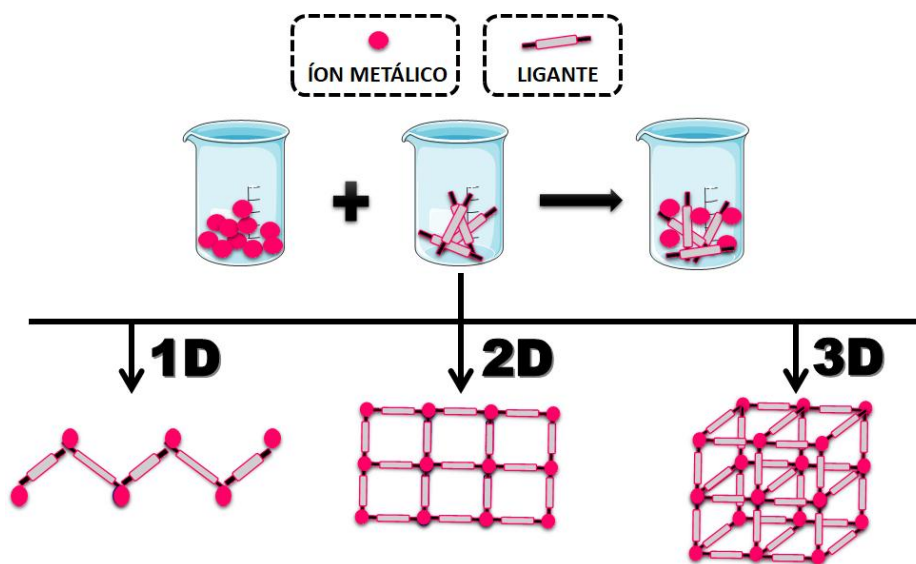
Polímeros de coordenação (PC), segundo a definição da IUPAC, são sólidos cristalinos formados por ligações coordenadas covalentes entre íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos multidentados [39]. Cada uma dessas unidades é chamada de unidade secundária de construção (*Secondary Building*

Unit – SBU) e conecta-se a outras formando sequências contínuas que podem se estender em uma, duas ou três dimensões (**Figura 2.4**). O arranjo tridimensional final desses materiais depende tanto da geometria que o centro metálico pode adotar quanto da forma de coordenação dos ligantes ao metal [40].

Os polímeros de coordenação foram introduzidos à comunidade científica em 1990 por Robson e Yaghi [41]. Alguns anos depois, em 1995, Yaghi e Li [42] apresentaram os Metal-Organic Frameworks (MOFs), que por muito tempo (e ainda hoje) são tratados como sinônimos dos PCs. No entanto, segundo a IUPAC, os MOFs são definidos especificamente como polímeros de coordenação tridimensionais que contêm espaços vazios [39].

Essa classe de materiais porosos inorgânicos surgiu como uma alternativa promissora a materiais convencionais, como as zeólitas, devido à sua notável versatilidade química e estrutural, o que os torna úteis em uma ampla variedade de aplicações [40].

Figura 2. 4 Ilustração dos arranjos tridimensionais 1D, 2D e 3D dos polímeros de coordenação.



Fonte: Adaptado de [43]

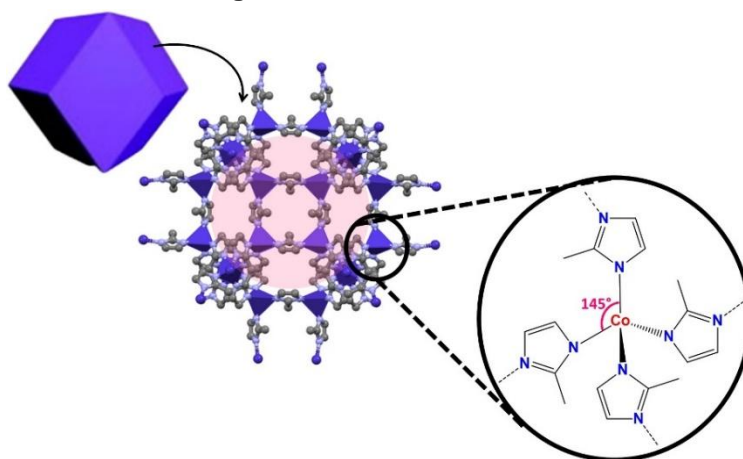
Dentre as diversas MOFs já descritas na literatura, destaca-se uma subclasse denominada *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs), que tem atraído crescente interesse da comunidade científica [44]. As ZIFs são formadas por

ligantes derivados do imidazol (Im) e íons metálicos de transição, comumente Co^{2+} e Zn^{2+} . O interesse nessas estruturas se deve, em parte, à atividade farmacológica do imidazol, o que torna relevante investigar as interações dessas biomoléculas em matrizes porosas como as MOFs [45].

As ZIFs apresentam uma estrutura tetraédrica, resultante da coordenação do íon metálico com os ligantes imidazolatos. A ligação M–Im–M ocorre com um ângulo próximo de 145° , semelhante ao ângulo Si–O–Si presente nas zeólitas, o que confere às ZIFs uma topologia isomorfa às dessas estruturas [44]. Além disso, as ZIFs possuem elevada área superficial, alta estabilidade térmica e química, flexibilidade sintética e diversidade estrutural e composicional, características que as tornam promissoras em aplicações como catálise, adsorção de gases, eletrodos, sensores eletroquímicos e liberação controlada de fármacos [9].

Dentre as ZIFs conhecidas, destaca-se a ZIF-67 (**Figura 2.5**), composta por íons Co^{2+} coordenados com quatro átomos de nitrogênio provenientes de ânions 2-metilimidazolato (2-Hmim), formando unidades tetraédricas [9,13]. Essa estrutura apresenta área superficial específica em torno de $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, massa molar de $221,1 \text{ g mol}^{-1}$, e geralmente exibe morfologia rômica dodecaédrica. Sua estrutura cristalina pertence ao grupo espacial $I\bar{4}3m$, com parâmetros de rede $a = b = c = 16,9589 \text{ \AA}$ [9].

Figura 2. 5 Estrutura da ZIF-67.



Fonte: Adaptado de [43]

A variação do método de síntese da ZIF-67 — como os métodos solvotérmico, hidrotérmico, assistido por micro-ondas, ou por evaporação do solvente em condições ambiente de temperatura e pressão — impacta

significativamente a morfologia, pureza e área superficial do material obtido [46]. Além disso, fatores como o tipo de solvente, a estequiometria entre os reagentes, o contraíon do sal metálico, a utilização de surfactantes, bem como as condições de temperatura e tempo de reação, influencia diretamente nas dimensões das partículas e morfologias resultantes, que podem incluir formas esféricas, discos hexagonais, estruturas granulares, entre outras [14]. Essa versatilidade morfológica e estrutural reforça o crescente interesse no uso da ZIF-67 e de seus derivados na OER [13].

Nos últimos anos, tanto as MOFs em geral quanto a ZIF-67 em particular têm sido amplamente exploradas como modelos de síntese para a produção de materiais inorgânicos, como nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, carbono grafítico, compósitos de óxidos metálicos, entre outros [43]. Um dos métodos mais utilizados para essa conversão é a calcinação direta, cuja principal vantagem reside na preservação da porosidade e da morfologia do precursor, transferindo essas características para o material inorgânico resultante [14].

2.4 DERIVADOS DA ZIF-67

Diversificar a composição química da ZIF-67 por meio da impregnação de outros centros metálicos em sua estrutura é uma estratégia comumente utilizada para aprimorar ou adicionar novas propriedades ao material [9,28]. Além da incorporação de metais de transição (como ferro, níquel, manganês e zinco) e lantanídeos como o cério, também já foram relatadas modificações com átomos de boro, fósforo, ou ainda pela deposição da ZIF-67 sobre nanotubos de carbono, com o objetivo de melhorar a eficiência eletrocatalítica na OER [9,10, 47,48].

A partir da calcinação direta da ZIF-67, é possível obter um material com grande disponibilidade de sítios ativos de cobalto, que apresenta excelente atividade catalítica na OER [49,50]. Quando a ZIF-67 é modificada com outras espécies químicas, a calcinação leva à formação de materiais inorgânicos bimetálicos ou compósitos híbridos. O sinergismo entre as diferentes espécies pode melhorar a eficiência catalítica, e a formação de estruturas poliédricas ocas, porosas e tridimensionais favorece a transferência de massa — características que tornam os derivados da ZIF-67 altamente promissores como eletrocatalisadores na OER [51].

Durante o processo de calcinação, fatores como temperatura, atmosfera, rampa de aquecimento, tempo de reação, bem como pré- ou pós-tratamentos, influenciam diretamente as características do produto formado [14,50,51]. A depender dos parâmetros adotados, a morfologia, tamanho de cristalito, fase cristalina, porosidade e composição química dos materiais inorgânicos derivados da ZIF-67 podem variar significativamente [46].

Em 2010, Xu *et al.* [52] reportaram, pela primeira vez, a obtenção de nanopartículas (NPs) de óxido de cobalto utilizando uma MOF como molde (*template*). Nesse estudo, foi usada a MOF $[\text{Co}_3(\text{NDC})_3(\text{DMF})_4]$ (em que NDC = 2,6-naftaleno dicarboxilato e DMF = N,N'-dimetilformamida), submetida a tratamento térmico em atmosfera de ar a 600 °C, resultando em NPs esféricas de Co_3O_4 com área superficial de 5,3 m²/g. No ano seguinte, Wang [53] utilizou a ZIF-67 como *template*, empregando os mesmos parâmetros de calcinação.

Desde então, diversos estudos têm investigado o uso da ZIF-67 como precursor, avaliando como os parâmetros de tratamento térmico afetam o material resultante [54]. Destaca-se, no entanto, que o tempo de reação e a rampa de aquecimento ainda são variáveis pouco exploradas na literatura.

2.4.1 CALCINAÇÃO EM ATMOSFERAS INERTES E OXIDANTES

Atmosferas de argônio (Ar) e nitrogênio molecular (N_2) são comumente utilizadas como meios inertes durante a calcinação. Em atmosfera de Ar, temperaturas entre 600 e 1000 °C são geralmente aplicadas, levando à conversão dos íons metálicos em NPs de cobalto com estrutura cúbica [55]. Já sob N_2 , a ZIF-67 apresenta estabilidade térmica até cerca de 400 °C, quando ocorre a ruptura da coordenação metal-ligante, podendo resultar na formação de compósitos de carbono poroso dopado com nitrogênio (NPC) [56].

Por outro lado, em atmosferas oxidantes, como ar atmosférico ou oxigênio puro (O_2), ocorre a oxidação parcial do ligante orgânico e a redução do centro metálico, com retenção parcial de átomos de carbono e nitrogênio na estrutura final. Nesses casos, formam-se compósitos contendo NPC e NPs metálicas, com tamanho de partícula variando entre 4 e 10 nm e área superficial típica entre 200 e 300 m²/g [57].

A calcinação em ar atmosférico é usualmente conduzida em temperaturas entre 300 e 500 °C. A estrutura da ZIF-67 começa a degradar em torno de

250 °C, passando por uma fase amorfa até cerca de 270 °C, ponto em que se inicia a cristalização do óxido de cobalto [58]. O Co_3O_4 formado apresenta alta pureza, estrutura cúbica e grupo espacial $Fd-3m$ [14]. Uma das principais vantagens do uso de ar atmosférico é a preservação quase total da morfologia do precursor [12].

2.4.2 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

As temperaturas de calcinação aplicadas geralmente se situam na faixa de 250 a 1000 °C [56–58]. Abaixo de 500 °C, a morfologia do precursor tende a ser preservada. No entanto, acima dessa faixa, ocorre a coalescência das partículas, podendo levar ao colapso da morfologia original [58]. Em temperaturas elevadas, os clusters de óxidos metálicos sofrem recristalização, originando nanopartículas que se aglomeram em estruturas micro ou nanométricas.

A temperatura exerce impacto direto nas propriedades texturais dos materiais [59–61]. Em temperaturas mais baixas, os materiais resultam parcialmente cristalinos ou altamente amorfos, enquanto em temperaturas mais altas, a cristalinidade é maximizada, embora haja diminuição da área superficial e porosidade, além de aumento no tamanho das partículas [58].

Apesar dessas tendências observadas, a literatura carece de estudos sistemáticos que explorem detalhadamente como essas variáveis experimentais afetam as propriedades estruturais e a atividade catalítica dos materiais derivados da ZIF-67. Assim, torna-se essencial o desenvolvimento de investigações mais aprofundadas e comparativas, visando o entendimento completo das relações entre síntese, estrutura e desempenho eletrocatalítico.

2.5 ÓXIDOS DE COBALTO, COBALTITAS E SUAS ATIVIDADES NA OER

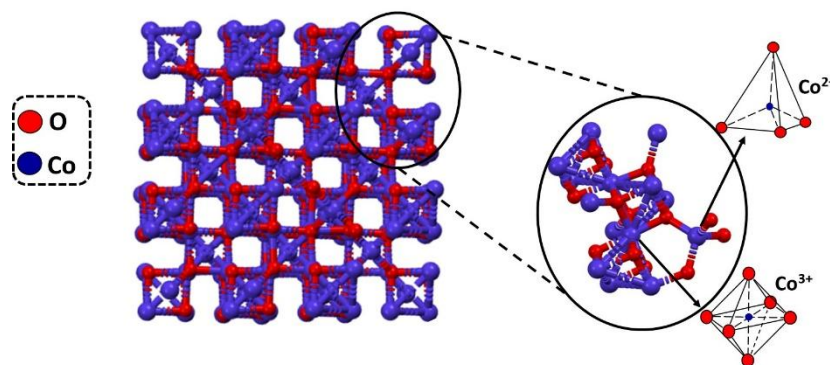
Os óxidos de cobalto baseados nos estados de oxidação $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ apresentam boa atividade em processos de armazenamento e conversão de energia. Por isso, a obtenção desses materiais por meio de rotas de baixo custo e curto tempo de síntese tem atraído considerável interesse da comunidade científica [62]. Quando preparados em atmosferas oxidantes, o Co_3O_4 exhibe elevada estabilidade térmica e química, o que, aliado às suas propriedades

físico-químicas, viabiliza seu uso em aplicações como fotocatálise, eletrodos e sensores [62]. Esse material também apresenta comportamento antiferromagnético e resistência à corrosão, fatores que contribuem para sua excelente performance como eletrocatalisador na OER [62].

A síntese de cobaltitas também pode ser realizada utilizando a ZIF-67 como precursor [8,14]. Esses materiais bimetálicos proporcionam melhorias significativas não apenas na atividade catalítica, mas também em propriedades como condutividade elétrica e estabilidade química [14,63]. A presença de um segundo centro metálico, além dos íons de cobalto, influencia diretamente na formação de defeitos estruturais, bem como na morfologia e área superficial dos materiais obtidos [14,28,34]. Tanto os óxidos de cobalto quanto as cobaltitas geralmente apresentam uma estrutura do tipo espinélio [63].

O Co_3O_4 (**Figura 2.6**) é caracterizado por apresentar uma estrutura de espinélio normal, composta por uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC) e pertencente ao grupo espacial $Fd-3m$ [59]. Como espinélio do tipo normal, segue a fórmula geral AB_2O_4 , onde A representa os cátions bivalentes (Co^{2+}), que ocupam sítios tetraédricos, e B representa os cátions trivalentes (Co^{3+}), localizados em sítios octaédricos [64,65].

Figura 2. 6 Estrutura da Co_3O_4 .



Fonte: Adaptado de [65]

Ainda existe a possibilidade de que a estrutura adote um comportamento de espinélio inverso ou misto. No caso do espinélio inverso, os cátions metálicos se distribuem conforme a fórmula $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$, ou seja, os cátions M^{2+} (A) ocupam sítios octaédricos, enquanto os íons M^{3+} (B) se distribuem igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos (50% em cada) [29,64]. Já nos espinélios mistos,

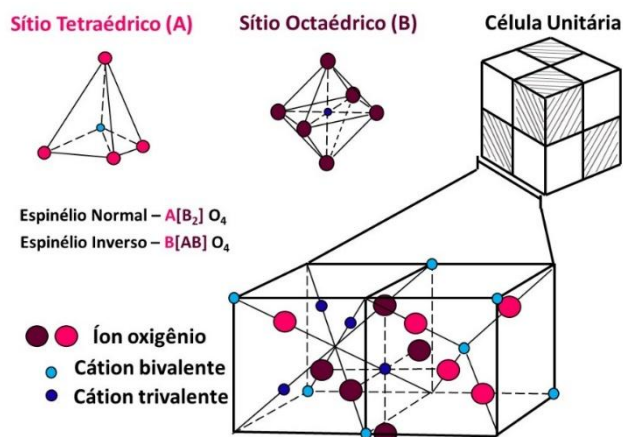
a ocupação dos cátions metálicos ocorre de maneira intermediária entre os arranjos normal e inverso [29,64].

A célula unitária dos espinélios (**Figura 2.7**) contém oito fórmulas unitárias, com disponibilidade total de 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. No entanto, apenas 1/8 dos sítios tetraédricos (ou seja, 8 sítios) e metade dos sítios octaédricos (16 sítios) são efetivamente ocupados. A célula, portanto, é composta por 24 cátions e 32 ânions, totalizando 56 átomos [64,65].

Além das vantagens já mencionadas, o Co_3O_4 apresenta alta capacitância específica, e quando obtido com morfologia projetada — por exemplo, estruturas ocas, características da obtenção via calcinação da ZIF-67 —, esse material exibe elevada área superficial, boa porosidade e incremento na condutividade elétrica em processos eletroquímicos, fatores que o tornam um catalisador altamente eficiente [14,63].

No caso das cobaltitas derivadas da ZIF-67 modificada, estas podem ser obtidas por meio da inserção de diversos metais de transição, como níquel, manganês, ferro ou zinco. Esse processo, geralmente, segue uma etapa de impregnação com uma solução contendo o íon metálico alvo, seguida de tratamento térmico [14].

Figura 2. 7 Representação da estrutura espinélio.



Fonte: Adaptado de [66]

Geralmente, a substituição de metais em cobaltitas ocorre nos sítios octaédricos ocupados pelos íons cobalto, mas esse processo depende de fatores como o número de elétrons “d”, estado de oxidação dos metais, energia de estabilização do campo cristalino e energia de preferência de ocupação [43]. A inserção de outro metal altera a ocupação dos orbitais “d” e,

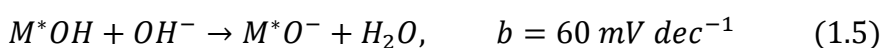
consequentemente, afeta o número de coordenação e o grau de covalência, impactando diretamente na energia da ligação M–O e nos processos de adsorção/dessorção das espécies intermediárias (O*, HO* e HOO*) na reação de evolução de oxigênio (OER) [43,20].

Diversos trabalhos relatados na literatura destacam as diferenças de performance eletrocatalítica dos óxidos derivados da ZIF-67 na OER [8,9,13]. A avaliação do desempenho desses materiais envolve não apenas o sobrepotencial, mas também parâmetros como cinética, área superficial eletroquimicamente ativa, estabilidade química e temporal, método de obtenção e custo de produção [43]. O eletrocatalisador que apresentar o conjunto mais robusto de dados será o mais promissor para aplicação prática.

As análises de sobrepotencial e inclinação de Tafel são realizadas por meio da Voltametria de Varredura Linear (LSV – *Linear Sweep Voltammetry*). O sobrepotencial, como já mencionado, é a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio da reação, geralmente medido para uma densidade de corrente de 10 mA·cm⁻². A inclinação de Tafel, por sua vez, relaciona a velocidade da reação eletroquímica ao sobrepotencial, sendo obtida pela equação: $\eta = a + b \log i$ onde b é a inclinação de Tafel e a o intercepto [20].

Essa análise fornece informações relevantes sobre o mecanismo da reação, conforme o modelo de Krasil'shchikov. Valores típicos de inclinação de Tafel podem ser interpretados como:

- 120 mV·dec⁻¹: 1ª etapa de transferência de elétrons (Eq. 1.4)
- 60 mV·dec⁻¹: transformação química após a primeira transferência eletrônica (Eq. 1.5)
- 45 mV·dec⁻¹: 2ª etapa de transferência de elétrons (Eq. 1.6)
- 19 mV·dec⁻¹: formação do oxigênio molecular (Eq. 1.7)



Diante disso, neste trabalho serão considerados o sobrepotencial e a inclinação de Tafel como parâmetros principais para comparação entre os eletrocatalisadores [20,27].

A **Tabela 2.1** apresenta diferentes eletrocatalisadores derivados da ZIF-67. De maneira geral, apresentam composição química semelhante (Co_3O_4), porém diferem quanto à morfologia, área superficial e tamanho de partícula, como consequência das variações no tratamento térmico aplicado.

Estudos realizados por Wei (2018) e Zhang (2020) [60,67] evidenciam a influência da morfologia na atividade catalítica dos derivados da ZIF-67 na OER. Wei sintetizou nanofolhas de Co_3O_4 com sobrepotencial de $\eta = 230$ mV, enquanto Zhang obteve nanoplacas com $\eta = 314$ mV, modulando a morfologia por meio do uso de solventes e surfactantes, respectivamente. Ambas apresentaram desempenho superior em relação aos óxidos com morfologia de poliedros ($\eta = 536$ mV [68]), que é a forma mais comum obtida a partir da ZIF-67.

Nos trabalhos de Li (2018) e Wei (2018), também foram produzidas nanofolhas de Co_3O_4 . A principal diferença entre os métodos foi a taxa de aquecimento: $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ no primeiro caso [61] e forno pré-aquecido no segundo [67]. Essa variação na calcinação influenciou diretamente o desempenho eletrocatalítico. O material calcinado com forno pré-aquecido apresentou melhor atividade ($\eta = 230$ mV) em comparação com o calcinado com taxa controlada ($\eta = 375$ mV) [61,67].

Outro aspecto relevante é a cristalinidade dos óxidos de cobalto. Um estudo de Zhou et al. (2020) [58] demonstrou que um intermediário amorfo da ZIF-67 com morfologia esférica oca apresentou a melhor performance em OER. Foram testadas temperaturas de calcinação entre 240 e 350 $^\circ\text{C}$, mantendo constantes os demais parâmetros (tempo de 3 h em ar e taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). A fase cristalina da ZIF-67 coexistiu com a do Co_3O_4 até cerca de 260 $^\circ\text{C}$, ponto em que a ZIF-67 foi completamente degradada, restando apenas uma fase amorfa intermediária.

O material denominado HS-ZIF-67-260 (*HS: hollow sphere*), calcinado a 260 $^\circ\text{C}$, apresentou os melhores resultados ($\eta = 352$ mV; Tafel = $117\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$). Em contraste, o material calcinado a 350 $^\circ\text{C}$, mais cristalino, mostrou menor eficiência ($\eta = 457$ mV; Tafel = $137\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$). A maior temperatura de

calcinação promove o crescimento das nanopartículas de Co_3O_4 , resultando em menor área superficial. Por outro lado, a fase amorfa intermediária apresenta maior porosidade, área superficial específica elevada e mais defeitos estruturais, o que aumenta a quantidade de sítios ativos disponíveis para a OER [58].

Tabela 2. 1 Óxidos de cobalto na forma Co_3O_4 derivados da ZIF-67.

Eletrocatalisador	Tratamento térmico	η (10 mA cm^{-2}) mV vs RHE	Tafel (mV dec^{-1})	Eletrólito	Referência
Co_3O_4 forma de bastão	450°C, 1°C/min em ar por 2 h	450	590	0,1 M KOH	[69]
Estrutura oca de Co_3O_4 /NPC	400°C, 2°C/min, em ar por 2 h	360	61	0,1 M KOH	[70]
Co_3O_4 forma de nanoplaquetas	Método solvotermal à 90°C	314	72	1,0 M KOH	[60]
Co_3O_4 poroso decorada com C	Forno pré- aquecido em 350°C, 2 h	384	114	1,0 M KOH	[14]
Co_3O_4 tipo favo de mel	350°C, 10°C/min em ar por 3 h	450	89	0,1 M KOH	[59]
Nanofolhas Co_3O_4	400°C, 2°C/min em ar por 1 h	375	80,7	1,0 M KOH	[61]
Poliedros ocos Co_3O_4	300°C em ar por 2 h	536	-	1,0 M KOH	[68]
Nanofolhas Co_3O_4	400°C em ar por 1 h	230	74	1,0 M KOH	[67]
HS-ZIF-67-260	260°C, 2°C/min em ar por 3 h	352	117	-	[58]
HS-ZIF-67-350	350°C, 2°C/min em ar por 3 h	457	137	-	[58]

NPC - Carbono poroso dopado com nitrogênio / HS – Esfera oca

A presença de um segundo metal no eletrocatalisador, seja na forma de cobaltitas dopadas ou compósitos bimetálicos, tem se mostrado eficaz na melhoria da atividade catalítica na OER, devido à maior diversidade de sítios ativos disponíveis [14,57,63].

Na **Tabela 2.2**, são apresentados alguns eletrocatalisadores derivados da ZIF-67 contendo metais adicionais. Em um estudo conduzido por Lourenço et al. (2021), foi realizada a impregnação de íons níquel na estrutura da ZIF-67 utilizando etanol ou metanol como solventes para dispersão do cátion metálico. Embora as condições de calcinação tenham sido mantidas constantes (forno pré-aquecido a 350 °C, em atmosfera de ar por 2 h), observou-se que a alteração do solvente resultou na formação de produtos distintos [63].

Na impregnação com metanol, os padrões de difração revelaram a preservação da estrutura da ZIF-67 sem a formação de fases secundárias. Em contraste, quando etanol foi utilizado como solvente, foi identificada, além da ZIF-67, a presença de um hidróxido duplo lamelar de cobalto-níquel (Co-Ni-LDH). Essa formação é comum nesse meio reacional, devido à hidrólise dos íons níquel, que promove a degradação parcial da ZIF-67 e a consequente liberação de íons Co^{2+} , que precipitam na forma de LDH bimetálico [63].

Como resultado, após a etapa de calcinação, foram obtidos materiais distintos: $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ (derivado da incorporação em metanol), com $\eta = 341$ mV; $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ (derivado da incorporação em etanol), com $\eta = 333$ mV. A maior atividade eletrocatalítica observada no $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ é atribuída à maior concentração de íons Ni^{3+} e Co^{3+} , bem como ao aumento na densidade de vacâncias de oxigênio, conforme demonstrado pelas análises de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) [63].

Tabela 2. 2 Materiais bimetálicos derivados da ZIF-67.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm^{-2}) mV vs RHE	Tafel (mV dec^{-1})	Eletrólito/Substrato	Referência
Nanoplasmas Fe- Co_3O_4	262	43	1 M KOH/GCE	[60]
Ni/Zn/Co/NC	300	112	1 M KOH/GCE	[71]
$\text{NiCoO}_2 @ \text{CeO}_2$	540	72	1 M KOH/GCE	[72]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$	320	84	0,1 M KOH/NF	[73]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	341	66,9	1 M KOH/NF	[63]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$	333	93,8	1 M KOH/NF	[63]
$\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{2,6}\text{O}_4$	356	80,99	1 M KOH/NF	[14]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{2,2}\text{O}_4$	338	80,95	1 M KOH/NF	[14]
MnCo_2O_4	400	190	1 M KOH/CGE	[74]
ZnCo_2O_4 HPs	380	92	1 M KOH/GCE	[75]

ZnCo ₂ O ₄ /FeOOH HPs	299	69	1 M KOH/GCE	[75]
GCE – Eletrodo de carbono vítreo / NF – Espuma de Níquel / HPs – Poliedros ocos				

No estudo conduzido por Yu *et al.* (2020) [75], a impregnação do segundo metal foi realizada após a calcinação do precursor. Inicialmente, foi sintetizada uma ZnCo-ZIF, que posteriormente foi submetida a tratamento térmico em atmosfera de ar (aquecimento a 2 °C/min até 300 °C, por 2 h), resultando na formação de poliedros ocos de cobaltita de zinco (ZnCo₂O₄ HPs).

Em seguida, utilizando sulfato de ferro (II) como fonte de Fe²⁺, foi obtido o compósito ZnCo₂O₄/FeOOH HPs, no qual o grupo FeOOH se deposita na forma de nanofios sobre a superfície dos poliedros de ZnCo₂O₄. A presença desses nanofios de FeOOH promoveu um aumento expressivo na atividade eletrocatalítica para a OER, reduzindo o sobrepotencial de 380 mV para 299 mV, além de melhorar a cinética da reação, evidenciada pela diminuição da inclinação de Tafel de 92 para 69 mV dec⁻¹.

Esse desempenho superior é atribuído à melhor penetração do eletrólito possibilitada pela morfologia com nanofios, que favorece a maior exposição dos sítios ativos, bem como à interação sinérgica entre os componentes do compósito, que pode modular a estrutura eletrônica do sistema e facilitar a ocorrência da reação de evolução do oxigênio (OER) [75].

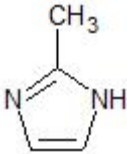
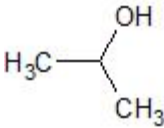
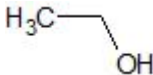
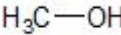
Capítulo 3

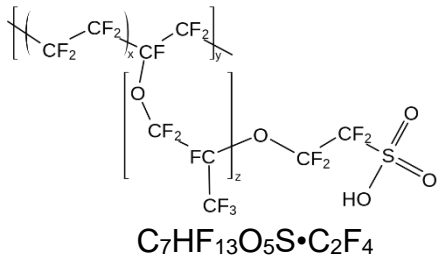
Metodologia

3.1 MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados nas sínteses descritas neste trabalho – incluindo os sais metálicos, solventes e o ligante orgânico – foram empregados sem qualquer tipo de purificação prévia. A **Tabela 3.1**, contém a lista completa com suas respectivas especificações e fontes comerciais.

Tabela 3. 1 Lista dos reagentes usados nas sínteses.

Reagente	Composição/Estrutura	Origem	Grau de Pureza
LIGANTE			
2-metilimidazol (2-Hmim)		Sigma-Aldrich	99%
SOLVENTES			
Álcool isopropílico	 C ₃ H ₈ O	Vetec	99%
Etanol	 C ₂ H ₅ OH	Dinâmica Química	99%
Metanol	 CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	99%
SAIS METÁLICOS			
Nitrato de cobalto II hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Dinâmica Química	99%
Nitrato de manganês II hidratado	Mn(NO ₃) ₂ .xH ₂ O	Vetec	99%
Nitrato de níquel II hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec	99%

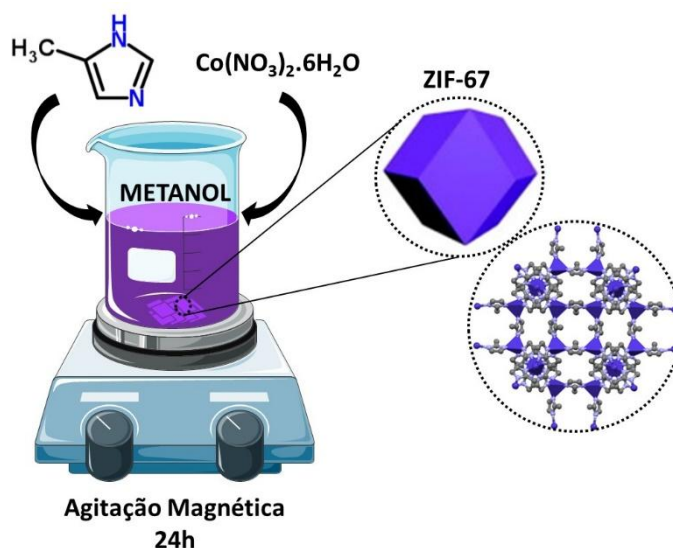
Nitrato de zinco II hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	99%
Nitrato de ferro III hexahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
Cloreto de manganês	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99%
Cloreto de níquel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Neon	99%
Cloreto de zinco	$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		99%
Cloreto de ferro	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
Sulfato de manganês	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vete	99%
Sulfato de níquel	$\text{Ni}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99%
Sulfato de zinco	$\text{Zn}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica Química	99%
Sulfato de ferro	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Synth	99%
DEMAIS REAGENTES			
Ácido clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37%
Água deionizada	H_2O	-	-
Espuma de níquel	Ni metálico	QiJing Ltd., China	99,8%
Hidróxido de potássio	KOH	Nuclear	> 85%
Nafion	 $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$	Sigma-Aldrich	5 wt.% em álcool e água

3.2 SÍNTESE DA ZIF-67

A síntese da ZIF-67 foi realizada com base na otimização do procedimento descrito em [76]. Para isso, utilizou-se uma proporção de 1:15, em mmol, entre o sal metálico e o ligante, com excesso do último. Duas soluções metanólicas de

32,5 mL cada foram preparadas separadamente: uma contendo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,359 g) e outra contendo o ligante 2-metilimidazol (2-Hmin) (1,239 g). Após a completa homogeneização, as soluções foram misturadas e mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente por 24 horas, até a formação do sólido de coloração roxa. O material cristalino foi então coletado por centrifugação (15 minutos a 4000 rpm) e seco à temperatura ambiente. O **Esquema 3.1** ilustra o processo de síntese da ZIF-67.

Esquema 3. 1 Representação da síntese da ZIF-67.



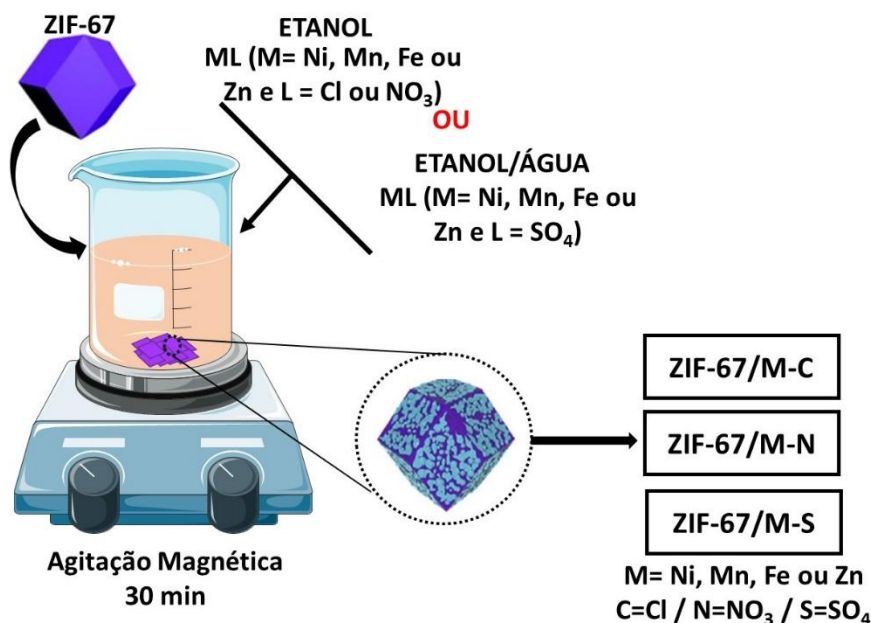
3.3 MODIFICAÇÃO DA ZIF-67

Foram realizadas impregnações, adaptando o método reportado em [77], dos seguintes íons metálicos na estrutura da ZIF-67: níquel, manganês, ferro e zinco. Além disso, variou-se a fonte dos íons, utilizando sais metálicos com contraíons nitrato, cloreto e sulfato. O procedimento consistiu na solubilização de 100 mg dos sais metálicos em 75 mL de etanol. Em seguida, 50 mg de ZIF-67 foram adicionados à solução, e o sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 minutos. A ZIF-67 modificada foi coletada por centrifugação e reservada para a produção dos eletrocatalisadores.

Para as impregnações com sais de sulfato foi necessário utilizar uma mistura de solventes composta por 10 mL de água e 65 mL de etanol. Inicialmente, os sais metálicos foram solubilizados em água deionizada com auxílio de ultrassom. Após a homogeneização, adicionou-se o etanol, seguindo-se então o mesmo procedimento para a adição da ZIF-67 e a coleta do pó

resultante. O **Esquema 3.2** apresenta a representação do processo de impregnação e a nomenclatura adotada para os materiais sintetizados neste trabalho.

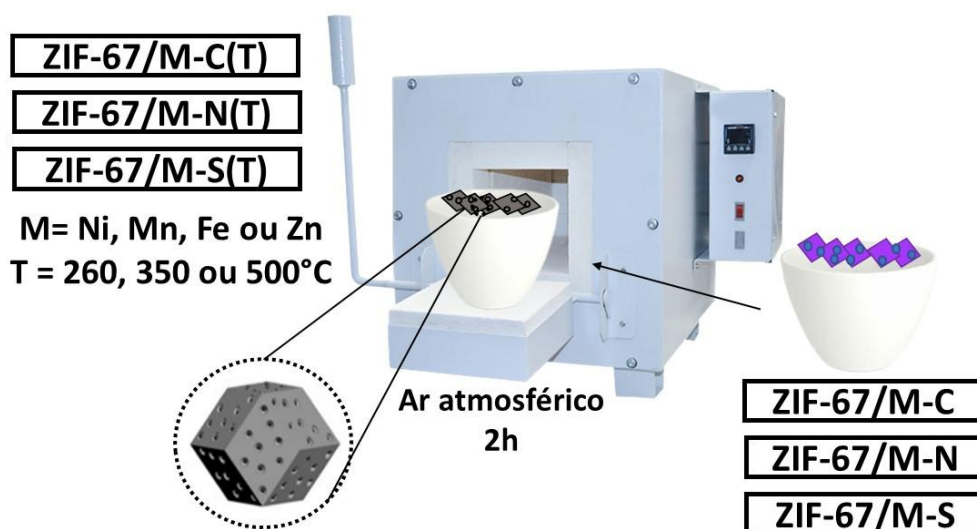
Esquema 3. 2 Representação do processo de impregnação da ZIF-67 com os metais Fe, Ni, Mn e Zn, usando os sais com contra-íons: sulfato, cloreto e nitrato.



3.4 PRODUÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores foram produzidos por meio da calcinação da ZIF-67 modificada, adaptando o procedimento descrito em [8]. Para isso, 30 mg de cada amostra de ZIF-67 após impregnação foram colocados em um forno e submetidos a calcinação em ar atmosférico por 2 horas, nas temperaturas de 260°C, 350°C e 500°C. Após o aquecimento, os materiais foram resfriados à temperatura ambiente. O **Esquema 3.3** apresenta as condições experimentais avaliadas e a nomenclatura adotada para os eletrocatalisadores produzidos.

Esquema 3. 3 Representação dos parâmetros de calcinação investigados.

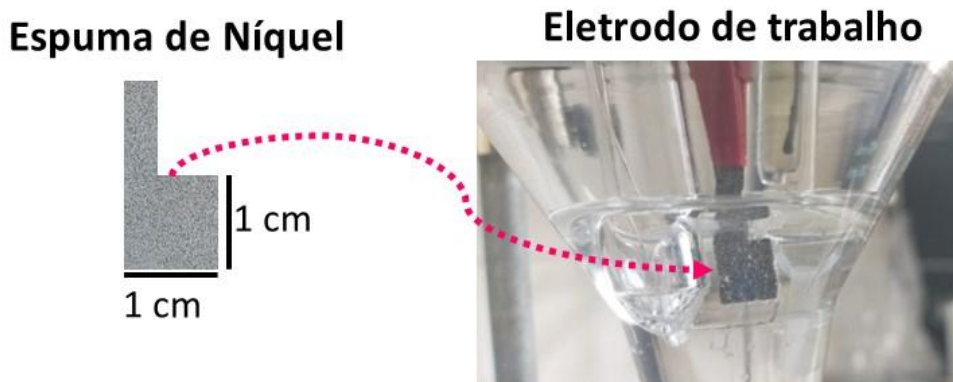


3.5 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, os eletrocatalisadores foram depositados sobre espuma de níquel, que foi utilizada como coletor de corrente. As espumas (**Figura 3.1**) possuem porosidade $\geq 95\%$, composição de 99,8% de níquel e área útil de 1 cm². Inicialmente, a fim de remover impurezas da superfície da espuma de níquel, estas foram submetidas à sonicação por 8 minutos em ultrassom, utilizando-se sequencialmente uma solução de HCl 3 mol/L, álcool isopropílico e água deionizada. Após este procedimento, as espumas foram secas à temperatura ambiente.

Posteriormente, as tintas catalíticas foram preparadas pela dispersão de 5 mg dos eletrocatalisadores em uma solução contendo 20 μ L de Nafion (agente aglutinante) e 500 μ L de álcool isopropílico. A suspensão resultante foi homogeneizada por agitação em ultrassom [78]. Por fim, cada tinta catalítica foi aplicada por gotejamento (*drop-casting*) na superfície previamente limpa da espuma de níquel e os eletrodos de trabalho foram secos à temperatura ambiente.

Figura 3. 1 Representação do eletrodo de trabalho.



3.6 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

3.6.1 Difração De Raios-X

As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão (NPE-LACOM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Para tal, foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, percorrendo uma faixa de varredura com 2θ entre 3° e 80° , usando um passo de $0,02^\circ/2s$, com fonte monocromática de radiação de $K\alpha = 0,15 \text{ nm}$ (referente ao cobre).

3.6.2 Espectroscopia De Absorção Molecular Na Região Do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados no Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da Paraíba (LASOM-PB), também localizado no Departamento de Química da UFPB. Os dados foram obtidos a partir do uso de um espectrofotômetro FTIR, Shimadzu modelo IR Prestige-21. A técnica adotada foi o uso de pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% de amostra e a taxa de varredura varrida foi de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.6.3 Espectroscopia Raman

As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras, localizado no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. Foi utilizado o XploRa Plus (HORIBA) laser visível com

comprimento de onda 785 nm (10% de potência), com o microscópio Raman com lente de aumento de 10x.

3.6.4 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos materiais após a impregnação foram medidas no LabFilm no departamento de Engenharia de Energias Renováveis da UFPB. Para tal, foi usado um termoanalisador DTG-60 Shimadzu e então 10 mg de cada amostra foi adicionada a um porta amostra de alumina. A análise ocorreu no intervalo de temperatura de 30 a 900°C, o aquecimento seguiu uma vazão de 50 mL/min, em atmosfera de O₂ e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.6.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa das MOFs após a modificação de sua estrutura foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu, sendo registrados no intervalo espectral de 190 a 800 nm. O método empregado foi o da dispersão da amostra em uma pastilha de sulfato de bário (BaSO₄), sendo este usado como padrão de referência.

3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos eletrocatalisadores e sua composição foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FESEM, Tescan, Modelo Mira 3) acoplada ao espectrômetro de dispersão de energia (EDS, Oxford, Modelo X-ACT IE150). As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB.

3.7 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com um módulo de impedância FRA32M acoplado. Diante da disponibilidade, dois equipamentos semelhantes foram usados: um localizado no Departamento de Engenharia de Materiais e outro no Departamento de Química, ambos da UFPB. Os testes ocorreram em temperatura ambiente de 25°C e em meio básico, com solução

eletrolítica de KOH na concentração de 1 mol/L. A célula eletroquímica adotada é composta por três eletrodos. São eles: o de mercúrio/óxido de mercúrio (Hg/HgO) como eletrodo de referência; o contraeletrodo, uma placa de platina; e o eletrodo de trabalho (contendo os eletrocatalisadores sintetizados).

3.7.1 Voltametria de Varredura Linear

Por meio da polarização anódica, é possível avaliar, diretamente, a eficiência da OER. Esta polarização é feita a partir da voltametria de varredura linear (LSV, sigla do inglês *Linear Sweep Voltammetry*). Antes das medidas de LSV, o conjunto eletrodos/eletrocatalisador, foi submetido a 20 ciclos de voltametria cíclica (CV, sigla do inglês *Cyclic Voltammetry*), para a ativação do eletrocatalisador. Tal processo foi realizado com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em uma faixa de potencial de 0 – 0,5 V vs. Hg/HgO [78].

Também é necessário determinar a resistência do eletrólito e realizar a compensação da queda ôhmica (iRs, sendo Rs a resistência da solução eletrolítica). Isso foi feito por meio da espectroscopia de impedância. Só então as medidas de LSV foram realizadas.

Os voltamogramas foram gerados usando uma varredura de 5 mV s⁻¹ e numa faixa de potencial de 0,2 – 1,6 V vs. Hg/HgO. Após a obtenção dos potenciais com a correção do valor de iRs, os valores foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE, sigla do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*) usando a equação de Nernst (Equação 3.1) [78].

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0,059pH + 0,098 \quad (3.1)$$

Sendo o pH referente a solução eletrolítica empregada de KOH (1 mol/L) com valor por volta de 13,5.

Após obtidos os voltamogramas, os valores de sobrepotenciais foram determinados via Equação 3.2.

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 V \quad (3.2)$$

As medidas de inclinação de Tafel também foram realizadas a partir das curvas de LSV. Como dito anteriormente, esta análise possibilita averiguar a cinética dos eletrocatalisadores. A Equação 3.3 evidencia como é determinado o valor de Tafel.

$$E_{RHE} = \alpha + b \log(j) \quad (3.3)$$

Com E_{RHE} sendo o potencial, α uma constante, $b = E_{RHE}/\log(j)$ é a inclinação de Tafel dado em mV dec^{-1} e j a densidade de corrente.

3.7.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é utilizada para determinação da capacitância de dupla camada (C_{DL}) e consequentemente, a área eletroquimicamente ativa (ECSA, sigla do inglês *Electrochemical Active Surface Area*). O estudo das reações de oxirredução das espécies eletroativas é feito mediante a aplicação de um potencial variante em determinado tempo (taxa de varredura). O potencial aplicado é em uma região não-faradaica e as taxas de varredura avaliadas estão entre $10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$.

A C_{DL} é extraída das curvas de voltametria cíclica via a Equação 3.4, na qual há uma relação linear entre o pico de corrente anódica (i_a), a taxa de varredura (v) e a própria C_{DL} .

$$i_a = vC_{DL} \quad (3.4)$$

Já a ECSA, representa a área do material que é realmente exposta ao eletrólito e, portanto, é a parte da superfície na qual realmente ocorre a OER. Deste modo, é fornecida informação sobre a propriedade eletrocatalítica inerente aos eletrocatalisadores [79]. De acordo com o retratado por McCrory *et al.*, 2013 [80] a ECSA pode ser medida relacionando a C_{DL} e C_s (capacitância específica), como evidenciado na Equação 3.5.

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_s} \quad (3.5)$$

No caso dos materiais estudados no presente trabalho, o valor da capacitância específica não é determinado, sendo assim, a relação de proporcionalidade entre a ECSA e a C_{DL} é usada para inferir qual eletrocatalisador possui maior área eletroquimicamente ativa [81].

3.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

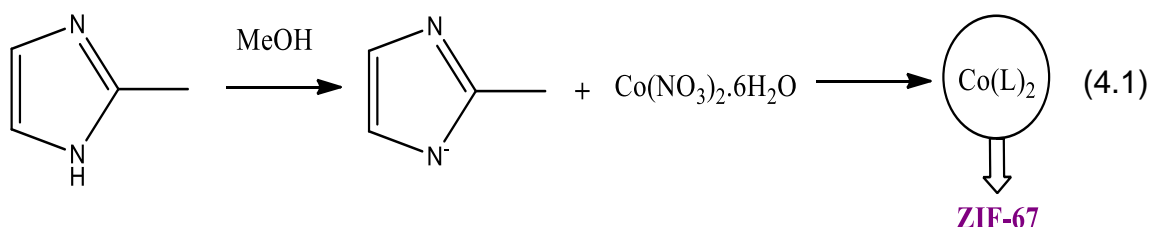
A EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), é empregada para investigação dos processos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, dando informações acerca da catálise e cinética da reação [82]. Esta análise é feita com a polarização do eletrodo em três diferentes potenciais. A intenção é averiguar o que está ocorrendo antes, durante e após o potencial de início da OER. É usada uma faixa de frequência de 0,01 Hz – 10 kHz e uma amplitude de tensão de 10 mV. Os espectros de impedância foram obtidos utilizando um modelo de circuito equivalente e um procedimento de ajuste não-linear por mínimos quadrados, implementado através do software Z-View.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 MÉTODO DE SÍNTESE

As rotas sintéticas empregadas mostraram-se eficazes e reprodutíveis. A otimização da síntese da ZIF-67, utilizando menores quantidades de reagentes e um tempo reduzido de reação, não resultou em prejuízo no rendimento, que foi aproximadamente 53% (**Equação 4.1**).



Após a etapa de impregnação, foi possível observar visualmente a modificação da ZIF-67, evidenciada pela alteração na coloração do pó em todas as amostras (**Figura 4.1**). Nos casos de impregnação com o contra-íon sulfato, a tonalidade roxa característica da ZIF-67 tornou-se praticamente imperceptível, indicando uma possível mudança de fase do material. Diferentemente das outras impregnações, nas quais foram observadas duas tonalidades distintas ou intensificação do roxo, como no caso dos materiais contendo manganês.

Nessa etapa, os rendimentos em massa foram da ordem de 50%, sendo necessária a repetição do procedimento antes de avançar para a etapa de calcinação. De forma similar, durante a preparação dos eletrocatalisadores, o processo também precisou ser repetido. Em cada etapa, os materiais foram caracterizados para monitorar as alterações químicas e estruturais decorrentes das modificações aplicadas, bem como para avaliar o impacto dessas mudanças na atividade eletrocatalítica para a reação de oxigênio (OER).

Figura 4. 1 ZIF-67 e sólidos cristalinos obtidos após etapa de impregnação.



4.2 ATIVIDADE ELETROQUÍMICA

Inicialmente, foram realizadas as análises eletroquímicas com o objetivo de avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores, para posteriormente investigar as características químicas, morfológicas e estruturais que justificam a performance dos materiais na OER.

Os eletrocatalisadores serão agrupados conforme a temperatura de calcinação aplicada, apresentando-se a seguir apenas os gráficos referentes à síntese em que a impregnação da ZIF-67 foi realizada com o cátion metálico de ferro. As curvas correspondentes aos demais eletrocatalisadores, que seguem padrão similar, encontram-se disponíveis nos Apêndices.

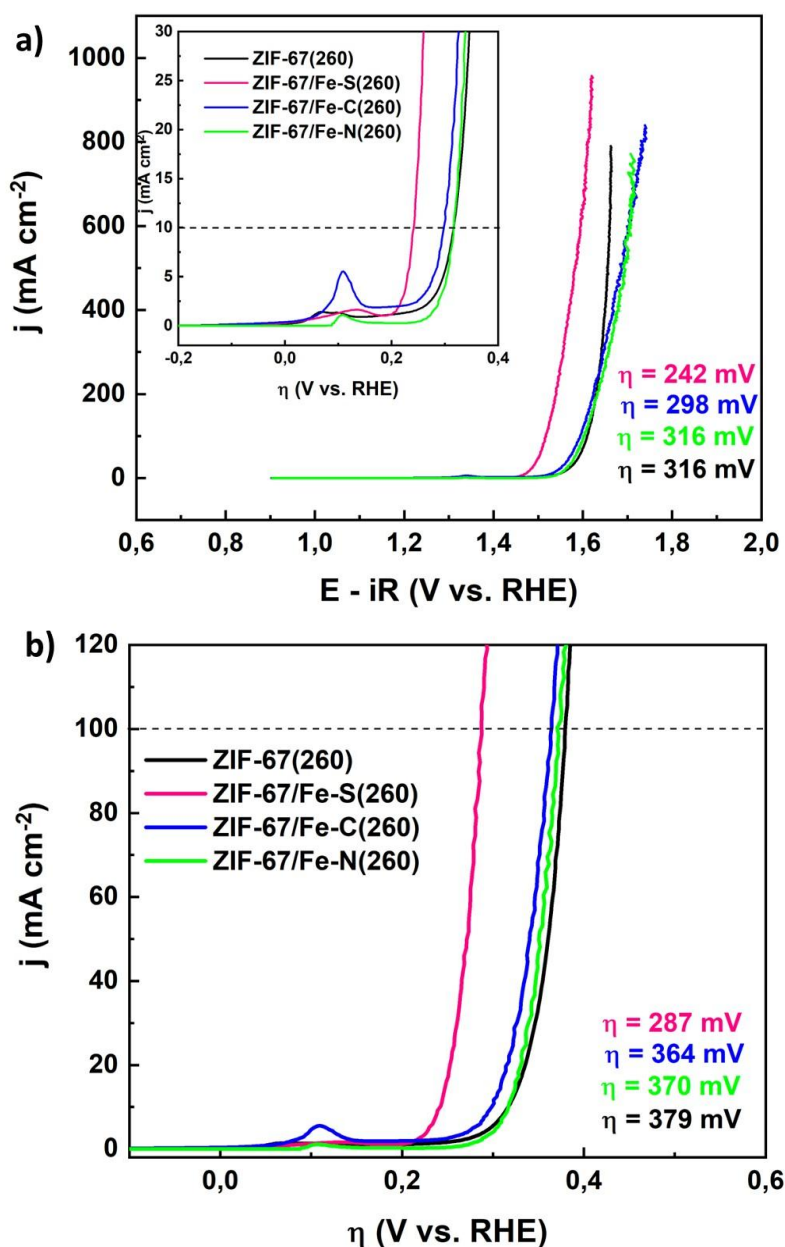
4.2.1 Calcinação em $T = 260^{\circ}\text{C}$

Os sobrepotenciais (η), obtidos a partir das curvas de Voltametria de Varredura Linear (LSV), estão apresentados na **Figura 4.2**. Os valores de η ,

variam conforme o centro metálico e o contra-íon utilizados para modificar a estrutura da ZIF-67.

Os derivados obtidos via impregnação com sulfato e cloreto de ferro apresentaram sobrepotenciais para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (**Figura 4.2a**) dentro da faixa considerada ideal para a OER, conforme a classificação proposta por Tahir [26], com valores de 242 mV e 298 mV, respectivamente. Essa atividade eletrocatalítica é comparável à dos eletrocatalisadores tradicionais, como IrO_2 e RuO_2 (em meio alcalino), o que demonstra o grande potencial desses materiais para a aplicação proposta.

Figura 4. 2 Curvas de polarização anódica evidenciando o η para 10 (a) e 100 mA cm^{-2} (b) para os derivados da ZIF-67/Fe(S), ZIF-67/Fe(C) e ZIF-67/Fe(N) calcinados em $T = 260^\circ\text{C}$.



O eletrocatalisador ZIF-67/Fe-S(260) mantém sua atividade na faixa considerada ideal para densidades de corrente mais elevadas (Figura 4.2b), apresentando um sobrepotencial de $\eta = 287$ mV para $j = 100$ mA cm⁻². É importante avaliar a eficiência dos eletrocatalisadores também em densidades de corrente elevadas, pois em aplicações comerciais os eletrodos devem suportar correntes próximas a 500 mA cm⁻² [84].

A ordem crescente dos valores de sobrepotencial para as duas densidades de corrente estudadas é: ZIF-67/Fe-S(260) < ZIF-67/Fe-C(260) < ZIF-67/Fe-N(260) < ZIF-67(260). Todos esses eletrocatalisadores apresentam desempenho superior à espuma de níquel sem deposição dos materiais sintetizados, que possui sobrepotenciais de $\eta = 514$ mV e 810 mV para $j = 10$ e 100 mA cm⁻², respectivamente (**Apêndice A**).

Na **Tabela 4.1** estão destacados os valores de sobrepotencial para os demais eletrocatalisadores (as curvas correspondentes estão no Apêndice B). Os resultados foram organizados por centro metálico, o que facilita a compreensão lógica dos dados.

Observa-se que, assim como os derivados da ZIF-67 contendo ferro, os eletrocatalisadores contendo zinco seguem a mesma ordem crescente de sobrepotencial para 10 e 100 mA cm⁻²: $\eta = S < C < N$. Já os derivados contendo níquel e manganês apresentam sequências diferentes: Para 10 mA cm⁻², $\eta = N < S < C$; para 100 mA cm⁻², $\eta = N < C < S$.

Todos os eletrocatalisadores contendo Ni, Zn e Mn calcinados a 260°C apresentam sobrepotenciais superiores ao do material base ZIF-67(260), indicando desempenho eletrocatalítico inferior, tanto para densidades de corrente mais baixas (10 mA cm⁻²) quanto para as mais elevadas (100 mA cm⁻²). Esse comportamento contrasta com os eletrocatalisadores contendo Fe, que superam o desempenho do material base, indicando melhor eficiência na catálise da OER.

Tabela 4. 1 Valores de sobrepotencial para produzir densidade de corrente de 10 e 100 mAcm⁻² destacando os eletrocatalisadores obtidos em T = 260°C e os respectivos centros metálicos e contra-íons usados na etapa de impregnação.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs RHE	η (100 mA cm ⁻²) mV vs RHE	Centro metálico	Contra-ion
Espuma de Ni	514	810	-	-
ZIF-67(260)	316	379	-	-

ZIF-67/Fe-S(260)	242	287	Fe	S
ZIF-67/Fe-C(260)	298	364	Fe	C
ZIF-67/Fe-N(260)	316	370	Fe	N
ZIF-67/Ni-N(260)	342	423	Ni	N
ZIF-67/Ni-C(260)	360	473	Ni	C
ZIF-67/Ni-S(260)	357	456	Ni	S
ZIF-67/Zn-S(260)	323	379	Zn	S
ZIF-67/Zn-C(260)	334	407	Zn	C
ZIF-67/Zn-N(260)	364	485	Zn	N
ZIF-67/Mn-S(260)	372	452	Mn	S
ZIF-67/Mn-C(260)	372	452	Mn	C
ZIF-67/Mn-N(260)	349	448	Mn	N

A partir das curvas de LSV também é possível extrair os valores das inclinações de Tafel. Os resultados obtidos para os eletrocatalisadores à base de ferro estão representados na **Figura 4.3** (os demais estão disponíveis no **Apêndice C**). Por meio dessa análise, investiga-se a cinética eletrocatalítica da OER utilizando a equação de Tafel: $E = a + b \log(j_0)$, em que E é o potencial, a é o intercepto relacionado à densidade de corrente de troca (j_0) e b é a inclinação da reta, denominada inclinação de Tafel, diretamente relacionada à cinética do eletrocatalisador [85].

Valores menores de inclinação de Tafel indicam uma cinética mais favorável, pois refletem menor demanda energética (potencial) para alcançar a mesma densidade de corrente (por exemplo, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$). Assim, essa análise também permite comparar diretamente a eficiência dos eletrocatalisadores.

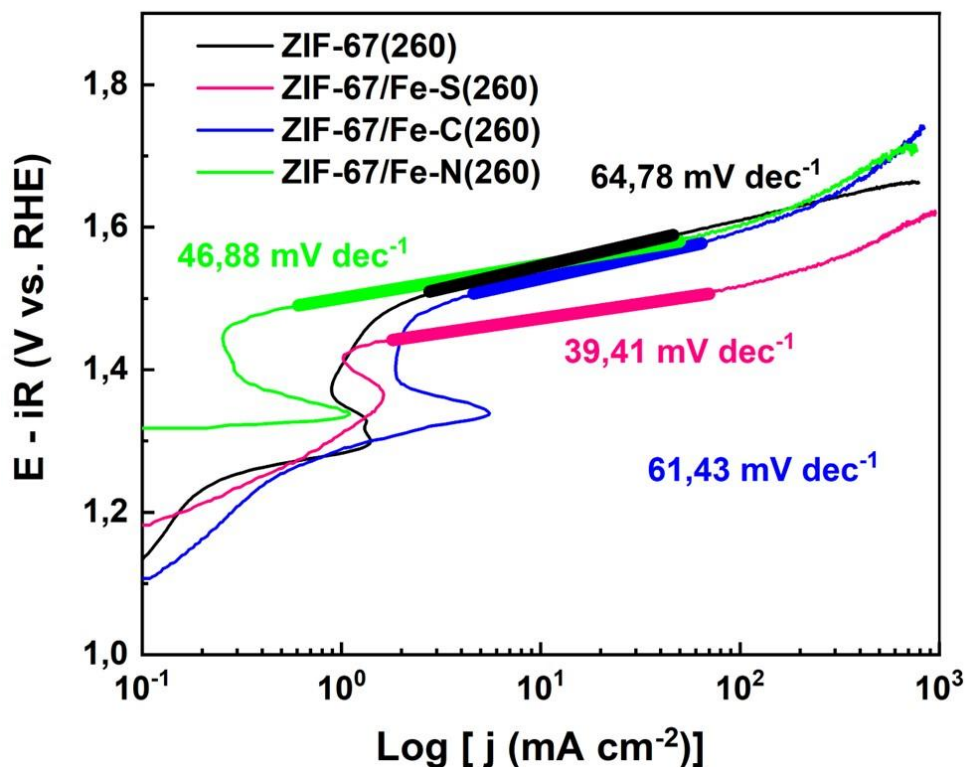
Para os materiais contendo ferro (**Figura 4.3**), a ordem de eficiência cinética, do menor para o maior valor de Tafel, é: $S < N < C$. Para os demais eletrocatalisadores (**Apêndice C**), as ordens observadas foram: Níquel: $N < C < S$; Manganês e zinco: $S < C < N$.

De acordo com a correlação entre o mecanismo da OER e os valores de Tafel, o eletrocatalisador ZIF-67/Fe-S(260), com $b = 39,41 \text{ mV dec}^{-1}$, possui cinética capaz de ultrapassar as três primeiras etapas da reação de evolução de oxigênio (descritas pelas equações 1.4 a 1.7), o que sustenta seu excelente desempenho, também evidenciado pelos baixos sobrepotenciais.

Os eletrocatalisadores ZIF-67/Fe-N(260) e ZIF-67/Zn-S(260) apresentam como etapa limitante a terceira etapa da OER, com valores de Tafel de 46,88 e

57,85 mV dec^{-1} , respectivamente. Já os demais eletrocatalisadores possuem a segunda etapa como limitante — geralmente relacionada à adsorção das espécies intermediárias na superfície catalítica (**Apêndice C**).

Figura 4. 3 Gráfico de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 260^\circ\text{C}$.



Por meio das análises de voltametria cíclica (CV), realizadas em uma região não faradaica com taxas de varredura entre 10–100 mV s^{-1} (**Apêndice D**), foram determinadas as capacitâncias de dupla camada (C_{DL}) dos eletrocatalisadores. Esse parâmetro está diretamente relacionado à área eletroquimicamente ativa (ECSA), segundo a equação: $\text{ECSA} = C_{\text{DL}} / C_s$, em que C_s é a capacitância específica da superfície (geralmente assumida como constante para comparação entre os materiais). Assim, quanto maior o valor de C_{DL} , maior será a ECSA, refletindo uma maior disponibilidade de sítios ativos para a OER.

A determinação de C_{DL} foi feita com base na relação linear entre a corrente anódica (i_a) extraída dos voltamogramas e a taxa de varredura. Os voltamogramas (**Apêndice E**) apresentam forma quase retangular e ausência de picos de oxirredução, caracterizando a predominância da corrente capacitiva e a ausência de processos faradaicos. Além disso, observa-se um aumento

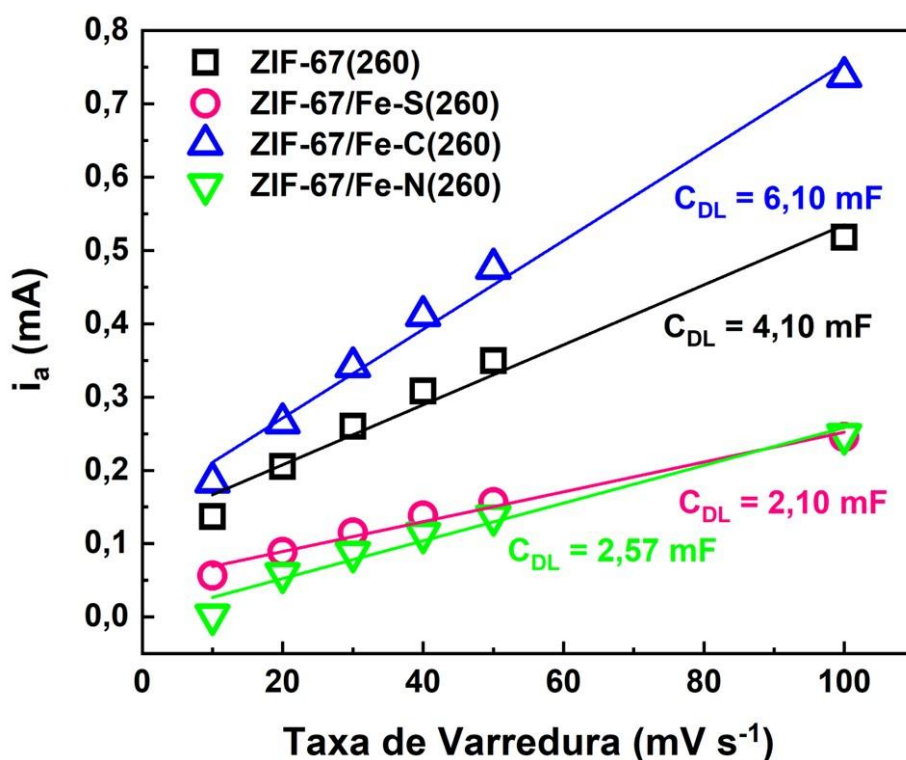
proporcional das áreas das curvas com o incremento da taxa de varredura, comportamento típico de processos não faradaicos relacionados à dupla camada elétrica.

Na **Figura 4.4** são apresentados os valores de C_{DL} para os eletrocatalisadores contendo ferro (os gráficos referentes aos demais materiais estão dispostos no **Apêndice F**). A ordem crescente de C_{DL} para os eletrocatalisadores de ferro foi: $S < N < C$, indicando que o eletrodo obtido com o contra-íon cloreto possui a maior área eletroquimicamente ativa entre os três. Esse resultado corrobora parcialmente as análises eletroquímicas anteriores.

Para os demais eletrocatalisadores, foram observadas as seguintes sequências: Níquel: $S < C < N$; Manganês e zinco: $C < N < S$.

Esses dados reforçam que, embora a C_{DL} (e, conseqüentemente, a ECSA) seja um indicativo da disponibilidade de sítios ativos, ela deve ser analisada em conjunto com outros parâmetros eletroquímicos (como sobrepotencial e Tafel) para uma avaliação mais completa da eficiência dos eletrocatalisadores na OER.

Figura 4. 4 Curva anódica i_a em função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 260^\circ\text{C}$.



A **Tabela 4.2** apresenta um resumo dos principais resultados obtidos nas análises eletroquímicas realizadas. Os dados indicam que os eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER), produzidos a partir da ZIF-67 impregnada com sais sulfatos dos metais ferro, zinco e manganês, exibem maior atividade eletrocatalítica em comparação com os derivados obtidos a partir dos respectivos sais cloretos e nitratos.

Por outro lado, para os eletrocatalisadores contendo níquel, os melhores desempenhos foram observados nos materiais oriundos da impregnação com sais de nitrato, destacando a dependência do comportamento eletrocatalítico em relação tanto ao metal de transição utilizado quanto ao contra-íon presente no sal precursor.

Tabela 4. 2 Resumo dos valores obtidos a partir das análises eletroquímicas para calcinação com $T = 260^{\circ}\text{C}$.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs RHE	η (100 mA cm ⁻²) mV vs RHE	Tafel (mV dec ⁻¹)	C _{DL} (mF)
ZIF-67(260)	316	379	64,78	4,10
ZIF-67/Fe-S(260)	242	287	39,41	2,10
ZIF-67/Fe-C(260)	298	364	61,43	6,10
ZIF-67/Fe-N(260)	316	370	46,88	2,57
ZIF-67/Ni-N(260)	342	423	83,13	5,62
ZIF-67/Ni-C(260)	360	473	87,20	2,67
ZIF-67/Ni-S(260)	357	456	101,7	1,79
ZIF-67/Zn-S(260)	323	379	57,85	16,11
ZIF-67/Zn-C(260)	334	407	66,10	2,73
ZIF-67/Zn-N(260)	364	485	88,78	4,22
ZIF-67/Mn-S(260)	372	452	84,61	7,44
ZIF-67/Mn-C(260)	372	452	84,61	4,32
ZIF-67/Mn-N(260)	349	448	94,01	6,71

Outra técnica empregada para o estudo da cinética dos eletrocatalisadores foi a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As medidas de EIS foram realizadas em três diferentes potenciais, correspondentes aos seguintes estágios: antes da reação, na região de *onset* (ponto de início da OER), e durante a reação propriamente dita. A seleção desses potenciais foi baseada nas curvas de LSV, considerando os pontos de inflexão característicos do início da OER.

A **Figura 4.5** apresenta os diagramas de Bode e Nyquist para os eletrocatalisadores contendo íons ferro (os gráficos para os demais materiais

estão dispostos no **Apêndice G**). Com base no gráfico de Bode, observa-se que a OER ocorre por meio de duas constantes de tempo do tipo $\tau = RC$, indicando que, além do processo de transferência de carga, há também a ocorrência de fenômenos mais complexos, como a adsorção de espécies intermediárias.

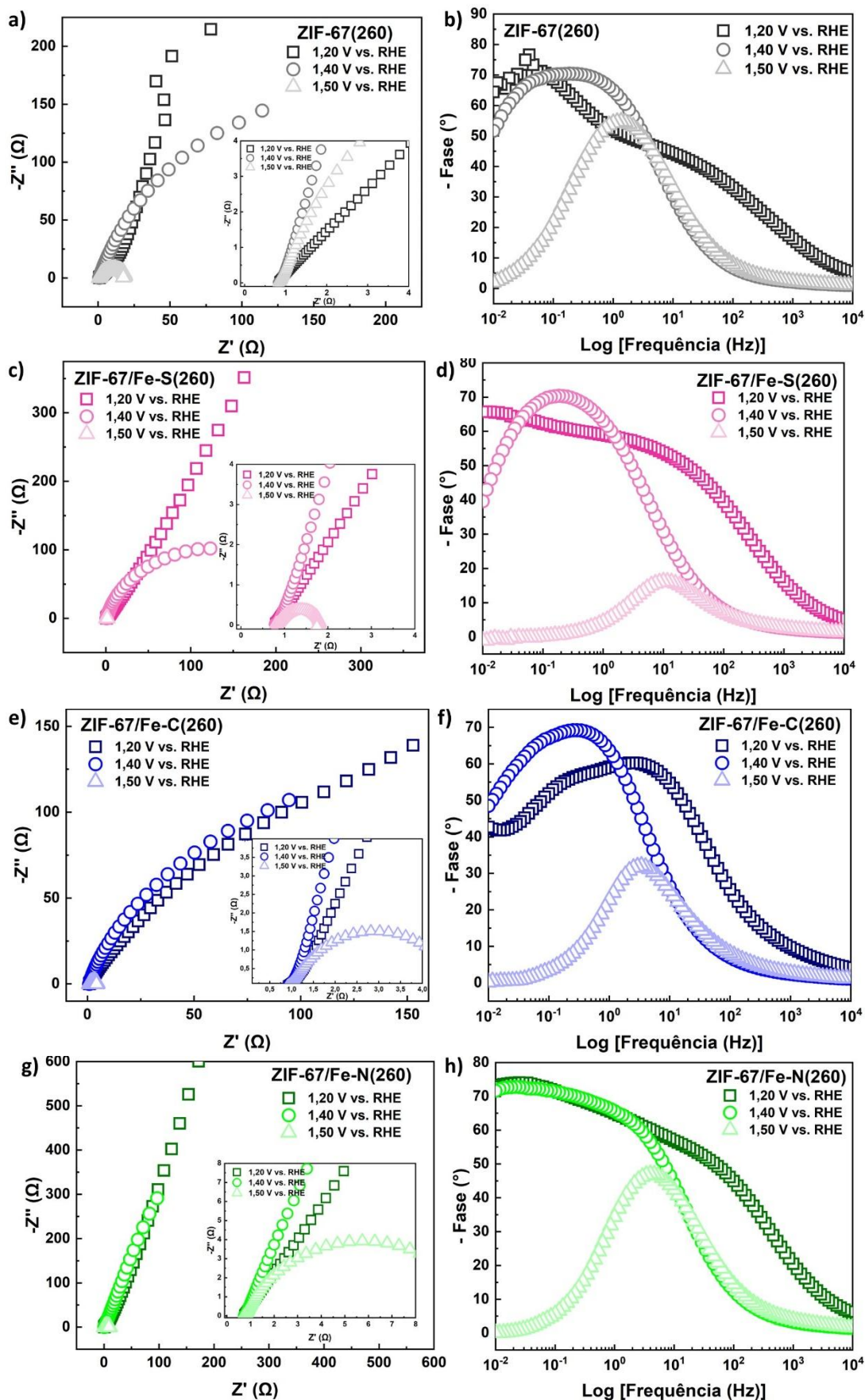
Dessa forma, o circuito equivalente que melhor representa esse comportamento é o proposto por Harrington e Conway, expresso como: $R_s (C_{DL} [R_{CT} (R_{ad} || C_{ad})])$ [89].

Esse circuito, ilustrado na própria **Figura 4.5**, é composto por:

- **R_s** : resistência ôhmica da solução eletrolítica;
- **C_{DL}** : capacitância da dupla camada;
- **R_{CT}** : resistência de transferência de carga, associada à taxa geral da OER;
- **R_{ad}** : resistência de adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrodo;
- **C_{ad}** : capacitância relativa às espécies adsorvidas durante a OER.

Os elementos R_{CT} , R_{ad} e C_{ad} são responsáveis por descrever os processos faradaicos envolvidos na reação.

Figura 4. 5 Gráficos de Nyquist [a] ZIF-67(260), c) ZIF-67/Fe-S(260), e) ZIF-67/Fe-C(260) e g) ZIF-67/Fe-N(260)] e de Bode [b] ZIF-67(260), d) ZIF-67/Fe-S(260), f) ZIF-67/Fe-C(260) e h) ZIF-67/Fe-N(260)], destacando o circuito equivalente que descreve o processo da OER.



Para a determinação das capacitâncias, inicialmente, um elemento de fase constante (CPE) foi usado para modelar o comportamento de um capacitor imperfeito. A partir da impedância da CPE dada por $Z_{CPE} = [Q_{CPE}(i\omega)^n]^{-1}$, onde Q é o parâmetro de pseudocapacitância e n é o expoente ($0 < n \leq 1$) que descreve a depressão do semicírculo, a verdadeira capacitância (C) foi então calculada por $C = R^{(1-n)/n} Q_{CPE}^{1/n}$, onde R é R_{CT} ou R_{ad} e Q_{CPE} pode ser Q_{CPE-dl} ou Q_{CPE-ad} [89-92]. Todos os resultados dos ajustes estão listados na **Tabela 4.3**.

Os valores de R_s fornecem informações sobre o contato elétrico entre o sistema eletrocatalisador/espuma de Ni/eletrolito [89]. Para todos os catalisadores listados na **Tabela 4.3**, os valores de R_s são inferiores a 2Ω , o que indica um bom desempenho dos sistemas analisados. Já a R_{CT} representa a resistência de transferência de carga associada às várias etapas da OER. Valores menores de R_{CT} indicam melhor desempenho eletrocatalítico na OER [91,93]. Observa-se que, com o aumento do potencial aplicado – ou seja, à medida que a OER se inicia –, há uma diminuição do R_{CT} , o que evidencia que a reação está sendo favorecida.

Tabela 4. 3 Valores obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica para os eletrocatalisadores calcinados em $T = 260^\circ\text{C}$.

Catalisador/ Potencial (V vs. RHE)	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	C_{DL} (mF)	R_{ad} (Ω)	C_{ad} (mF)
ZIF-67(260)					
1,20	0,872	33,83	5,569	6000	23,60
1,40	0,955	139,5	56,83	240,8	18,40
1,50	0,854	1,171	14,44	17,96	13,10
ZIF-67/Fe-S(260)					
1,20	0,814	260,6	10,54	10816	4,486
1,40	0,958	45,59	42,41	188,4	20,19
1,50	0,855	0,985	20,36	0,015	565,7
ZIF-67/Fe-C(260)					
1,20	0,876	444,6	26,78	161,6	202,1
1,40	0,999	162,9	67,70	108,1	42,46
1,50	0,952	0,646	10,08	3,050	19,90
ZIF-67/Fe-N(260)					
1,20	1,898	199,9	3,874	20389	3,523
1,40	0,856	87,60	32,06	4227	12,99
1,50	0,815	3,321	9,890	6,072	11,11
ZIF-67/Ni-S(260)					
1,20	0,860	159,5	3,560	16676	1001
1,40	0,831	23,56	55,10	1848	1000
1,50	0,932	51,95	32,10	3,829	1017

ZIF-67/Ni-C(260)					
1,20	1,127	87,14	4,539	7279	7,247
1,40	0,875	0,181	0,679	1353	48,78
1,50	0,981	0,144	0,033	52,79	21,60
ZIF-67/Ni-N(260)					
1,20	1,104	79,89	11,60	3147	7,866
1,40	0,825	152,4	52,29	326,0	24,30
1,50	0,822	14,12	25,60	13,43	24,94
ZIF-67/Zn-S(260)					
1,20	1,430	8,785	13,26	16886	60,88
1,40	1,051	0,443	12,59	21100	393,4
1,50	1,106	2,047	30,42	14,44	45,43
ZIF-67/Zn-C(260)					
1,20	1,991	98,24	4,326	9845	7,117
1,40	0,972	324,8	31,50	951,6	8,127
1,50	0,919	0,455	5,474	22,47	9,193
ZIF-67/Zn-N(260)					
1,20	0,866	27,48	1,110	748,5	126,5
1,40	0,901	60,27	24,01	473,3	214,4
1,50	0,897	20,92	11,62	43,71	13,37
ZIF-67/Mn-S(260)					
1,20	1,004	26,23	8,670	50884	142,6
1,40	0,804	129,4	66,96	640,0	35,09
1,50	0,822	58,87	41,19	28,09	194,1
ZIF-67/Mn-C(260)					
1,20	2,015	100,3	7,368	27128	14,39
1,40	0,943	146,1	35,22	722,0	37,49
1,50	0,961	69,54	21,95	27,62	202,6
ZIF-67/Mn-N(260)					
1,30	0,519	72,85	29,68	4981	58,54
1,65	0,638	0,962	5,258	1,252	2,369
1,70	0,623	0,535	2,878	0,778	3,902

De modo geral, os valores de C_{DL} são mais elevados no potencial de início da OER (1,40 V vs. RHE), o que indica uma maior disponibilidade de sítios ativos nesse estágio do processo. Já os valores de R_{ad} , que estão relacionados à resistência das espécies adsorvidas, diminuem à medida que a OER se inicia. Esse comportamento sugere que, conforme a reação avança, ocorre uma facilitação na adsorção das espécies intermediárias sobre a superfície ativa do eletrocatalisador.

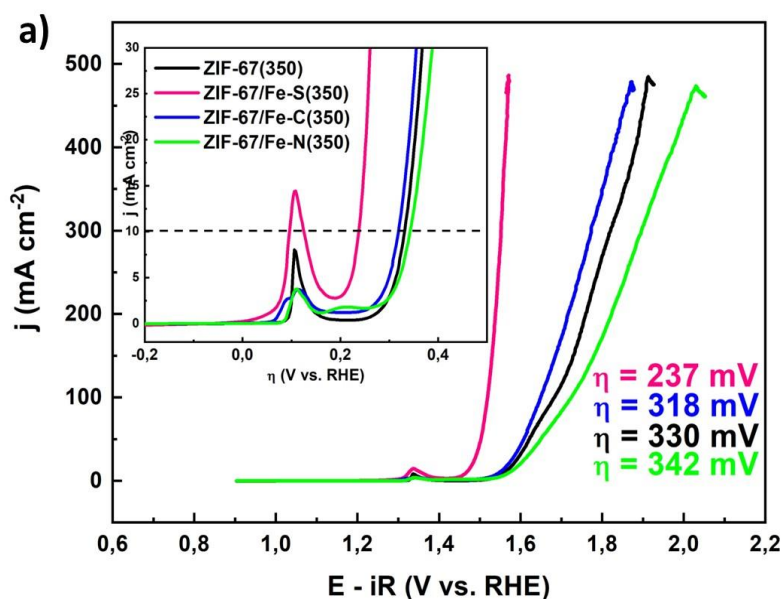
Todas as motivações e análises para chegar aos resultados do desempenho eletrocatalítico na OER serão os mesmos para as demais temperaturas de calcinação analisadas sendo, portanto, apenas discutido os resultados obtidos daqui por diante.

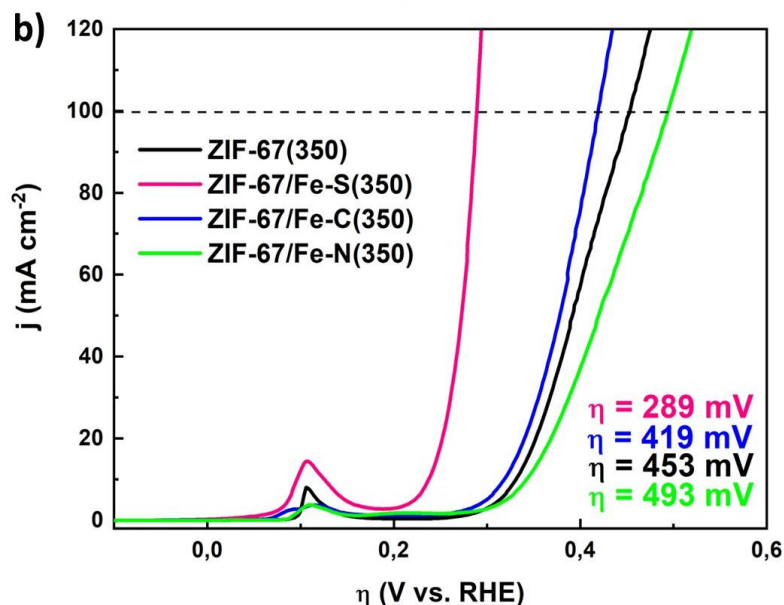
4.2.2 Calcinação em $T = 350^{\circ}\text{C}$

Levando em consideração os eletrocatalisadores obtidos a partir da temperatura de calcinação de 350°C , observa-se, na **Figura 4.6a**, que o derivado no qual a impregnação foi realizada com sulfato de ferro apresenta o menor valor de sobrepotencial, comportamento semelhante ao observado para $T = 260^{\circ}\text{C}$. Esse material apresentou um $\eta = 237\text{ mV}$ para atingir a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , sendo, portanto, classificado como ideal segundo os critérios propostos por Tahir [26].

Além disso, para essa densidade de corrente ($j = 10\text{ mA cm}^{-2}$), a ordem crescente dos valores de sobrepotencial obtidos entre os eletrocatalisadores avaliados foi: ZIF-67/Fe-S(350) < ZIF-67/Fe-C(350) < ZIF-67(350) < ZIF-67/Fe-N(350).

Figura 4. 6 Curvas de polarização anódica evidenciando η para 10 (a) e 100 mA cm^{-2} (b) para os derivados da ZIF-67/Fe(S), ZIF-67/Fe(C) e ZIF-67/Fe(N) calcinados em $T = 350^{\circ}\text{C}$.





Observando os valores de sobrepotencial para $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, nota-se que o eletrocatalisador ZIF-67/Fe-S(350) mantém seu desempenho dentro da faixa ideal ($\eta = 289 \text{ mV}$), enquanto os demais são classificados como bons, com $\eta > 400 \text{ mV}$. De modo geral, tanto para 10 quanto para 100 mA cm^{-2} , os eletrocatalisadores contendo ferro seguem a ordem crescente de sobrepotencial $S < C < N$, comportamento semelhante ao observado para os materiais calcinados a 260°C .

De acordo com a **Tabela 4.4**, os derivados da ZIF-67 modificados com níquel, zinco e manganês apresentam a seguinte sequência de sobrepotencial para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$: $C < S < N$ (vide **Apêndice H**).

Considerando os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67 modificada com nitratos – ZIF-67/Fe-N(350), ZIF-67/Zn-N(350), ZIF-67/Ni-N(350) e ZIF-67/Mn-N(350) –, observa-se que todos apresentam valores de sobrepotencial superiores ao da ZIF-67(350), o que indica uma atividade inferior na OER em relação ao material base.

Quando os valores de sobrepotencial são analisados para a produção de uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , o padrão de eficiência eletrocatalítica segue, para todos os centros metálicos, a sequência: $S < C < N$, exceto para o sistema contendo manganês, cujo comportamento segue a ordem: $S < N < C$.

Tabela 4. 4 Valores de sobrepotencial para produzir densidade de corrente de 10 e 100 mA cm⁻² destacando os eletrocatalisadores obtidos em T = 350°C e os respectivos centros metálicos e contra-íons usados na etapa de impregnação.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs RHE	η (100 mA cm ⁻²) mV vs RHE	Centro metálico	Contra-íon
Espuma de Ni	514	810	-	-
ZIF-67(350)	330	453	-	-
ZIF-67/Fe-S(350)	237	289	Fe	S
ZIF-67/Fe-C(350)	318	419	Fe	C
ZIF-67/Fe-N(350)	342	493	Fe	N
ZIF-67/Ni-C(350)	316	469	Ni	C
ZIF-67/Ni-S(350)	331	425	Ni	S
ZIF-67/Ni-N(350)	341	512	Ni	N
ZIF-67/Zn-C(350)	310	424	Zn	C
ZIF-67/Zn-S(350)	313	404	Zn	S
ZIF-67/Zn-N(350)	336	453	Zn	N
ZIF-67/Mn-C(350)	321	470	Mn	C
ZIF-67/Mn-S(350)	334	429	Mn	S
ZIF-67/Mn-N(350)	334	453	Mn	N

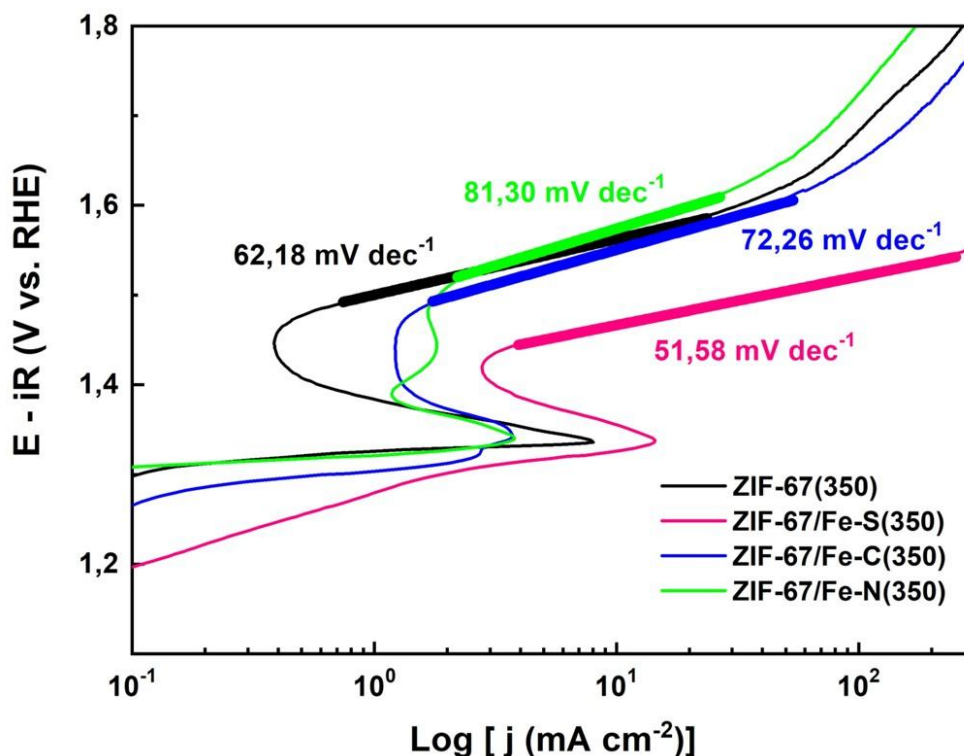
Nota-se que, assim como na análise do sobrepotencial, a sequência de melhor desempenho eletrocatalítico – ou seja, do menor para o maior valor de inclinação de Tafel – para os eletrocatalisadores contendo ferro segue a ordem: S < C < N (**Figura 4.7**). Para os demais eletrocatalisadores (**Apêndice I**), a sequência observada é: S < N < C.

No caso dos materiais contendo níquel, observa-se uma inversão entre os eletrocatalisadores ZIF-67/Ni-S(350) e ZIF-67/Ni-N(350), com valores muito próximos: 81,61 mV dec⁻¹ e 80,76 mV dec⁻¹, respectivamente. Essa diferença sutil pode ser atribuída ao potencial de início da OER, que é muito semelhante entre os dois materiais, justificando também os valores similares de Tafel.

Além disso, os resultados da análise da inclinação de Tafel fornecem informações sobre a etapa determinante da reação eletrocatalítica. Com base no mecanismo proposto por Krasil'shchikov, a OER em meio básico ocorre por meio de quatro etapas sucessivas (**Equações 1.4–1.7**) [86,87].

De acordo com esse modelo, o eletrocatalisador ZIF-67/Fe-S(350), com inclinação de Tafel de 51,58 mV dec⁻¹, tem a terceira etapa como etapa limitante da reação. Já os demais eletrocatalisadores analisados apresentam como etapa determinante a adsorção de espécies intermediárias, indicando uma cinética menos favorável à evolução de oxigênio.

Figura 4. 7 Gráfico de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 350^{\circ}\text{C}$.



Os valores experimentais de inclinação de Tafel, por vezes mais elevados do que os esperados teoricamente, ocorrem devido à complexidade dos experimentos eletroquímicos [88], nos quais múltiplos processos podem ocorrer simultaneamente durante a OER [79]. Um desses processos é a influência da corrente capacitiva associada aos picos de oxidação. Esses picos, quando apresentam intensidade relativamente alta, tendem a retardar a estabilização da curva de corrente, de modo que o início da reação ocorre praticamente na iminência da relaxação do pico até a estabilização completa do sistema.

Dessa forma, nem sempre é possível obter uma região completamente linear no gráfico de Tafel, o que dificulta uma determinação precisa da inclinação. Esse fator explica a inversão na sequência de desempenho entre o sobrepotencial e a inclinação de Tafel para alguns materiais – sendo o primeiro (sobrepotencial) na ordem $S < C < N$, e o segundo (Tafel), $S < N < C$ – com exceção dos eletrocatalisadores ZIF-67/Fe-S(350), ZIF-67/Fe-C(350) e ZIF-67/Fe-N(350), que mantêm consistência entre as análises.

Como exposto no **Apêndice J**, observa-se que, para todos os metais utilizados na modificação da ZIF-67, os eletrocatalisadores preparados com cloreto como contra-íon apresentam picos de oxidação de maior intensidade,

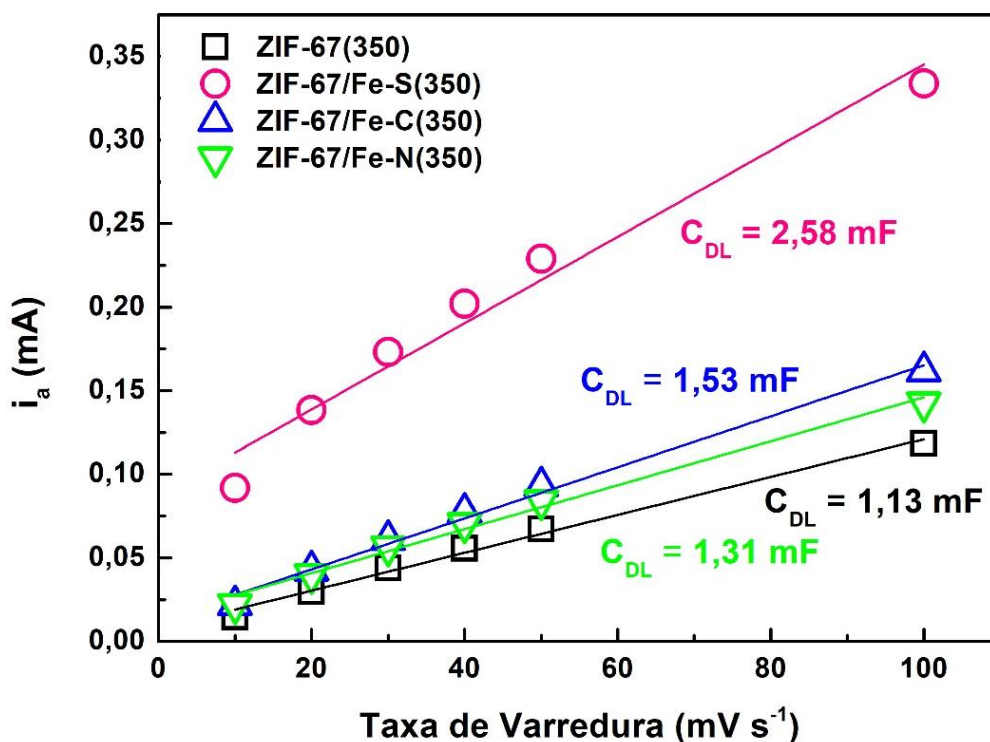
próximos ao início da OER. Essa característica pode interferir diretamente na análise cinética, justificando as discrepâncias nos valores de Tafel.

A **Figura 4.8** apresenta os valores de capacitância de dupla camada (C_{DL}) para os eletrocatalisadores contendo ferro (os gráficos correspondentes aos demais materiais encontram-se no **Apêndice L**). Os valores obtidos seguem a ordem: $N < C < S$, indicando que o eletrodo obtido via impregnação com sulfato de ferro apresenta maior área eletroquimicamente ativa, refletindo uma maior disponibilidade de sítios ativos para ocorrência da OER.

De maneira geral, os demais eletrocatalisadores também seguem a sequência $N < C < S$, com exceção daqueles contendo zinco, os quais seguem a ordem $S < N < C$. Essa inversão pode estar relacionada a diferenças na quantidade de defeitos estruturais, morfologia ou porosidade, características que afetam a acessibilidade dos sítios ativos.

Por fim, destaca-se que a presença dos íons Fe, Ni, Mn e Zn nas estruturas modificadas da ZIF-67 é essencial para a melhoria das propriedades catalíticas, contribuindo para a eficiência da OER.

Figura 4. 8 Curva anódica i_a em função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 350^\circ\text{C}$.



Na **Tabela 4.5** pode ser observado um resumo dos resultados das análises eletroquímicas. Os dados obtidos sugerem que, produzir

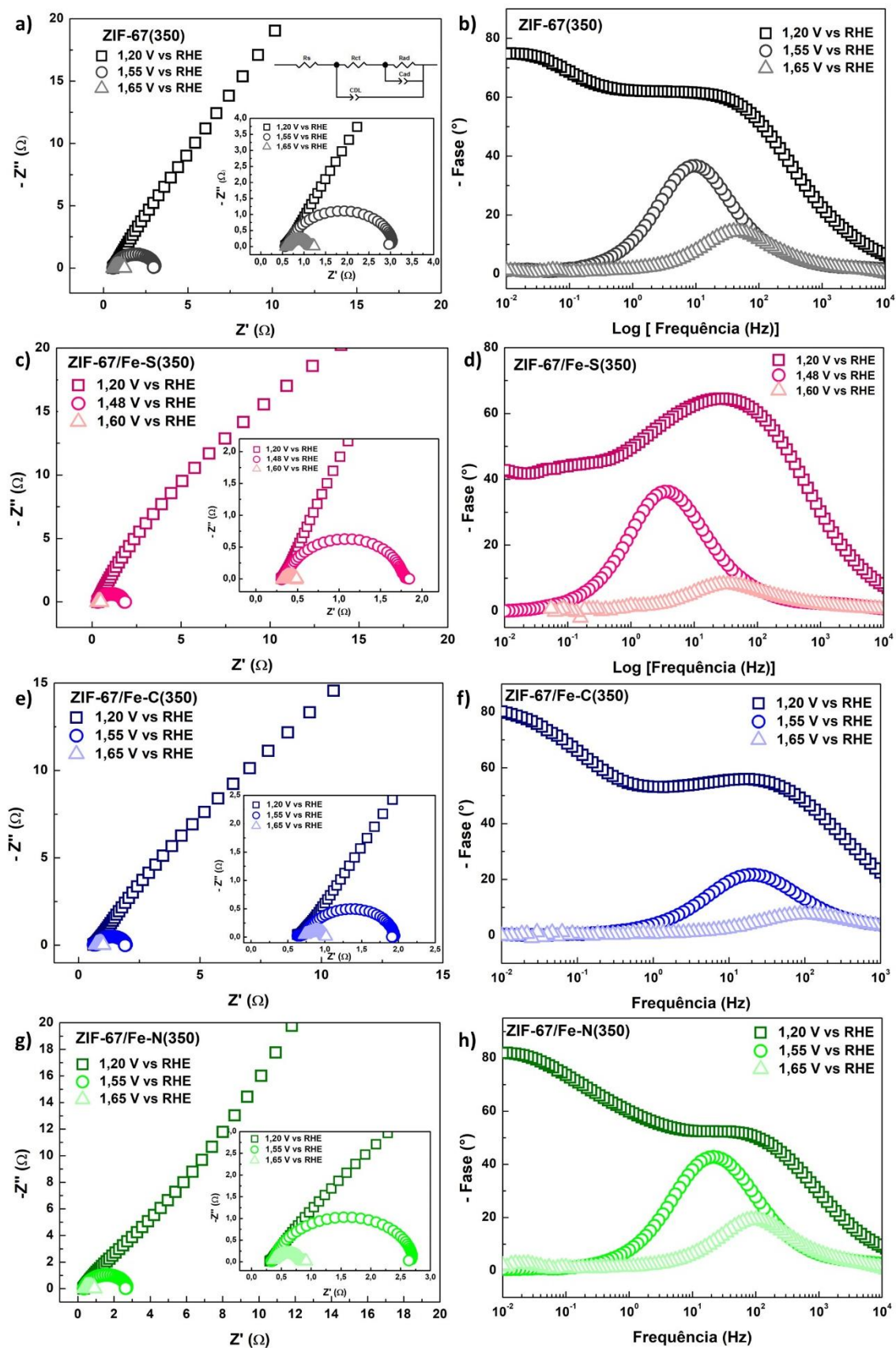
eletrocatalisadores para OER a partir da ZIF-67 impregnada com sais metálicos de sulfato dos metais ferro, níquel, zinco e manganês, possuem superior atividade eletrocatalítica em comparação com os sais de cloreto e nitrato dos mesmos metais.

Tabela 4. 5 Resumo dos valores obtidos a partir das análises eletroquímicas para calcinação com $T = 350^{\circ}\text{C}$.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs RHE	η (100 mA cm ⁻²) mV vs RHE	Tafel (mV dec ⁻¹)	C _{DL} (mF)
ZIF-67(350)	330	453	62,18	1,13
ZIF-67/Fe-S(350)	237	289	51,58	2,58
ZIF-67/Fe-C(350)	318	419	72,26	1,53
ZIF-67/Fe-N(350)	342	493	81,30	1,31
ZIF-67/Ni-C(350)	316	469	81,40	3,84
ZIF-67/Ni-S(350)	331	425	82,12	6,91
ZIF-67/Ni-N(350)	341	512	118,8	2,51
ZIF-67/Zn-C(350)	310	424	98,80	4,94
ZIF-67/Zn-S(350)	313	404	78,05	1,82
ZIF-67/Zn-N(350)	336	453	93,20	2,60
ZIF-67/Mn-C(350)	321	470	104,5	3,09
ZIF-67/Mn-S(350)	334	429	68,09	3,42
ZIF-67/Mn-N(350)	334	453	76,40	1,38

Na **Figura 4.9**, é observado os gráficos de Nyquist e Bode para os eletrocatalisadores contendo Fe calcinados na temperatura de 350°C , as curvas obtidas a partir da análise de EIS para os demais materiais estão apresentadas no **Apêndice M**. Foi utilizado o mesmo circuito equivalente empregado para os derivados da ZIF-67 calcinados a 260°C para ajustar os dados obtidos.

Figura 4. 9 Gráficos de Nyquist [a] ZIF-67(350), c) ZIF-67/Fe-S(350), e) ZIF-67/Fe-C(350) e g) ZIF-67/Fe-N(350)] e Bode [b] ZIF-67(350), d) ZIF-67/Fe-S(350), f) ZIF-67/Fe-C(350) e h) ZIF-67/Fe-N(350)], destacando o circuito equivalente que descreve o processo da OER.



A **Tabela 4.6** apresenta os valores obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais. Considerando os valores de resistência ôhmica (R_s), observa-se que, para todos os eletrocatalisadores e em todos os níveis de polarização analisados, os valores se mantêm menores ou igual a $2\ \Omega$. Esse resultado indica a existência de bom contato elétrico entre o sistema eletrocatalisador/espuma de Ni/eletrolito [89].

Os gráficos de Nyquist (**Figuras 4.9a–c, e, g**, bem como os correspondentes aos demais eletrocatalisadores apresentados no **Apêndice M**) exibem um semicírculo incompleto na região de baixa frequência, o que é característico de processos limitados por transferência de massa [91]. Essa interpretação é corroborada pelos valores de R_{ad} , que se apresentam mais elevados nessa faixa de potencial, antes do início efetivo da OER [92]. Em contrapartida, os valores de resistência associada às espécies adsorvidas (R_{ad}) se mostram menores em potenciais mais elevados, ou seja, durante a reação, indicando que, à medida que a reação avança, há uma facilitação na adsorção das espécies intermediárias sobre a superfície ativa do eletrocatalisador.

Tabela 4. 6 Valores obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica para os eletrocatalisadores calcinados em $T = 350^\circ\text{C}$.

Catalisador/ Potencial (V vs. RHE)	$R_s\ (\Omega)$	$R_{CT}\ (\Omega)$	$C_{DL}\ (\text{mF})$	$R_{ad}\ (\Omega)$	$C_{ad}\ (\text{mF})$
ZIF-67(350)					
1,20	1,715	244,3	3,422	29160	4,934
1,55	0,590	0,474	7,243	1,888	11,54
1,65	0,587	0,142	3,767	0,427	3,309
ZIF-67/Fe-S(350)					
1,20	0,421	19,20	1,422	8587	1225,8
1,48	0,328	0,106	20,04	1,354	46,28
1,60	0,326	0,005	10,07	0,116	28,93
ZIF-67/Fe-C(350)					
1,20	0,820	112,5	3,203	3,40E+5	11,90
1,55	0,636	0,112	0,397	1,187	9,730
1,65	0,789	0,175	9,208	0,084	0,002
ZIF-67/Fe-N(350)					
1,20	2,000	95,82	5,567	38367	8,625
1,55	0,328	0,106	1,973	2,293	6,443
1,65	0,360	0,493	5,418	0,031	9127,4
ZIF-67/Ni-S(350)					
1,20	0,369	60,10	3,150	48997	54,97

1,55	0,345	0,049	0,001	1,957	7,686
1,65	0,490	0,005	0	0,362	4,913
ZIF-67/Ni-C(350)					
1,20	0,721	28,18	7,067	1120	8,025
1,53	0,574	0,929	23,93	2,777	45,45
1,65	0,637	0,018	0,0004	0,323	14,55
ZIF-67/Ni-N(350)					
1,20	0,763	187,2	14,35	1474	9,986
1,55	0,604	0,086	0,282	4,787	8,293
1,65	0,632	0,142	1,569	0,947	2,517
ZIF-67/Zn-S(350)					
1,20	0,296	156,5	6,729	4162	6,553
1,55	0,326	0,086	2,812	1,46	17,08
1,65	0,398	0,078	2,842	0,291	10,06
ZIF-67/Zn-C(350)					
1,20	0,553	17,00	6,913	926,5	11,08
1,55	0,393	0,101	3,200	1,274	41,60
1,65	0,396	0,049	1,812	0,221	23,23
ZIF-67/Zn-N(350)					
1,20	0,188	168,7	9,020	1523	3,697
1,55	0,305	0,077	0,801	1,413	7,922
1,65	0,310	0,058	0,537	0,317	5,623
ZIF-67/Mn-S(350)					
1,20	0,572	13,93	3,954	1,38E+5	262
1,55	0,485	0,098	1,349	2,312	19,9
1,65	0,524	0,080	4,599	0,325	11,9
ZIF-67/Mn-C(350)					
1,20	0,575	66,18	9,773	1975	5,373
1,55	0,570	0,415	0,356	1,623	25,55
1,65	0,653	0,038	0,817	0,353	9,166
ZIF-67/Mn-N(350)					
1,20	1,523	103,9	5,254	35651	9,222
1,55	0,379	0,064	0,918	1,864	7,757
1,65	0,396	0,076	0,573	0,481	4,140

Em relação a C_{DL} , destaca-se o eletrodo composto por ZIF-67/Ni-C(350) que apresenta o maior valor entre os demais seguido pelo ZIF-67/Fe-S(350) (C_{DL} = 23,93 e 20,04 mF, respectivamente) no potencial relacionado a iminência da OER. Isto está de acordo com o obtido na CV, na qual ZIF-67/Ni-C(350) possui uma das maiores C_{DL} . Quando observado nos maiores potenciais, este valor tende a diminuir devido à forte turbulência gerada pela liberação de bolhas de O_2 [92]. Os valores de R_{CT} , podem ser relacionados com a cinética dos eletrodos pois incorporam as resistências de transferência de carga das várias etapas da OER [91,93]. De modo geral, é maior no potencial mais baixo e na

ocorrência/após a OER este valor é bem pequeno, ou seja, a cinética é favorecida em maiores potenciais.

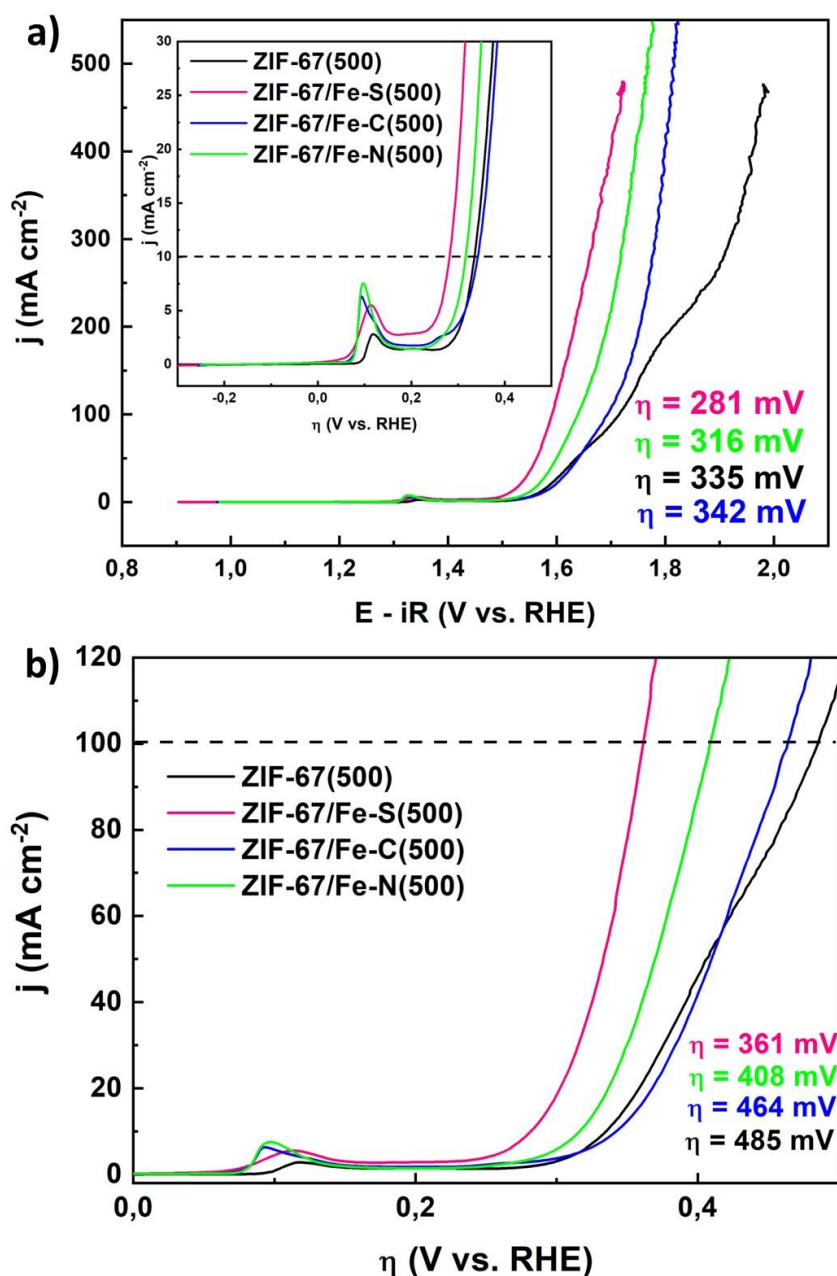
Levando em consideração os eletrodos contendo íons ferro, especificamente, tanto o R_s quanto o R_{CT} têm menores valores quando em frente ao sulfato como contra-íon e o R_{ad} da ZIF-67/Fe-S(350) vai aumentando com o aumento do potencial. Além disso a C_{DL} deste eletrocatalisador possui maior valor, em relação aos outros contra-íons usados, no potencial durante/após ocorrência da OER. Este conjunto de valores está de acordo com as demais análises eletroquímicas que indicam a combinação incorporação de íon ferro com contra-íon sulfato possuindo o melhor desempenho eletrocatalítico na OER.

4.2.3 Calcinação em $T = 500^\circ\text{C}$

Em relação aos eletrocatalisadores obtidos a partir da temperatura de calcinação de 500°C , observa-se na **Figura 4.10** que o catalisador ZIF-67/Fe-S(500) apresenta o menor valor de sobrepotencial ($\eta = 281\text{ mV}$) para a densidade de corrente $j = 10\text{ mA cm}^{-2}$, resultado semelhante ao observado nas temperaturas de 260°C e 350°C . A prevalência do menor sobrepotencial para o derivado da ZIF-67 modificado com sulfato de ferro também se mantém para $j = 100\text{ mA cm}^{-2}$, com $\eta = 361\text{ mV}$.

Tanto para densidades de corrente baixas quanto elevadas, a ordem crescente de sobrepotenciais observada para todos os centros metálicos analisados segue a sequência $S < N < C$ (**Apêndice N**). Destaca-se ainda que os eletrocatalisadores produzidos a partir de sais de cloreto apresentam valores de sobrepotencial superiores ao do material base (ZIF-67(500)), indicando atividade eletrocatalítica inferior à da ZIF-67 não modificada sob essas condições.

Figura 4. 10 Curvas de polarização anódica evidenciando η para 10 (a) e 100 mA cm⁻² (b) para os derivados da ZIF-67/Fe(S), ZIF-67/Fe(C) e ZIF-67/Fe(N) calcinados em T = 500°C.



Na **Tabela 4.7** é apresentado o resumo dos valores de sobrepotencial para todos os eletrocatalisadores produzidos por calcinação a 500 °C. Observa-se que, para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, apenas o ZIF-67/Fe-S(500) apresenta sobrepotencial na faixa considerada ideal, enquanto os demais eletrocatalisadores são classificados como excelentes, de acordo com a classificação proposta por Tahir [26]. Já para $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, o material ZIF-67/Fe-S(500), com $\eta = 361 \text{ mV}$, tem classificação de desempenho excelente e

os demais são enquadrados como bons, ou seja, sobrepotenciais entre 400 e 500 mV.

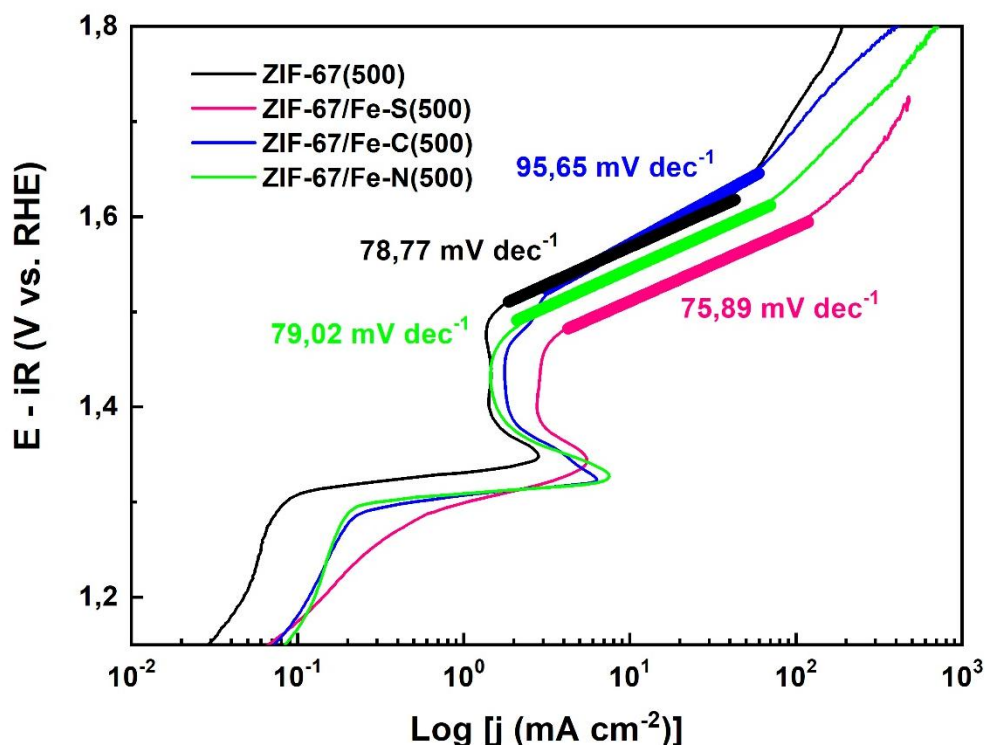
Tabela 4. 7 Valores de sobrepotencial para produzir densidade de corrente de 10 e 100 mA cm⁻² destacando os eletrocatalisadores obtidos em T = 500°C e os respectivos centros metálicos e contra-íons usados na etapa de impregnação.

Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs RHE	η (100 mA cm ⁻²) mV vs RHE	Centro metálico	Contra- íon
Espuma de Ni	514	810	-	-
ZIF-67(500)	335	485	-	-
ZIF-67/Fe-S(500)	281	361	Fe	S
ZIF-67/Fe-C(500)	342	464	Fe	C
ZIF-67/Fe-N(500)	316	408	Fe	N
ZIF-67/Ni-C(500)	338	449	Ni	C
ZIF-67/Ni-S(500)	311	397	Ni	S
ZIF-67/Ni-N(500)	316	418	Ni	N
ZIF-67/Zn-C(500)	347	469	Zn	C
ZIF-67/Zn-S(500)	317	421	Zn	S
ZIF-67/Zn-N(500)	338	445	Zn	N
ZIF-67/Mn-C(500)	344	468	Mn	C
ZIF-67/Mn-S(500)	320	405	Mn	S
ZIF-67/Mn-N(500)	320	414	Mn	N

Em relação às inclinações de Tafel, ou seja, à análise da cinética dos eletrocatalisadores, observa-se na **Figura 4.11** que os materiais modificados com ferro seguem a mesma ordem verificada para os valores de sobrepotencial, com a sequência crescente S < C < N. Essa mesma tendência é observada também para os demais metais (ver **Apêndice O**).

De acordo com o modelo de Krasil'shchikov, exceto para o ZIF-67/Mn-C(500), que apresenta uma inclinação de Tafel de 123,9 mV dec⁻¹ – indicando que a etapa limitante é a transferência de elétrons –, os demais eletrocatalisadores apresentam valores de Tafel entre 60 e 120 mV dec⁻¹. Nesse intervalo, a etapa limitante é atribuída a transformação química que ocorre após a primeira transferência de elétrons. Destacam-se, nesse contexto, os materiais ZIF-67/Mn-S(500) e ZIF-67/Fe-S(500), com inclinações de Tafel de 75,19 e 75,89 mV dec⁻¹, respectivamente, indicando desempenho cinético superior.

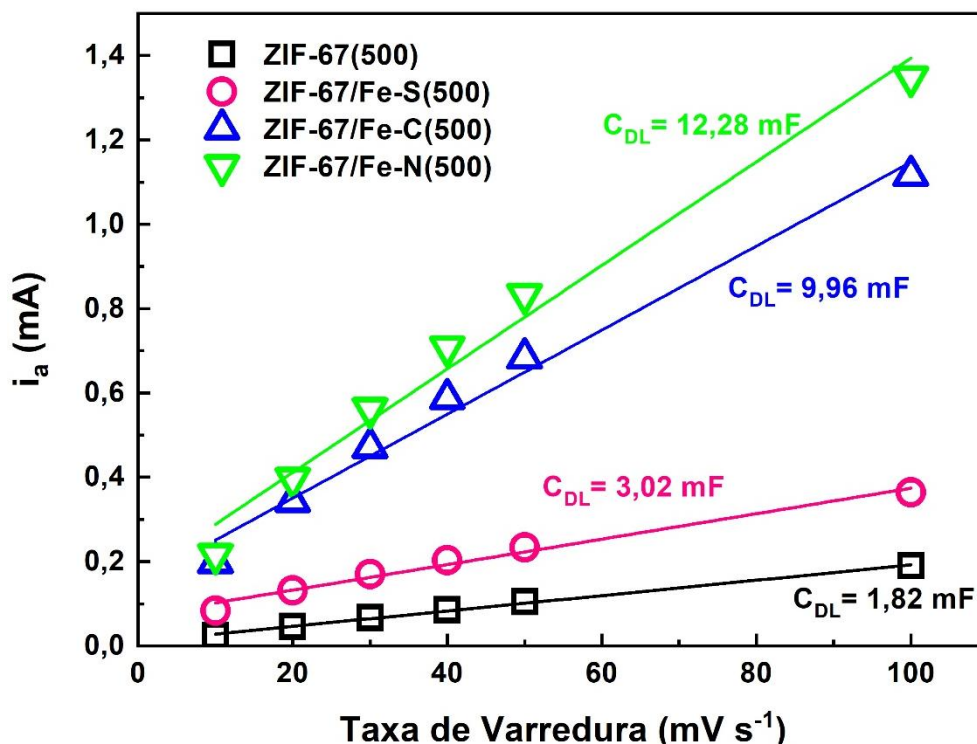
Figura 4. 11 Gráfico de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 500^{\circ}\text{C}$.



Já em relação a C_{DL} , observa-se na **Figura 4.12** que, para os eletrocatalisadores contendo ferro, a sequência de desempenho é $S < C < N$. Isso indica que a maior quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície ocorre quando a impregnação é realizada com sais de nitrato. O mesmo padrão é observado para os eletrocatalisadores à base de níquel (**Apêndice Q**).

Por outro lado, para os metais zinco e manganês, a ordem observada é de $S < N < C$. Essa inversão na sequência de melhores resultados pode estar relacionada à proximidade entre as atividades eletrocatalíticas desses materiais – ou seja, aos valores semelhantes de sobrepotencial e inclinação de Tafel –, além da possível influência dos parâmetros morfológicos, que podem impactar o desempenho dos eletrocatalisadores. Essa questão será discutida mais adiante.

Figura 4. 12 Curva anódica i_a em função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67/Fe calcinados com $T = 500^\circ\text{C}$.



A **Tabela 4.8** apresenta um resumo dos resultados obtidos nas análises eletroquímicas dos eletrocatalisadores preparados por calcinação a 500°C . De forma semelhante ao que foi observado para as calcinadas a 260 e 350°C , nota-se que a adição dos metais potencializa a atividade eletrocatalítica em comparação ao material base. De modo geral, a impregnação utilizando sais de sulfato tende a resultar em eletrocatalisadores mais ativos.

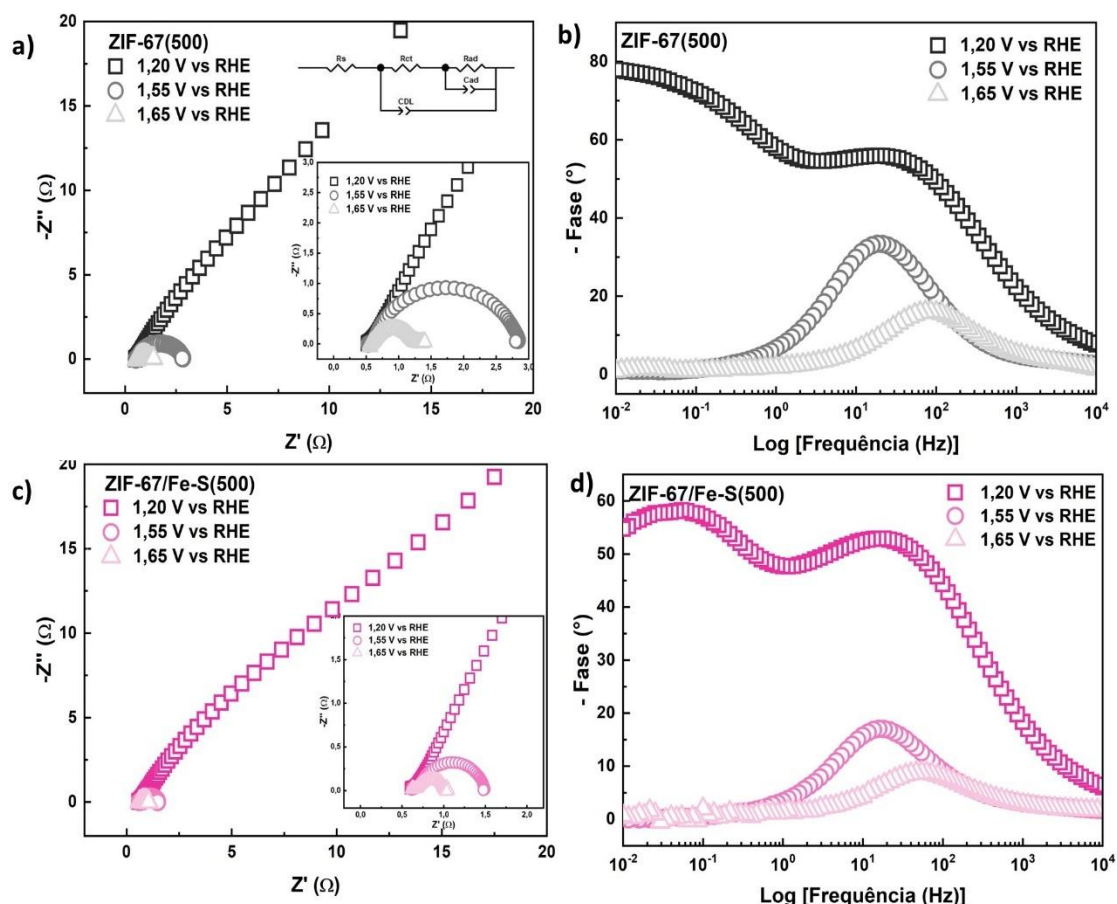
Tabela 4. 8 Resumo dos valores obtidos a partir das análises eletroquímicas para calcinação com $T = 500^\circ\text{C}$.

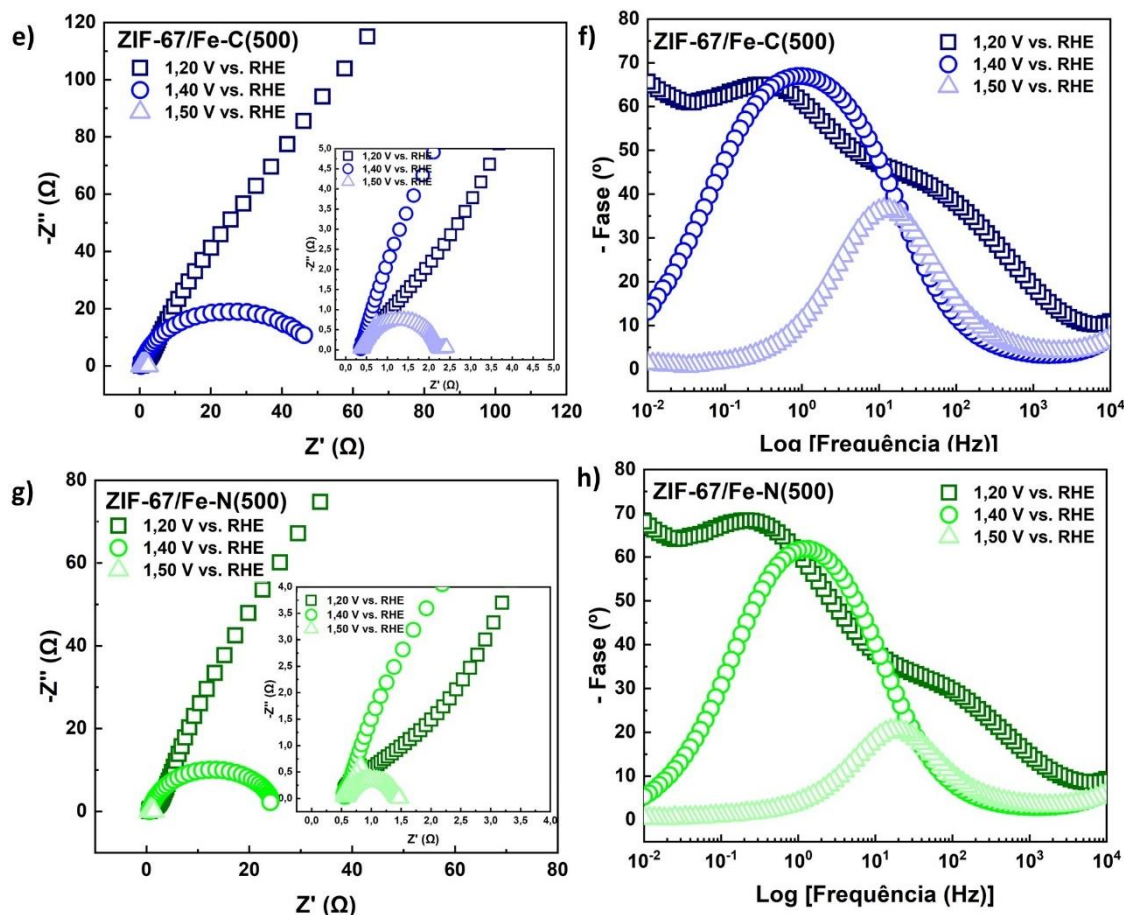
Eletrocatalisador	η (10 mA cm ⁻²) mV vs RHE	η (100 mA cm ⁻²) mV vs RHE	Tafel (mV dec ⁻¹)	C_{DL} (mF)
ZIF-67(500)	335	485	78,77	1,82
ZIF-67/Fe-S(500)	281	361	75,89	3,02
ZIF-67/Fe-C(500)	342	464	95,65	9,96
ZIF-67/Fe-N(500)	316	408	79,02	12,3
ZIF-67/Ni-C(500)	338	449	98,06	9,06
ZIF-67/Ni-S(500)	311	397	76,22	2,44
ZIF-67/Ni-N(500)	316	418	78,82	11,4
ZIF-67/Zn-C(500)	347	469	96,13	10,3
ZIF-67/Zn-S(500)	317	421	81,26	1,87
ZIF-67/Zn-N(500)	338	445	90,31	7,04
ZIF-67/Mn-C(500)	344	468	123,9	11,9

ZIF-67/Mn-S(500)	320	405	75,19	3,50
ZIF-67/Mn-N(500)	320	414	76,48	9,62

A **Figura 4.13** apresenta os gráficos de Bode e Nyquist analisados nos potenciais antes, no início e durante a OER para os eletrocatalisadores contendo ferro, enquanto os resultados correspondentes aos materiais com níquel, manganês e zinco encontram-se no **Apêndice R**. As curvas de todos os eletrocatalisadores foram ajustadas com base no mesmo circuito equivalente previamente utilizado para os materiais obtidos por calcinação a 260°C e 350°C.

Figura 4. 13 Gráficos de Nyquist [a) ZIF-67(500), c) ZIF-67/Fe-S(500), e) ZIF-67/Fe-C(500) e g) ZIF-67/Fe-N(500)] e Bode [b) ZIF-67(500), d) ZIF-67/Fe-S(500), f) ZIF-67/Fe-C(500) e h) ZIF-67/Fe-N(500)], destacando o circuito equivalente que descreve o processo da OER.





Os valores obtidos a partir dos ajustes realizados estão apresentados na **Tabela 4.9**. Todos os valores de R_s estão abaixo de 2Ω , indicando um bom contato eletroquímico entre o sistema eletrocatalisador/espuma de Ni/eletrólito [89]. Observa-se que os valores de R_{CT} e R_{ad} , para todos os eletrocatalisadores, diminuem com o aumento do potencial aplicado, ou seja, a medida que a OER inicia.

Essa redução nos valores de R_{ad} ao longo da reação sugere uma maior facilidade na adsorção das espécies intermediárias sobre a superfície ativa do eletrocatalisador, comportamento semelhante ao observado para os materiais calcinados nas demais temperaturas. Além disso, a diminuição nos valores de R_{CT} indicam que a cinética da reação é favorecida com o aumento do potencial, evidenciando o bom desempenho dos eletrocatalisadores na OER [91-93].

Tabela 4. 9 Valores obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica para os eletrocatalisadores calcinados em T = 500°C.

Catalisador/ Potencial (V vs. RHE)	R _s (Ω)	R _{CT} (Ω)	C _{DL} (mF)	R _{ad} (Ω)	C _{ad} (mF)
ZIF-67(500)					
1,20	1,331	48,27	2,552	1170	13,5
1,55	0,535	0,113	0,499	2,217	6,19
1,65	0,565	0,189	1,729	0,528	1,17
ZIF-67/Fe-S(500)					
1,20	0,429	131,0	12,83	4920	4,731
1,55	0,659	0,106	3,450	0,733	12,94
1,65	0,660	0,076	2,846	0,283	8,741
ZIF-67/Fe-C(500)					
1,20	0,793	847,6	56,49	6401	15,37
1,40	0,391	47,51	56,90	2,827	2227
1,50	0,358	0,061	2,057	1,808	15,34
ZIF-67/Fe-N(500)					
1,20	1,249	852,3	52,67	775,8	58,41
1,40	0,571	24,89	44,43	0,017	776,1
1,50	0,582	0,853	16,57	0,003	0,621
ZIF-67/Ni-S(500)					
1,20	0,686	78,38	4,497	1523	10,07
1,55	0,695	0,102	3,984	1,001	12,89
1,65	0,823	0,126	9600	0,433	3,525
ZIF-67/Ni-C(500)					
1,20	1,186	755,2	54,87	327,4	153,3
1,40	0,664	74,52	79,16	0,006	0,036
1,50	0,599	2,467	20,21	0,839	9,331
ZIF-67/Ni-N(500)					
1,20	1,629	1776	84,67	800,1	50,35
1,40	0,601	3,818	35,18	22,27	3,601
1,60	0,636	0,049	0,341	0,853	20,09
ZIF-67/Zn-S(500)					
1,20	1,255	33,19	2,868	15063	58,32
1,55	1,265	0,419	16,03	1,685	51,07
1,65	1,230	0,142	3,588	0,279	37,56
ZIF-67/Zn-C(500)					
1,20	0,514	6,545	7,552	1493	8,087
1,40	0,538	68,29	58,13	11,37	0,041
1,50	0,555	3,019	18,45	0,024	2,272
ZIF-67/Zn-N(500)					
1,20	0,903	31,97	8,213	4253	18,87
1,40	0,673	34,64	15,15	105,5	26,62
1,50	0,546	2,604	6,156	2900	43,50
ZIF-67/Mn-S(500)					
1,20	1,816	77,25	18,75	1292	25,69
1,55	1,597	0,686	26,12	1,876	42,71
1,65	1,561	0,125	3,961	0,527	30,46

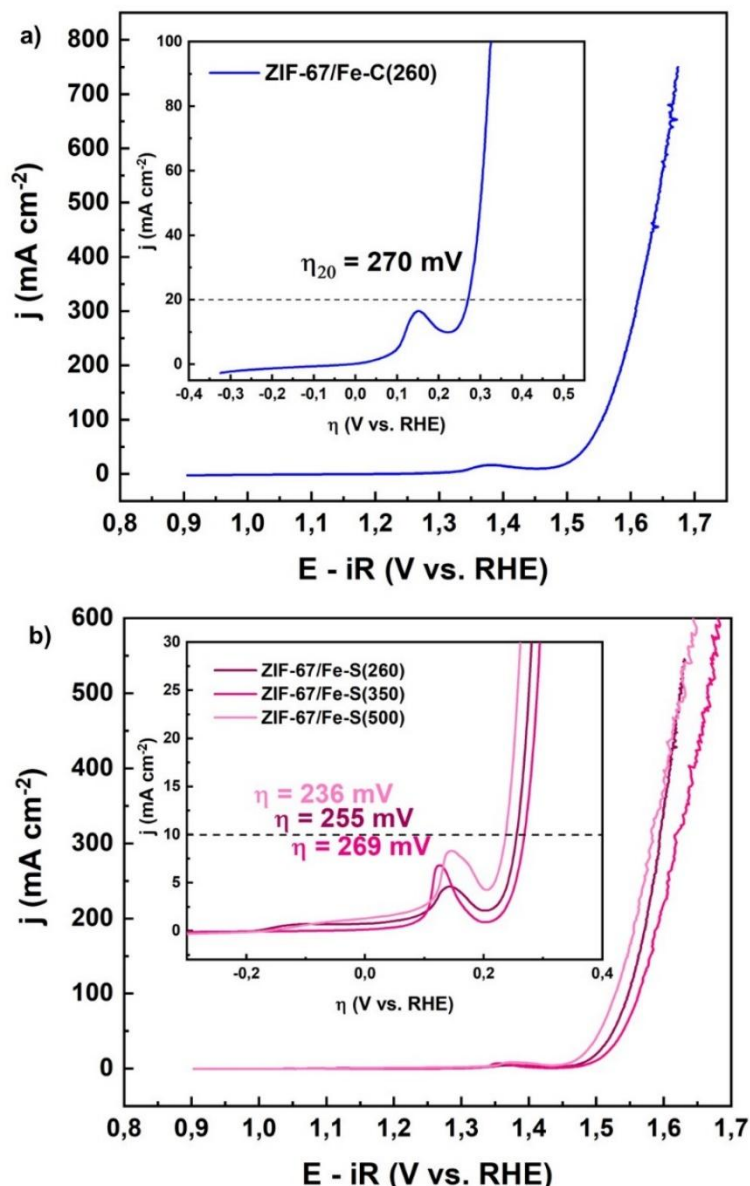
ZIF-67/Mn-C(500)					
1,20	0,879	8,588	11,79	808,6	64,51
1,40	0,507	0,042	3,711	56,43	43,99
1,50	0,623	1,261	14,78	1,841	10,79
ZIF-67/Mn-N(500)					
1,20	0,876	11,10	8,712	13800	11,70
1,40	0,730	0,021	0,133	33,21	48,50
1,50	0,751	0,052	0,819	1,063	18,20

Os eletrocatalisadores ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Fe-C(260), ZIF-67/Fe-S(350) e ZIF-67/Fe-S(500) apresentaram sobrepotenciais na faixa de ideal (entre 300-400 mV) quando analisados em densidade de corrente de $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Para avaliar a estabilidade desses materiais na OER, eles foram submetidos a 500 ciclos de voltametria cíclica. Em seguida, os sobrepotenciais foram novamente medidos, a fim de verificar possíveis alterações na atividade.

A **Figura 4.14** apresenta as curvas de LSV obtidas após os ciclos de voltametria cíclica. O eletrocatalisador ZIF-67/Fe-C(260) exibe um pico de oxidação de alta intensidade (**Figura 4.14a**), o que impossibilita a determinação precisa da sobrepotencial na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Por esse motivo, foi destacado o valor do sobrepotencial em $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, que é de 270 mV. Este valor é ligeiramente inferior ao obtido antes dos ciclos de CV ($\eta = 298 \text{ mV}$), mantendo-se dentro da faixa considerada ideal mesmo após longo uso, o que sugere boa estabilidade eletroquímica do material. Em densidades de corrente mais elevadas ($j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$), também é observada uma leve redução no sobrepotencial (**Apêndice S**).

Já para os eletrocatalisadores modificados com sulfato de ferro (ZIF-67/Fe-S(T), com $T = 260, 350$ e 500°C), cujas curvas estão apresentadas na **Figura 4.14b**, também se observam sobrepotenciais inferiores a 300 mV, o que indica comportamento ideal para OER. Destaca-se que não houve variação significativa entre os sobrepotenciais antes e após os 500 ciclos de CV, evidenciando uma boa estabilidade eletroquímica desses materiais. Conforme apresentado no **Apêndice S**, para $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, o eletrocatalisador ZIF-67/Fe-S(500) mantém o sobrepotencial faixa ideal ($\eta = 298 \text{ mV}$), enquanto os demais apresentam valores classificados como excelentes: ZIF-67/Fe-S(260) com $\eta = 318 \text{ mV}$ e ZIF-67/Fe-S(350) com $\eta = 333 \text{ mV}$.

Figura 4. 14 Curvas de polarização anódica para a) ZIF-67/Fe-C(260) e b) ZIF-67/Fe-S(T), com $T = 260, 350$ ou 500°C obtidas após 500 ciclos de voltametria cíclica.



De acordo com todas as avaliações realizadas em relação às três temperaturas de calcinação, observa-se que os eletrocatalisadores ZIF-67/Fe-S(T), com $T = 260, 350$ e 500°C , apresentam desempenho catalítico superior na OER em comparação com os demais, tanto para $j = 10$ mA cm $^{-2}$ quanto para $j = 100$ mA cm $^{-2}$. Além disso, embora o desempenho eletroquímico seja mais uniforme para $T = 500^\circ\text{C}$, as temperaturas mais baixas exibem atividade superior.

Assim, todos os eletrocatalisadores serão caracterizados por Difração de Raios-X e Espectroscopia na Região do Infravermelho, para identificação dos materiais. As demais caracterizações químicas, estruturais e morfológicas serão

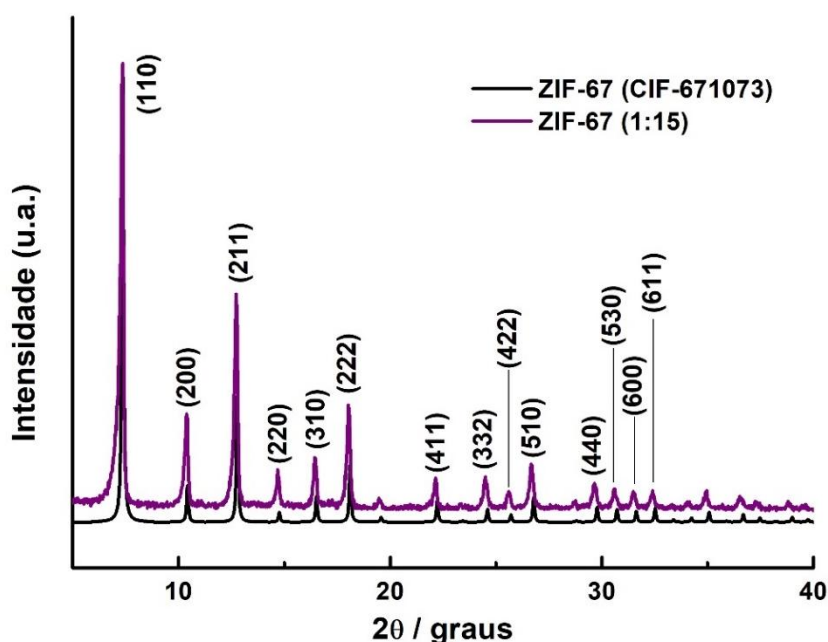
realizadas apenas para os materiais que apresentaram sobrepotenciais na faixa dentro do ideal (ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Fe-C(260), ZIF-67/Fe-S(350) e ZIF-67/Fe-S(500)), a fim de compreender e justificar o desempenho superior na OER.

4.3 CARACTERIZAÇÕES APÓS ETAPA DE IMPREGNAÇÃO

4.3.1 Difração de Raios-X

Inicialmente, para a síntese da ZIF-67, a proporção dos reagentes e o tempo de reação foram otimizados em relação à metodologia previamente utilizada pela autora em trabalhos anteriores [14,63]. O intuito dessa otimização foi evitar a formação de uma segunda fase cristalina, possivelmente causada pelo excesso do sal metálico e do ligante.

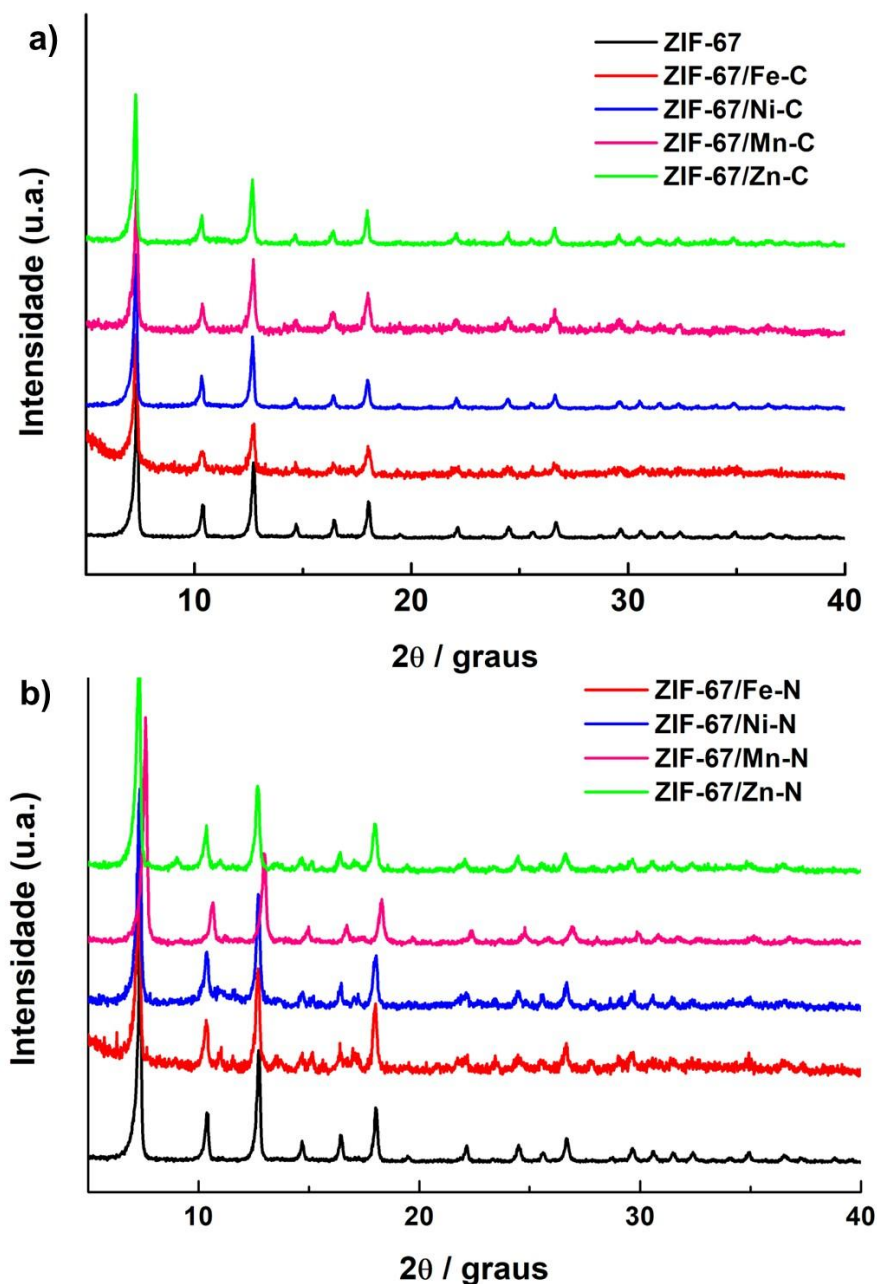
A análise por difração de raios-X (**Figura 4.15**) confirma a obtenção bem sucedida da ZIF-67 pura. O padrão de difração foi indexado com base no registro da ZIF-67 disponível no banco de dados da CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*) e está de acordo com o descrito por outros autores [89,90]. A ficha que representa é a número 671073, sendo o pico principal referente a família de planos (110) em $2\theta = 7,36^\circ$. Observa-se também que, em comparação ao padrão teórico, os picos do difratograma da ZIF-67 sintetizada neste trabalho apresentam um deslocamento para ângulos menores, indicando um aumento na distância interplanar. Além disso, as características de picos agudos, estreitos e bem definidos no padrão de difração indica que o material obtido possui alta cristalinidade.

Figura 4. 15 Difratoograma da ZIF-67 sintetizada.

Também foi realizada a análise de DRX para a ZIF-67 após processo de modificação por impregnação. Para facilitar a comparação, os padrões de difração foram agrupados de acordo com o contra-íon utilizado. Na **Figura 4.16**, estão apresentados os difratogramas da ZIF-67 após a impregnação com sais de cloreto (a) e nitrato (b). Observa-se que, em ambos os casos, o padrão de difração permanece semelhante ao da ZIF-67 original, indicando a preservação da fase cristalina desejada. Isso sugere que os metais impregnados se encontram predominantemente adsorvidos na superfície e nos poros da rede metalorgânica, sem comprometer significativamente sua estrutura.

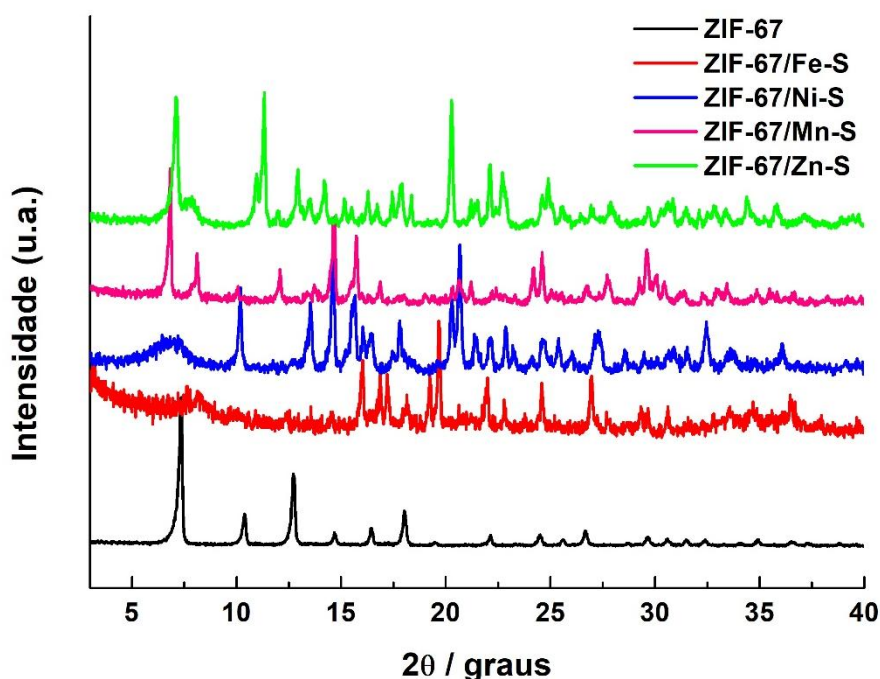
Na **Figura 4.16b**, observa-se a formação de novos picos de menor intensidade os quais estão associados à formação de hidróxidos duplos em camada (LDH = *Layered Double Hydroxide*), resultante da hidrólise de íons metálicos [94,95]. Esse processo leva a uma degradação parcial da estrutura da ZIF-67, com consequente liberação de íons de cobalto, que precipitam como LDH bimetálico contendo Co e M (M = Fe, Ni, Zn ou Mn). Além disso, observa-se um deslocamento dos picos para maiores ângulos no difratograma da amostra ZIF-67/Mn-N, o que indica uma diminuição na distância interplanar em relação à ZIF-67.

Figura 4. 16 Padrão de difração para a ZIF-67 impregnada com sais de a) cloreto e de b) nitrato.



Já na **Figura 4.17**, observa-se que após a impregnação com sais de sulfato, ocorreram formações de fases distintas em relação ao material de base. Esse resultado já era esperado, considerando que a coloração dos pós obtidos após a impregnação apresentava tonalidade significativamente diferentes da ZIF-67. No entanto, apesar de uma busca exaustiva em bancos de dados como ICSD, COD, entre outros, não foi possível identificar as fases formadas.

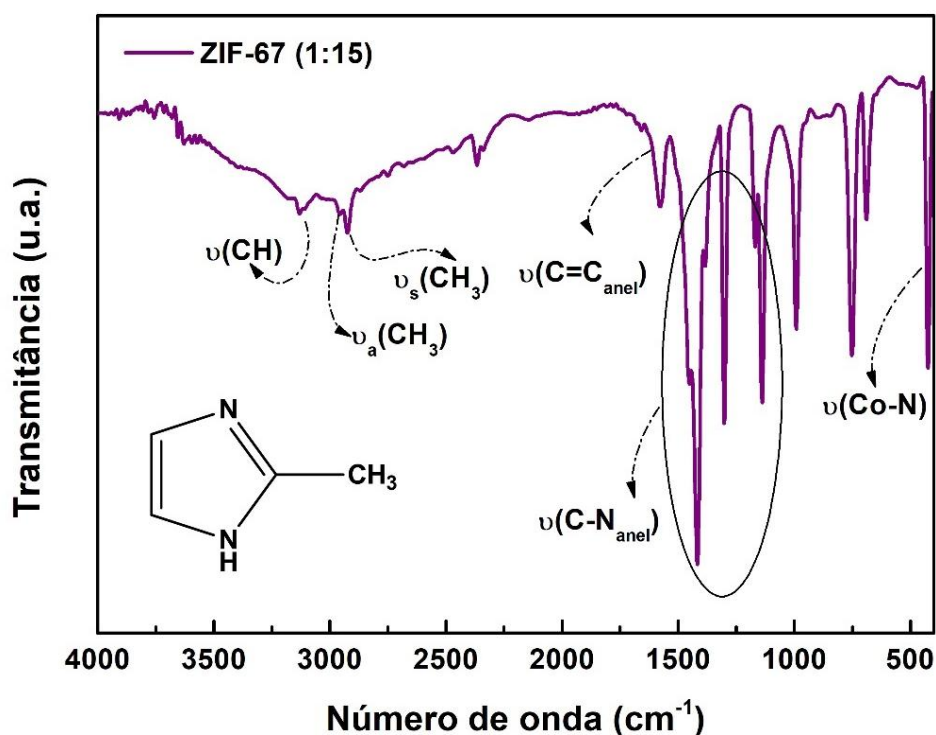
Figura 4. 17 Padrão de difração para a ZIF-67 modificada com sais de sulfato.



4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A partir da espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (IV), foi possível identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras. Na **Figura 4.18**, podem ser observadas as bandas características das ligações do ligante 2-Hmim presente na ZIF-67. São elas: o estiramento das ligações C-H (3128 cm^{-1}); estiramento assimétrico e simétrico referente ao grupo CH_3 , 2956 e 2924 cm^{-1} , respectivamente; estiramento da ligação C=C do anel (1575 cm^{-1}); um grupo de bandas na região entre $1417\text{-}1193\text{ cm}^{-1}$ característico do estiramento da ligação C-N; e a coordenação do centro metálico ao ligante em 424 cm^{-1} referente a ligação Co-N. Estes sinais são típicos da ZIF-67 já descrito na literatura [9,98].

Figura 4. 18 Espectro de infravermelho da ZIF-67.



Após a impregnação da ZIF-67 com cloretos de metais de transição (Fe, Ni, Mn e Zn), observou-se um espectro (**Figura 4.19**) que apresenta as mesmas bandas do material base, com acréscimo da banda característica de grupos hidroxila (OH) adsorvidos na superfície do material. Essas bandas exibem pequenos ou nenhum deslocamento em comparação ao espectro da ZIF-67. Este resultado está de acordo com o observado na análise por DRX, na qual apenas a fase da ZIF-67 é detectada, sugerindo que os metais foram adsorvidos na superfície e nos poros da estrutura da ZIF-67. As principais bandas do espectro desses materiais estão destacadas na **Tabela 4.10**.

Figura 4. 19 Espectros de infravermelho para ZIF-67 impregnada com sais metálicos com contra-íon cloreto.

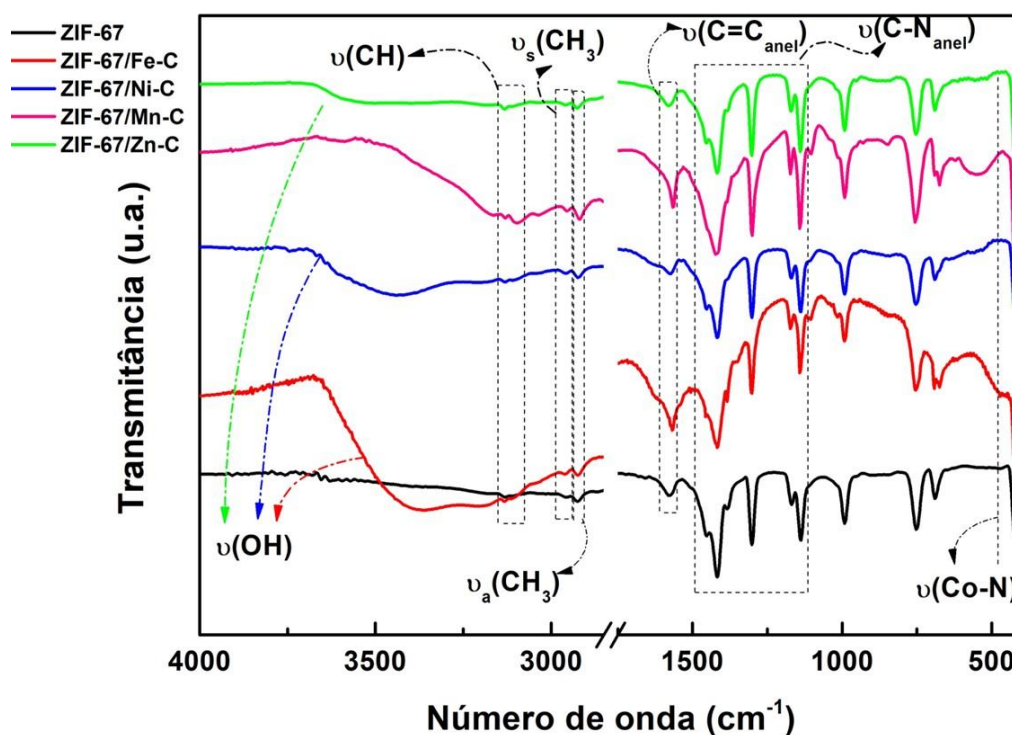


Tabela 4. 10 Valores de número de onda das bandas características da ZIF-67 modificada por sais de cloreto.

Amostras	Posição das bandas em cm^{-1}						
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_a(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
ZIF-67	-	3128	2956	2924	1575	1138-1454	424
ZIF-67/Fe-C	3363	3132	2960	2922	1568	1139-1456	424
ZIF-67/Ni-C	3468	3132	2958	2920	1575	1138-1456	424
ZIF-67/Mn-C	-	3128	2954	2920	1566	1141-1454	424
ZIF-67/Zn-C	3599	3124	2960	2924	1577	1141-1458	423

Nos espectros apresentados na **Figura 4.20**, observa-se, assim como nos espectros da ZIF-67 modificada com sais de cloreto, a presença da banda característica dos grupos OH, atribuída à adsorção do solvente na estrutura do material. Também são identificadas bandas correspondentes ao estiramento assimétrico do íon nitrato (NO_3^-), localizados aproximadamente em 1383 e 1352 cm^{-1} [99,100]. Essas bandas surgem em razão à presença de íons nitrato entre as camadas do LDH, bem como adsorvidos nos poros e na superfície da rede metalorgânica. As demais bandas são preservadas, sem deslocamentos significativos em relação à ZIF-67 (**Tabela 4.11**).

Figura 4. 20 Espectros de infravermelho para ZIF-67 impregnada com sais metálicos com contra-íon nitrato.

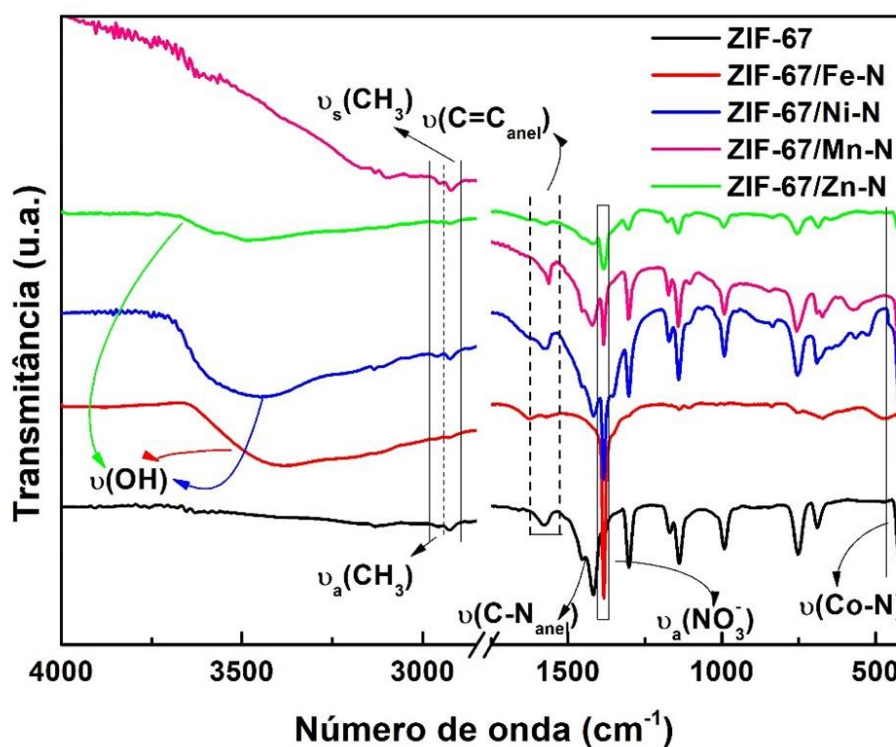


Tabela 4. 11 Valores de número de onda das bandas características da ZIF-67 modificada por sais nitrato.

Amostra	$\nu(\text{OH})$	$\nu_a(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_a(\text{NO}_3^-)$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
ZIF-67	-	2956	2924	1575	1138-1454	-	424
ZIF-67/Fe-N	3400	2960	2925	1627	-	1382	424

ZIF-67/Ni-N	3475	2960	2922	1575	1139- 1454	1382	424
ZIF-67/Mn-N	-	2954	2916	1562	1141- 1454	1384	
ZIF-67/Zn-N	3479	2958	2922	1570	1139- 1454	1382	422

Nos espectros de IV da ZIF-67 modificada com sais de sulfato (**Figura 4.21**), além das bandas relacionadas ao 2-Hmim e do grupo OH, há também as bandas características do íon sulfato. São três bandas de estiramentos, correspondendo a: ν_3 um conjunto de bandas entre aproximadamente 1149-1083 cm^{-1} ; ν_1 , em torno de 980 cm^{-1} ; e ν_4 , em 630 cm^{-1} [101,102]. Dependendo do metal impregnado, observam-se pequenos deslocamentos nessas bandas. Além disso, nota-se uma banda larga OH que se sobrepõe às bandas do grupo CH_3 . As bandas características dos grupos funcionais presente nos materiais ZIF-67/Fe-S, ZIF-67/Ni-S, ZIF-67/Mn-S e ZIF-67/Zn-S estão destacados na **Tabela 4.12**.

Figura 4. 21 Espectros de infravermelho para ZIF-67 impregnada com sais metálicos com contra-íon sulfato.

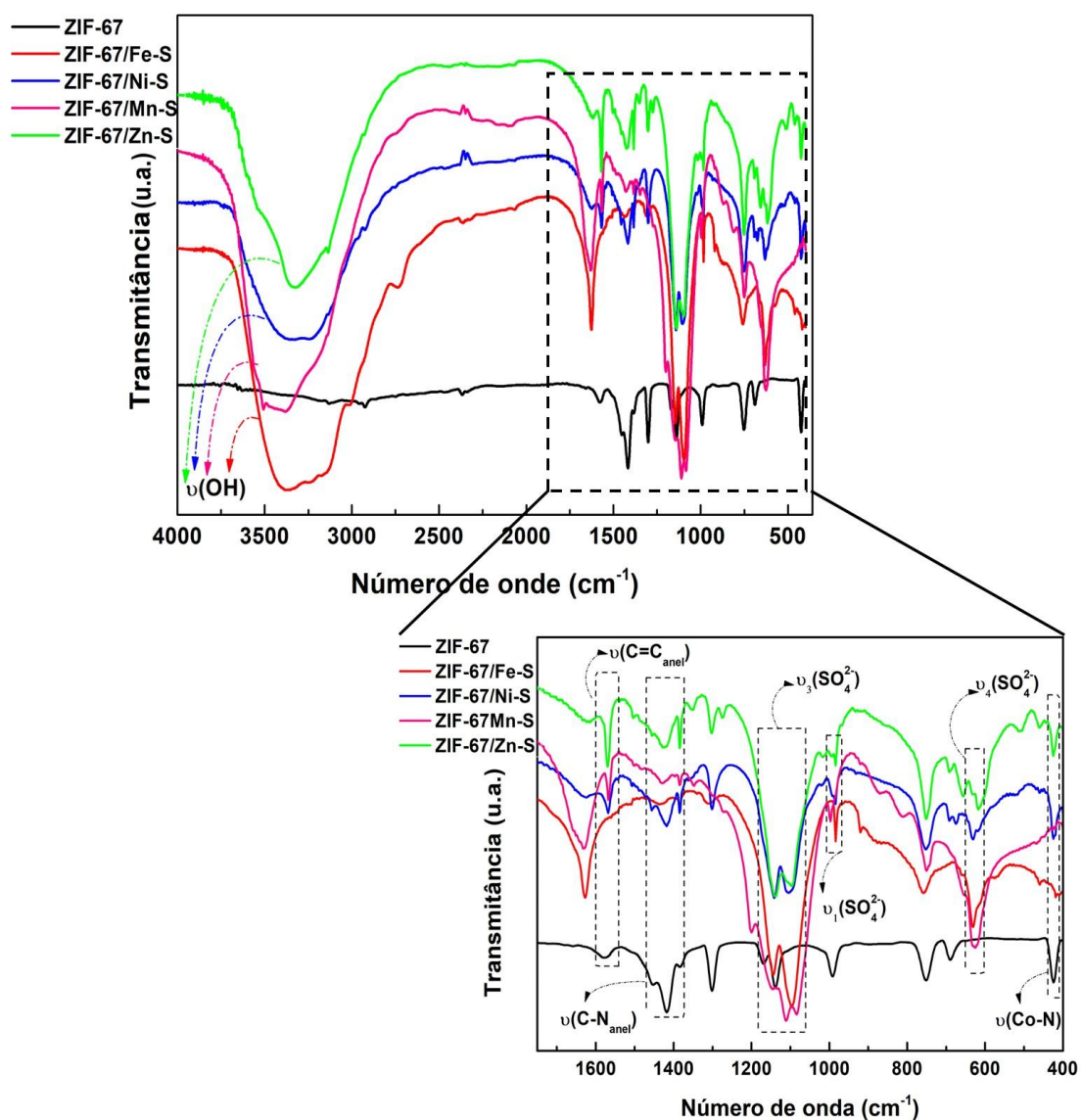


Tabela 4. 12 Valores de número de onda das bandas características da ZIF-67 modificada por sais de sulfato.

Amostras	Posição das bandas em cm^{-1}						
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
ZIF-67	-	1575	1417	-	-	-	424
ZIF-67/Fe-S	3356	-	1433	1143-1095	983	630	416
ZIF-67/Ni-S	3329	1568	1417	1141-1101	983	630	424

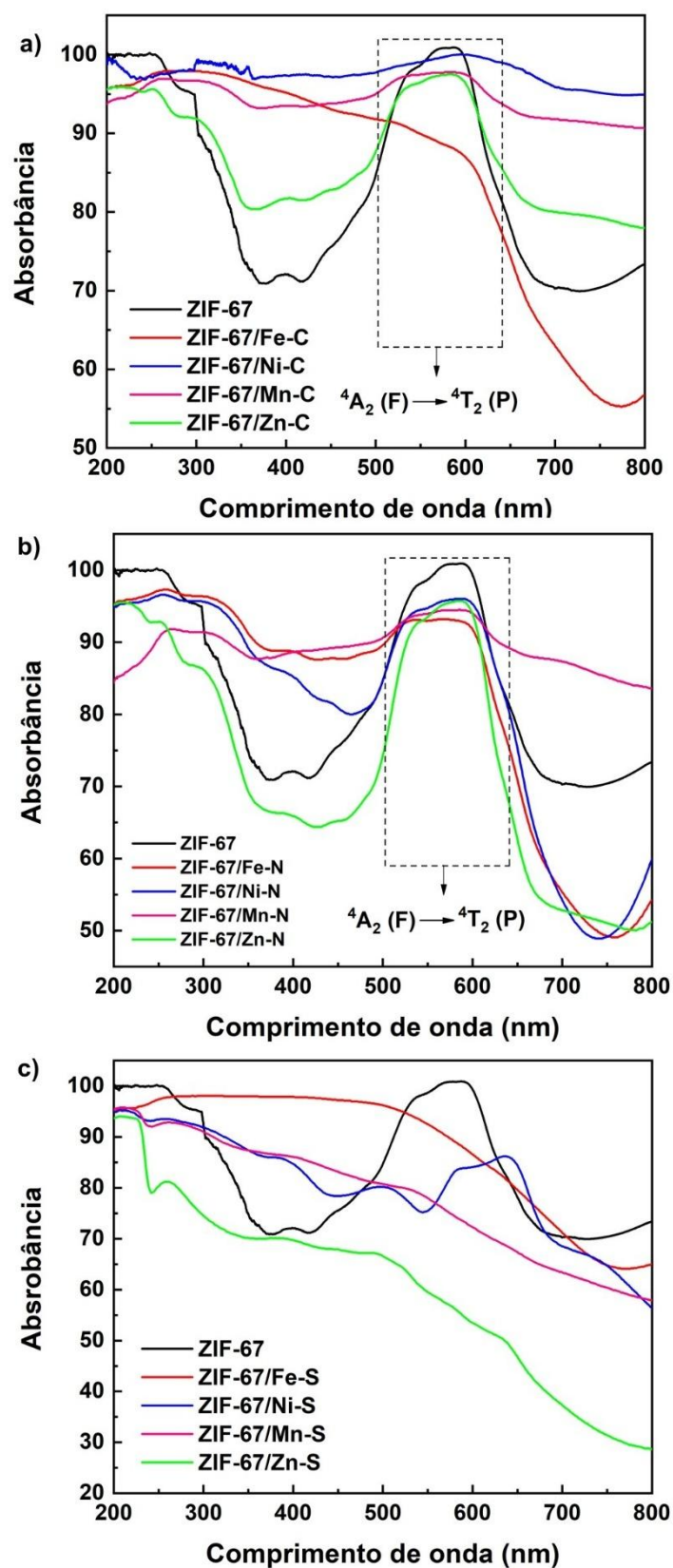
ZIF-67/Mn-S	3392	1568	1425	1149- 1083	997	626	-
ZIF-67/Zn-S	3325	1568	1423	1138- 1095	983	617	424

4.3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis

Essa análise foi realizada com o objetivo de compreender mais detalhadamente o ambiente químico em que o metal se encontra. Na **Figura 4.22**, é apresentado o espectro da ZIF-67 e dos materiais após a impregnação, os quais exibem dois grupos de bandas características de absorção, localizados nas regiões do ultravioleta e do visível [103,104]. As bandas situadas na região do ultravioleta podem ser atribuídas à transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), enquanto na região do visível observa-se uma banda larga e mais intensa entre 500 e 700 nm, correspondente à transição intraconfiguracional d-d $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ de íons Co^{2+} em ambientes tetraédricos coordenados a átomos de nitrogênio [104,105]. A ausência de bandas entre 480 e 506 nm indica que não há coordenação octaédrica do $Co(II)$ [106].

Além disso, observa-se, próximo a 400 nm, uma banda de baixa intensidade que pode ser atribuída à coordenação distorcida de $Co(III)$ em geometria tetraédrica. Esses resultados evidenciam a presença de cobalto nos estados de oxidação II e III na estrutura dos materiais sintetizados, sendo o Co^{2+} o estado predominante [106,103].

Figura 4. 22 Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para a ZIF-67 pura e modificada com Fe, Ni, Mn e Zn com contra íon a) cloreto, b) nitrato e c) sulfato.



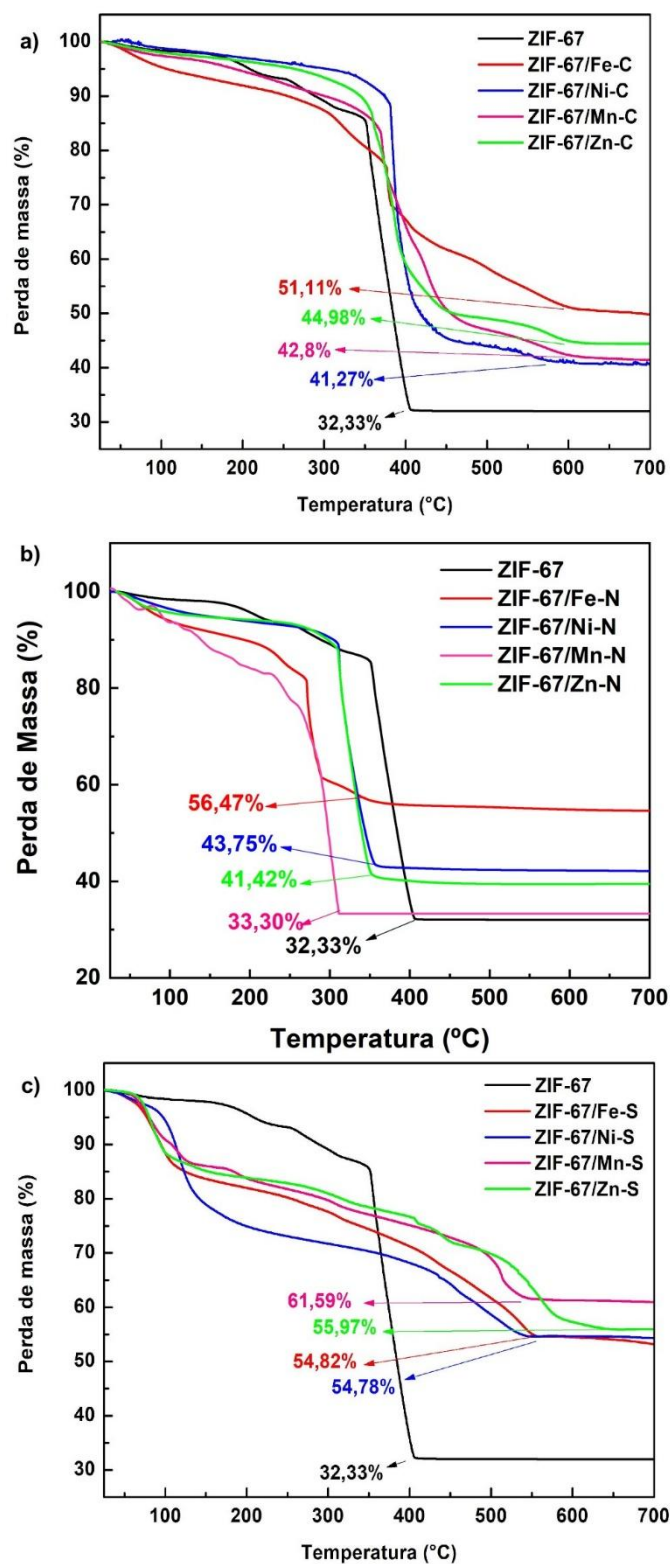
4.3.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, bem como identificar os eventos de perda de massa associados à degradação do sólido cristalino e, indiretamente, indicar a presença dos metais impregnados. De acordo com a literatura, a curva característica da ZIF-67 apresenta dois eventos principais: o primeiro corresponde à perda de massa devido à liberação de espécies adsorvidas na superfície e na porosidade do sólido cristalino (aproximadamente 100°C); o segundo, de maior intensidade em relação ao primeiro, refere-se à degradação da estrutura da ZIF-67, ou seja, à perda da coordenação entre o centro metálico e o ligante (350°C) [98,106].

Na **Figura 4.23**, são apresentadas as curvas termogravimétricas da ZIF-67 e das amostras modificadas, destacando-se a porcentagem de resíduo remanescente. Verifica-se que, independentemente da rota de impregnação utilizada, o resíduo final é maior do que o da ZIF-67, o que indica que a impregnação foi bem-sucedida, uma vez que, em temperaturas mais elevadas (até 700°C na análise), permanecem apenas óxidos metálicos. Além disso, uma maior quantidade de óxidos sugere uma maior disponibilidade de sítios ativos para a eletrocatalise, o que torna os materiais mais eficientes.

A temperatura na qual o material tem sua estrutura degradada, restando apenas o óxido correspondente, define sua estabilidade térmica. As curvas termogravimétricas das amostras ZIF-67/M-C e ZIF-67/M-N (M = Fe, Ni, Mn e Zn) apresentam um padrão de degradação semelhante ao da ZIF-67 pura. A incorporação desses metais resultou em estruturas mais estáveis em comparação a MOF original. No caso dos derivados da ZIF-67 contendo contra-íon sulfato, os termogramas exibem uma primeira perda de massa em torno de 100°C, seguida por uma redução contínua até aproximadamente 550°C, a partir de quando permanecem apenas os óxidos metálicos. Embora os detalhes desses eventos de degradação ainda não tenham sido totalmente elucidados, a **Tabela 4.13** apresentam os valores obtidos nesta análise.

Figura 4. 23 Curvas termogravimétricas para a ZIF-67 pura e modificada para os contra-íons cloreto (a), nitrato (b) e sulfato (c).



A definição das temperaturas de calcinação para obtenção dos eletrocatalisadores foi baseada na análise termogravimétrica da ZIF-67. Assim, foram escolhidas três faixas: uma temperatura anterior à degradação completa

da ZIF-67 (260°C); uma temperatura correspondente à ruptura da coordenação entre o centro metálico e o ligante (350°C); e, por fim, uma temperatura em que resta apenas o óxido metálico residual (500°C).

Tabela 4. 13 Valores de estabilidade térmica e resíduos para ZIF-67/M-C, ZIF-67/M-N e ZIF-67/M-S (M = Fe, Ni, Mn e Zn).

Amostra	Resíduo (%)	Estabilidade Térmica (°C)
ZIF-67	32,33	349
ZIF-67/Fe-C	51,11	375
ZIF-67/Ni-C	41,27	380
ZIF-67/Mn-C	42,80	369
ZIF-67/Zn-C	44,98	350
ZIF-67/Fe-N	56,47	271
ZIF-67/Ni-N	47,75	310
ZIF-67/Mn-N	33,30	253
ZIF-67/Zn-N	41,42	308
ZIF-67/Fe-S	54,82	425
ZIF-67/Ni-S	54,78	411
ZIF-67/Mn-S	64,59	494
ZIF-67/Zn-S	48,46	522

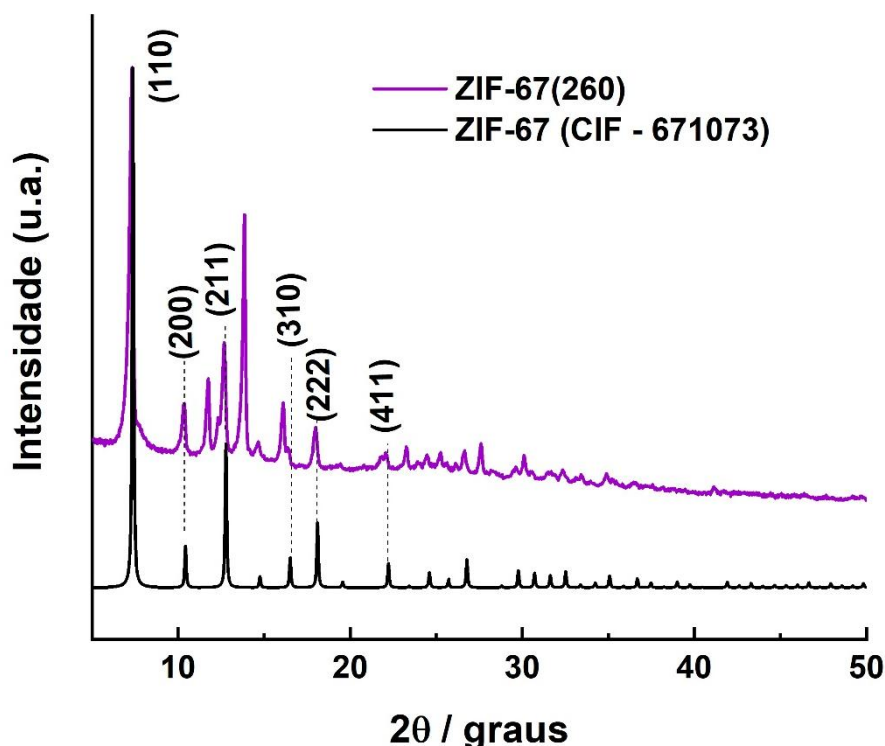
4.4 CARACTERIZAÇÕES APÓS ETAPA DE CALCINAÇÃO

4.4.1 Calcinação 260°C

Os eletrocatalisadores obtidos por meio da calcinação direta da ZIF-67 modificada com centros de metais de transição também foram caracterizados quanto à sua estrutura e composição química. Com o tratamento térmico

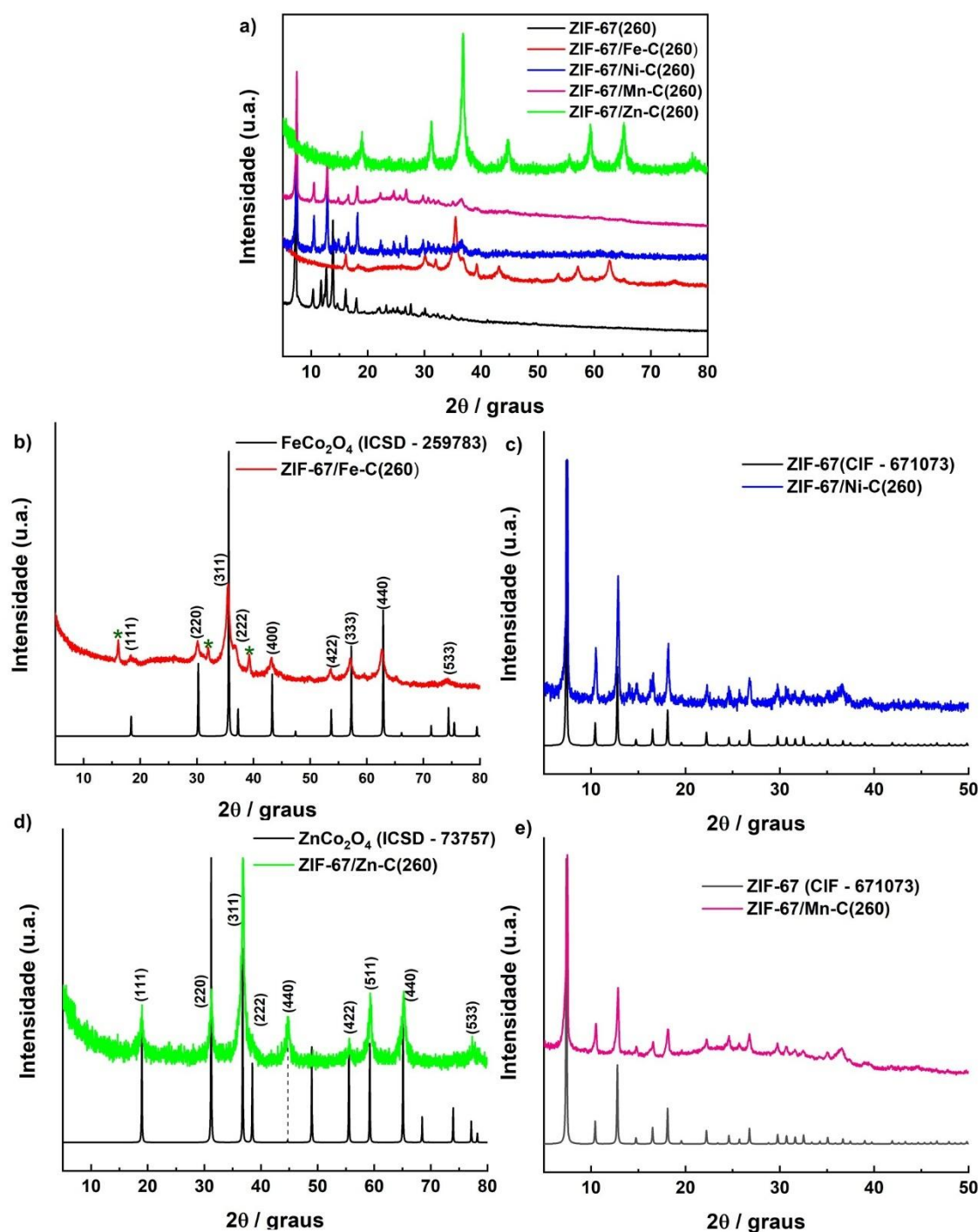
empregado neste trabalho, espera-se que sejam obtidos óxidos metálicos e, devido ao uso do forno pré-aquecido e à mudança abrupta na temperatura, a geração de defeitos estruturais, o que é favorável para uma atividade eletrocatalítica mais eficiente [59,107]. Na **Figura 4.24**, observa-se que, como a calcinação foi realizada antes da degradação completa da ZIF-67, o difratograma da amostra ZIF-67(260) ainda apresenta os picos característicos do material base [58].

Figura 4. 24 Padrão de difração da ZIF-67(260).



Em relação aos derivados da ZIF-67 modificados com sais de cloreto, observa-se, na **Figura 4.25a**, que os eletrocatalisadores ZIF-67/Ni-C(260) e ZIF-67/Mn-C(260) mantêm o padrão de difração da ZIF-67, enquanto ZIF-67/Fe-C(260) e ZIF-67/Zn-C(260) apresentam a formação de cobaltita de ferro (ICSD – 259783) e cobaltita de zinco (ICSD – 73757), respectivamente, os dois pertencente ao grupo espacial $Fd-3mS$.

Figura 4. 25 Difratogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 260°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-C(260), c) ZIF-67/Ni-C(260), d) ZIF-67/Zn-C(260) e d) ZIF-67/Mn-C(260).



Para o material ZIF-67/Fe-C(260) (**Figura 4.25b**), observam-se picos em $2\theta = 16^\circ$, 32° e 39° , os quais podem ser atribuídos à formação de Co-Fe LDH [108,109]. O fato de a ZIF-67 não ter colapsado completamente, em virtude da baixa temperatura de tratamento, resulta em uma oxidação parcial da estrutura, promovendo a formação de fases intermediárias, como o hidróxido duplo lamelar

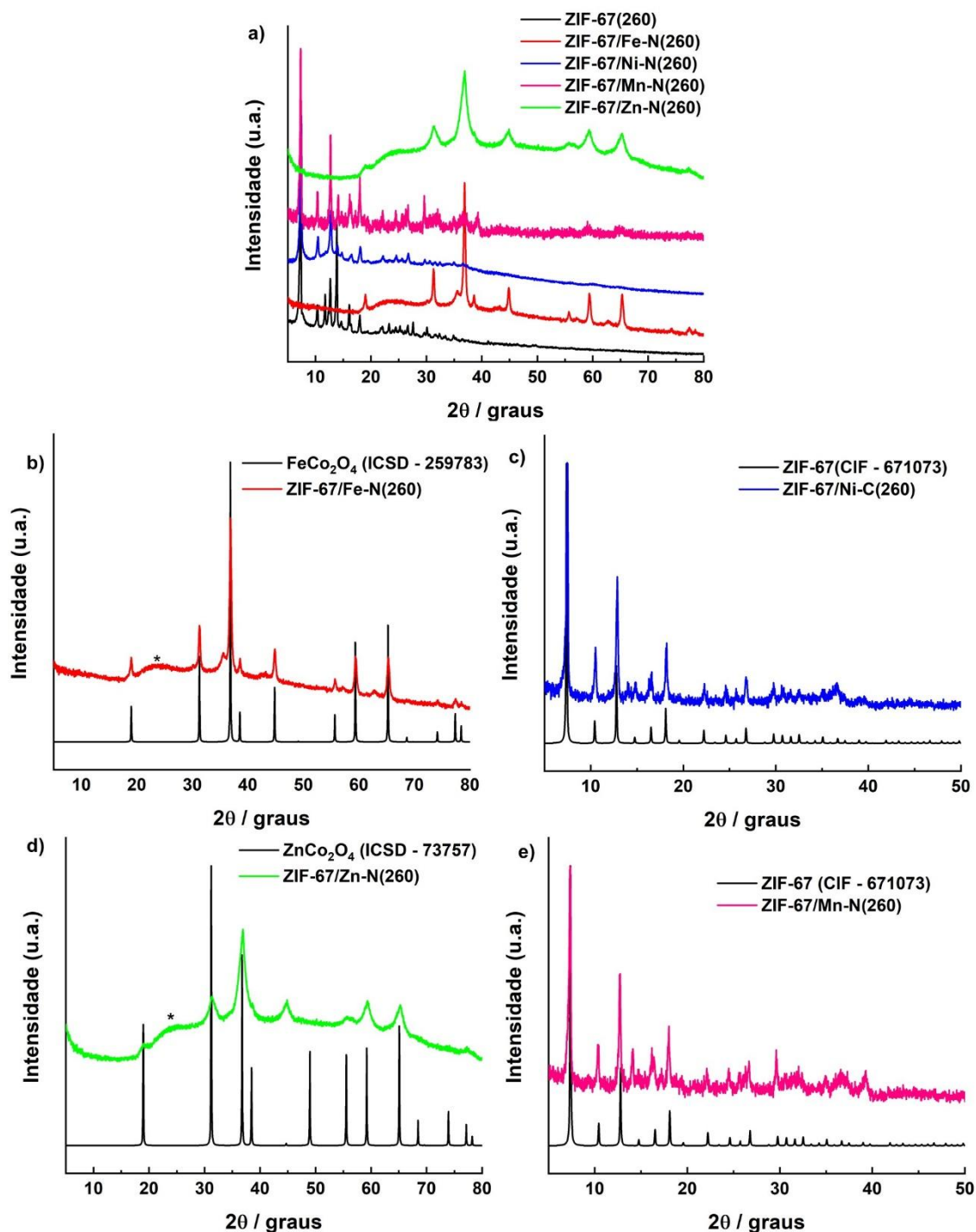
juntamente com o óxido cristalino. A presença de Co-Fe LDH é um fator determinante para o aumento da atividade eletrocatalítica na OER, evidenciada pelo excelente desempenho desse eletrocatalisador, que apresentou com $\eta_{10} = 298$ mV, como discutido anteriormente.

Em relação a ZIF-67/Zn-C(260), na **Figura 4.25d**, observa-se que o pico correspondente à família de planos (440), em $2\theta = 45^\circ$, apresenta um aumento significativo de intensidade em relação ao padrão de difração de referência, indicando uma maior probabilidade de difração nessa orientação.

Já na **Figura 4.26**, são apresentados os difratogramas dos eletrocatalisadores do tipo ZIF-67/M-N(260), com M = Fe, Ni, Mn e Zn. As fases cristalinas identificadas para essas amostras são as mesmas descritas para os materiais obtidos a partir da modificação com sais de cloreto. No entanto, no caso do difratograma da ZIF-67/Fe-N(260), não se observa a presença dos picos de LDH (**Figura 4.26b**). Em contrapartida, nota-se, em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$, uma banda atribuída a presença de carbono amorfo na estrutura, correspondente à família de planos (020). Essa mesma característica também é observada para a ZIF-67/Zn-N(260), conforme mostrado na **Figura 4.26d**.

A ausência da estrutura LDH na amostra ZIF-67/Fe-N(260) pode justificar o seu maior sobrepotencial ($\eta_{10} = 316$ mV) em comparação à ZIF-67/Fe-C(260). No caso dos materiais ZIF-67/Zn-C(260) ($\eta_{10} = 334$ mV) e ZIF-67/Zn-N(260) ($\eta_{10} = 364$ mV), a presença de carbono na segunda amostra – evidenciada por uma banda pronunciada no difratograma – pode ter contribuído para uma leve redução da atividade catalítica, uma vez que, em quantidades elevadas, o carbono pode limitar a ação da cobaltita [48]. Essa mesma influência da presença de carbono também é observada para ZIF-67Mn-C(260) e ZIF-67/Mn-N(260).

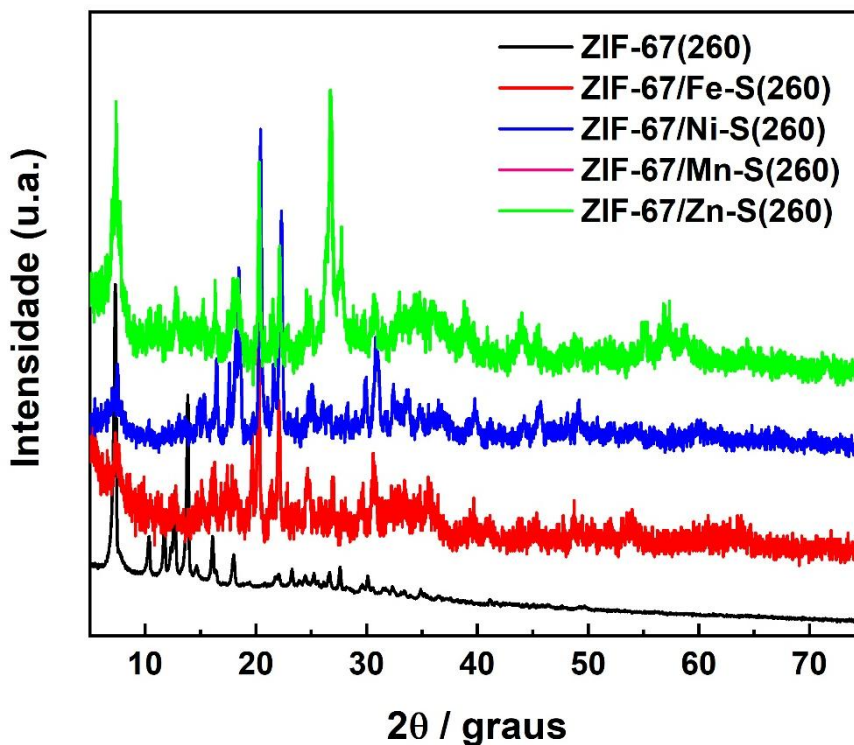
Figura 4. 26 Difratomogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 260°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-N(260), c) ZIF-67/Ni-N(260), d) ZIF-67/Zn-N(260) e d) ZIF-67/Mn-N(260).



Assim como os padrões de difração da ZIF-67 modificada com sais de sulfato, que evidenciaram a presença de fases distintas em relação ao material de partida, após a calcinação desses materiais (**Figura 4.27**) observa-se que os difratogramas apresentam um conjunto de picos característicos semelhantes aos padrões descritos na literatura para materiais contendo íons sulfato, embora não

tenha sido possível identifica-los com precisão. Destaca-se o pico principal da ZIF-67, localizado em aproximadamente $2\theta = 7,38^\circ$, que permanece evidente nos quatro eletrocatalisadores analisados (ZIF-67/M-S(260), com M = Fe, Ni, Mn e Zn).

Figura 4. 27 Difratograma dos eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(260), com M = Fe, Mn, Ni e Zn.



Em relação aos espectros na região do infravermelho, observa-se na **Figura 4.28a** que, em concordância com os difratogramas, os espectros das amostras ZIF-67(260), ZIF-67/Mn-C(260) e ZIF-67Ni-C(260) apresentam bandas características da ZIF-67, conforme destacado na **Tabela 4.14**. Por outro lado, essas bandas não são observadas nos espectros das amostras ZIF-67/Fe-C(260) e ZIF-67/Zn-C(260), os quais exibem bandas em 617 e 578 cm^{-1} , atribuídas às ligações Co-O em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [112]. Essas bandas também estão presentes nas demais amostras, indicando um estado intermediário entre a degradação da estrutura da ZIF-67 e a formação dos óxidos metálicos. A mesma tendência é observada para ZIF-67/M-N(260) como visto na **Figura 4.28b**.

Figura 4. 28 Espectro na região do infravermelho dos eletrocatalisadores a) ZIF-67/M-C(260) e b) ZIF-67/M-N(260), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.

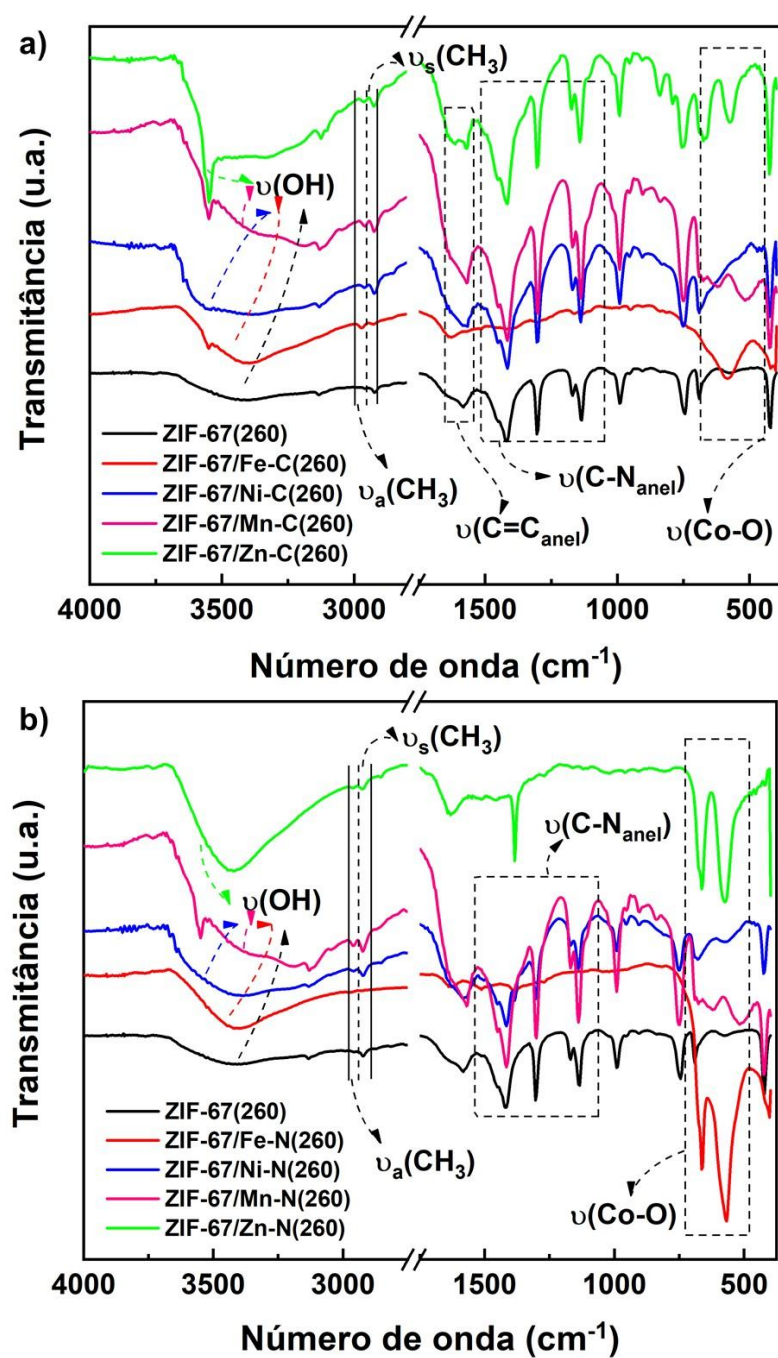


Tabela 4. 14 Valores de número de onda para ZIF-67/M-C(260) e ZIF-67/M-S(260), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.

Eletrocatalisador	Posição das bandas em cm^{-1}						
	$\nu(\text{OH})$	$\nu_a(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{Co}-\text{O})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
ZIF-67(260)	3433	2958	2924	1581	1134-1434	-	420

ZIF-67/Fe-C(260)	3402	2970	2927	-	-	582	420
ZIF-67/Ni-C(260)	3483	2962	2924	1573	1138-1450	-	420
ZIF-67/Mn-C(260)	3356	2962	2924	1573	1138-1450	517 e 613	420
ZIF-67/Zn-C(260)	3390	2962	2924	1570	1141-1450	663 e 570	424
ZIF-67/Fe-N(260)	3398	2966	2927	-	-	567 e 663	420
ZIF-67/Ni-N(260)	3425	2962	2924	1570	1138-1450	-	420
ZIF-67/Mn-N(260)	3363	2958	2924	1570	1138-1450	513 e 624	420
ZIF-67/Zn-N(260)	3433	2962	2920	-	-	574 e 663	416

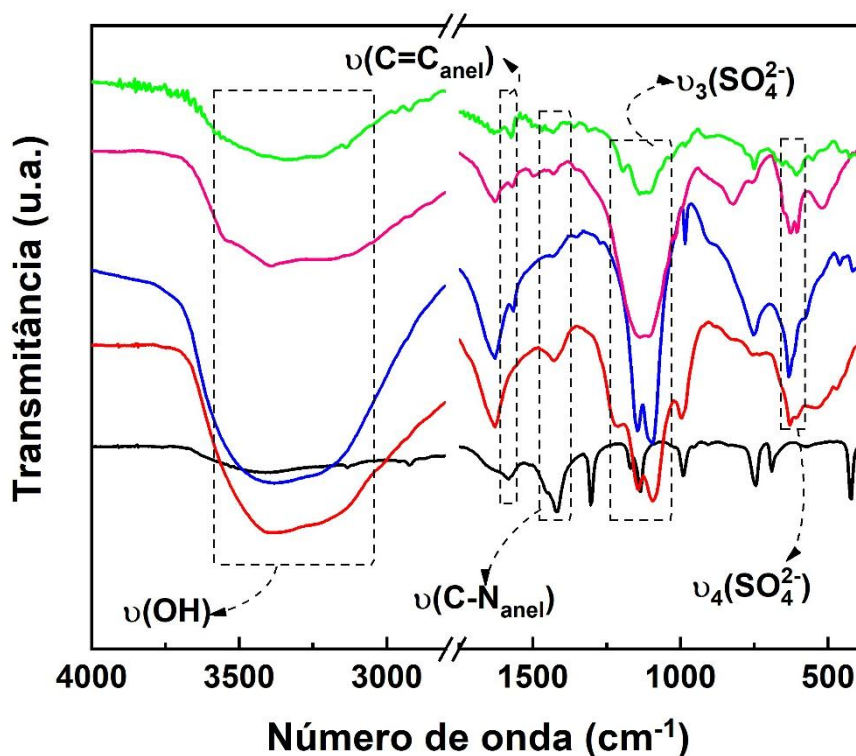
Já quando observado os espectros da ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Ni-S(260), ZIF-67/Mn-S(260) e ZIF-67/Zn-S(260) na **Figura 4.29**, nota-se a presença de uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} característico do estiramento da ligação OH; a permanência de algumas bandas oriundas da ZIF-67 como da ligação C=C e C-N do anel, mas também a presença de bandas do grupo SO_4^{2-} (**Tabela 4.15**).

Tabela 4. 15 Valores de número de onda para ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Ni-S(260), ZIF-67/Mn-S(260), ZIF-67/Zn-S(260).

Eletrocatalisador	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{anel}})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
ZIF-67(260)	3433	1581	1134-1434	-	-	420
ZIF-67/Fe-S(260)	3356	-	1423	1091-1141	624	-
ZIF-67/Ni-S(260)	3352	1566	1431	1091-1141	628	-
ZIF-67/Mn-S(260)	3313	1566	1431	1099-1138	624	-

ZIF-67/Zn-S(260)	3305	1573	1427	1103- 1134	609	-
------------------	------	------	------	---------------	-----	---

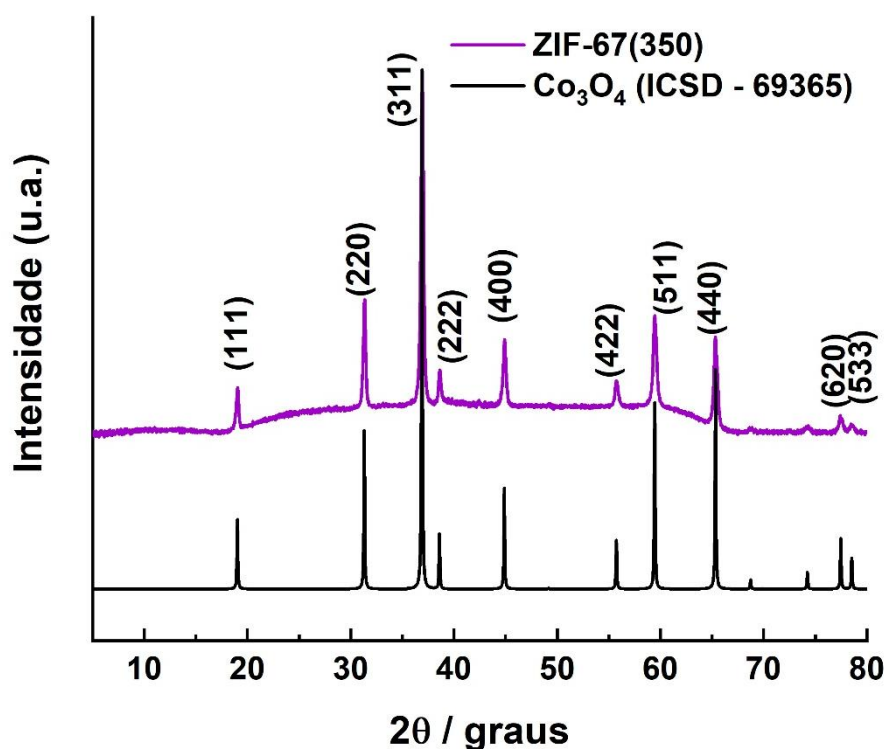
Figura 4. 29 Espectro na região do infravermelho dos eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(260), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.



4.4.2 Calcinação 350°C

A partir da calcinação a 350°C, os padrões de difração passam a apresentar um perfil ruidoso, característico da ausência de cristalização completa do material. Conforme observado no difratograma da ZIF-67(350) (**Figura 4.30**), verifica-se a formação da estrutura do tipo espinélio Co_3O_4 , pertencente ao grupo espacial $Fd-3m$ e à simetria cúbica [107]. O padrão de difração foi indexado com base na carta cristalográfica do banco de dados ICSD número 69365, não havendo a ocorrência de fase secundária.

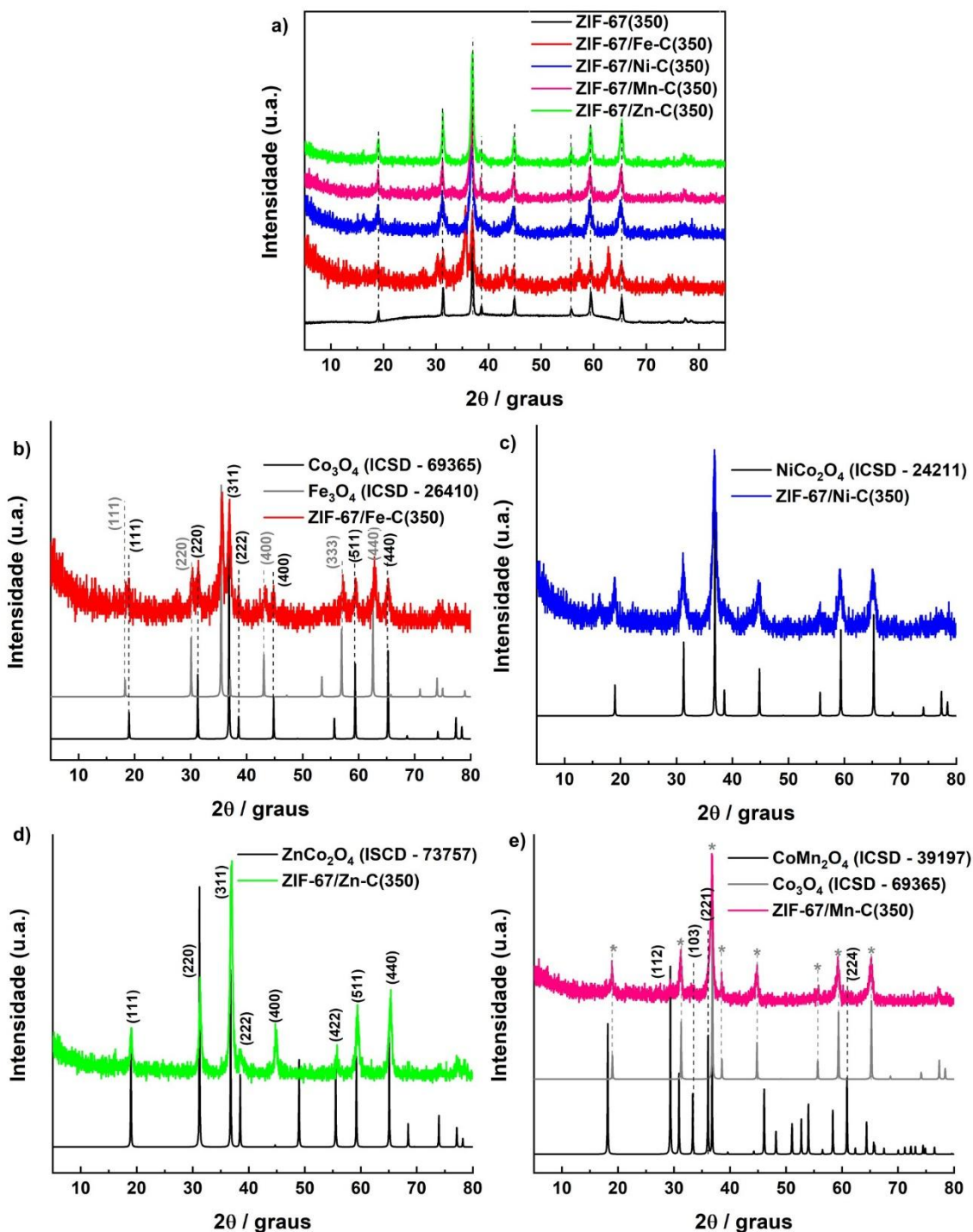
Figura 4. 30 Padrão de difração da ZIF-67(350).



Conforme mostrado na **Figura 4.31**, os padrões de difração obtidos para as amostras ZIF-67/M-C(350), com M = Fe, Ni, Mn e Zn, revelam a preservação dos picos característicos do Co_3O_4 , sugerindo a presença desta fase ou, alternativamente, a formação de cobaltitas, cujos padrões de difração são bastante semelhantes e, portanto, de difícil distinção. A exceção é observada na amostra ZIF-67/Fe-C(350), que também apresenta picos adicionais atribuídos à formação de Fe_3O_4 (estrutura cúbica, grupo espacial $Fd-3m$). A indexação desses picos foi realizada com base na carta ICSD-26410, onde se observa um leve deslocamento dos picos para maiores ângulos.

De acordo com Trasatti [96,97], considerando a entalpia da reação $\text{MO}_x + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_{x+1}$, há uma tendência na atividade eletrocatalítica decrescente para os óxidos metálicos na seguinte ordem: $\text{RuO}_2 > \text{IrO}_2 > \text{MnO}_2 > \text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 \gg \text{Fe}_3\text{O}_4$. Assim, a presença do óxido de ferro pode estar associada ao maior sobrepotencial deste catalisador na OER em comparação aos demais derivados de sais de cloreto.

Figura 4. 31 Difratomogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 350°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-C(350), c) ZIF-67/Ni-C(350), d) ZIF-67/Zn-C(350) e d) ZIF-67/Mn-C(350).



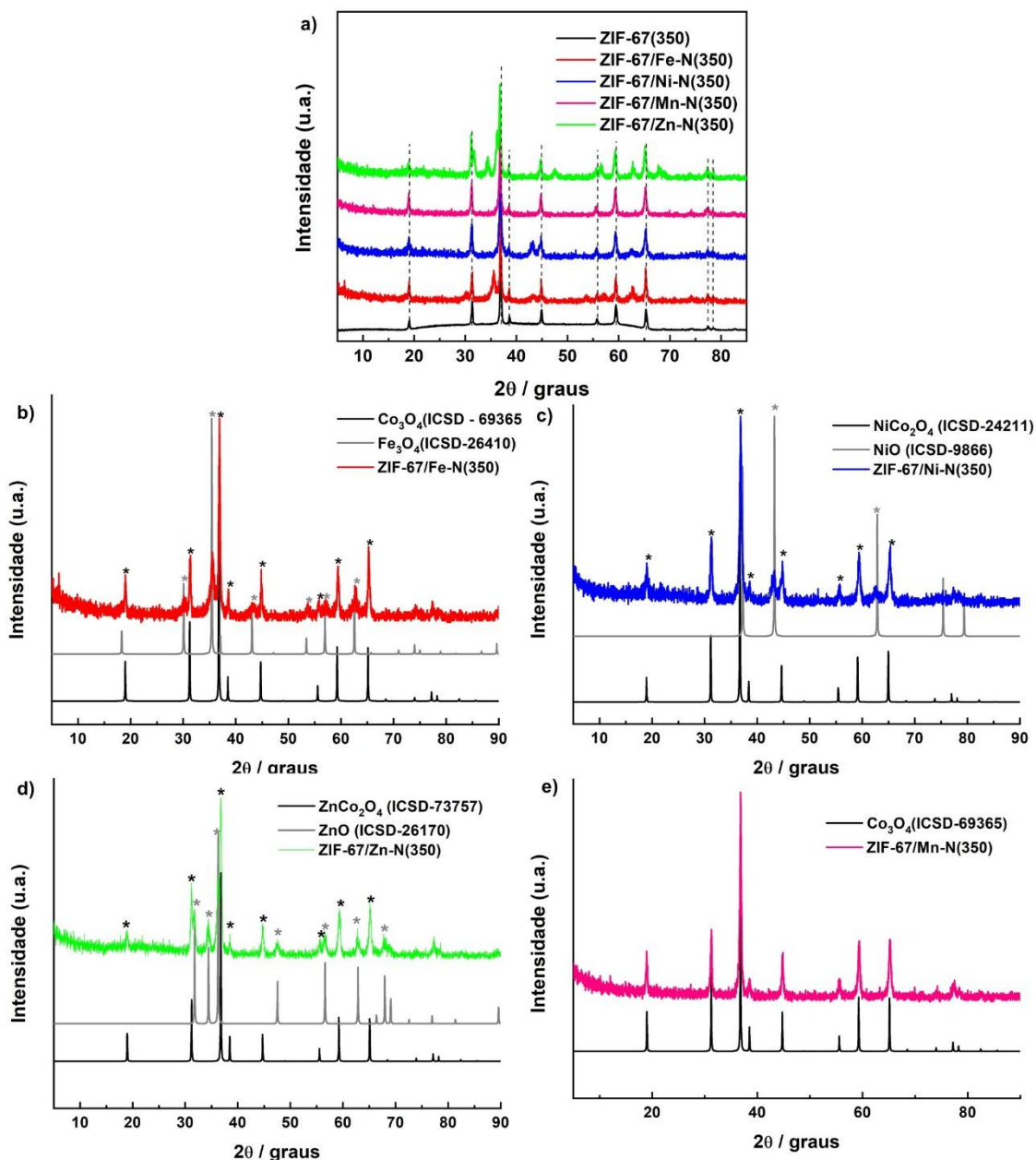
Os difratogramas dos derivados da ZIF-67 modificada com sais de nitrato (**Figura 4.32**) mostram uma tendência semelhante à observada nas amostras obtidas com o uso do contra íon cloreto, especialmente em relação às fases contendo ferro. No caso do difratograma do eletrocatalisador ZIF-67/Ni-N(350)

(**Figura 4.32c**), observa-se, além da formação da cobaltita de níquel, a presença da fase do óxido de níquel (NiO – ICSD 9866), com grupo espacial *Fm-3m*, cujos picos característicos aparecem em $2\theta = 43,28^\circ$ e $62,86^\circ$, correspondente aos planos (200) e (220), respectivamente. De forma semelhante, o material ZIF-67/Zn-N(350) (**Figura 4.32d**) apresenta as fases ZnCo_2O_4 e ZnO com estrutura hexagonal (grupo espacial *P63mc* – ICSD 26170), evidenciada pelos picos em $2\theta = 31,80^\circ$; $34,26^\circ$; $36,22^\circ$; $47,54^\circ$; $56,60^\circ$; $62,74^\circ$ e $67,62^\circ$, associados aos planos (100), (002), (101), (102), (2-10), (103) e (2-12), respectivamente.

O ZnO, por apresentar uma menor variação no número de oxidação, não demonstra desempenho catalítico significativo na OER. Dessa forma, no material ZIF-67/Zn-N(350), a atividade catalítica é predominantemente governada pela presença da cobaltita de zinco [114]. Isso se reflete nos valores de sobrepotencial tanto a 10 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} : enquanto a amostra a ZIF-67Zn-C(350), composta apenas por cobaltita de zinco, apresenta $\eta_{10} = 310 \text{ mV}$ e $\eta_{100} = 424 \text{ mV}$, a ZIF-67/Zn-N(350) exibe um valor ligeiramente superior, $\eta_{10} = 336 \text{ mV}$ e $\eta_{100} = 453 \text{ mV}$.

No caso dos materiais ZIF-67/Mn-C(350), a maior diversidade química contribui para um desempenho superior na OER em comparação à ZIF-67/Mn-N(350). Quanto às amostras ZIF-67/Fe-C(350) e ZIF-67/Fe-N(350), embora apresentem as mesmas fases cristalinas, exibem diferentes atividades eletrocatalíticas. Isso ocorre porque, além da composição química, fatores morfológicos e estruturais também exercem influência direta sobre a eficiência da OER. Os difratogramas dos eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(350), com $M = \text{Fe, Ni, Mn, e Zn}$, não permitiram a identificação completa das fases presentes, indicando que suas estruturas cristalinas não foram totalmente elucidadas (**Apêndice T**).

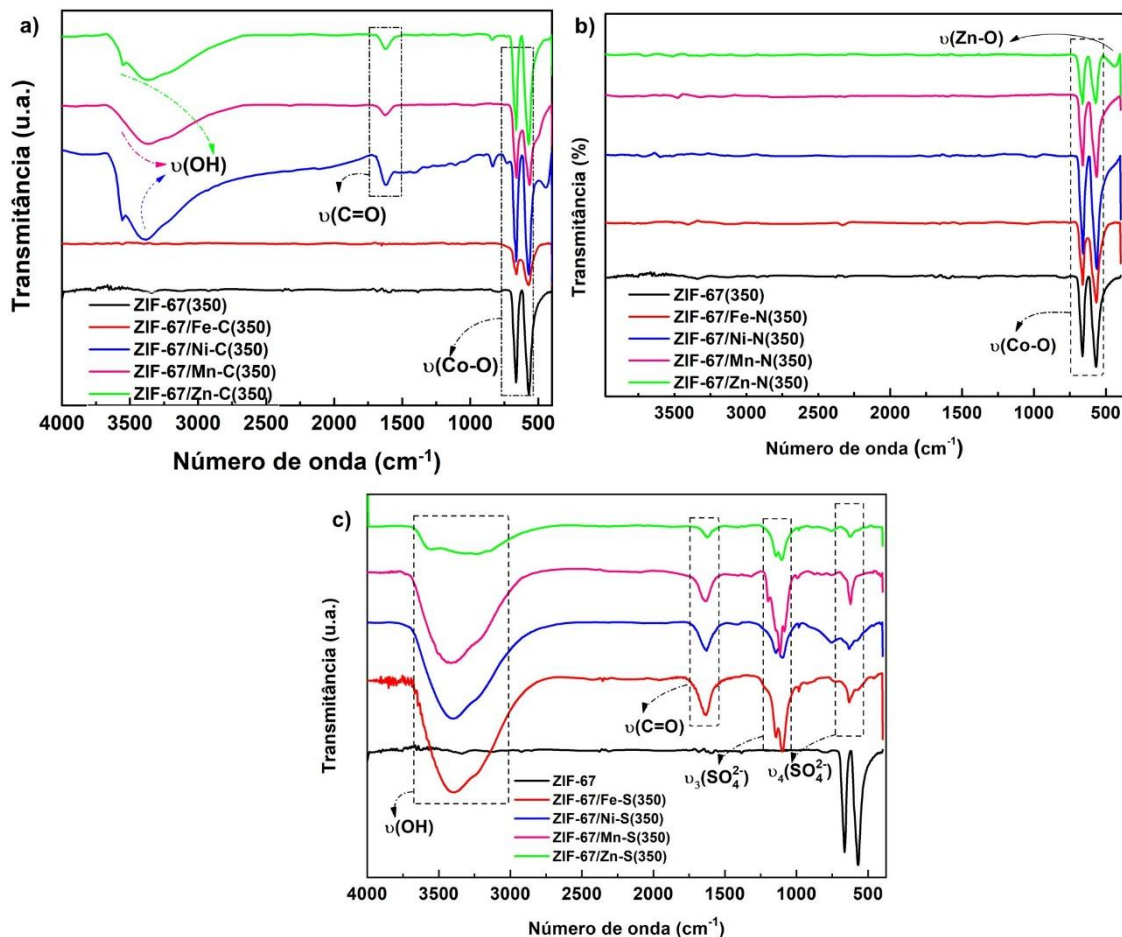
Figura 4. 32 Difratogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 350°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-N(350), c) ZIF-67/Ni-N(350), d) ZIF-67/Zn-N(350) e d) ZIF-67/Mn-N(350).



De acordo com os espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos eletrocatalisadores, foi possível indicar a presença das bandas características da ligação Co-O em sítios tetraédricos e octaédricos, concordando com o tipo de estrutura espinélio destacada via análise dos difratogramas, assim como a formação de cobaltitas dos centros metálicos incorporados. Na **Figura 4.33**, são destacados, para a ZIF-67(350), em 663 e

567 cm^{-1} bandas referente ao estiramento da ligação Co-O, nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [99].

Figura 4. 33 Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a) ZIF-67/M-C(350), b) ZIF-67/M-N(350) e c) ZIF-67/M-S(350), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.



Já nos espectros dos derivados da ZIF-67 impregnada com sais de cloreto (**Figura 4.33a**), são observadas os modos vibracionais das ligações C=O e O-H, exceto para ZIF-67/Fe-C(350). A presença destas bandas pode estar associada ao grupo funcional COOH originada pela decomposição parcial da ZIF-67, ligadas a superfície do material [115,116]. Este grupo tende a melhorar a atividade eletrocatalítica, corroborando com os valores de sobrepotencial atribuídos para estes compostos. Em relação a ZIF-67/Mn-N(350), observa-se apenas as bandas características do Co-O (**Figura 4.33b**).

Por outro lado, na **Figura 4.33c**, observa-se as bandas característica do estiramento das ligações do ânion sulfato, ν_4 , que sobrepõe a região das bandas do Co-O, e ν_3 . Além destas, semelhante ao descrito anteriormente, também são

identificadas as bandas de C=O e O-H. A presença destes íons na superfície dos eletrocatalisadores auxilia na atividade catalítica em OER, justificando os melhores resultados destes materiais, especificamente ZIF-67/Fe-S(350), apresentados anteriormente. Na **Tabela 4.16**, estão dispostos os números de onda para cada amostra.

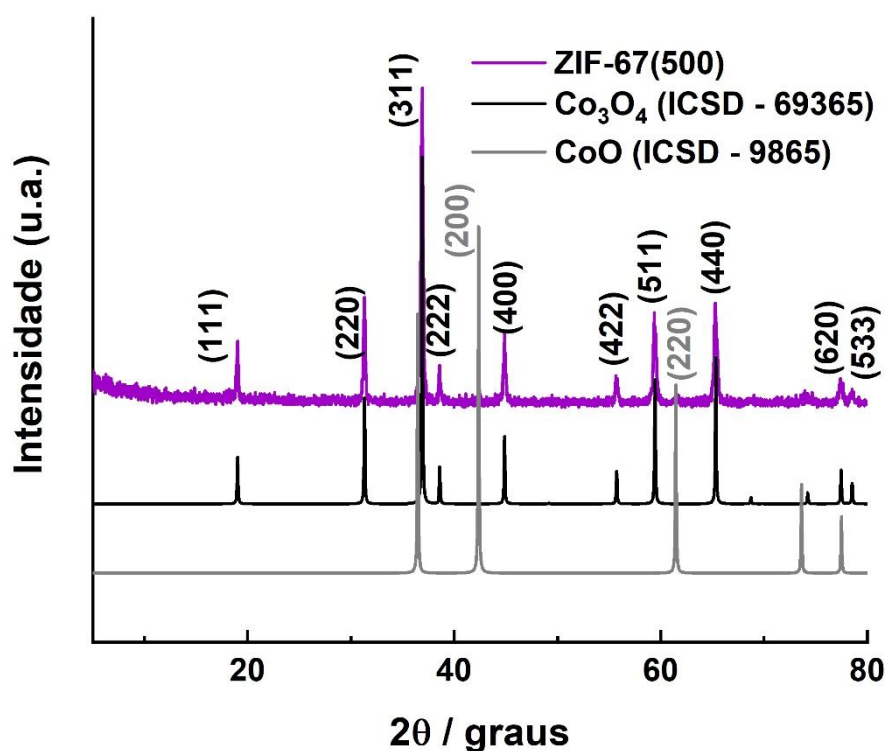
Tabela 4. 16 Valores de número de onda para ZIF-67/Fe-S(350), ZIF-67/Ni-S(350), ZIF-67/Mn-S(350), ZIF-67/Zn-S(350).

Eletrocatalisador	Posição das bandas em cm^{-1}				
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu(\text{Co-O})$
ZIF-67(350)	-	-	-	-	663 e 570
ZIF-67/Fe-C(350)	-	-	-	-	659 e 570
ZIF-67/Ni-C(350)	3394	1620	-	-	663 e 574
ZIF-67/Mn-C(350)	3359	1620	-	-	659 e 563
ZIF-67/Zn-C(350)	3356	1620	-	-	663 e 570
ZIF-67/Fe-N(350)	-	-	-	-	663 e 567
ZIF-67/Ni-N(350)	-	-	-	-	663 e 563
ZIF-67/Mn-N(350)	-	-	-	-	663 e 563
ZIF-67/Zn-N(350)	-	-	-	-	663 e 570
ZIF-67/Fe-S(350)	3402	1631	1145-1095	632	-
ZIF-67/Ni-S(350)	3394	1631	1145-1095	632	-
ZIF-67/Mn-S(350)	3417	1639	1145-1083	621	-
ZIF-67/Zn-S(350)	3340	1627	1145-1095	621	-

4.4.3 Calcinação 500°C

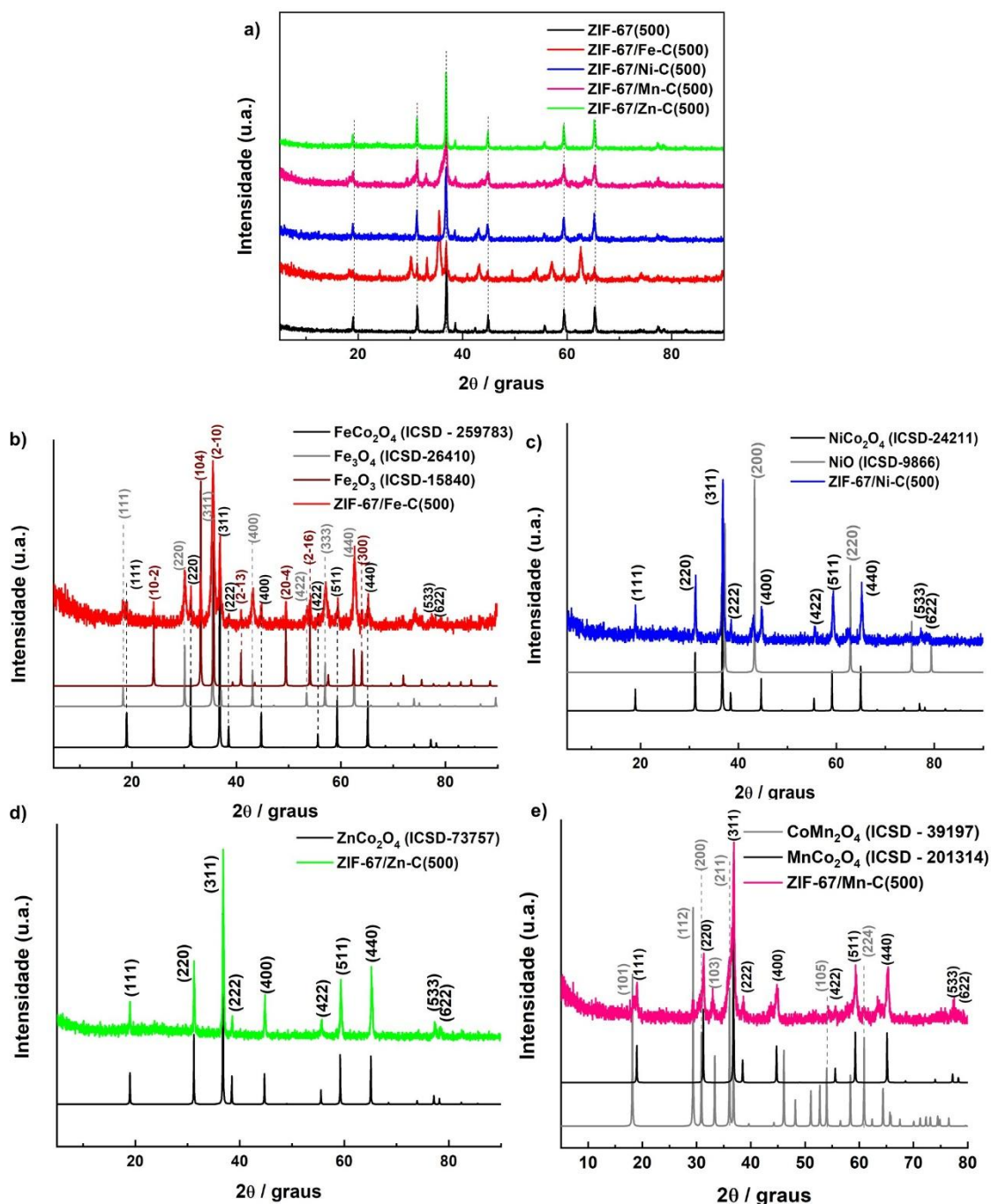
A partir da calcinação da ZIF-67 a 500°C observa-se na **Figura 4.34** que, assim como nos materiais calcinados em temperaturas mais baixas, ocorre a formação da fase Co_3O_4 . No entanto, também é detectada a presença de CoO , com grupo espacial $Fm-3m$ e simetria cúbica (ICSD – 9865). A formação dessa segunda fase pode ser atribuída à temperatura mais elevada no tratamento térmico.

Figura 4. 34 Difratograma da ZIF-67(500).



No difratograma referente à amostra ZIF-67/Fe-C(500) (**Figura 4.35b**), além da formação de cobaltita de ferro e magnetita, observa-se também o padrão correspondente à hematita (Fe_2O_3 , ICSD – 15840). Com o aumento da temperatura de calcinação, verifica-se um incremento no sobrepotencial associado a esse eletrocatalisador: ZIF-67/Fe-C(260) apresenta $\eta_{10} = 298$ mV, ZIF-67/Fe-C(350) $\eta_{10} = 318$ e ZIF-67/Fe-C(500) atinge $\eta_{10} = 342$. Esses resultados sugerem que a combinação de FeCo_2O_4 com Co-Fe LDH, formada a 260°C, apresenta maior atividade na OER em comparação à mistura de cobaltita, magnetita e hematita, progressivamente formada com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 4. 35 Difratogramas dos a) eletrocatalisadores obtidos via calcinação a 500°C modificados com sais de cloreto destacando, b) ZIF-67/Fe-C(500), c) ZIF-67/Ni-C(500), d) ZIF-67/Zn-C(500) e d) ZIF-67/Mn-C(500).

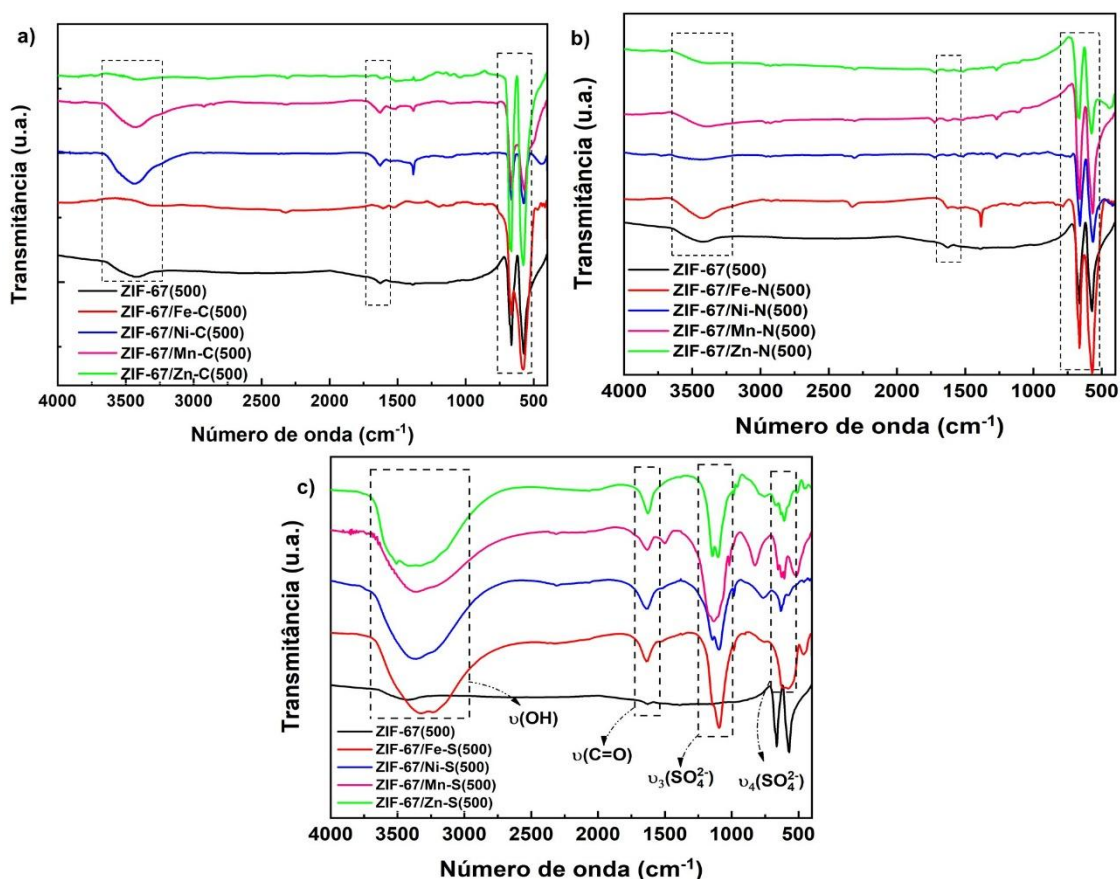


Para os demais eletrocatalisadores apresentados na **Figura 4.35**, observa-se a preservação das cobaltitas formadas pelos metais impregnados. Destaca-se, por exemplo, que para o material ZIF-67/Mn-C(500) (**Figura 4.35e**), foram identificadas as fases MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4 (ICSD – 39197). No caso dos materiais calcinados a 500 °C modificados com sais de nitrato (ZIF-67/M-N(500)), com M = Fe, Ni, Mn e Zn (**Apêndice U**), a composição também se

mantém estável: para o material contendo ferro, são observadas as fases FeCo_2O_4 , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 ; para o material com níquel, aparecem NiCo_2O_4 e NiO . Já nas amostras contendo zinco, além da cobaltita de zinco, forma-se também óxido de zinco. No caso do material com manganês, observa-se apenas a cobaltita de manganês. Por outro lado, os materiais preparados a partir de precursores contendo o contra íon sulfato não tiveram seus difratogramas interpretados, assim como ocorreu com as amostras tratadas em temperaturas inferiores (**Apêndice V**).

Nos espectros de infravermelho (**Figura 4.36**) observam-se bandas características atribuídas às ligações Co-O em sítios tetraédricos e octaédricos em todos os materiais analisados, corroborando os resultados obtidos por difração de raios X, que indicam a presença de cobaltitas. Além disso, identifica-se uma banda em torno de 1620 cm^{-1} , associada à vibração da ligação C=O, e outra em aproximadamente 3500 cm^{-1} , correspondente a grupos hidroxila (OH), possivelmente relacionados à presença de grupos funcionais COOH na superfície dos materiais.

Figura 4. 36 Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a) ZIF-67/M-C(500), b) ZIF-67/M-N(500) e c) ZIF-67/M-S(500), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.



Na **Figura 4.36c**, observam-se também bandas características do modo de estiramento do grupo sulfato (SO_4^{2-}). Todas as bandas identificadas estão destacadas na **Tabela 4.17**.

Tabela 4. 17 Valores de número de onda para ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Ni-S(260), ZIF-67/Mn-S(260), ZIF-67/Zn-S(260).

Eletrocatalisador	Posição das bandas em cm^{-1}				
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu(\text{Co-O})$
ZIF-67(500)	3433	1627	-	-	663 e 570
ZIF-67/Fe-C(500)	-	1608	-	-	663 e 578
ZIF-67/Ni-C(500)	3448	1627	-	-	663 e 570
ZIF-67/Mn-C(500)	3444	1627	-	-	663 e 567
ZIF-67/Zn-C(500)	3444	1627	-	-	667 e 574
ZIF-67/Fe-N(500)	3421	1627	-	-	663 e 567
ZIF-67/Ni-N(500)	3444	1631	-	-	663 e 563
ZIF-67/Mn-N(500)	3444	1627	-	-	663 e 563
ZIF-67/Zn-N(500)	3464	1627	-	-	663 e 570
ZIF-67/Fe-S(500)	3340	1639	1153-1095	624	-
ZIF-67/Ni-S(500)	3379	1639	1145-1095	632	-
ZIF-67/Mn-S(500)	3379	1631	1165-1068	605	-
ZIF-67/Zn-S(500)	3371	1624	1145-1099	609	-

4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETROCATALISADORES COM MELHOR DESEMPENHO NA OER

Diante dos resultados apresentados, de forma geral, a modificação com sais de sulfato – especificamente o sulfato de ferro – demonstrou desempenho catalítico superior na OER, em comparação aos demais eletrocatalisadores produzidos. A **Figura 4.37**, apresenta os padrões de difração para ZIF-67/Fe-S(T), com T = 260°C, 350°C e 500°C.

Como discutido anteriormente, mesmo após consultar a bancos de dados cristalográficos, não foi possível identificar com precisão todas as fases presentes nos materiais modificados com sulfato. No entanto, nos difratogramas dos três materiais que apresentaram sobrepotenciais dentro faixa considerada ideal (ZIF-67/Fe-S(260) com $\eta_{10} = 242$ mV e $\eta_{100} = 287$ mV; ZIF-67/Fe-S(350) com $\eta_{10} = 237$ mV e $\eta_{100} = 289$ mV; e ZIF-67/Fe-S(500) com $\eta_{10} = 281$ mV e $\eta_{100} = 361$ mV) foram identificadas fases correspondentes à hematita e à magnetita (**Figura 4.37**).

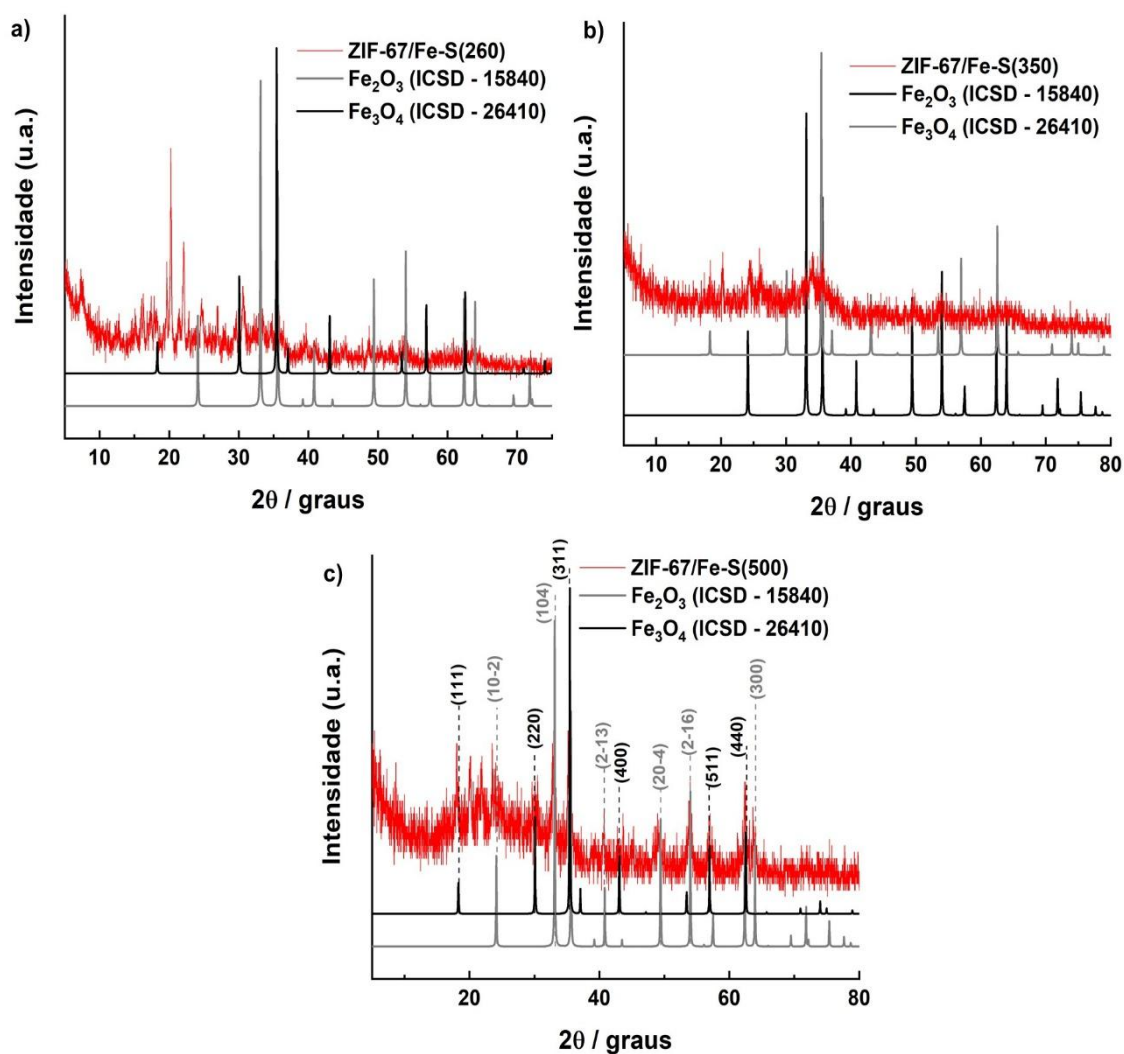
Observa-se no difratograma da amostra ZIF-67/Fe-S(500) (**Figura 4.37c**) que as fases Fe_2O_3 e Fe_3O_4 estão presentes de forma mais definida. Sabe-se que, nas demais amostras calcinadas nas três temperaturas estudadas, há a presença de grupos SO_4^{2-} , como evidenciado anteriormente nos espectros de infravermelho. Embora não tenha sido possível identificar com precisão todas as fases formadas, a possível presença de sulfetos de metal de transição (TMS) é particularmente relevante na eletrodecomposição da água, uma vez que esses materiais apresentam condutividade semelhante à de semicondutores e cinética de transferência de carga rápida [117].

Estudos demonstram que, quando empregados como ânodos, os TMS tendem a ser instáveis, o que resulta em processos de transformações *in situ* ou reconstrução para óxidos, oxihidróxidos ou hidróxidos em meio alcalino. Durante esse processo, ânions oxigenados solúveis, como SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , podem ser lixiviados [117,118]. Os íons SO_4^{2-} , também gerados durante o processo de reconstrução superficial

dos materiais M-S, podem se adsorver na superfície do catalisador, desempenhando papel fundamental na estabilização de intermediários *OOH [119].

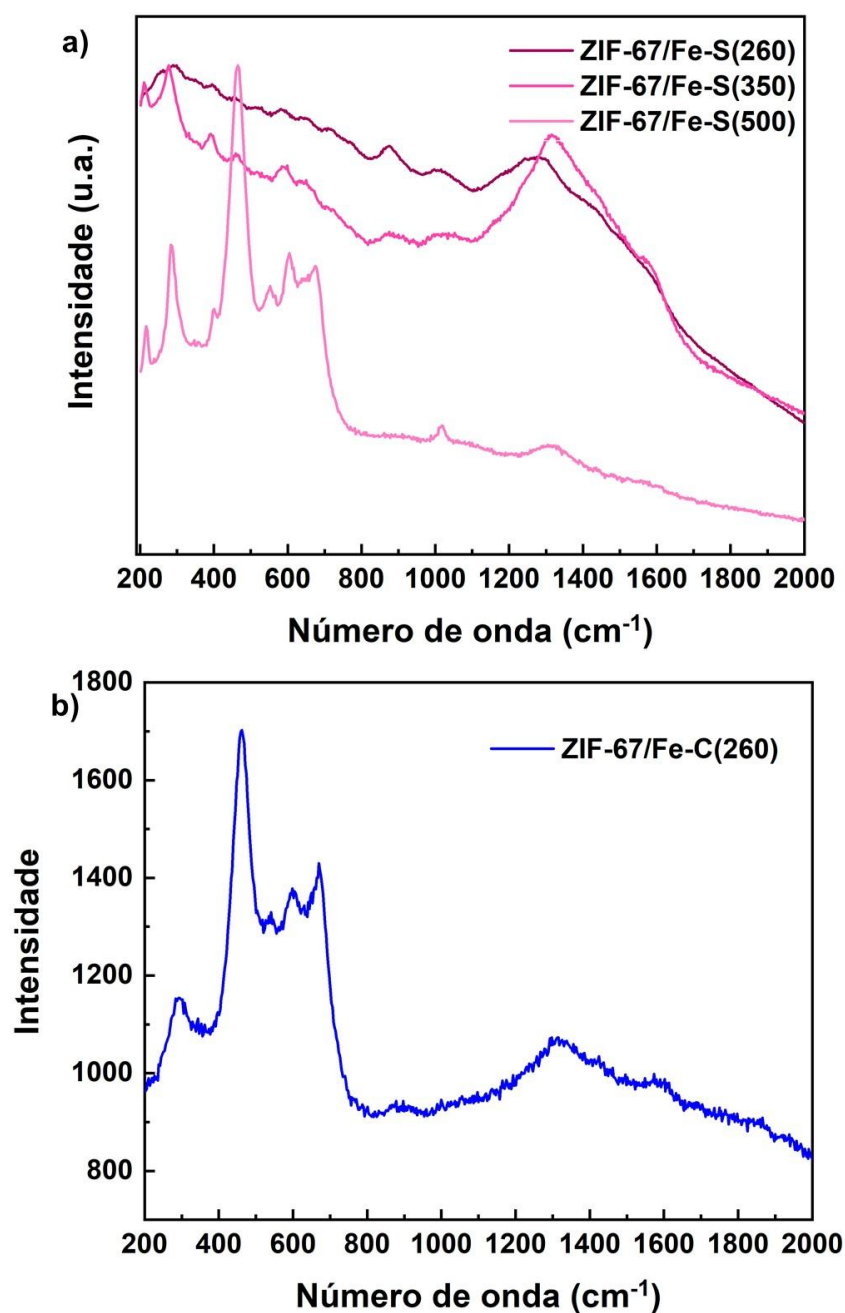
Apesar da autorreconstrução representar um desafio em relação à estabilidade a longo prazo, ela pode favorecer a atividade catalítica, uma vez que a presença de oxiânions adsorvidos contribui para a redução da barreira energética da reação, ao otimizar as energias de adsorção de diferentes intermediários [119]. Esses processos e estruturas complexas resultantes ajudam a elucidar os materiais formados neste trabalho, além de justificar a excelente atividade observada na OER.

Figura 4. 37 Difratograma da ZIF-67/Fe-S(T), com T = 260, 350 e 500°C.



Além dos difratogramas, também foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para compreender melhor o comportamento dos centros metálicos nos eletrocatalisadores (**Figura 4.38**). Diferente das bandas observadas nos espectros para ZIF-67(T), com T = 260, 350 e 500°C (**Apêndice X**) que apresentam na faixa de 200 a 800 cm^{-1} quatro bandas características da estrutura espinélio Co_3O_4 (476 cm^{-1} E_g , 514 cm^{-1} $F_{2g}^{(2)}$, 615 cm^{-1} $F_{2g}^{(1)}$, 686 cm^{-1} A_{1g}) possui uma padrão de bandas diferente [120,121,122].

Figura 4. 38 Espectros Raman para a) ZIF-67/Fe-S(T), com T = 260, 350 e 500°C e b) ZIF-67/Fe-C(260).



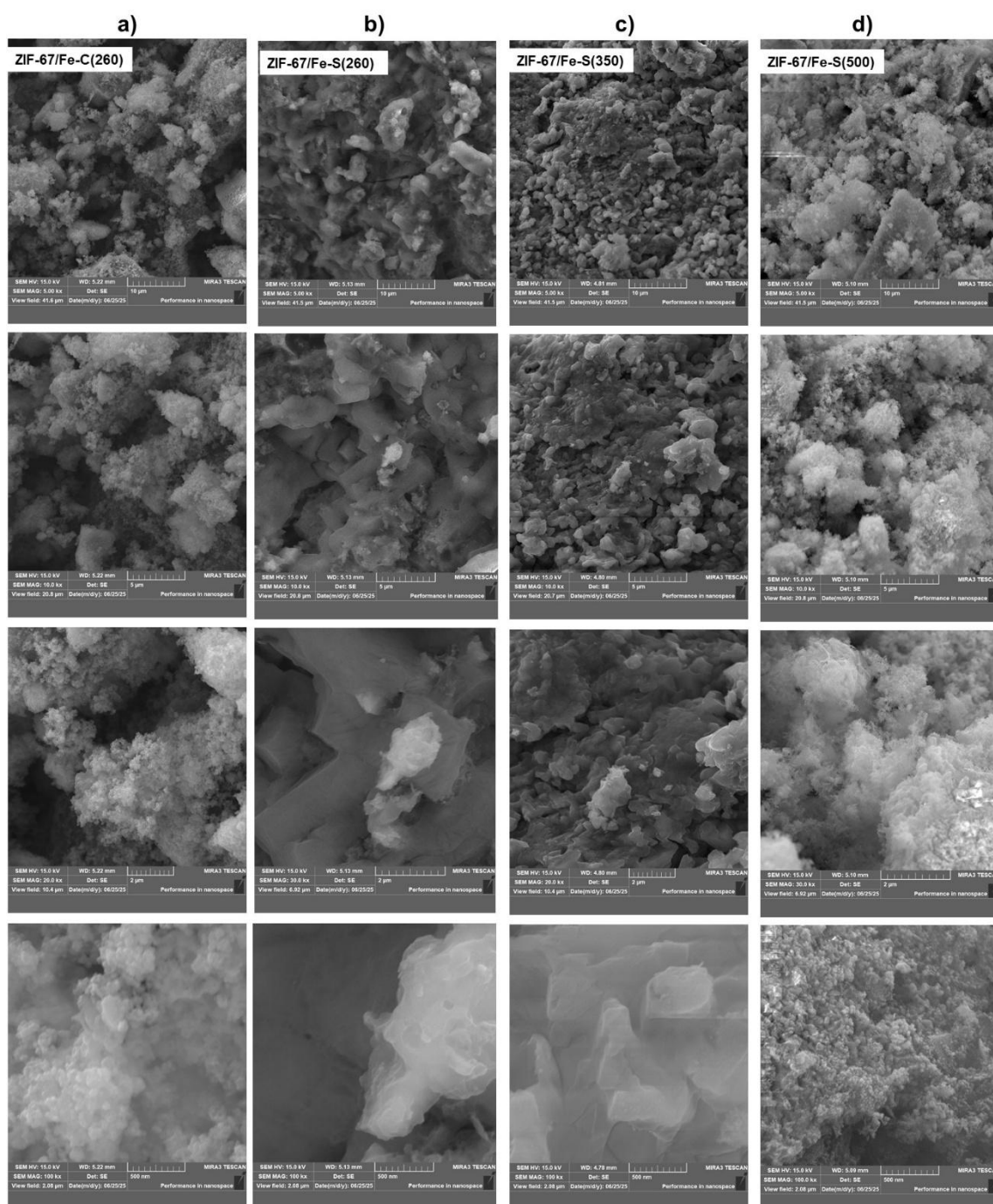
Os espectros Raman das amostras ZIF-67/Fe-S calcinadas em diferentes temperaturas (**Figura 4.38a**) apresentam bandas semelhantes entre si, principalmente na região de aproximadamente 300 a 700 cm^{-1} , atribuídas a modos vibracionais característicos de óxidos de ferro ou espinélio do tipo Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e/ou FeCo_2O_4 . Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação, ocorre um aumento na intensidade e definição dessas bandas, o que sugere um aumento da cristalinidade das fases presentes [123,124]. Sendo a hematita um material antiferromagnético, o movimento coletivo dos spins pode ser excitado como magnon. A banda observada por volta de 1315 cm^{-1} , pode ser atribuída à espalhamento de dois magnons, decorrente da interação entre eles criados em sítios de spin antiparalelo próximos [123].

Já na **Figura 4.38b**, apresenta bandas características de materiais com estrutura espinélio, notadamente pela banda intensa em aproximadamente 670 cm^{-1} . Essa banda juntamente com as outras observadas entre 400 e 600 cm^{-1} , é compatível com a formação de FeCo_2O_4 , como já destacado no DRX desse material [125].

As micrografias obtidas por MEV apresentadas na **Figura 4.39** revelam alterações morfológicas significativas nas amostras derivadas da ZIF-67/Fe após tratamentos térmicos sob atmosfera de ar, em diferentes temperaturas e condições químicas, fatores que se mostraram determinantes para o desempenho na OER. As amostras ZIF-67/Fe-C(260), ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Fe-S(350) e ZIF-67/Fe-S(500) exibem características distintas, refletindo tanto o efeito da temperatura quanto a presença ou ausência de enxofre no processo de modificação [59].

Na amostra ZIF-67/Fe-C(260) (**Figura 4.39a**), observa-se uma morfologia predominantemente aglomerada, compostas por partículas que se assemelham a morfologia da ZIF-67, mas pouco definidas. Essa estrutura está associada à decomposição parcial do arcabouço da ZIF-67, típica de baixas temperaturas (260°C), com formação incipiente de óxidos metálicos e possível presença de carbono residual e fases amorfas. A calcinação em ar favorece a oxidação parcial dos metais, mas sem promover alta cristalinidade ou definição morfológica [68].

Figura 4. 39 Imagens de MEV do a) ZIF-67/Fe-C(260), b) ZIF-67/Fe-S(260), c) ZIF-67/Fe-S(350) e d) ZIF-67/Fe-S(500).



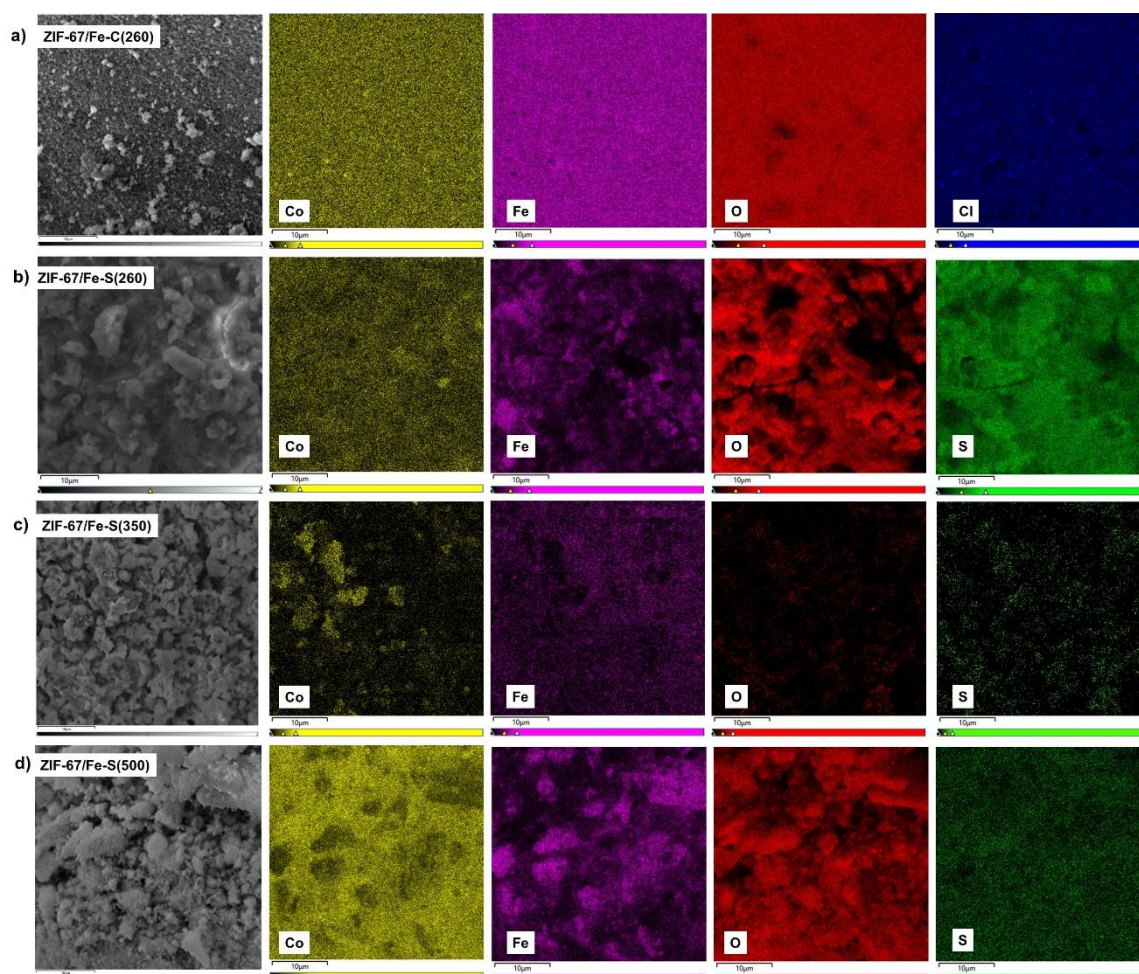
A introdução de sais de sulfato para produção da amostra ZIF-67/Fe-S(260) (**Figura 4.39b**) levou a formação de um material com morfologia que sugere a formação de fases intermediárias como hidroxissais. A presença do enxofre pode atuar como agente estruturante, retardando a decomposição térmica e promovendo a reorganização local do material.

Com o aumento da temperatura para 350°C (ZIF-67/Fe-S(350) – **Figura 4.39c**), a morfologia torna-se mais irregular e porosa. A estrutura aparenta estar parcialmente colapsada, com aglomeração de partículas menores. Esse comportamento sugere uma degradação progressiva da estrutura inicial e possível formação de óxidos mistos. E na amostra calcinada a 500°C (**Figura 4.39d**), observa-se uma morfologia altamente porosa, com partículas de menores dimensões e maior dispersão. Essa microestrutura é típica de materiais calcinados em atmosfera oxidante e temperatura elevadas, onde ocorre a remoção de matéria orgânica e conversão para óxidos cristalinos. Essa porosidade é benéfica para a ação eletrocatalítica, por aumentar a área superficial e facilitar o acesso dos substratos às superfícies ativas [59,68].

A amostra ZIF-67/Fe-C(260), exibe uma boa homogeneidade da distribuição do Co, Fe, O e Cl (**Figura 4.40a**). Já a ZIF-67/Fe-S(260) exibe uma leve heterogeneidade na distribuição do Fe e do O, mas ainda assim bem distribuídos além de grande quantidade de enxofre em presente de igual forma toda a imagem (**Figura 4.40b**). A ZIF-67/Fe-S(350) conta também com a presença de S, mas a distribuição aparenta ser mais esparsa e menos intensa que na ZIF-67/Fe-S(260), O com intensidade muito reduzida o que sugere a conversão para a formação de sulfetos metálicos, como discutidos anteriormente, e os átomos Co e Fe formando leves aglomerações em regiões específicas, o que pode estar relacionado a formação de fases mistas (**Figura 4.40c**). E a ZIF-67/Fe-S(500) apresenta uma distribuição mais homogênea dos átomos que a compõem (**Figura 4.40d**).

Dentre esses quatro eletrocatalisadores, a presença do enxofre na estrutura demonstra um fator positivo no desempenho eletrocatalítico na OER. Levando em consideração aspectos morfológicos, a característica mais porosa e rugosa da ZIF-67/Fe-S(350), além da boa dispersão dos metais ativos, torna a difusão de espécies reativas favorecida além de haver maior acesso aos sítios ativos, mantendo a condutividade e estabilidade da superfície.

Figura 4. 40 Mapeamento por EDS mostrando a distribuição dos elementos nos eletrocatalisadores: a) ZIF-67/Fe-C(260), b) ZIF-67/Fe-S(260), c) ZIF-67/Fe-S(350) e d) ZIF-67/Fe-S(500).



Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho permitiu elucidar, como diferentes parâmetros sintéticos impactam a preparação e o desempenho de eletrocatalisadores derivados da ZIF-67 na reação de OER. Foi possível estabelecer de forma eficaz e reprodutível os métodos de síntese empregados obtendo-se as fases cristalinas esperadas (ZIF-67 e Co_3O_4) como evidenciado via difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Após impregnação, a presença dos metais inseridos foi confirmada pelos resultados de TGA, e no DRX foi possível observar a preservação da estrutura cristalina da ZIF-67, com presença de segunda fase no caso da modificação com sais de sulfato.

A impregnação foi comprovada via TGA, na qual foi observado, em todos os casos, maior quantidade de resíduos em relação ao material base. A etapa de calcinação levou a formação de cobaltita dos respectivos metais impregnados no caso de ZIF-67/M-C(350), exceto quando $M = \text{Fe}$. No caso do ZIF-67/M-S(350), via IV, é possível constatar a presença de íons sulfato no material.

ZIF-67/Fe-S(350) obteve desempenho superior na OER tanto para produzir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} como para 100 mA cm^{-2} além de apresentar perfis de Tafel favorável. Avaliando por centro metálico, não foi observado um padrão de atividades, mas levando em consideração os contra-íons empregados na modificação da MOF, é observado um desempenho superior aos materiais contendo sulfato, para as três temperaturas de calcinação. O ferro também foi notado como fator determinante na ação dos eletrocatalisadores. Os resultados obtidos reforçam o papel da engenharia sintética no controle da estrutura e da composição de materiais avançados.

As perspectivas para este trabalho incluem o aprofundamento no estudo das fases cristalinas dos eletrocatalisadores obtidos através da impregnação com sais de sulfato; caracterizar os materiais usando técnicas como XPS para avaliar a superfície dos eletrocatalisadores e compreender melhor a disposição dos sítios ativos e identificar possíveis defeitos estruturais; aplicar refinamento de Reitveld para saber a quantidade proporcional das fases cristalinas presente em cada eletrocatalisador afim de entender melhor a influência de cada uma; e também investigar o uso desses materiais sintetizados em HER.

Referências

- [1] SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. ***Development of an Integrated Renewable Energy System for Multigeneration***. Energy, v. 78, p. 196-204, 2014.
- [2] HÖÖK, M.; TANG, X. ***Depletion of Fossil Fuels and Anthropogenic Climate Chance – A Review***. Energy Policy, v. 53, p. 797-809, 2013.
- [3] SILVA VERAS, T. da; MOZER, T. S.; DOS SANTOS, D. C. R. M.; *et al.* ***Hydrogen: Trends, Production and Characterization of the Main Process Worldwide***. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 2018-2033, 2017.
- [4] GUO, S.; LIU, Q.; SUN, J.; *et al.* ***A Review on the Utilization of Hybrid Renewable Energy***. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 91, p. 1121-1147, 2018.
- [5] ARMAROLI, N.; BALZANI, V. ***The Hydrogen Issue***. ChemSusChem, v. 4, p. 21-36, 2011.
- [6] EL-EMAM, R. S.; ÖZCAN, H. ***Comprehensive Review on the Techno-Economics of Sustainable Large-Scale Clean Hydrogen Production***. Journal of Cleaner Production, v. 220, p. 593-609, 2019.
- [7] YOU, B.; SUN, Y. ***Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting***. Accounts of Chemical Research, v. 51 p. 1571-1580, 2018.
- [8] ZHOU, S.; HAO, C.; WANG, J.; *et al.* ***Metal-Organic Framework Templated Synthesis of Porous NiCo₂O₄/ZnCo₂O₄/Co₃O₄ Hollow Polyhedral Nanocages and Their Enhanced Pseudocapacitive Properties***. Chemical Engineering Journal, v. 351, p. 74-74, 2018.
- [9] ZHONG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. ***The Application of ZIF-67 and its Derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalysts***. Journal of Materials Chemistry A, v. 6, p. 1887-1899, 2018.
- [10] KIM, D.; KIM D.; JEON, Y.; *et al.* ***Zeolitic Imidazolate Frameworks Derived Novel Polyhedral Shaped Hollow Co-B-O@Co₃O₄ Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction***. Electrochimica Acta, v. 299, p. 213-321, 2019.
- [11] SURYANTO, B. H. R.; WANG, Y.; HOCKING, R. K.; *et al.* ***Overall Electrochemical Splitting of Water at the Heterogeneous Interface of Nickel and Iron Oxide***. Nature Communications, v. 10, p. 5599-5608, 2019.
- [12] DANG, S.; ZHU, Q. L.; XU, Q. ***Nanomaterials Derived from Metal-Organic Frameworks***. Nature Reviews Materials, v.3, p. 17075, 2018.
- [13] WANG, Z.; WEI, F.; SUI, Y.; *et al.* ***A Novel Core-Shell Polyhedron Co₃O₄/MnCo₂O_{4.5} as Electrode Materials for Supercapacitors***. Ceramics International, v. 45, p. 12558-12562, 2019.
- [14] LOURENÇO, A. A.; SILVA, V. D.; da SILVA, R. B.; *et al.* ***Metal-Organic Frameworks as Template for Synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ Mixed Valence Manganese Cobaltites Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction***. Journal of Colloid and Interface Science, v. 582, p. 124-136, 2021.

- [15] MATTOS, L.V.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; *et al.* **Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation.** Chemical Reviews, v. 112, p. 4094-4123, 2012.
- [16] TARHAN, C.; CIL, A. M. **A Study on Hydrogen, the Clean Energy of the Future: Hydrogen Storage Methods.** Journal of Energy Storage, v. 40, p. 102676, 2021.
- [17] DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; *et al.* **Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming.** Science, v. 303, p. 993-997, 2004.
- [18] ZHU, K.; SHI, F.; ZHU, X.; YANG, W. **The Roles of Oxygen Vacancies in Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction.** Nano Energy, v. 73, p. 104761, 2020.
- [19] DESALEGN, B. Z.; JADHAV, H. S.; SEO, J. G. **Interface Modulation of a Layer-by-layer Electrodeposited $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{P}/\text{NiP}@CC$ Heterostructure for High-Performance Oxygen Evolution Reaction.** Sustainable Energy & Fuels, v. 4, p. 1863-1874, 2020.
- [20] JADHAV, H. S.; BANDAL, H. A.; *et al.* **Critical Review, Recent Updates on Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) and Its Derivatives for Electrochemical Water Splitting.** Advanced Materials, v. 34, p. 2107072, 2022.
- [21] ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. *et al.* **Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting.** Nature Reviews Chemistry, v. 1, p. 0003, 2017.
- [22] CÉSAR, A. S.; VERAS, T. S.; MOZER, T. S.; *et al.* **Hydrogen Productive Chain in Brazil: An Analysis of the Competitiveness' Drivers.** Journal of Cleaner Production, v. 207, p. 751-763, 2019.
- [23] KHAN, M. A.; ZHAO, H.; ZOU, W.; *et al.* **Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis.** Electrochemical Energy Reviews, v. 1, p. 483-530, 2018.
- [24] HAN, W.; LI, M.; MA, Y.; *et al.* **Cobalt-Based Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Hydrogen Evolution Reaction.** Frontiers in Chemistry, v. 8, p. 592915, 2020.
- [25] CHAUGULE, A. A.; MANE, V. S.; BANDAL, H. A.; *et al.* **Ionic Liquid-Derived Co_3O_4 -N/S-Doped Carbon Catalysts for the Enhanced Water Oxidation.** ACS Sustainable Chem. Eng., v. 7, p. 14889-14898, 2019.
- [26] TAHIR, M.; PAN, L.; IDREES, F.; *et al.* **Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction for Energy Conversion and Storage: A Comprehensive Review.** Nano Energy, v. 37, p. 137-157, 2017.
- [27] LI, G.; ANDERSON, L.; CHEN, Y.; *et al.* **New Insights into evaluating Catalyst Activity and Stability for Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Media.** Sustainable Energy & Fuels, v. 2, p. 237-251, 2018.
- [28] FENG, L.; DING, R.; CHEN, Y.; *et al.* **Zeolitic Imidazolate Framework-67 Derived Ultra-Small CoP Particles Incorporated into N-Doped Carbon**

Nanofiber as Efficient Bifunctional Catalysts for Oxygen Reaction. Journal of Power Sources, v. 452, p. 227837, 2020.

[29] ZHAO, Q.; YAN, Z.; CHEN, C.; *et al.* **Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond.** Chemical Reviews, v. 117, p. 10121-10211, 2017.

[30] ZHOU, J.; DOU, Y.; ZHOU, A.; *et al.* **MOF Template-Directed Fabrication of Hierarchically Structured Electrocatalysts for Efficient Oxygen Evolution Reaction.** Adv. Energy Mater, v. 7, p. 1602643, 2017.

[31] BURKE, M.; ENMAN, L.; BATCHELLOR, A.; *et al.* **Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)Hydroxides: Activity Trends and Design Principles.** Chemistry of Materials, v. 27, p. 7549-7558, 2015.

[32] QUINTANA, R. A.; ADEBAR, N.; SCHULZE, M.; SMIAŁEK, J. **Sabatier Principle Revisited: The Role of Electronic Properties in Simple Catalytic Reactions.** The Journal of Physical Chemistry – C, v. 129, p. 9926-9934, 2015.

[33] ZOU, X.; ZHANG, Y. **Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting.** Chem. Soc. Rev., v. 44, p. 5148-5180, 2015.

[34] YU, M.; ZHOU, S.; WANG, Z.; *et al.* **Boosting Electrocatalytic Oxygen Evolution by Synergistically Coupling Layered Double Hydroxide with MXene.** Nano Energy, v. 44, p. 181-190, 2018.

[35] GU, H.; FAN, W.; LIU, T. **Phosphorus-doped NiCo₂S₄ Nanocrystals Grown on Electrospun Carbon Nanofibers as Ultra-Efficient Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction.** Nanoscale Horizons, v.2, p. 277-283, 2017.

[36] BIZZOTTO, F.; QUINSON, J.; ZANA, A.; *et al.* **Ir Nanoparticles with Ultrahigh Dispersion as Oxygen Evolution Reaction (OER) Catalysts: Synthesis and Activity Benchmarking.** Catalysis Science & Technology, vol. 9, p. 6345-6356, 2019.

[37] LIANG, Q.; CHEN, J.; WANG, F.; *et al.* **Transition Metal-Based Metal-Organic Frameworks for Oxygen Evolution Reaction.** Coordination Chemistry Reviews, v. 424, p. 213488, 2020.

[38] GUO, M.; LI, Y.; ZHOU, L.; *et al.* **Hierarchically Structured Bimetallic Electrocatalyst Synthesized via Template-Directed Fabrication MOF Arrays for High-Efficiency Oxygen Evolution Reaction.** Electrochimica Acta, v. 298, p. 525-532, 2019.

[39] STUART, R.; BATTEN, N. R.; *et al.* **Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC recommendations 2013).**

[40] DECURTINS, B. **Multifunctional Coordination Compounds: Design and Properties.** The Royal Society, v. 357, p. 3025-3040, 1999.

[41] HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. **Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zinc Cyanide and Cadmium Cyanide Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-related**

Frameworks. Journal of the American Chemical Society, v. 112, p. 1546-1554, 1990.

[42] YAGHI, O. M.; LI, G. **Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4'-bpy)Cl].** Angewandte Chemie (International Ed. In English), v. 34, p. 207-209, 1995.

[43] CESÁRIO, M. R.; MACEDO, D. A. **Heterogeneous Catalysis: Materials and Applications.** Elsevier, 2022, p. 471-486.

[44] BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; *et al.* **High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture.** Science, v. 319, p. 939-943, 2008.

[45] VERMA, A.; JOSHI, S.; SINGH, D. **Imidazole: Having Versatile Biological Activities.** Journal of Chemistry, v. 12, 2013.

[46] GUO, X.; XING, T.; LOU, Y.; CHEN, J. **Controlling ZIF-67 Crystals Formation Through Various Cobalt Source in Aqueous Solution.** Journal of Solid State Chemistry, v. 235, p. 107-112, 2016.

[47] SOUTO, N. A.; LOURENÇO, A. A.; SILVA, R. B.; *et al.* **Metal-Organic Frameworks Derived CeO₂/Co₃O₄ Nanocomposite as a new electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction.** Polyhedron, v. 238, p. 116390, 2023.

[48] LIMA, A. F. V.; LOURENÇO, A. A.; SILVA, V. D.; *et al.* **Co₃O₄/Activated Carbon Nanocomposites as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction.** Dalton Transactions, v. 53, p. 8563-8575, 2024.

[49] LI, J.; DU, G.; CHENG, X.; *et al.* **Co/NiP/NC Polyhedrons Derived from Cobalt-Based Zeolitic Imidazolate Frameworks as an Active Electrocatalyst for Oxygen Evolution.** Chinese Journal of Catalysis, v. 39, p. 982-987, 2018.

[50] XU, L.; WANG, X.; CHAI, L.; *et al.* **Co₃O₄-Anchored MWCNTs Network Derived from Metal-Organic Frameworks as Efficient OER Electrocatalysts.** Materials Letters, v. 248, p. 181-184, 2019.

[51] DOU, S.; LI, X.; TAO, L.; *et al.* **Cobalt Nanoparticle-Embedded Carbon Nanotube/Porous Carbon Hybrid Derived from MOF-Encapsulated Co₃O₄ for Oxygen Electrocatalysis.** Chemical Communication, v. 52, p. 9727, 2016.

[52] XU, H.; ZOU, R.; ZHAO, Y.; *et al.* **Storage and Separation Applications of Nanoporous Metal-Organic Frameworks.** CrysEngComm, v. 12, p. 1337-1353, 2010.

[53] WANG, W.; LI, Y.; ZHANG, R.; *et al.* **Metal-Organic Framework as a Host Synthesis of Nanoscale Co₃O₄ as an Active Catalyst for CO Oxidation.** Catalysis Communications, v. 12, p. 875-879, 2011.

[54] MOGHADAM, P. Z. **Targeted Classification of Metal-Organic Frameworks in the Cambridge Structural Database (CSD).** Chemical Science, v. 11, p. 8373-8397, 2020.

[55] BAI, Y.; DONG, J.; GUO, Y.; *et al.* **Co₃O₄@PC Derived from ZIF-67 as an Efficient Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ at Low Temperature.** Chemical Engineering Journal, v. 361, p. 703-712, 2019.

- [56] WANG, X.; ZHOU, J.; FU, H.; *et al.* **MOF Derived Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction.** Journal, of Materials Chemistry A, v. 2, p. 14064-14070, 2014.
- [57] WANG, L.; BAI, X.; WEN, B.; *et al.* **Honeycomb-Like Co/C Composites Derived from Hierarchically Nanoporous ZIF-7 as a Lightweight and Highly Efficient Microwave Absorber.** Composites. Part B, Engineering, v. 166, p. 464-471, 2019.
- [58] ZHOU, H.; ZHENG, M.; TANG, H.; *et al.* **Amorphous Intermediate Derivative from ZIF-67 and Its Outstanding Electrocatalytic Activity.** Small, v. 16, p. 190452, 2020.
- [59] LI, L.; TIAN, T.; *et al.* **Hierarchically Porous Co₃O₄ Architectures with Honeycomb-Like Structures for Efficient Oxygen Generation from Electrochemical Water Splitting.** Journal of Power Sources, v. 294, p. 103-111, 2015.
- [60] ZHANG, S. L.; GUAN, B. Y.; LU, X. F.; *et al.* **Metal Atom-Doped Co₃O₄ Hierarchical Nanoplates for Electrocatalytic Oxygen Evolution.** Advanced Materials, v. 32, p. 1001124, 2020.
- [61] LI, Y.; LIU, B.; WANG, H.; *et al.* **Co₃O₄ Nanosheet-Built Hollow Dodecahedrons via a Two-Step Self-Templated Method and Their Multifunctional Applications.** Science China Materials, v. 61, p. 1575-1586, 2018.
- [62] MAKHLOUF, S. A.; BAKR, Z. H.; *et al.* **Structural, Electrical and Optical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles.** Superlattices and Microstructures, v. 64, p. 107-117, 2013.
- [63] LOURENÇO, A. A.; SILVA, D. V.; SILVA, B. R.; *et al.* **Tuning Chemical and Surface Composition of Nickel Cobaltite-Based Nanocomposites Through Solvent and its Impact on Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution.** J. Mater. Sci., v. 57, p. 5097-5117, 2022.
- [64] NAKAGOMI, F. **Efeito da Distribuição de Cátions nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas Quaternárias de Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ e Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄.** Brasília: Universidade de Brasília, 2013, Tese de doutorado.
- [65] Xu, X.; Chen, Z.; Li, Y.; *et al.* **Bulk and Surface Properties of Spinel Co₃O₄ by Density Functional Calculations.** Surface Science, v. 603, p. 653-658, 2009.
- [66] DA SILVA, T. L. **Síntese de Nanocristais de Ferritas por Rota Solvotérmica.** São Mateus: Universidade Federal do Espírito Santo, 2017, Dissertação de Mestrado.
- [67] WEI, G.; ZHOU, Z.; ZHAO, X.; *et al.* **Ultrathin Metal-Organic Framework Nanosheet-Derived Ultrathin Co₃O₄ Nanomeshes with Robust Oxygen-Evolving Performance and Asymmetric Supercapacitors.** ACS Applied Materials & Interfaces, v. 10, p. 23721-23730, 2018.

- [68] DONG, D.; LIU, Y.; LI, J. ***Co₃O₄ Hollow Polyhedrons as Bifunctional Electrocatalysts for Reduction and Evolution Reactions of Oxygen***. Particle and Particle Systems Characterization, v. 33, p. 887-895, 2016.
- [69] ZHAO, Q.; XU, X.; JIN, Y.; *et al.* ***Carbon-Coated Co₃O₄ with Porosity Derived from Zeolite Imidazole Framework-67 as a Bi-Functional Electrocatalyst for Rechargeable Zinc air Batteries***. J. Nanopart. Rcs, v. 22, p. 299, 2020.
- [70] WANG, C.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; *et al.* ***One-Step Conversion of Tannic Acid-Modified ZIF-67 into Oxygen Defect Hollow Co₃O₄/Nitrogen-doped Carbon for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution***. RSC Advances, v. 10, p. 38906-38911, 2020.
- [71] ZHAO, S.; CHEN, J. ***Metal Organic Framework-Derived Ni/Zn/Co/NC Composites as Efficient Catalyst for Oxygen Evolution Reaction***. Journal of Porous Materials, v. 26, p. 381-387, 2019.
- [72] CAO, L.; CAI, J.; DENG, W.; *et al.* ***NiCoO₂@CeO₂ Nanoboxes for Ultrasensitive Electrochemical Immunosensing Based on the Oxygen Evolution Reaction in a Neutral Medium: Application for Interleukin-6 Detection***. Analytical Chemistry, v. 92, p. 16267-16273, 2020.
- [73] YANG, M.; LU, W.; JIN, R.; *et al.* ***Superior Oxygen Evolution Reaction Performance of Co₃O₄/NiCo₂O₄/Ni Foam Composite with Hierarchical Structure***. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 7, p. 12214-12221, 2019.
- [74] NATARAJAN, S.; ANANTHARAJ, S.; TAYADE, R.; *et al.* ***Recovered Spinel MnCo₂O₄ from Spent Lithium-ion Batteries for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution in Alkaline Medium***. Dalton Transactions, v. 46, p. 14382-14392, 2017.
- [75] YU, Z.; BAI, Y.; ZHANG, N.; *et al.* ***Metal-Organic Framework-Derived heterostructured ZnCo₂O₄@FeOOH Hollow Polyhedrons for Oxygen Evolution Reaction***. Journal of Alloys and Compounds, v. 832, p. 155067, 2020.
- [76] XIA, W.; ZHU, J.; GUO, W.; *et al.* ***Well-Defined Carbon Polyhedrons Prepared from Nano Metal-Organic Frameworks for Oxygen Reduction Reaction***. Journal of Materials Chemistry A, v. 2, n. 30, p. 11606-11613, 2014.
- [77] LI, L.; XIE, W.; CHEN, J.; *et al.* ***ZIF-67 Derived P/Ni/Co/NC Nanoparticles as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction (ORR)***. Journal of Solid State Chemistry, v. 264, p. 1-5, 2018.
- [78] CHAUHAN, M.; REDDY, K. P.; GOPINATH, C. S.; DEKA, S. ***Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction***. ACS Catalysis, v. 7, n. 9, p. 5871-5879, 2017.
- [79] ANANTHARAJ, S.; EDE, S. R.; KARTHICK, K.; *et al.* ***Precision and Correctness in the Evaluation of Electrocatalytic Water Splitting: Revisiting Activity Parameters with a Critical Assessment***. Energy and Environmental Science, v. 11, n. 4, p. 744-771, 2018.
- [80] 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.

[81] WEN, Y.; WEI, Z.; MA, C.; *et al.* **MXene Boosted CoNi-ZIF-67 as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution.** Nanomaterials, v. 9, n. 5, p. 775, 2019.

[82] CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis.** Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

[83] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications.** 1. ed. New York: Oxford University Press, 1994.

[84] LU, X.; ZHAO, C. **Electrodeposition of Hierarchically Structured Three-Dimensional Nickel-Iron Electrodes for Efficient Oxygen Evolution at High Current Densities.** Nat. Commun., v. 6, p. 6616, 2015.

[85] SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAAKNABE, K. **Insight on Tafel slopes from a Microkinetic Analysis of Aqueous Electrocatalysis for Energy Conversion.** Sci. Rep., v. 5, p. 1-21, 2015.

[86] LI, G.; ANDERSON, L.; CHEN, Y.; *et al.* **New insights into Evaluating Catalyst Activity and Stability for Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Media.** Sustain. Energ. Fuels, v. 2, p. 237-251, 2018.

[87] MATSUMOTO, Y.; SATO, E. **Electrocatalytic Properties of Transition Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction.** Mater. Chem. Phys., v. 14, p. 397-426, 1986.

[88] JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTĖ, J.; VIKAUSKAITĖ, R.; JASULAITIENĖ, V. **Nickel Surface Anodic Oxidation and Electrocatalysis of Oxygen Evolution.** J. Solid State Electrochem, v. 12, p. 1469-1479, 2008.

[89] WU, Y.; GAO, H.; ZHANG, P. **Electrodeposition of Self-Supported Ni-Fe-Sn Film on Ni Foam: An Efficient Electrocatalyst for oxygen Evolution Reaction.** Electrochim. Acta., v. 301, p. 39-46, 2019.

[90] AHN, S. H.; CHOI, I.; PARK, H-Y.; *et al.* **Effect of Morphology of Electrodeposited Ni Catalysts on the Behavior of Bubbles Generated During the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis.** ChemComm., v. 49, p. 9323-9325, 2013.

[91] SWIERK, J. R.; KLAUS, S.; TROTOCHAUD, L.; *et al.* **Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Bickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts.** J. Phys. Chem. C., v. 119, p. 19022-19029, 2015.

[92] RAIMUNDO, R. A.; SILVA, V. D.; MEDEIROS, E. S.; *et al.* **Multifunctional Solution Blow Spun NiFe-NiFe₂O₄ Composite Nanofibers: Structure, Magnetic Properties and OER Activity.** J. Phys. Chem. Solids, v. 139, p. 109325, 2020.

[93] DOYLE, R. L.; LUONS, M. E. G. **Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction as Hydrous Iron Oxide Films in Base.** J. Electrochem. Soc., v. 160, p. H142-H154, 2013.

[94] LI, L.; YANG, Q.; ZHANG, C.; *et al.* **Hollow-Structural Ag/Co₃O₄ Nanocatalyst for CO Oxidation: Interfacial Synergistic Effect.** ACS Applied Nano Materials, v. 2, n. 6, p. 3480-3489, 2019.

[95] HU, H.; GUAN, B. Y.; XIA, B. Y.; *et al.* **Designed Formation of Co₃O₄/NiCo₂O₄ Double-Shelled Nanocages with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties.** Journal of the American Chemical Society, v. 137, n.16, p. 5590-5595, 2015.

- [96] SALIBA, D.; AMMAR, M.; RAMMAL, M.; *et al.* **Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives.** Journal of the American Chemical Society, v. 140, n. 5, p. 1812-1823.
- [97] AMARANTE, S.; FREIRE, M.; MENDES, D.; *et al.* **Evaluation of Basic Sites of ZIFs Metal Organic Frameworks in the Knoevenagel Condensation Reaction.** Applied Catalysis A, General, v. 548, p. 47-51, 2017.
- [98] HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. **The Raman Spectra of Co_3O_4 .** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 21, p. L199-L201, 1988.
- [99] HE, S.; ZHANG, L.; HE, S.; *et al.* **Ni/SiO₂ Catalyst Prepared with Nickel Nitrate Precursor for Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane: Characterization and Deactivation Mechanism Investigation.** Journal of Nanomaterials, v. 2015, p. 1-8, 2015.
- [100] DEMIRÖRS, A. F.; ESER, B. E.; DAG, O.; **Liquid Crystalline Mesophases of Pluronics (L64, L65, and P123) and Transition Metal Nitrate Salts ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$).** Langmuir, v. 21, p. 4156-4162, 2005.
- [101] KAHANDAL, S. S.; KALE, S. R.; DISALE, S. T.; JAYARAM, R. V. **Sulphated Yttria-zirconia as a Regioselective Catalyst System for the Alcoholysis of Epoxides.** Catal. Sci. Technol., v. 2, p. 1493-1499, 2012.
- [102] WU, X.; LIU, W.; LI, J.-G.; *et al.* **Sulfate Exchange of the Nitrate-Type Layered Hydroxide Nanosheets of $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for Better Dispersed and Multi-color Luminescent Ln_2O_3 Nanophosphors ($\text{Ln} = \text{Y}_{0.98}\text{RE}_{0.02}$, RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm).** Nanoscale Research Letters, v. 11, 128, 2016.
- [103] HUANG, Z.; ZHOU, J.; ZHAO, Y.; *et al.* **Stable Core-Shell ZIF-8@ZIF-67 MOFs Photocatalyst for Highly Efficient Degradation of Organic Pollutant and Hydrogen Evolution.** Journal of Materials Research, v. 36, 2021.
- [104] B. Pattengale, S. Yang, J. Ludwig, Z. Huang, X. Zhang, J. Huang, **Exceptionally long-lived charge separated state in zeolitic imidazolate framework: implication for photocatalytic applications.** J. Am. Chem. Soc. v. 138, 8072, 2016.
- [105] H. Li, H. Ma, X. Wang, J. Gao, C. Chen, S. Shi, M. Qu, N. Feng, J. Xu, **Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI.** J. Energy Chem. v. 23, 742, 2014
- [106] LI, H.; MA, H.; WANG, X.; *et al.* **Efficient Oxidation of Ethylbenzene Catalyzed by Cobalt Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 and NHPI.** Journal of Energy Chemistry, v. 23, n. 6, p. 742-746, 2014.
- [107] HUA, Y.; LI, X.; CHEN, C.; PANG, H. **Cobalt Based Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Electrochemical Energy Conversion and Storage.** Chemical Engineering Journal, v. 370, p. 37-39, 2019.
- [108] YUE, Y.; ZHU, Y.; XUE, T. **Fabrication and Characterization of Controlled-Morphology Self-Supported Fe/co Layered Double Hydroxides as Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction.** Catalysis Letters, v. 151, p. 507-516, 2021.
- [109] HEMATI, N.; RAFIEE, Z. **ZIF-67 Supported CoFe-LDS as an Extremely Active, Recoverable and Expeditious Catalyst for Biginelli Reaction.** Catalysis Letters, v. 154, p. 4469-4481, 2024.
- [110] TRASATTI, S. **Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine.** Electrochimica Acta, v. 29, n. 11, p. 1503-1512, 1984.

- [111] TRASATTI, S. **Electrocatalysis by Oxides – Attempt at a Unifying Approach.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 111, n. 1, p. 125-131, 1980.
- [112] RÜETSCHI, P.; DELAHAY, P. **Influence of Electrode Material on Oxygen Overvoltage: A Theoretical Analysis.** v. 23, n. 3, p. 556-560, 1955.
- [113] MEENA, P. L.; KUMAR, R.; SREENIVAS, K. **Structural, Elastic and Magnetic Properties of Spinel Co_3O_4 .** Indian Journal of Pure and Applied Physics, v. 56, p. 890-895, 2018.
- [114] MA, Y.; YANG, Y.; DAI, X.; et al. **Simultaneous Modulation of Composition and Oxygen Vacancies on Hierarchical $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC-CNT}$ Mesoporous Dodecahedron for Enhanced Oxygen Evolution Reaction.** Chemistry – A European Journal, v. 24, p. 18689-18695, 2018.
- [115] BHARGAVA, R.; KHAN, S.; AHMAD, N.; et al. **Investigation of Structural, Optical and Electrical Properties of Co_3O_4 Nanoparticles.** AIP Conference Proceedings, v. 1953, p. 030034-1-030034-4, 2018.
- [116] HOSSEINI, S.; MOHAMMAD, L.; PASHA, A. **The Effect of Concentration Ratio and Type of Function Group on Synthesis of CNT – ZnO Hybrid Nanomaterial by an in Situ Sol-Gel Process.** International Nano Letters, v. 7, n. 1, p. 25-33, 2017.
- [117] WANG, Z.; WANG, K.; PAN, Y.; et al. **Sulfate Salt Assistant Fabrication of Fe-doped Ni_2P Modified with SO_4^{2-} /carbono as Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 678, p. 886-896, 2025.
- [118] YANG, H.; CHEN, F.; WANG, X.; et al. **Self-reconstructed spinel with Enhanced SO_4^{2-} Adsorption and Highly Exposed Co^{3+} from Hierarchical Structure Boosts Activity and stability at High Current Density for Overall Water Splitting.** Adv. Funct. Mater., v. 35, p. 2419978, 2025.
- [119] ZHAI, B.; HE, Y.; CHEN, J.; et al. **In situ SO_4^{2-} Regulation of ZrFeCoNiAl-based high-Entropy Electrocatalysts to Enhance O-O Coupling in the Oxygen Evolution Reaction.** Journal of Materials Science & Technology, v. 234, p. 151-163, 2025.
- [120] HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. **The Raman Spectra of Co_3O_4 .** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 21, p. L199-L201, 1988.
- [121] MO, S.; ZHANG, Z.; REN, Q.; et al. **Integrated Cobalt Oxide Based Nanoarray Catalysts with Hierarchical Architectures: In Situ Raman Spectroscopy Investigation on the Carbon Monoxide Reaction Mechanism.** Chem. Cat. Chem, v. 10, p. 3012-3026, 2018.
- [122] TSAI, Y-C.; HU, Y. N.; TSANG, D. C. W.; LIN, K-Y. A. **Metal Organic Framework-derived 3D Nanostructured Cobalt Oxide as an Effective Catalyst for Soot Oxidation.** J. Colloid. Interf. Sci., v. 561, p. 83-92, 2020.
- [123] SRIVASTAVA, M.; OJHAN, A. K.; CHAUSBEY, S.; et al. **Investigation on Magnetic Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Synthesized Under Surfactant-free Condition by Hydrothermal Process.** Journal of Alloys and Compounds, v. 500, p. 206-210, 2010.
- [124] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. **Raman Spectroscopic Study of Magnetite (FeFe_3O_4): A New Assignment for the Vibrational Spectrum.** Journal of Solid State Chemistry, v. 174, p. 424-430, 2003.
- [125] ARMMAD, B.; LEONARD, K.; ISLAM, M.S.; et al. **Green Synthesis of Mesoporous Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles and their Photocatalytic Activity.** Advanced Powder Technology, v. 24, p. 160-167, 2013.

Produções Científicas

Artigos

SILVA, F. F. ; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.** ; Macedo, D. ; Silva, F. ; SILVA, R. B. ; SILVA, U. C. ; FEITOSA, C. C. A. ; GONCALVES, C. S. ; SIMOES, T. A. . Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, v. 582, p. 124-136, 2021.

LOURENÇO, ANNAÍRES A.; SILVA, VINÍCIUS D.; SILVA, RODOLFO B.; SILVA, UBIRATAN C.; CHESMAN, C.; SALVADOR, C.; SIMÕES, THIAGO A.; LOUREIRO, FRANCISCO J. A.; FAGG, DUNCAN P.; MACEDO, DANIEL A.; DA SILVA, FAUSTHON F. Tuning chemical and surface composition of nickel cobaltite-based nanocomposites through solvent and its impact on electrocatalytic activity for oxygen evolution. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, v. 57, p. 5097-5117, 2022.

MEDEIROS, SUSANE E.L.; DA SILVA, RODOLFO B.; GOMES, KELLY C.; SILVA, VINÍCIUS D.; GONÇALVES, JULIANA A.; MACEDO, DANIEL A.; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.** ; DA SILVA, FAUSTHON F. ; AZEVEDO, SÉRGIO . Influence of particle size on the electrocatalytic activity and optical properties of NiO nanoparticles. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, v. 289, p. 116266, 2023.

SOUTO NETO, ANTONIO LOPES DE; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.**; SILVA, RODOLFO B.; RAIMUNDO, RAFAEL A.; MACEDO, DANIEL ARAÚJO; DA SILVA, FAUSTHON FRED. Metal-organic frameworks derived CeO₂/Co₃O₄ nanocomposite as a new electrocatalyst for oxygen evolution reaction. POLYHEDRON, v. 238, p. 116390, 2023.

DA SILVA, GIOVANI LUIZ; HORTÊNCIO, JOHNNYS DA SILVA; Soares, João Pedro Gonçalves de Souza; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.**; RAIMUNDO, RAFAEL A. ; DE QUEIROZ, RUBENS TEIXEIRA ; MACEDO, DANIEL ARAÚJO ; DA SILVA, FAUSTHON FRED . Phyto-assisted green synthesis of NiO nanoparticles for OER electrocatalysis. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, v. 80, p. 308-321, 2024.

DA SILVA, FAUSTHON FRED; BARBU TUDORAN, LUCIAN; DA SILVA, RODOLFO BEZERRA; LEOSTEAN, CRISTIAN; LIMA, ANDREI F. V.; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.**; MENEZES DE OLIVEIRA, ANDRE L.; PANA, OVIDIU ; ROSTAS, ARPAD ; SILVA, VINICIUS DIAS ; ARAÚJO DE MACEDO, DANIEL . Co₃O₄/Activated Carbon Nanocomposites as Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. DALTON TRANSACTIONS, v. 53, p. 8563-8575, 2024.

HORTÊNCIO, JOHNNYS DA SILVA; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.**; RAIMUNDO, RAFAEL A.; DA SILVA, RODOLFO BEZERRA; MACEDO, DANIEL ARAÚJO; LEMOS, SHERLAN GUIMARÃES; DA SILVA, FAUSTHON FRED. MOF-templated CuO and Mn CuO/Cu₂O composites as electrocatalyst in oxygen evolution. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, v. 1297, p. 137018, 2024.

LOURENÇO, ANNAÍRES A.; RAIMUNDO, RAFAEL A.; ALVES, RICARDO FRANCISCO; DA SILVA, RODOLFO B. ; MACEDO, DANIEL ARAÚJO ; DA SILVA, FAUSTHON FRED . Impregnation of metal ions on ZIF-67 towards the production of mixed-metals spinels for OER electrocatalysis. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, v. 348, p. 125352, 2025.

Soares, João Pedro Gonçalves de Souza; **LOURENÇO, ANNAÍRES A.**; RAIMUNDO, RAFAEL A.; MORALES TORRES, MARCO ANTONIO ; DA SILVA, RODOLFO BEZERRA ; MENEZES DE OLIVEIRA, ANDRÉ LUIZ ; MACEDO, DANIEL ARAÚJO ; da Silva, Fausthon Fred . Electrocatalytic Oxygen Evolution by Cobalt-Containing Fe₂O₃-Based Nanoparticles and Nanocomposites. Acs Applied Nano Materials, v. 8, p. 11655-11668, 2025.

Capítulos de Livro

LOURENÇO, ANNAÍRES A.; HORTÊNCIO, JOHNNYS DA SILVA; Soares, João Pedro Gonçalves de Souza; SOUTO NETO, ANTONIO LOPES DE; DA SILVA, FAUSTHON FRED. Nanostructured materials derived from metal-organic frameworks as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Hydrogen Technology. 1ed.: Elsevier, 2024, v., p. 189-234.

LOURENÇO, ANNAÍRES A.; DA SILVA, FAUSTHON F. Zeolitic imidazolate framework 67 based metal oxides derivatives as electrocatalysts for oxygen evolution reaction. Heterogeneous Catalysis. 1ed.: Elsevier, 2022, v., p. 471-495.

Patente

SILVA, G. L.; SILVA, F. F.; HORTÊNCIO, JOHNNYS DA SILVA; **LOURENÇO, A. A.**; RAIMUNDO, RAFAEL A. ; Macedo, D. . EXTRATO DE SALVA-BRAVA NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS. 2024, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202402110, título: "EXTRATO DE SALVA-BRAVA NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 10/10/2024

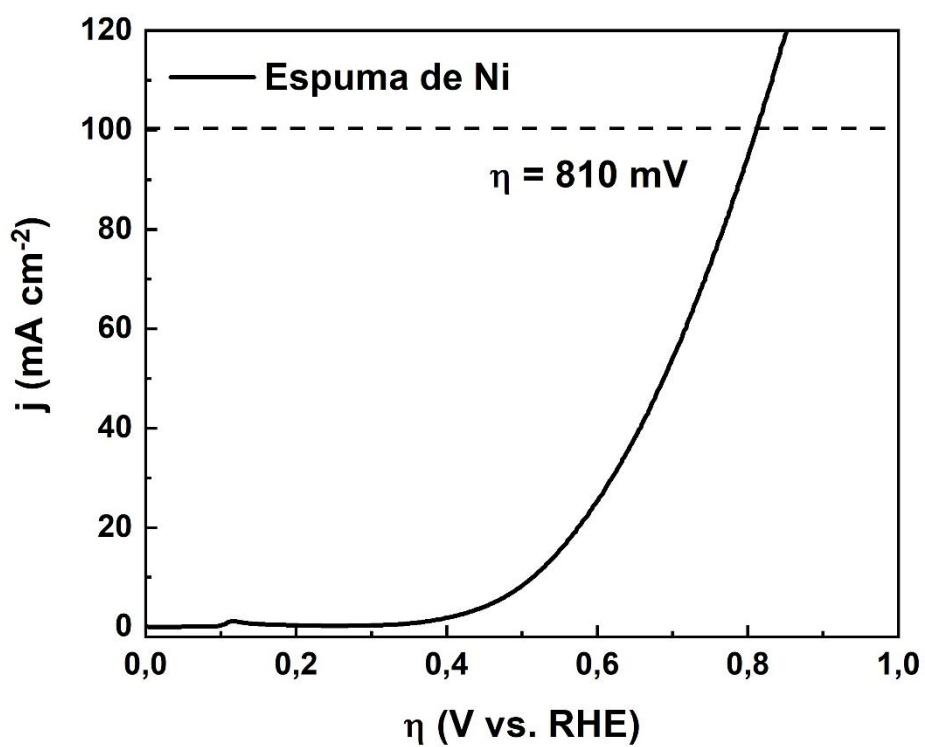
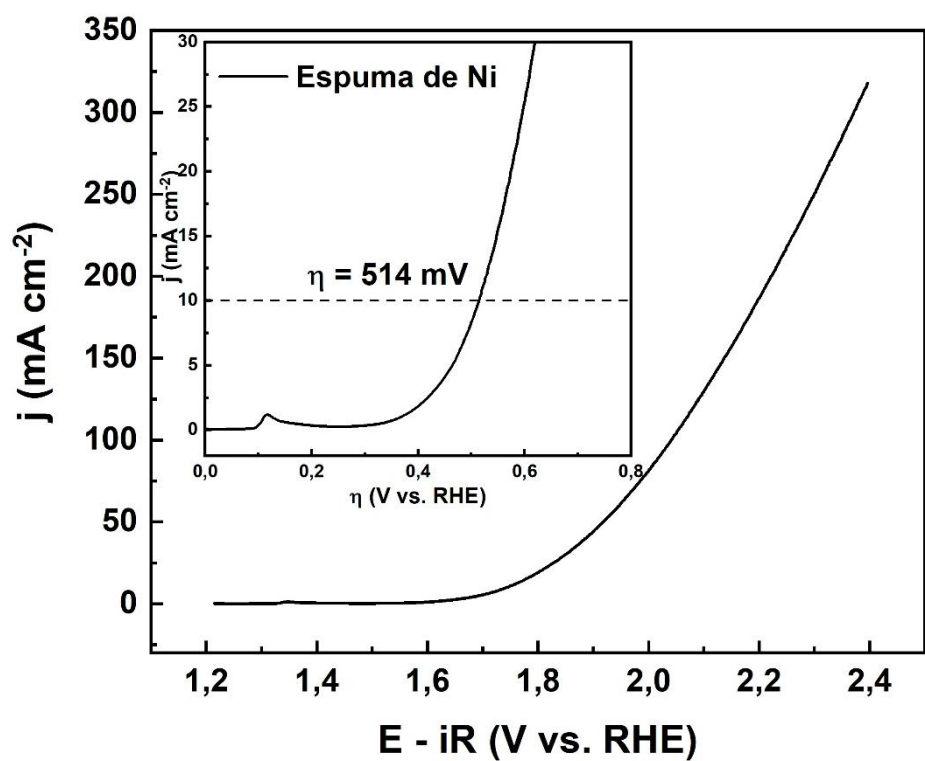
Participação em Congressos

LOURENÇO, A. A.; SILVA, VINÍCIUS D.; Macedo, D.; SILVA, F. F. Zeolitic Imidazolate Frameworks as Template for the Obtention of Nickel and Manganese Cobaltites Applied as Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. XIX Brazilian MRS Meeting 2021. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

LOURENÇO, A. A.; Macedo, D.; SILVA, F. F. Influence of Calcination Temperature on Iron-Cobalt Oxides Electrocatalysts Derived from ZIF-67 and Their Performance in OER. Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry 2024 (Apresentação de Trabalho/Congresso)

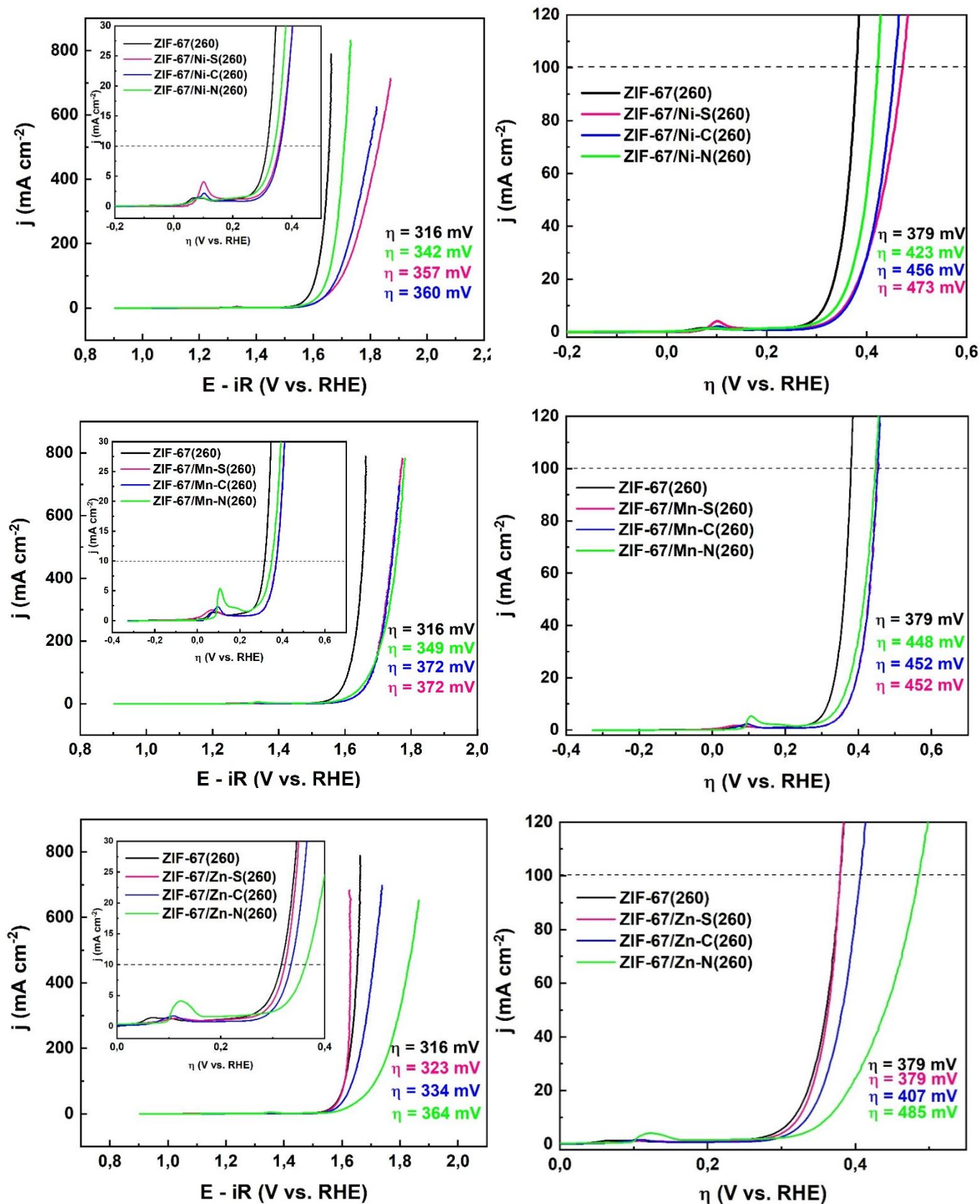
APÊNDICE A

Gráfico com os valores de sobrepotencial para a espuma de níquel.



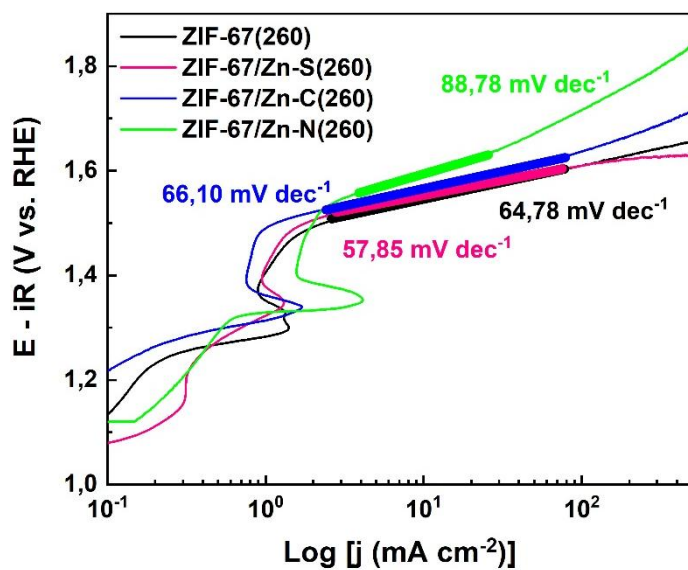
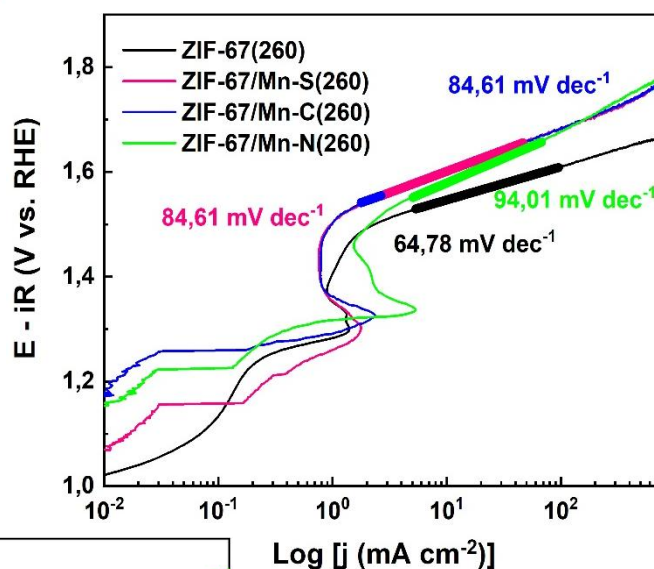
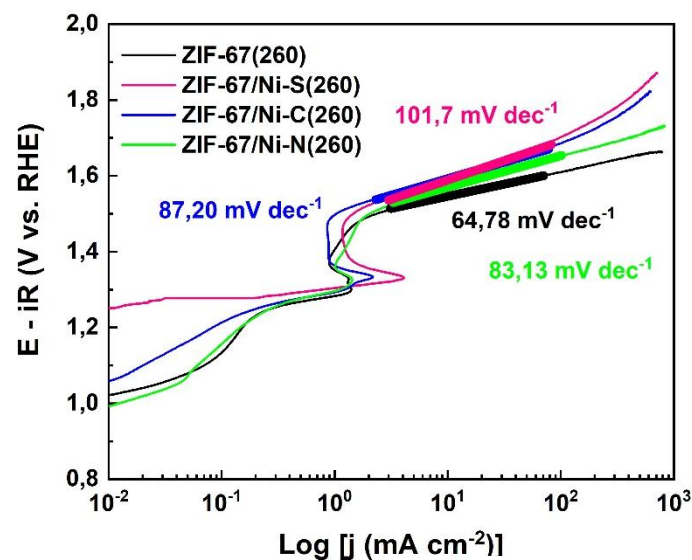
APÊNDICE B

Curvas de polarização anódica para derivados da ZIF-67 contendo níquel, manganês e zinco, calcinados à 260°C.



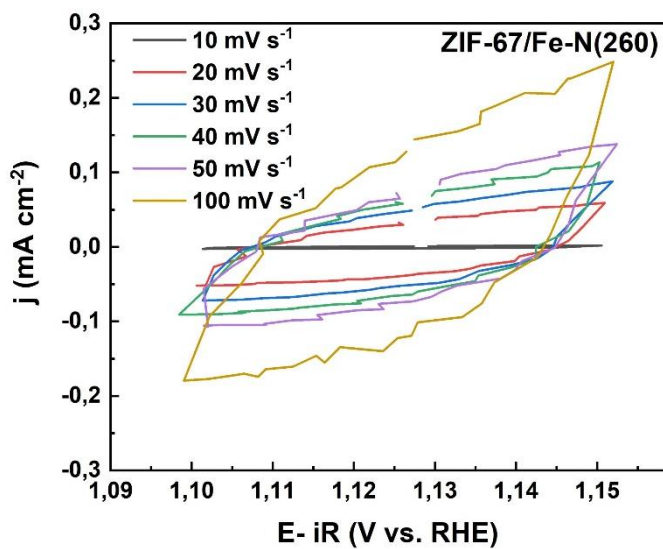
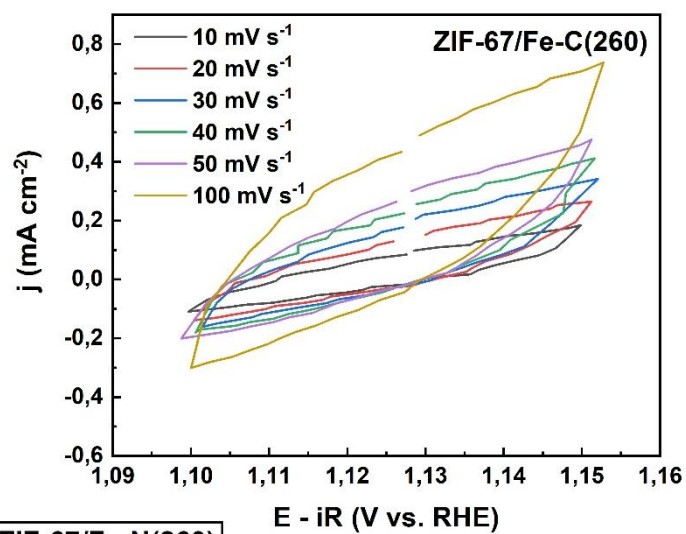
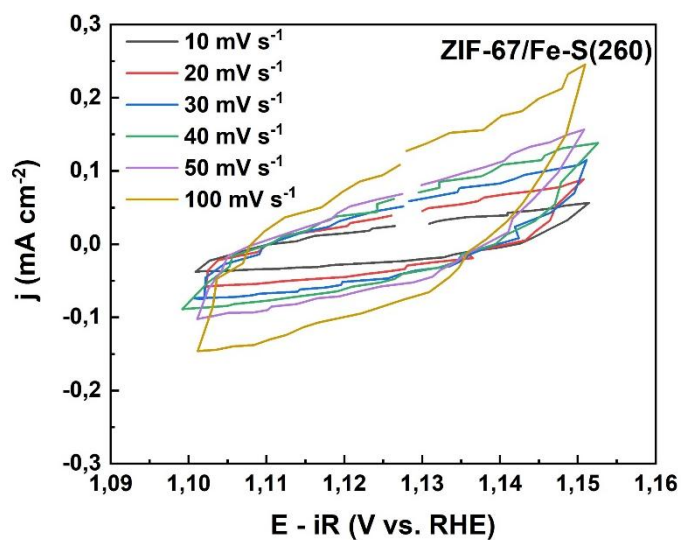
APÊNDICE C

Gráficos de inclinação de Tafel para derivados da ZIF-67 contendo níquel, manganês e zinco, calcinados à 260°C



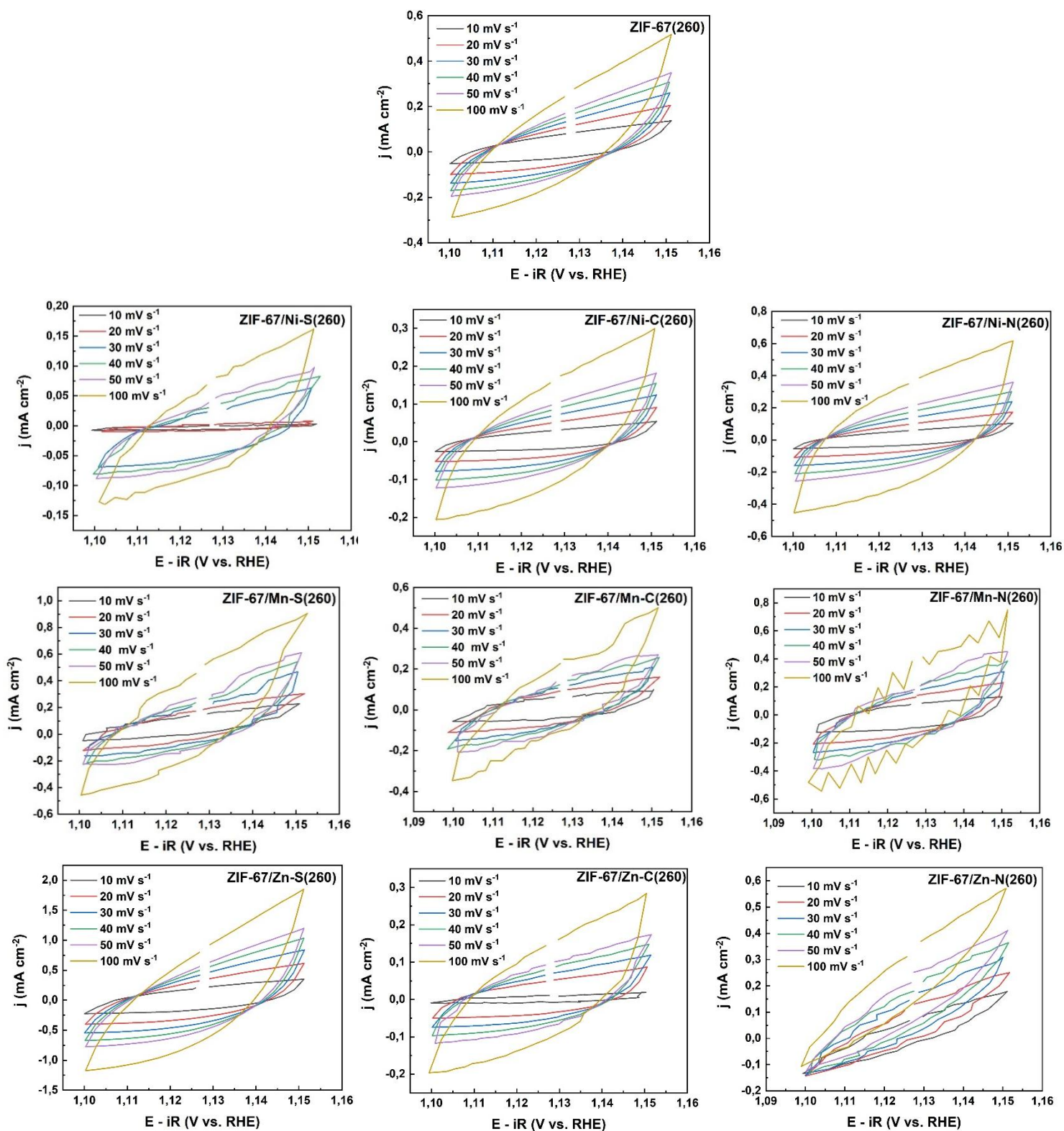
APÊNDICE D

Curvas de voltametria cíclica para os eletrocatalisadores derivados da ZIF-67 contendo íons Fe calcinados à 260°C.



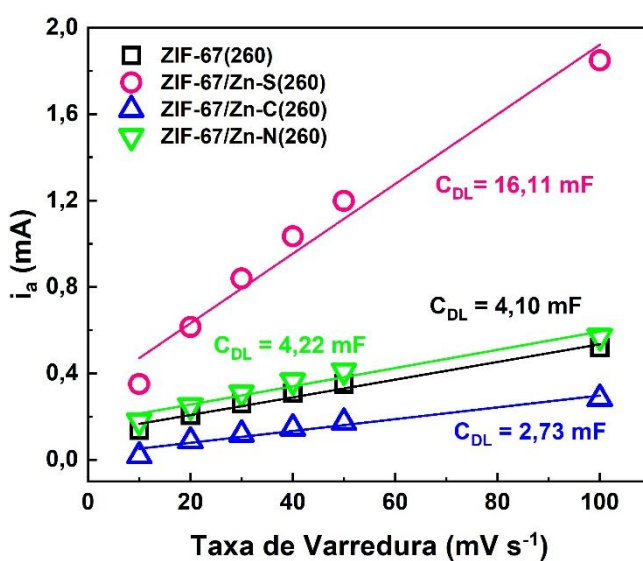
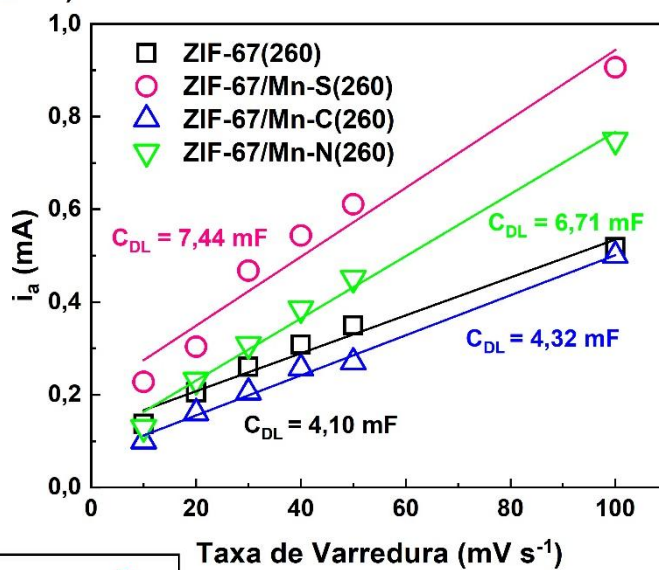
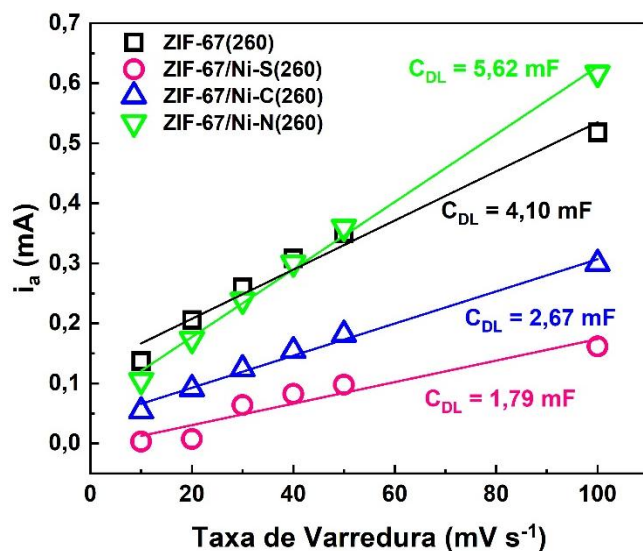
APÊNDICE E

Voltamogramas dos eletrocatalisadores contendo níquel, manganês e zinco calcinados à 260°C.



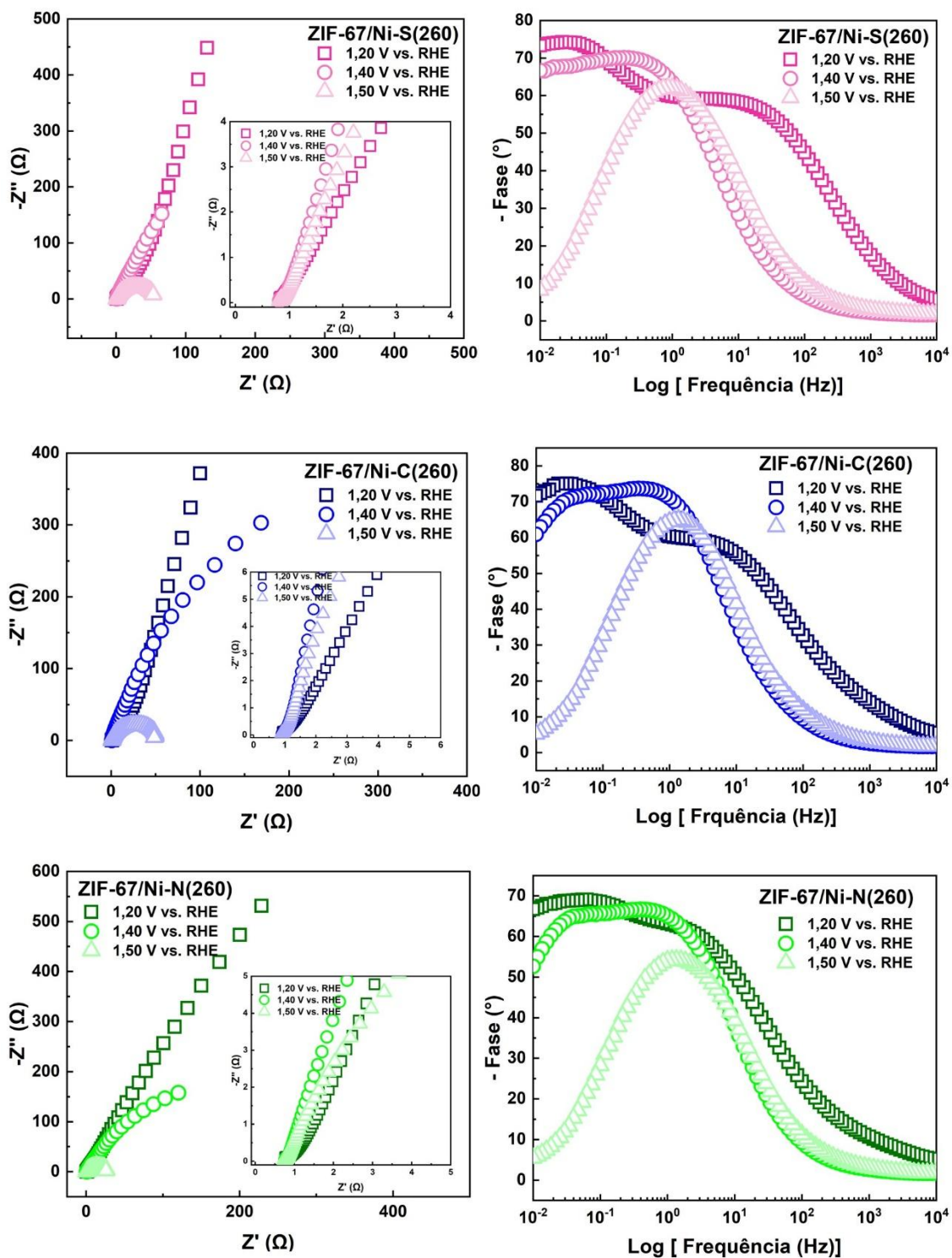
APÊNDICE F

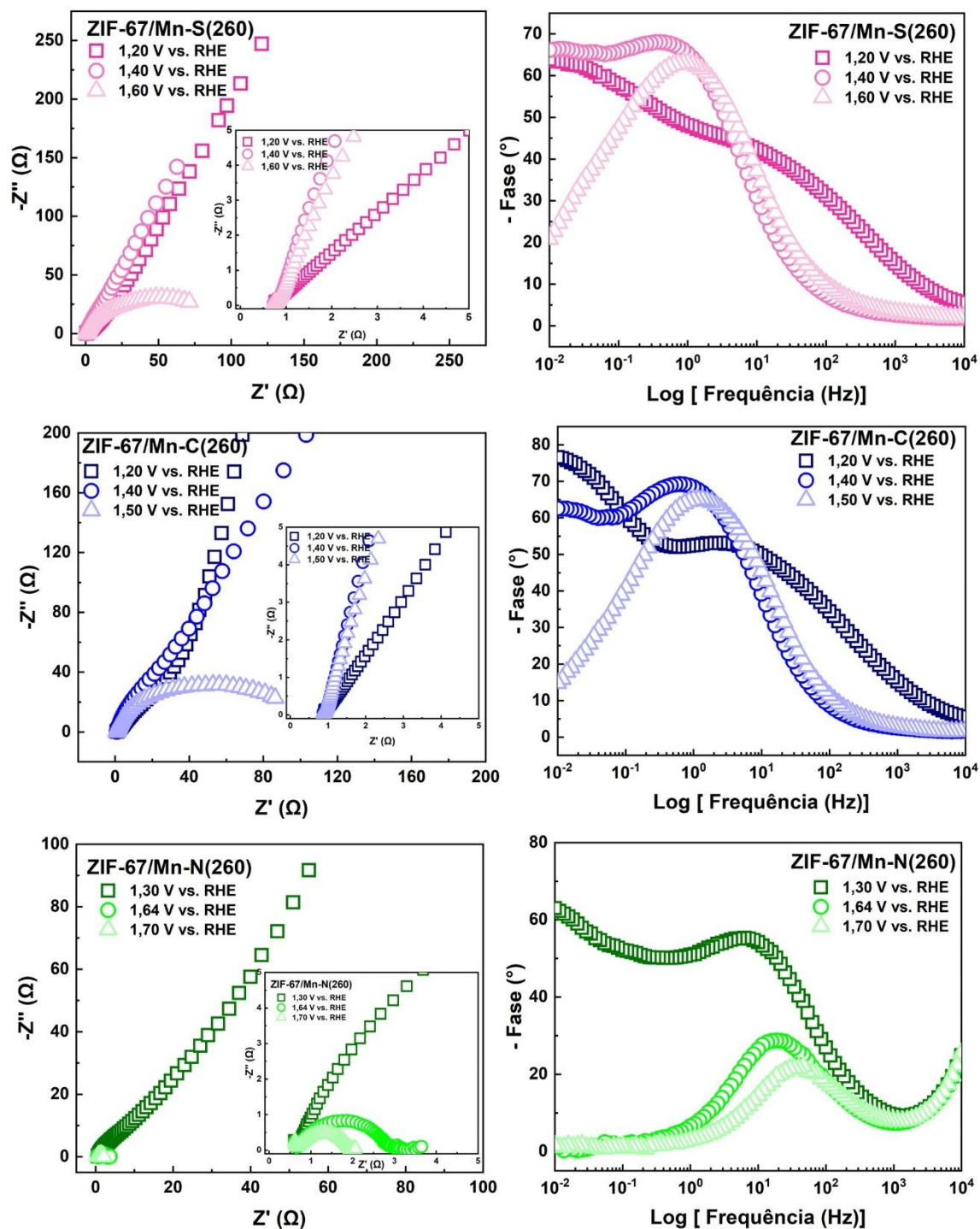
Valores de C_{DL} para os eletrocatalisadores de níquel, manganês e zinco calcinados à 260°C, obtidos através dos voltamogramas correspondentes.

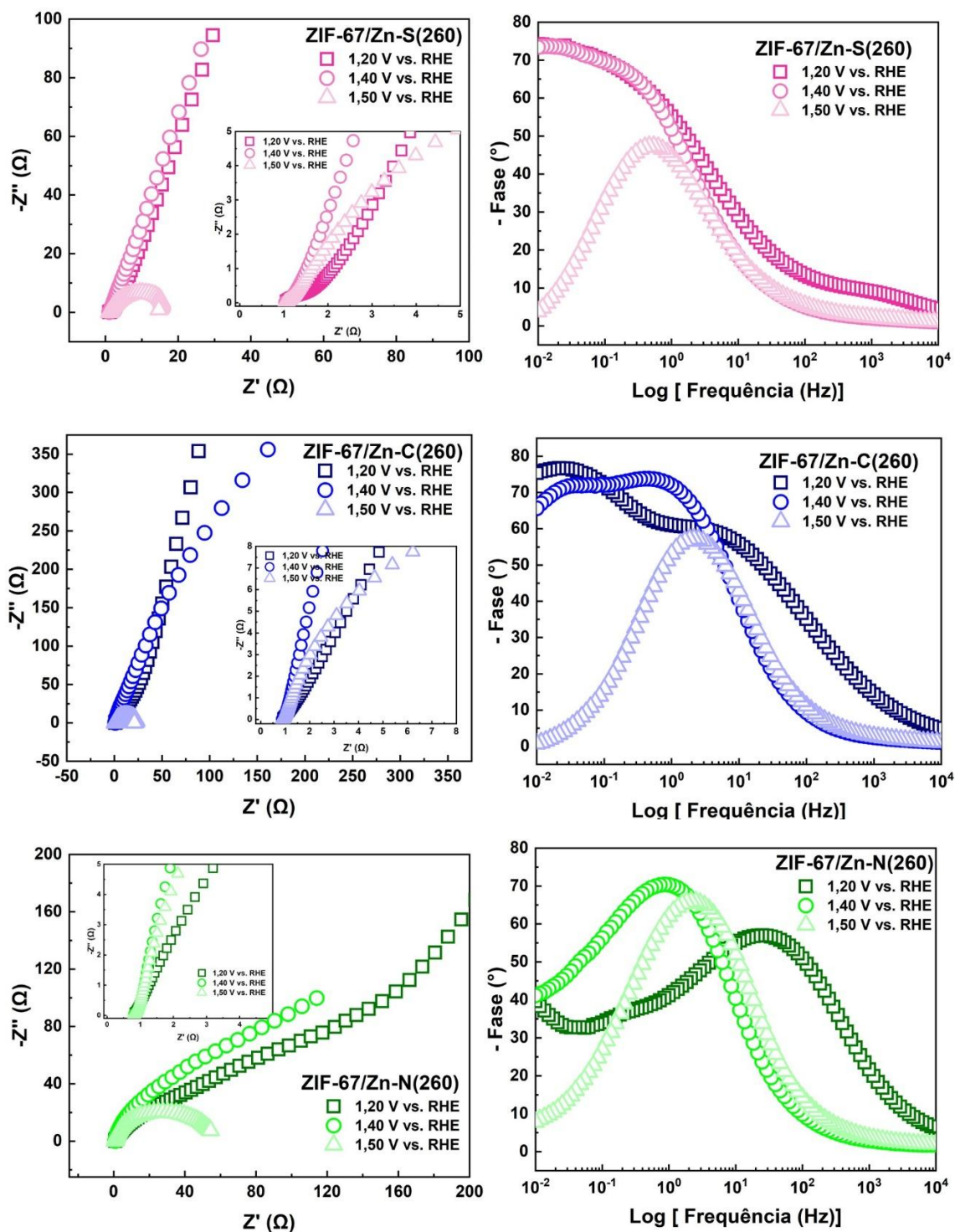


APÊNDICE G

Gráficos de Bode e Nyquist para os eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(260), ZIF-67/M-C(260) e ZIF-67/M-N(260), sendo M = Ni, Mn e Zn.

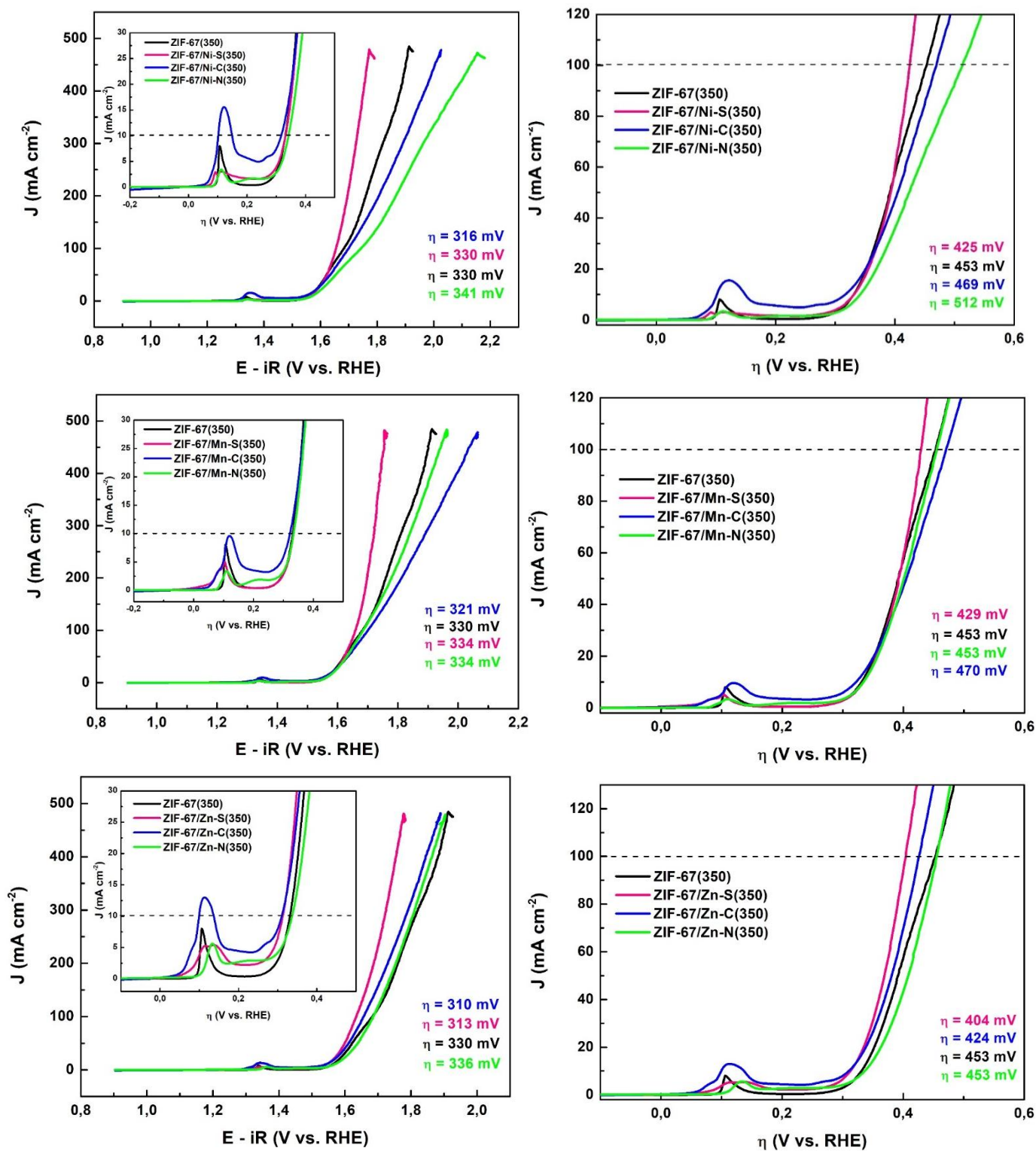






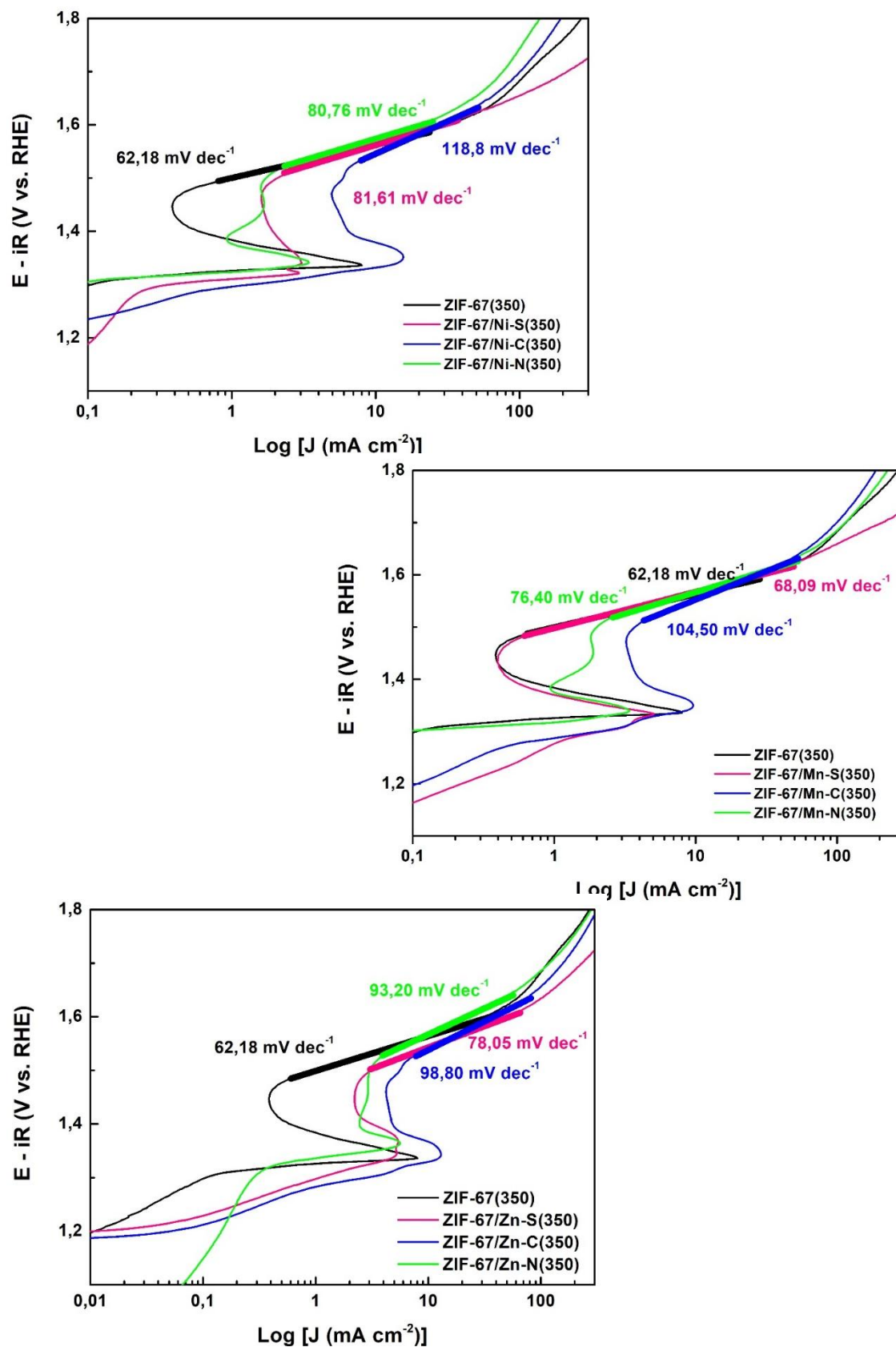
APÊNDICE H

Curvas de polarização anódica para derivados da ZIF-67 contendo níquel, manganês e zinco, calcinados à 350°C.



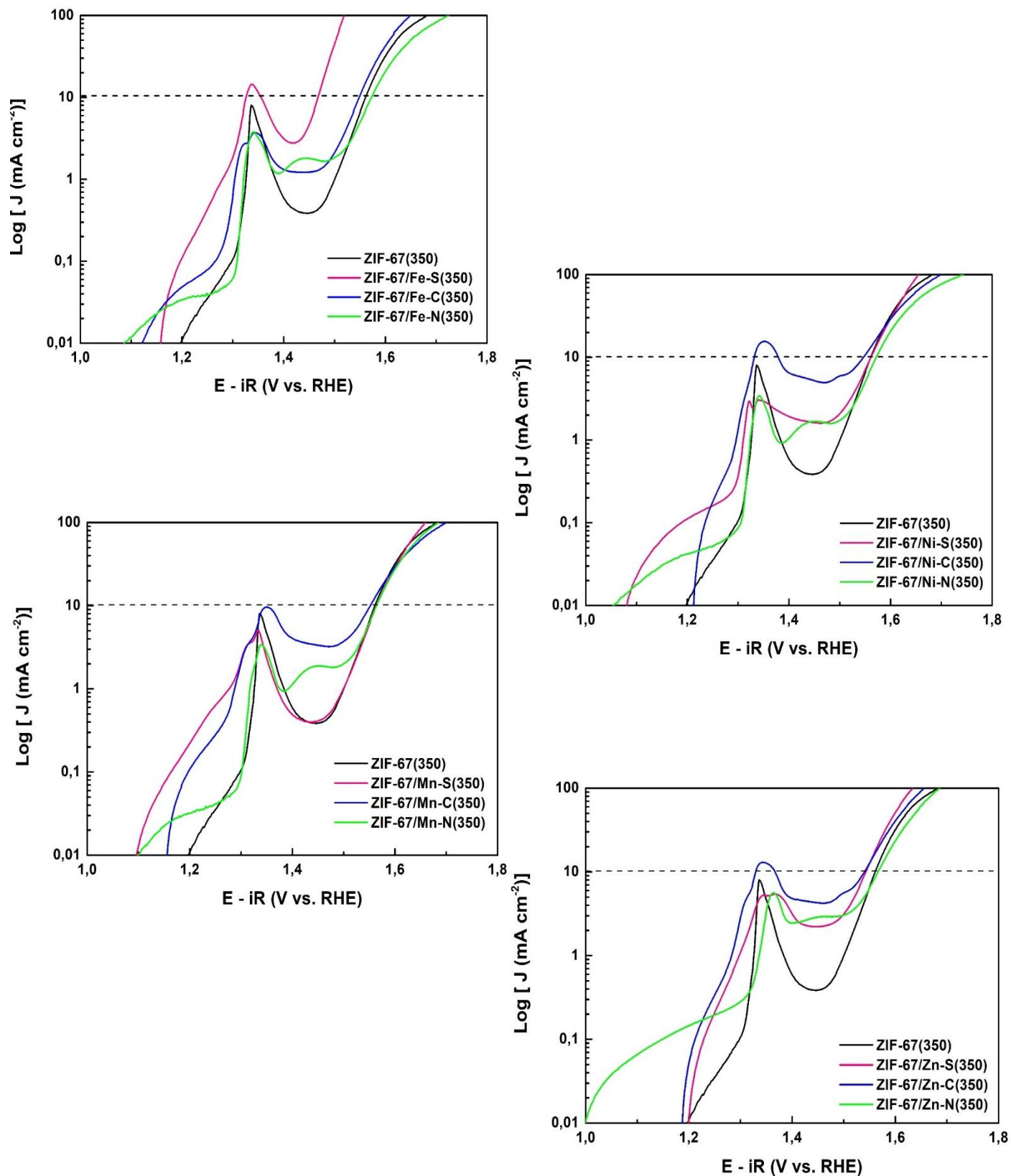
APÊNDICE I

Gráficos de inclinação de Tafel para derivados da ZIF-67 contendo níquel, manganês e zinco, calcinados à 350°C.



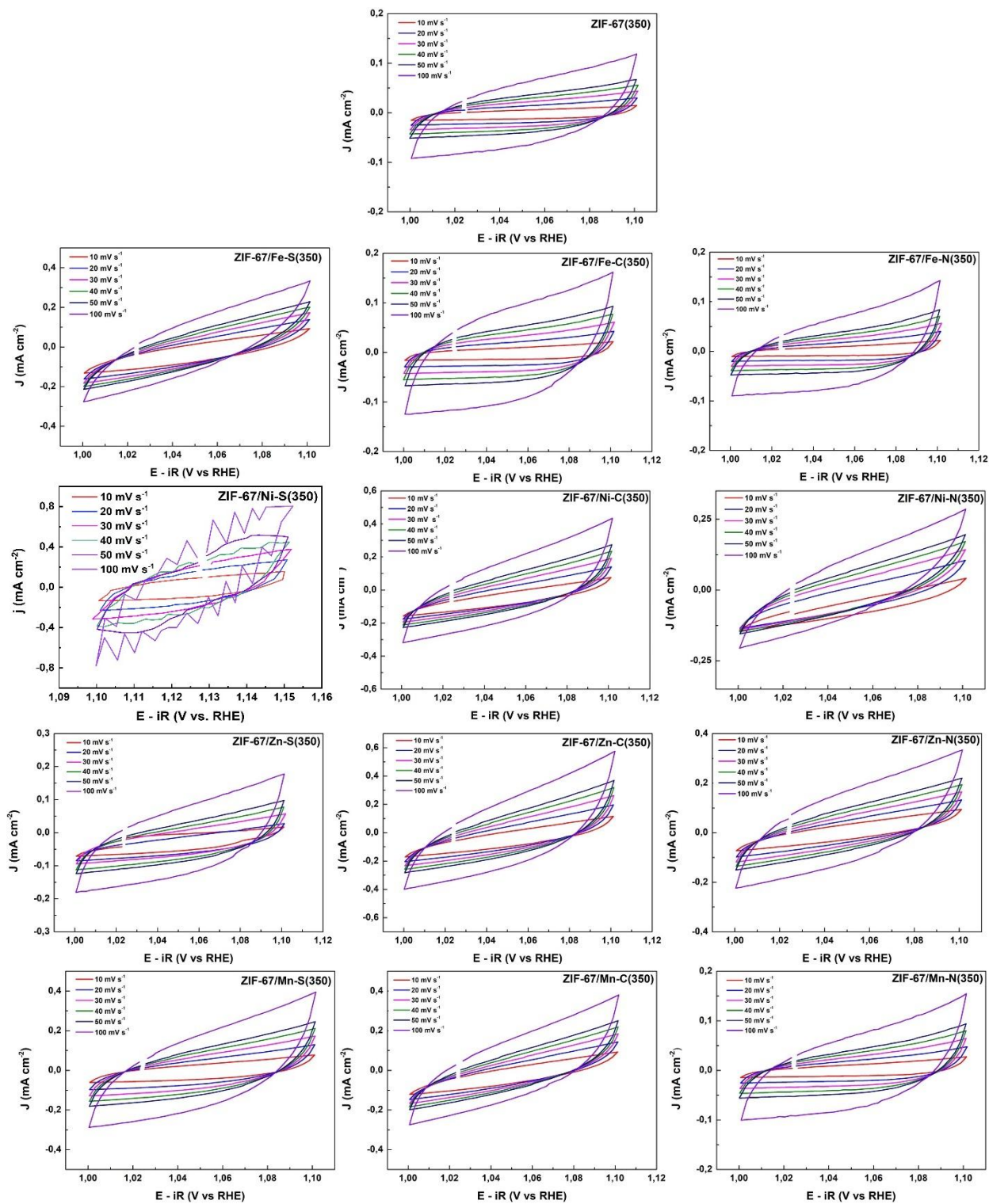
APÊNDICE J

Visão ampliada na escala de Log destacando os picos de oxidação dos eletrodos calcinados à 350°C.



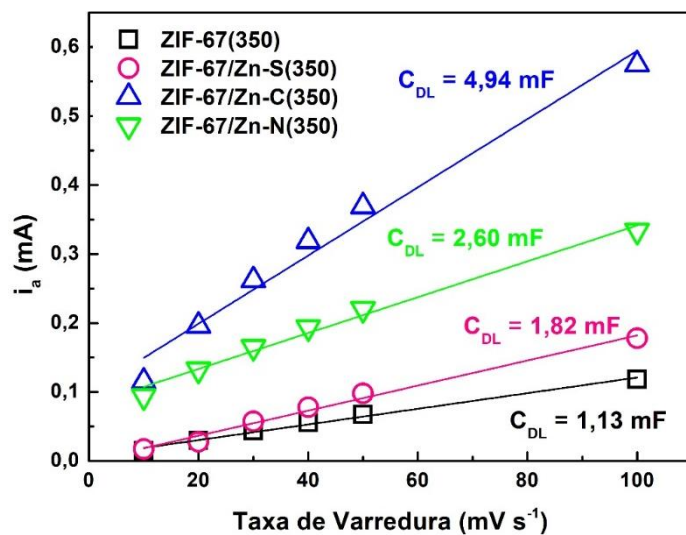
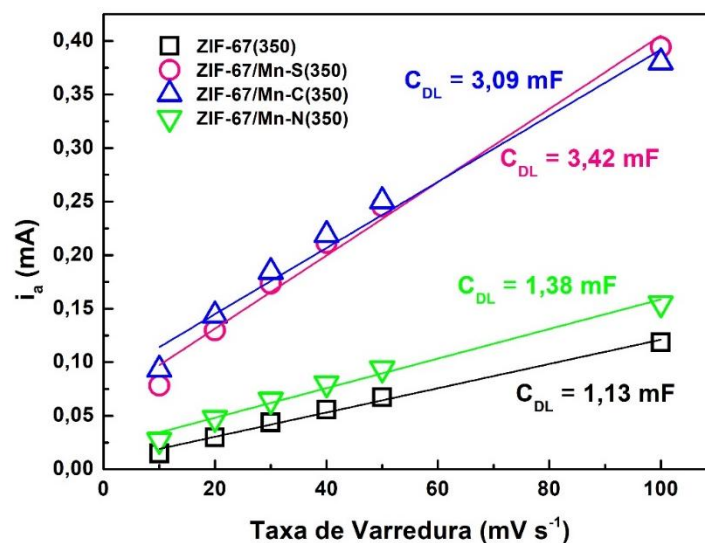
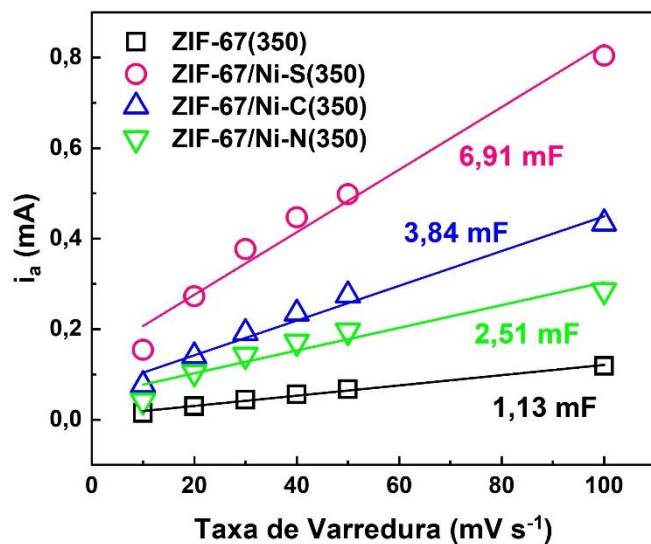
APÊNDICE K

Voltamogramas dos eletrocatalisadores calcinados à 350°C utilizados neste trabalho.



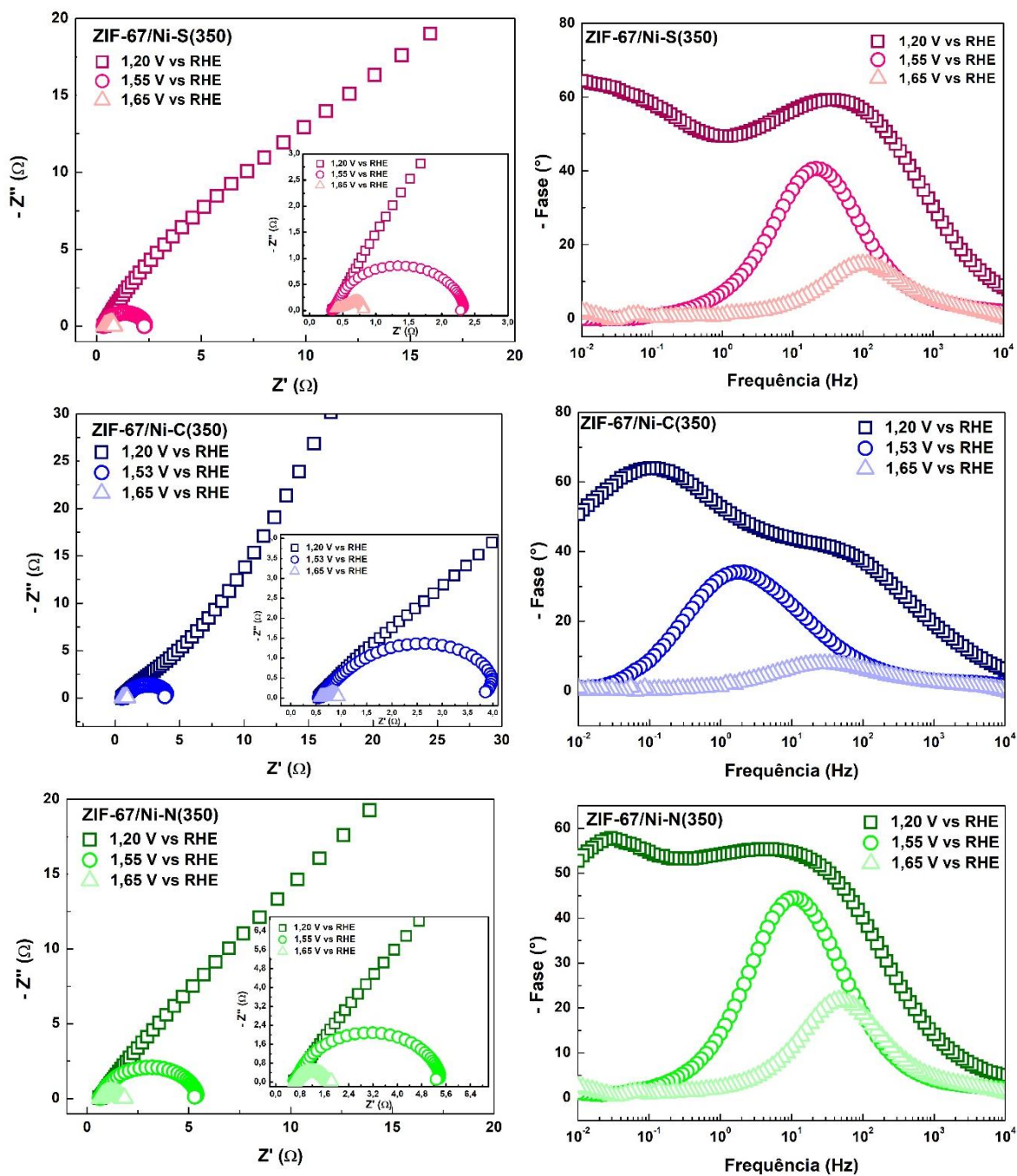
APÊNDICE L

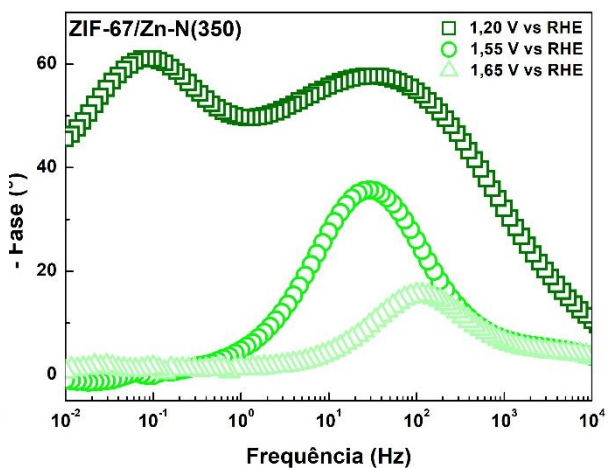
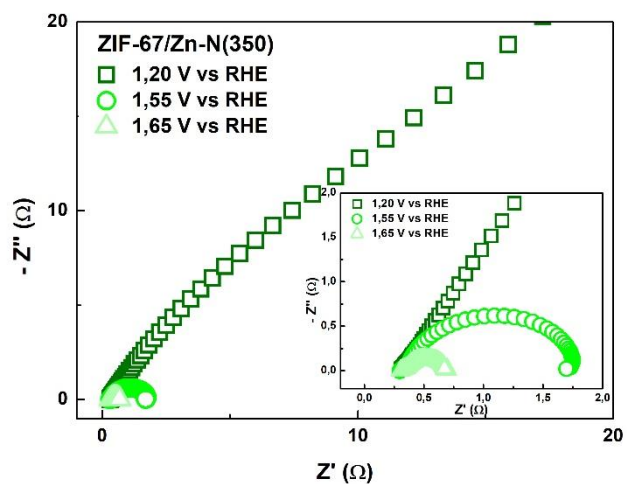
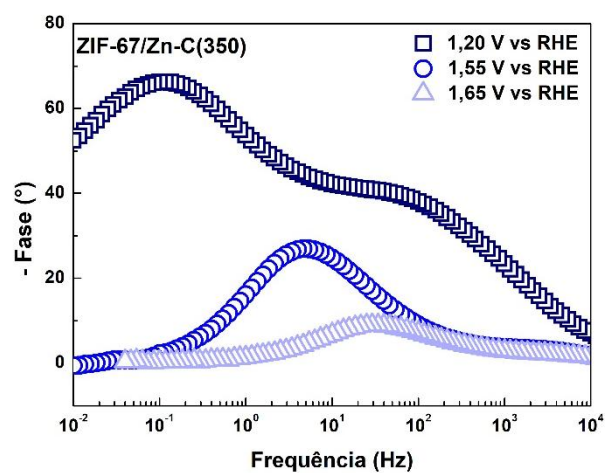
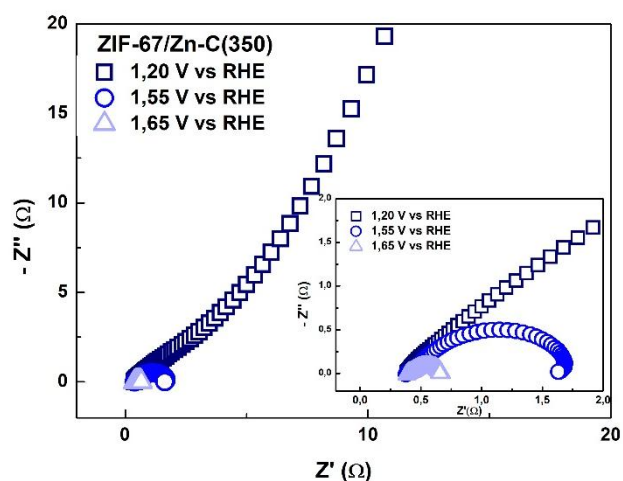
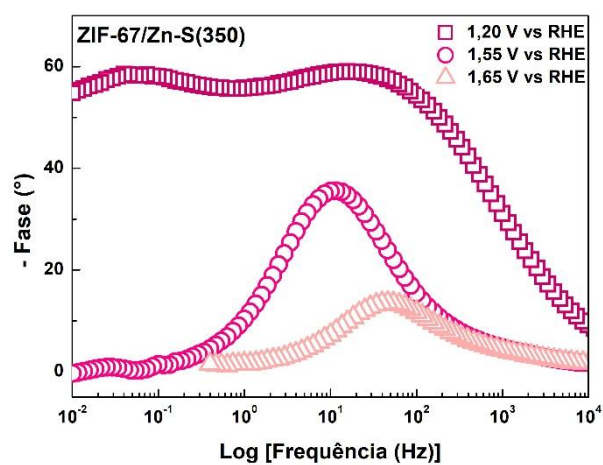
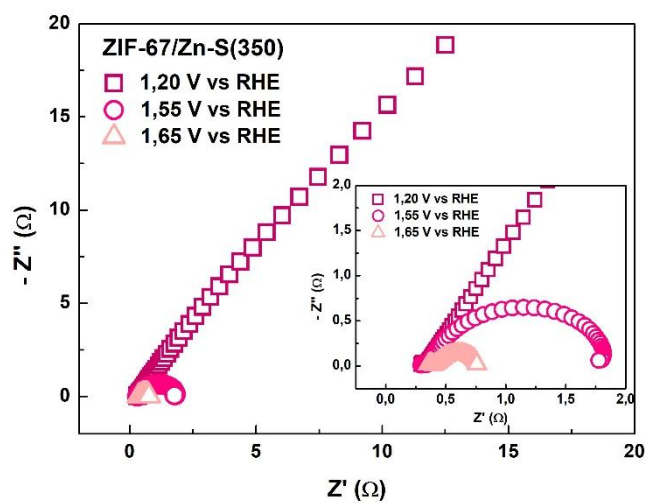
Valores de C_{DL} para os eletrocatalisadores de níquel, manganês e zinco calcinados à 350°C, obtidos através dos voltamogramas correspondentes.

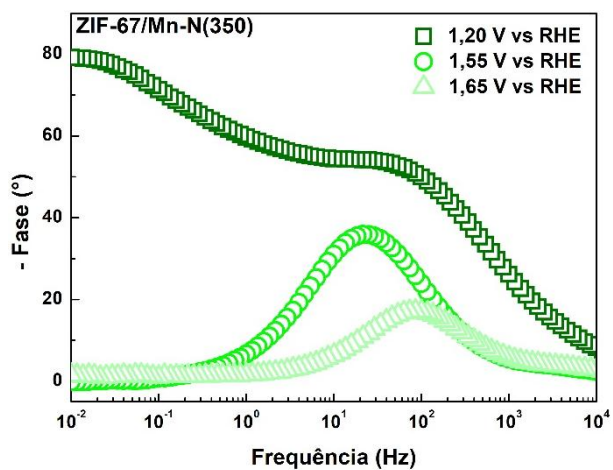
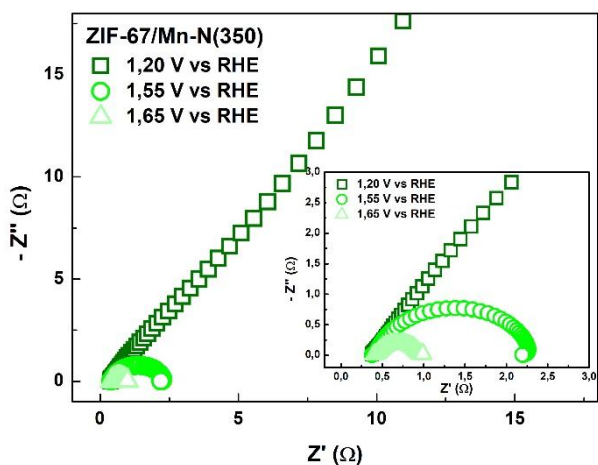
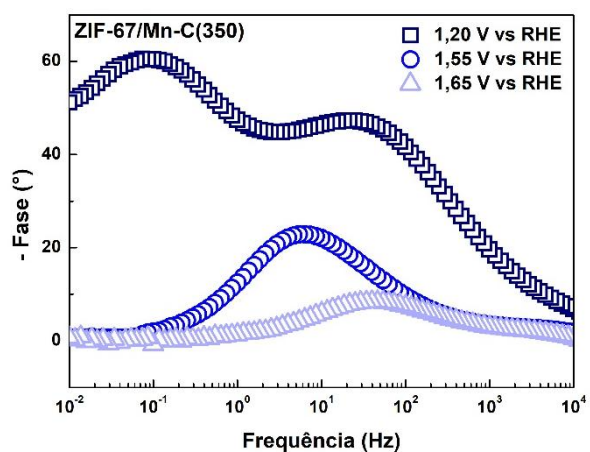
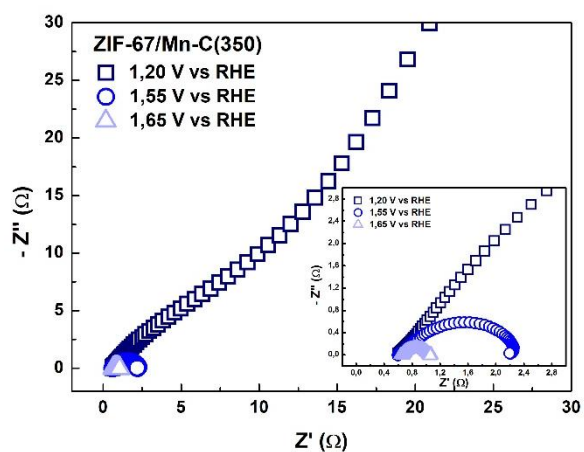
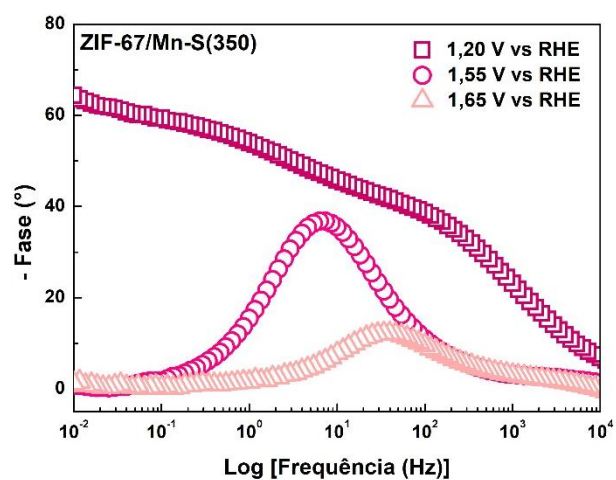
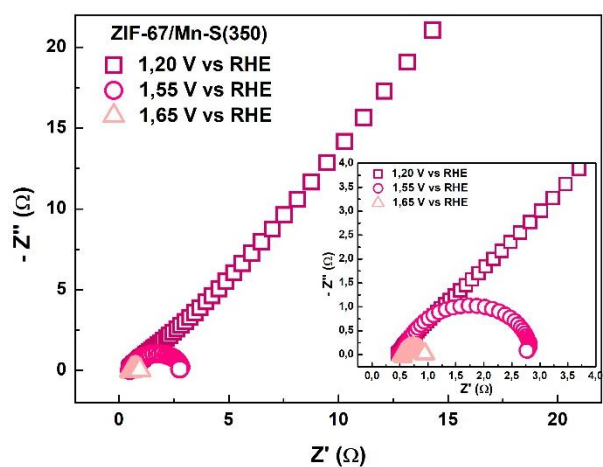


APÊNDICE M

Gráficos de Bode e Nyquist para os eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(350) e ZIF-67/M-C(350) e ZIF-67/M-N(350), sendo M = Ni, Mn e Zn.

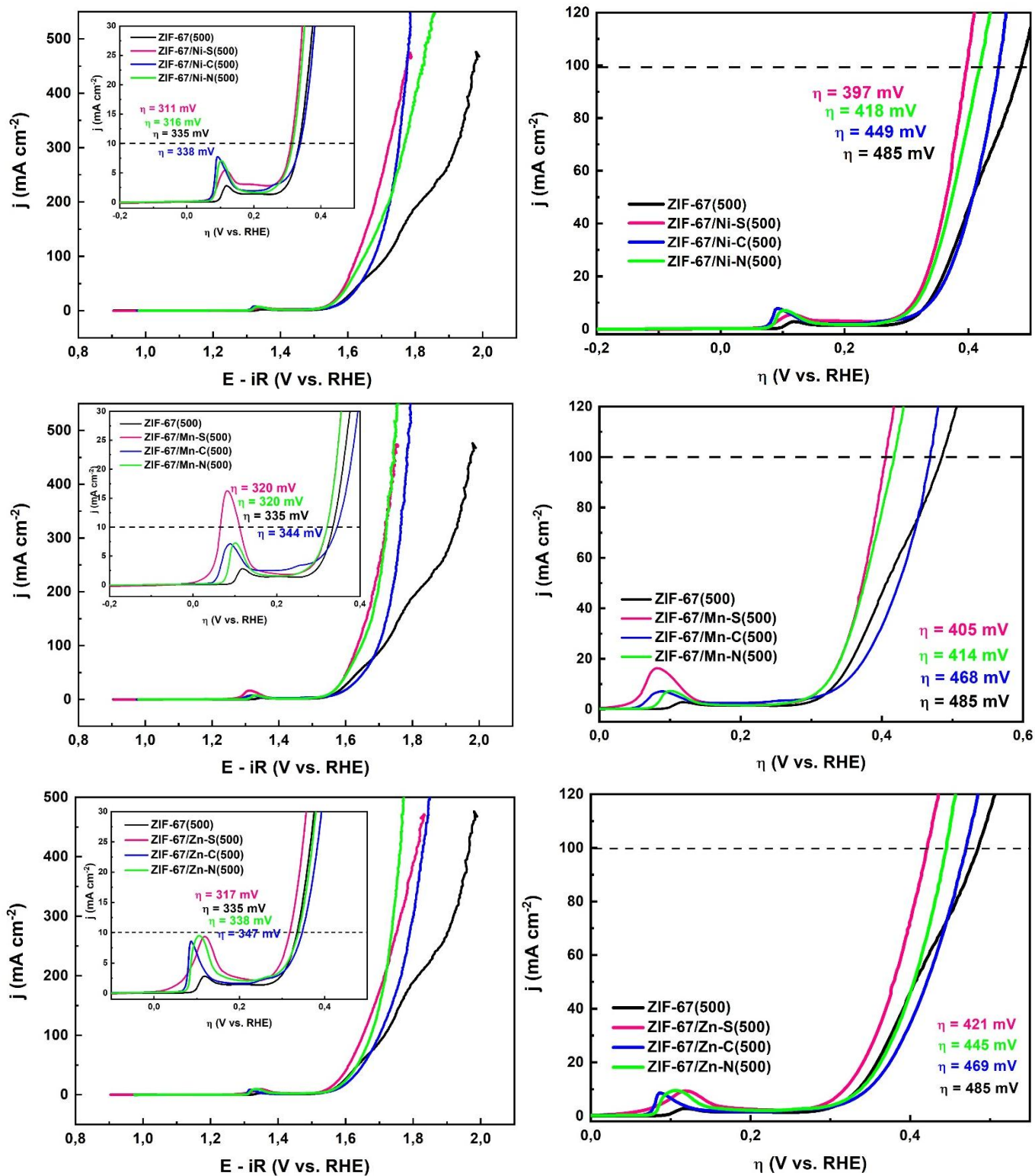






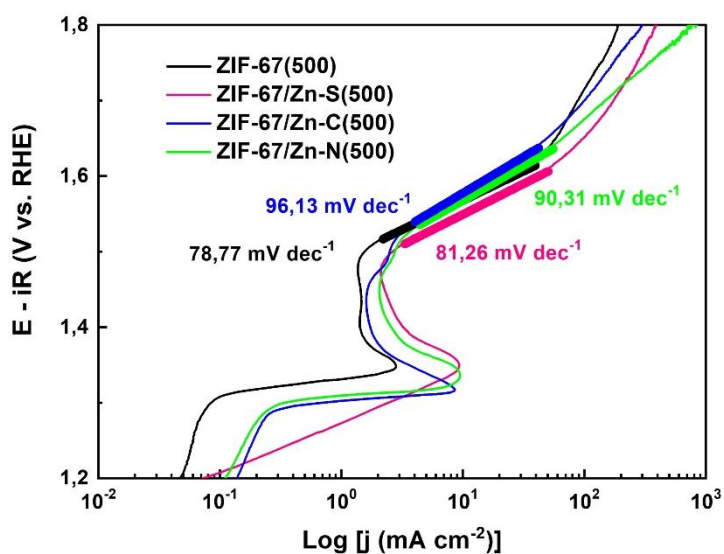
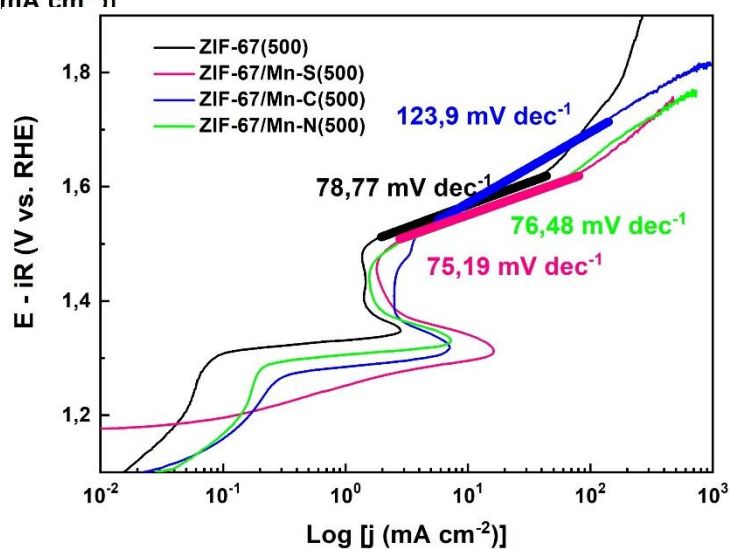
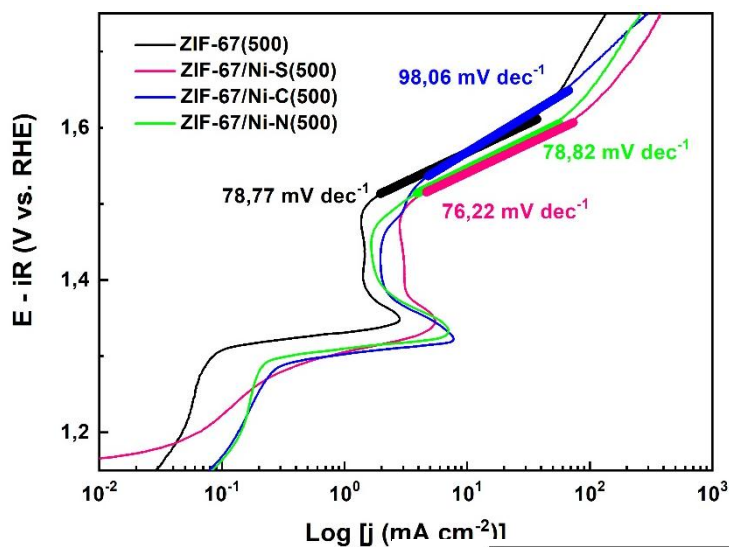
APÊNDICE N

Curvas de polarização anódica para derivados da ZIF-67 contendo níquel, manganês e zinco, calcinados à 500°C.



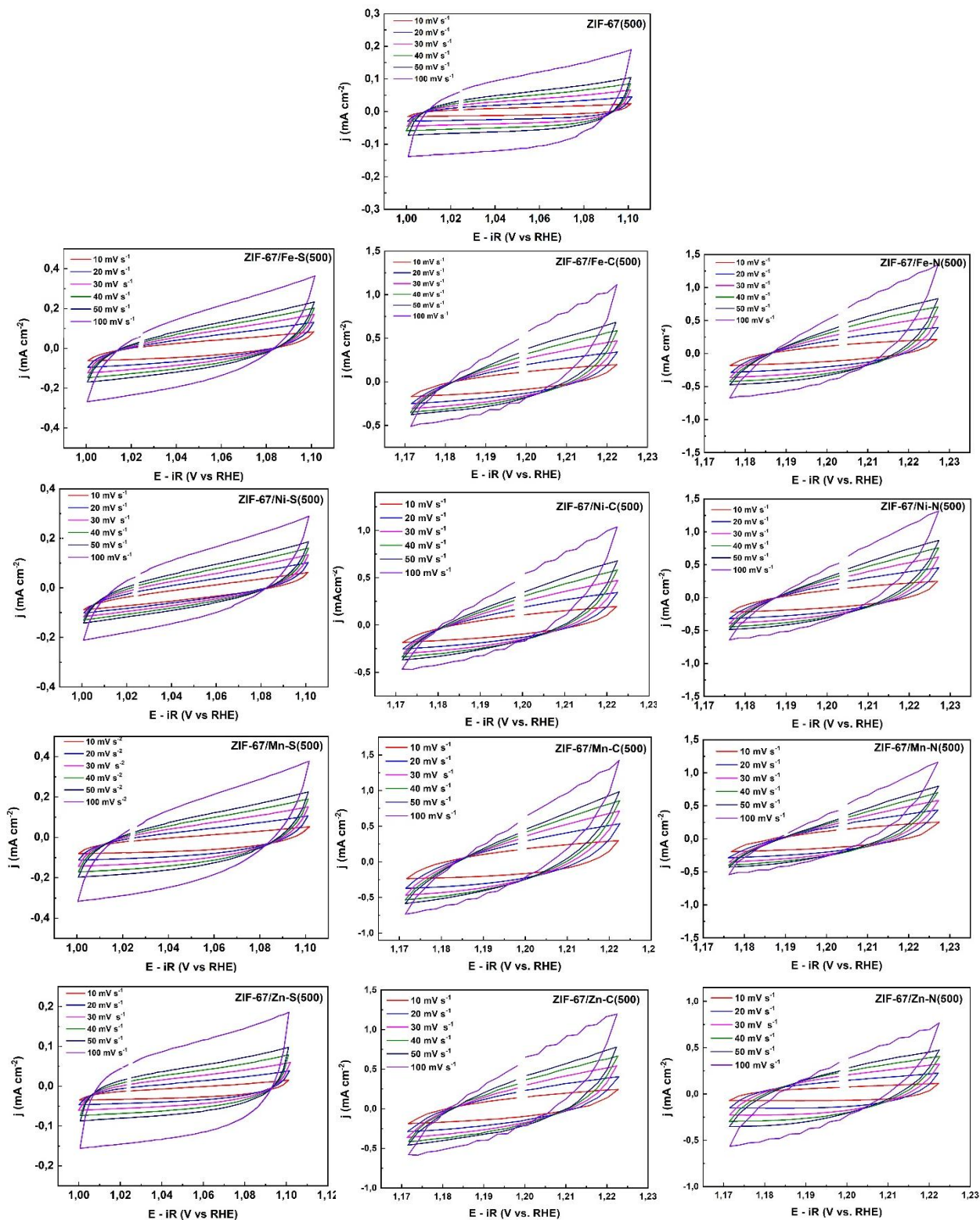
APÊNDICE O

Gráficos de inclinação de Tafel para derivados da ZIF-67 contendo níquel, manganês e zinco, calcinados à 500°C.



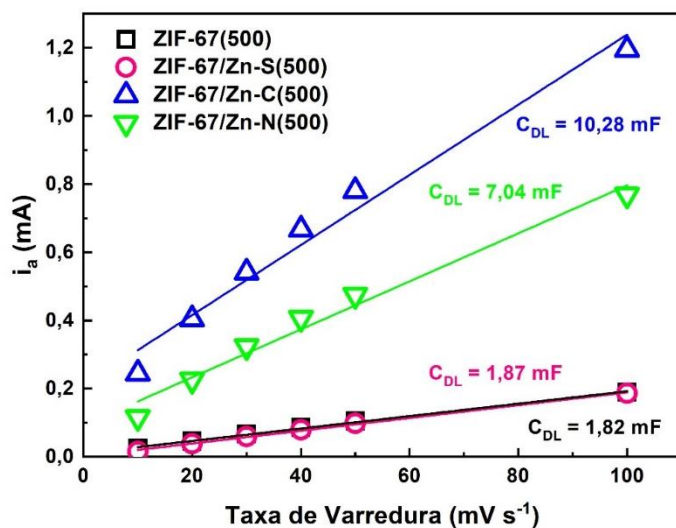
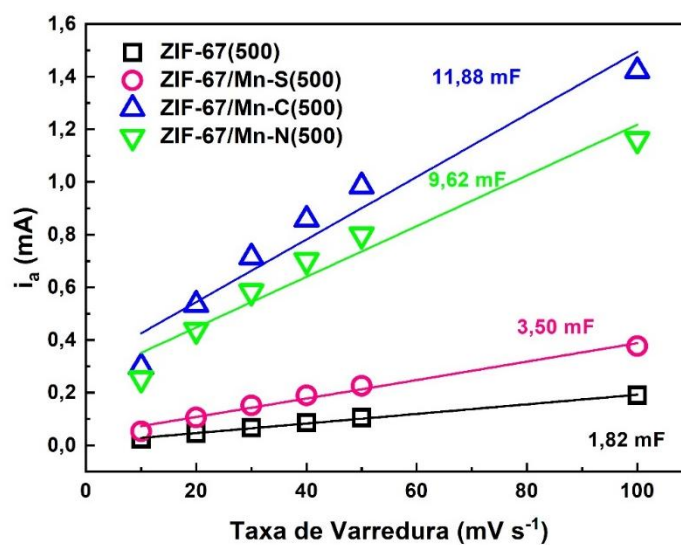
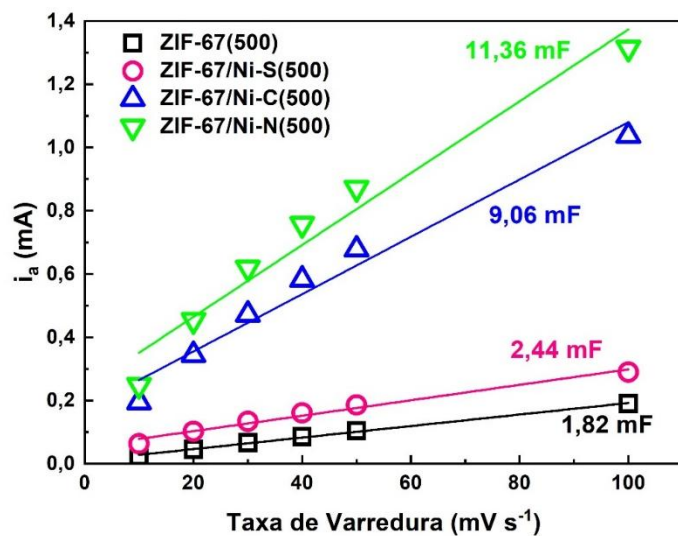
APÊNDICE P

Voltamogramas dos eletrocatalisadores calcinados à 500°C utilizados neste trabalho.



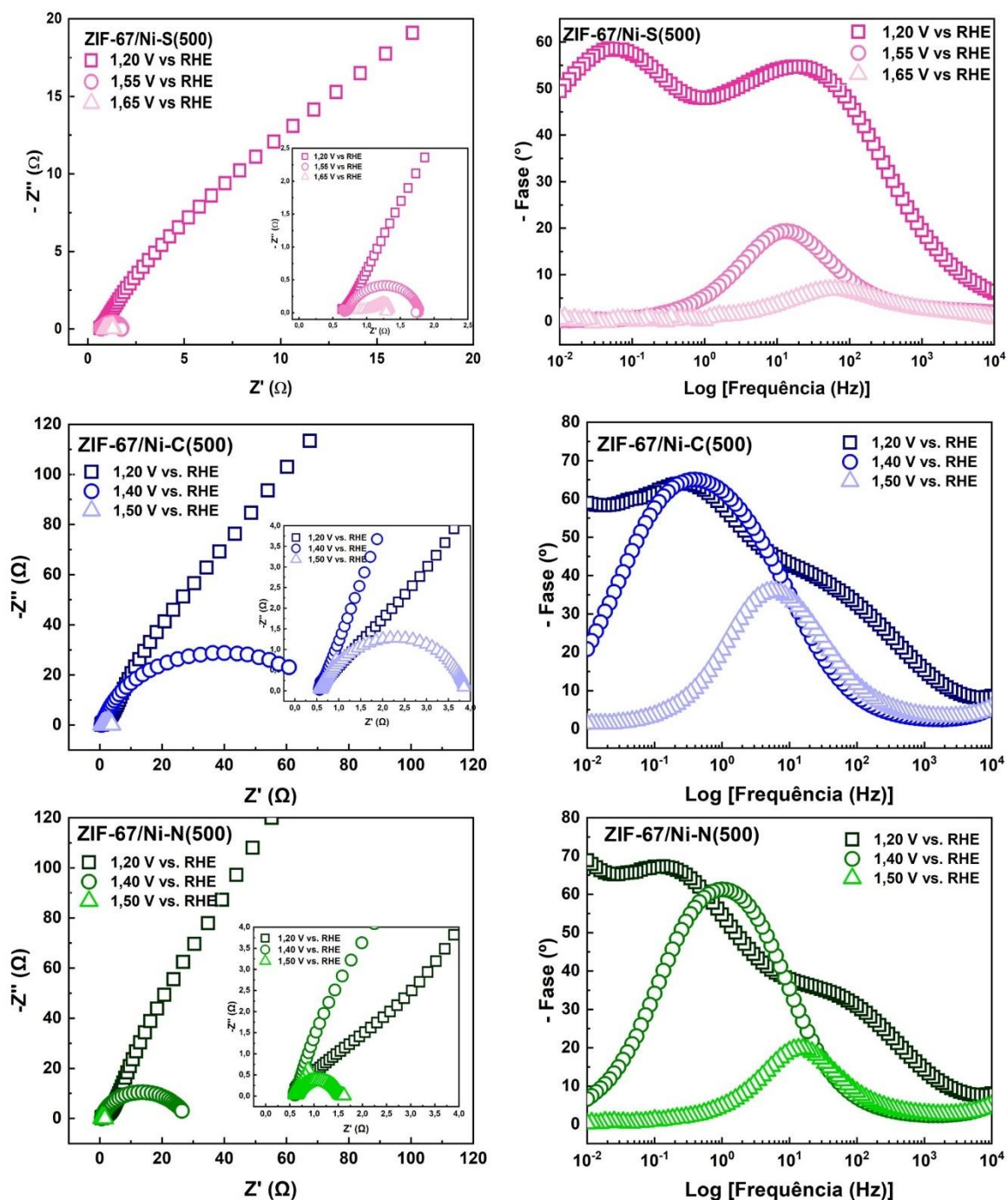
APÊNDICE Q

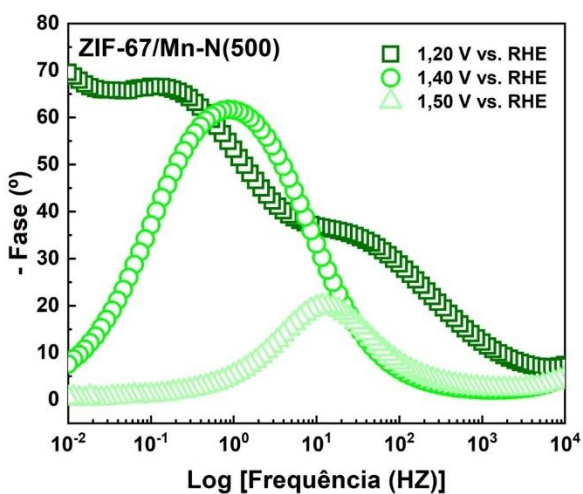
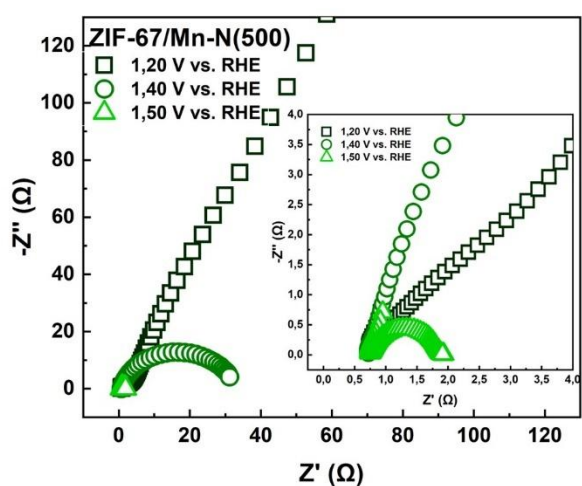
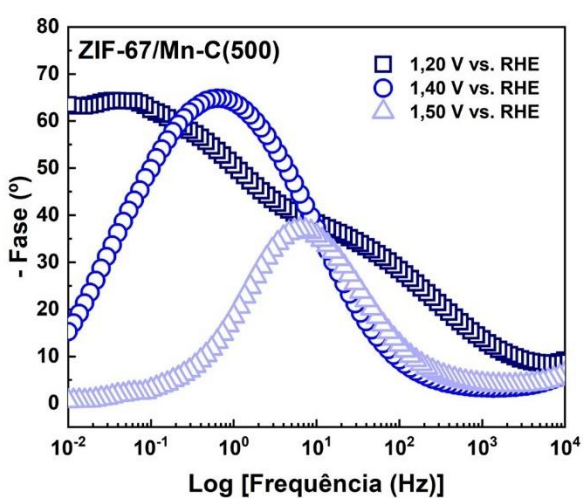
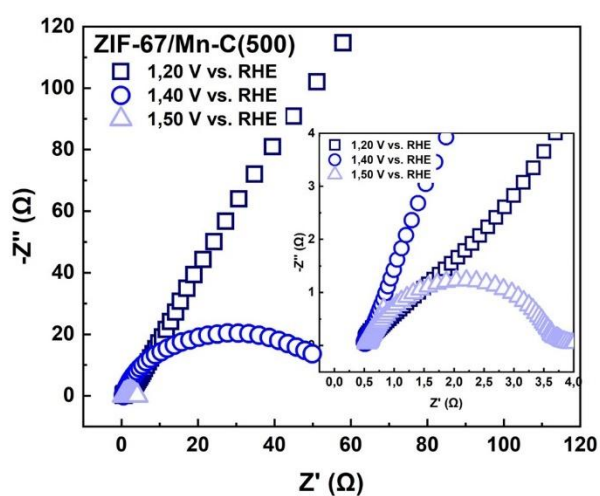
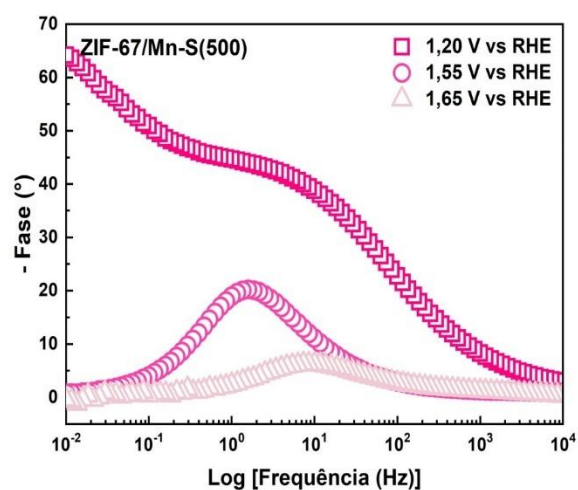
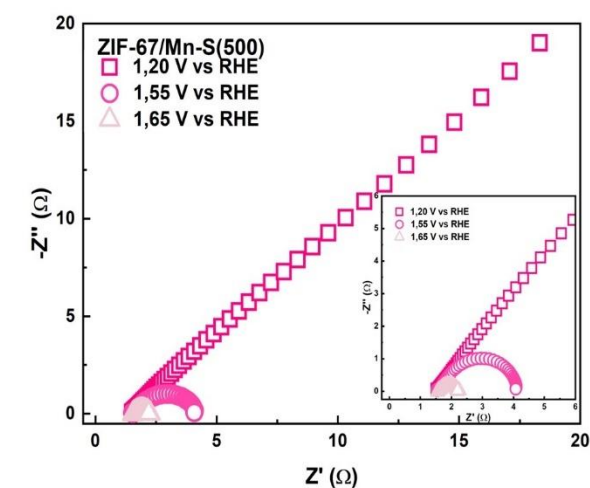
Valores de C_{DL} para os eletrocatalisadores de níquel, manganês e zinco calcinados à 500°C, obtidos através dos voltamogramas correspondentes.

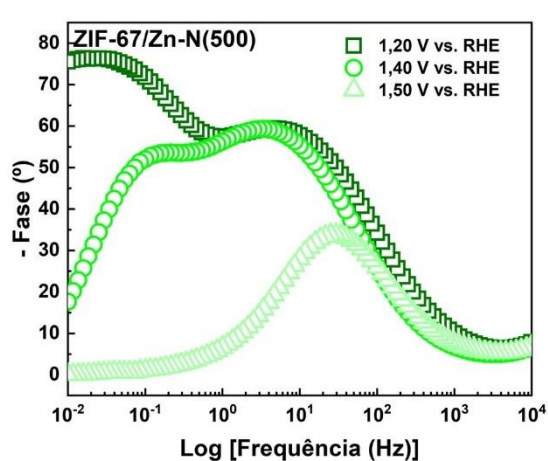
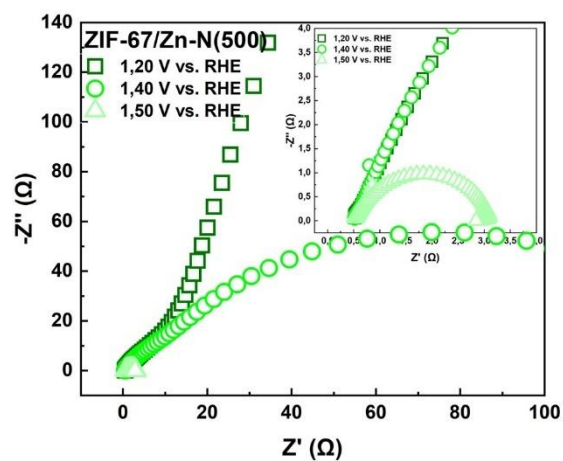
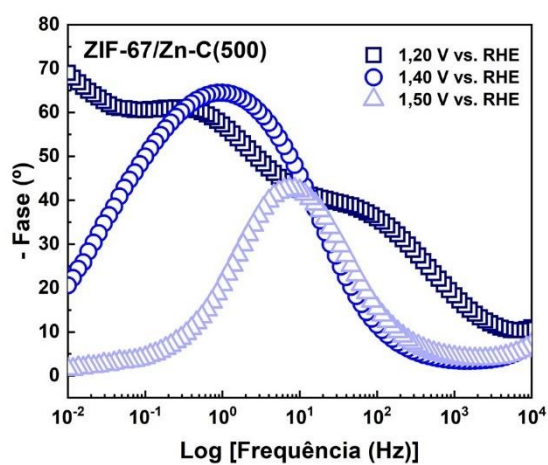
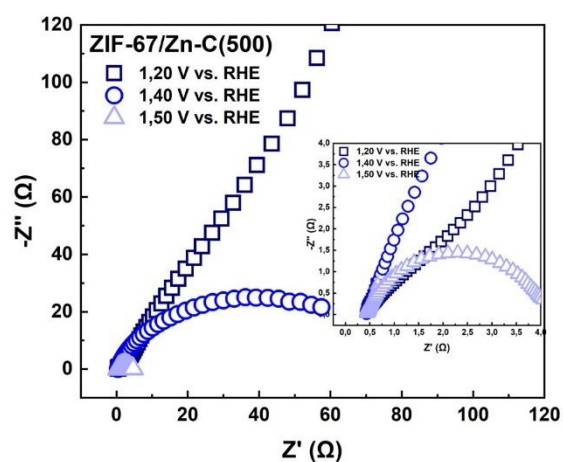
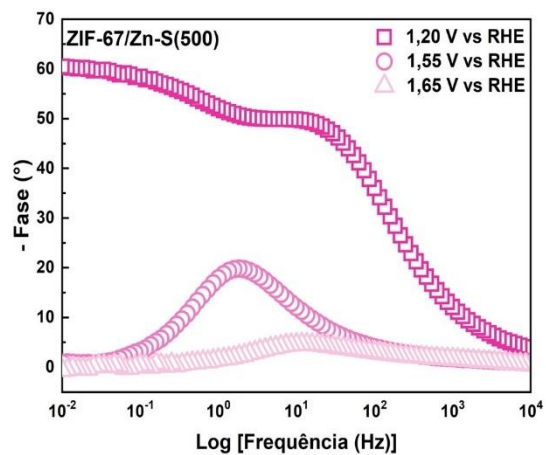
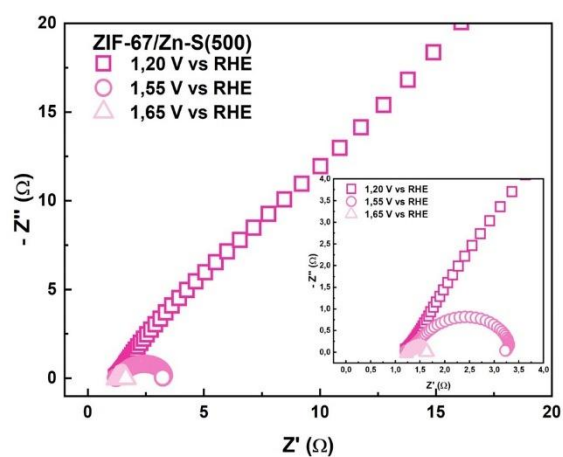


APÊNDICE R

Gráficos de Bode e Nyquist para os eletrocatalisadores ZIF-67/M-S(500) e ZIF-67/M-C(500) e ZIF-67/M-N(500), sendo M = Ni, Mn e Zn.

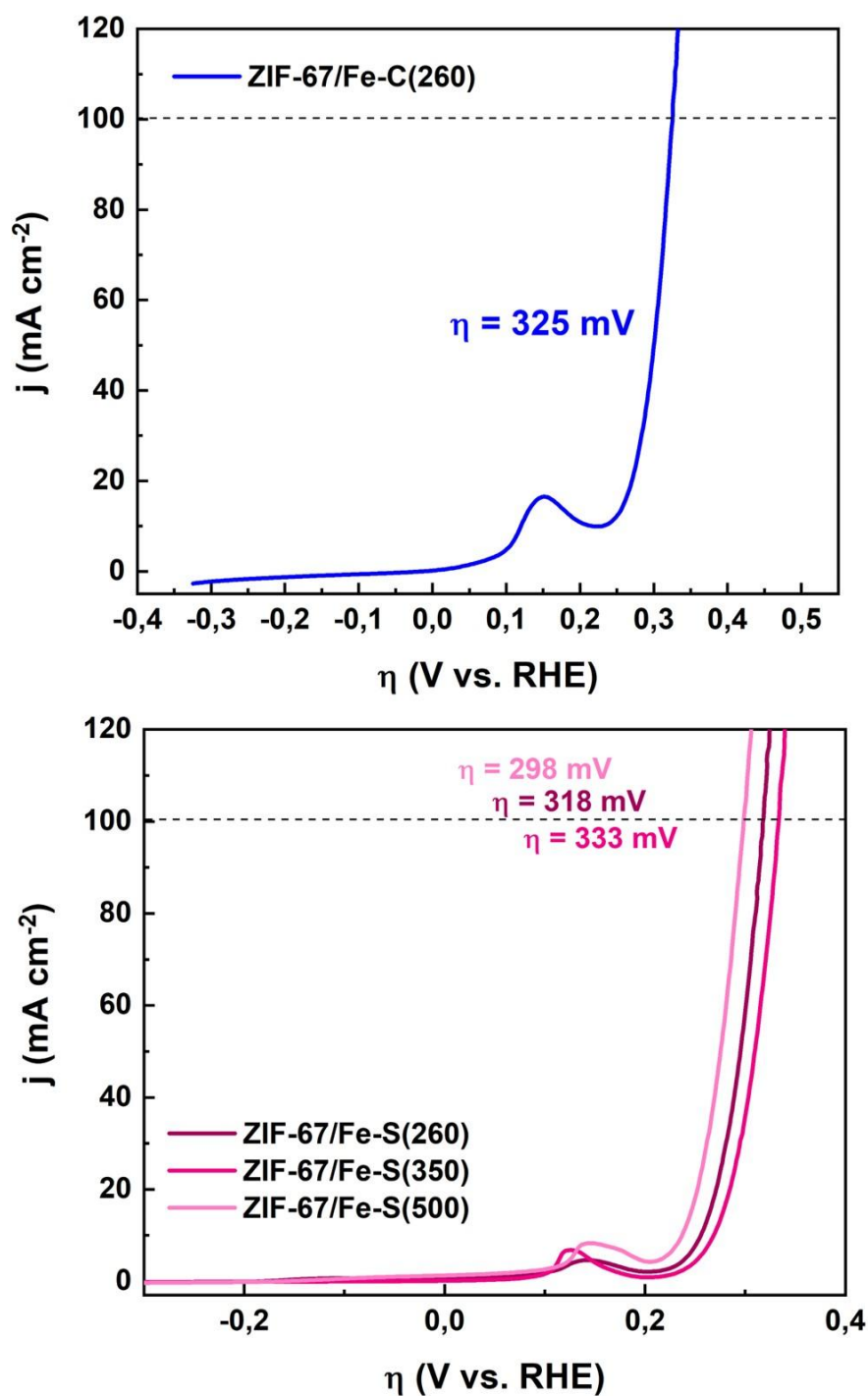






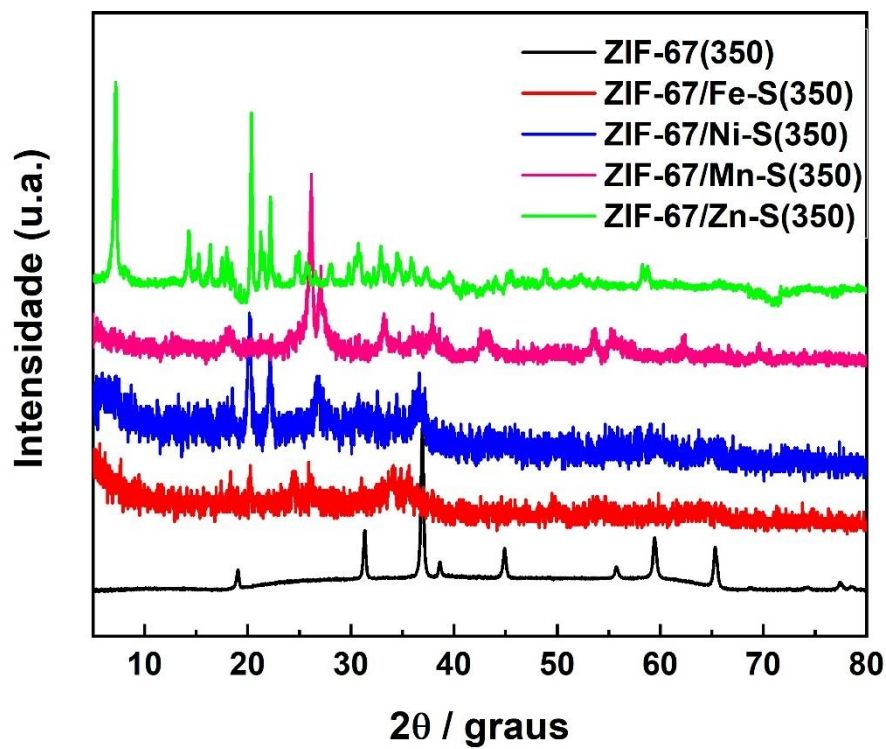
APÊNDICE S

Curvas de polarização anódica para os eletrocatalisadores ZIF-67/Fe-C(260), ZIF-67/Fe-S(260), ZIF-67/Fe-S(350) e ZIF-67/Fe-S(500) após 500 ciclos de voltametria cíclica.



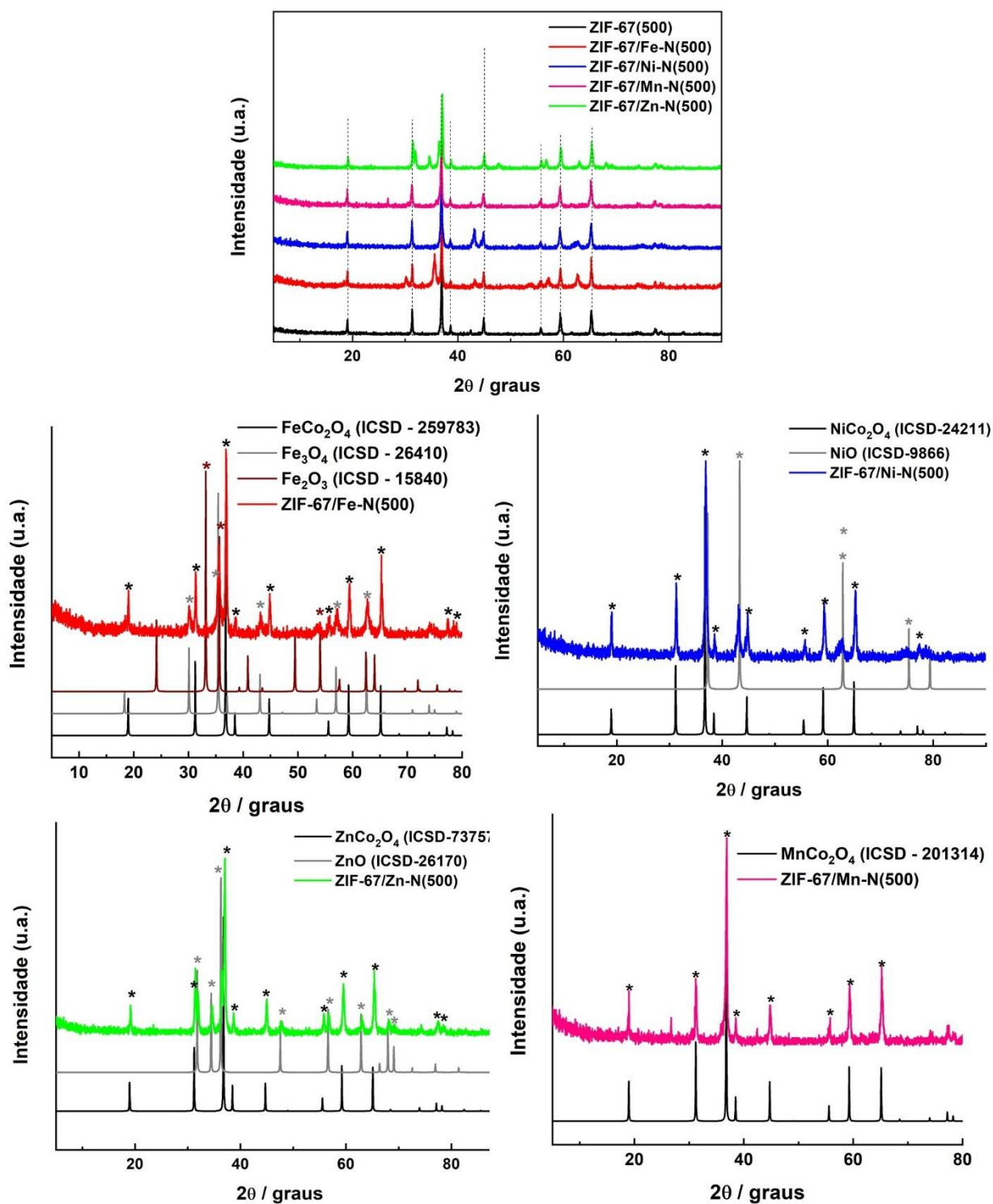
APÊNDICE T

Difratogramas da ZIF-67/M-S(350), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.



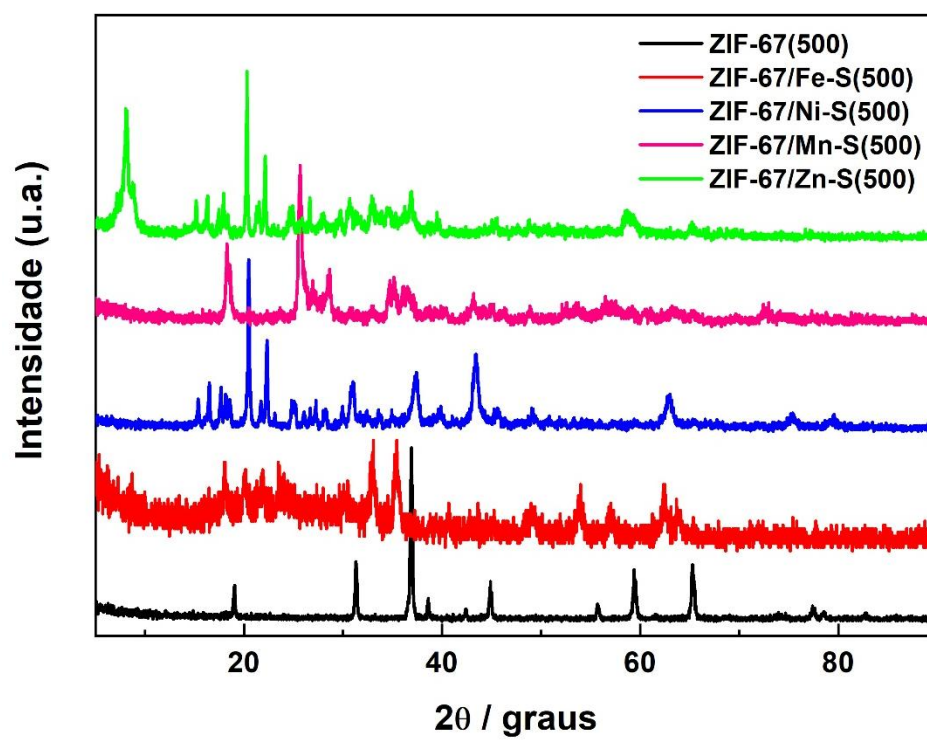
APÊNDICE U

Difratogramas da ZIF-67/M-N(500), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.



APÊNDICE V

Difratogramas da ZIF-67/M-S(500), com M = Fe, Ni, Mn e Zn.



APÊNDICE X

Espectros Raman para ZIF-67(T), com $T = 260, 350$ e 500°C .

