

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ISMAEL CARLOS BRAGA ALVES**

**ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DA REDUÇÃO  
DE OXIGÊNIO POR NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) EM MEIO ÁCIDO**

São Luís - MA

2018

**ISMAEL CARLOS BRAGA ALVES**

**ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DA REDUÇÃO  
DE OXIGÊNIO POR NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) EM MEIO ÁCIDO**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís - MA

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo (a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Braga Alves, Ismael Carlos.

Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica da redução de oxigênio por nanopartículas de óxidos metálicos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em meio ácido / Ismael Carlos Braga Alves. - 2018.

67 f.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís MA, 2018.

1. Eletrocatalise. 2. Nanopartículas metálicas. 3. Óxido de cobalto. 4. Óxido de ferro. 5. Redução de oxigênio. I. Lopes Brandes Marques, Aldaléa. II. Título.

Título: “Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica da redução de oxigênio por nanopartículas de óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) em meio ácido”.

**Ismael Carlos Braga Alves**  
*Aprovado em 17 de agosto de 2018.*

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora-UFMA)

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (UFC)

---

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, por conceder esta oportunidade na minha vida, por ter sido o meu refúgio e minha fortaleza nos momentos difíceis nessa jornada.

Agradeço a minha mãe Maria Eulila Sousa Braga Lima, pelo apoio e orientação nos momentos tristes e felizes, sempre com uma palavra de conforto e consolo de mãe, que quer ver seus filhos crescer. Ao meu padrasto José Maria Nogueira Lima por fazer parte dessa caminhada. Ao meu pai Bernardo Alves por ser o meu progenitor. Aos meus irmãos Fernando Braga Alves e Efraim Braga Nogueira pelo carinho e companheirismo.

A minha filha Isabela Marjore Mendes Alves por alegrar a minha vida com seu sorriso de sinceridade, servindo de encorajamento para seguir em frente para um futuro melhor.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela orientação, dedicação de sua atenção concedida para desenvolver nosso trabalho, mesmo nos momentos apertados sempre nos acolhe com carinho e atenção.

Ao professor Edmar pela colaboração, orientação e disposição durante o desenvolvimento deste trabalho no laboratório LPQA.

Ao Wendell, pela colaboração para desenvolver este trabalho, pelas dúvidas tiradas e sugestões para melhorar o trabalho.

Ao José Ribamar Nascimento Santos, por sempre ter a paciência e disposição em ajudar com sugestões dedicando total atenção para contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos do LPQA que me acolheram com carinho e atenção: Ribamar, Helmara, Leyla, Cindy, Raelson, Allef, Danielle, Ediane, Barbara, Helilma, Ana Paula, Saulo, Raquel, Ricardo, Brenda, Cristina, Genilson, Suzy, Jeiza e Ylana.

A todos os amigos que conheci no curso de Mestrado em química UFMA. Todos os professores do curso de Mestrado em Química UFMA. A Central Analítica de Química da UFMA, pela realização dos testes de Espectroscopia de infravermelho;

Ao Prof. Dr. Alex Rojas, pela contribuição na área de materiais, pelas análises de Difração de Raio X.

A CAPES por conceder a bolsa de incentivo à pesquisa.

Por fim a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento de mais uma etapa na minha trajetória de vida.

“Instrui o sábio, e ele se fará mais sábio;  
ensina o justo e ele crescerá em entendimento.  
O temor do senhor é o princípio da sabedoria,  
e a ciência do Santo a prudência”.

Provérbios: 9:9-10

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo comparativo da reação de redução do oxigênio (RRO), catalisada por nanopartículas de óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ancoradas na superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV). As nanopartículas foram sintetizadas utilizando o método dos precursores poliméricos modificado (Pechini). Os nanomateriais foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX), sendo o tamanho médio estimado de 20,47 e 31 nm, respectivamente, para os óxidos de ferro e cobalto. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) mostrou que o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta uma menor resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), quando comparado ao ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A atividade eletrocatalítica da RRO foi estudada por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e pelas curvas polarização com eletrodo disco rotatório (EDR) em solução ácida. O número de elétrons para a redução eletrocatalítica de oxigênio foi determinado como sendo 3,58 e 2,57 para ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivamente. A resposta dos eletrocatalisadores para a RRO também foi verificada na presença de metanol, e ambos os catalisadores não apresentaram perda significativa da atividade eletrocatalítica da RRO. No entanto, o ECV /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou maior atividade catalítica (maior corrente) neste estudo. Estes resultados indicaram que o ECV /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é mais eficiente para a RRO, do ponto de vista eletrocatalítico.

**Palavras chaves:** Eletrocatalise, nanopartículas metálicas, óxido de ferro, óxido de cobalto, redução de oxigênio.

## ABSTRACT

This work presents a comparative study about the oxygen reduction reaction (ORR), catalyzed by nanoparticles of metal oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) anchored on the vitreous carbon electrode (VCE) surface. The nanoparticles were synthesized using the modified polymer precursor method (Pechini). The nanomaterials were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD) techniques. The estimated average size were 20.47 and 31 nm, respectively, for iron and cobalt oxides. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that VCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  has a lower charge transfer resistance ( $R_{tc}$ ) when compared to ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The electrochemical activity of the RRO was studied by cyclic voltammetry (CV) and rotating disk voltammetry experiment in acid solution. The number of electrons for the electrocatalytic reduction of oxygen was found to be 3.58 and 2.57 for ECV /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and ECV /  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectively. The response of the electrocatalysts for the RRO was also verified in the presence of methanol, and both catalysts presented no significant lost of the electrocatalytic activity for RRO. However the ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presented higher catalytic activity (higher current) in this study. These results indicated that ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is more efficient for the RRO, from the electrocatalytic point of view.

**Key-words:** electrocatalysis, metallic nanoparticles, iron oxide, cobalt oxide, oxygen reduction

## LISTA DE ABREVIATURAS

**A** – Ampere

**CC** – Célula Combustível

**D** – Coeficiente de difusão

**DAFC** – Célula a combustível de álcool direto

**DEFC** – Célula a combustível de etanol direto

**DRX** – Difração de Raios X

**ECV** – Eletrodo de carbono Vítreo

**EIE** – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

**ERH** – Eletrodo reversível de hidrogênio

**F** – Constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )

**FTIR** – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

**I<sub>pa</sub>** – Corrente de pico anódico

**I<sub>pc</sub>** – Corrente de pico catódico

**M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>** - Óxidos metálicos

**RDE** – Rotating disk electrode (eletrodo disco rotatório)

**REO** – Reação de evolução de oxigênio

**RRO** – Reação de redução de oxigênio

**RRDE** - Rotating Ring-Disk Electrode (eletrodo disco-anel rotatório)

**VC** - Voltametria Cíclica

**VL** – Voltametria de varredura linear

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema simplificado de uma célula combustível do tipo H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	6
<b>Figura 2</b> - Possíveis rotas reacionais de reação de redução de oxigênio em meio ácido: modelos de Griffith, Pauling e Ponte. ....	10
<b>Figura 3</b> - Estrutura cristalina da hematita, as esferas azuis representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. ....	12
<b>Figura 4</b> - Estrutura cristalina do spinélio metálico de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , as bolas azuis claras representam os íons de Co <sup>2+</sup> as azuis escuras Co <sup>3+</sup> as bolas vermelhas representam os íons de O <sup>2-</sup> . ....	14
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de síntese por meio do método precursor polimérico. ....	16
<b>Figura 6</b> – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. ....	19
<b>Figura 7</b> - Procedimento de modificação do eletrodo de carbono vítreo. ....	20
<b>Figura 8</b> - Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,1 V s <sup>-1</sup> ) para o sistema ferricianeto/ferricianeto em uma solução de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , em K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturado com N <sub>2</sub> . ....	21
<b>Figura 9</b> - Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto/ferricianeto (Dados extraídos da Figura 8). ....	22
<b>Figura 10</b> - Espectros de FTIR das amostras de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	23
<b>Figura 11</b> - Difractogramas das amostras dos óxidos de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e cobalto (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	25
<b>Figura 12</b> - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão BR pH 1,8 para ECV (linha tracejada). ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (linha vermelha) e ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (linha preta) modificado com 15 μL da ..... .....	27
<b>Figura 13</b> – (A) Voltamogramas de varredura linear do ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em Tampão BR pH 1,8 saturado com N <sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (5 mV s <sup>-1</sup> (a) – 100mV s <sup>-1</sup> (k). Figura inserida: Voltamogramas cíclicos do composto apresentado em (A). (B) Voltamogramas cíclicos do ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em Tampão BR pH 1,8 saturado com N <sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura. ....	29
<b>Figura 14</b> - (A) Voltamogramas de varredura linear do ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em diferentes pH (1,8 – 4) da solução tampão-BR saturada de N <sub>2</sub> . (B) gráfico da dependência do potencial (e) e corrente (d) de pico I <sub>c</sub> em função do pH. ....	31
<b>Figura 15</b> - (A) Voltamogramas de varredura linear do ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em diferentes pH (1,8 – 4) da solução tampão-BR saturada de N <sub>2</sub> . (B) gráfico da dependência do potencial (e) e corrente (d) de pico catódico III <sub>c</sub> em função do pH. ....	32
<b>Figura 16</b> - ECV na presença de N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> (linhas tracejadas); ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com célula saturada de N <sub>2</sub> (linha vermelha) e O <sub>2</sub> (linha azul); ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com célula saturada de N <sub>2</sub> (linha verde) e O <sub>2</sub> (linha marrom).....	33
<b>Figura 17</b> – Influência do pH na resposta eletrocatalítica do (A) ECV/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (B) ECV/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para a RRO. ....	35
<b>Figura 18</b> – (A) Voltamogramas de varredura linear da redução de oxigênio sobre o ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidos em tampão BR (pH 1,8) a diferentes velocidades de varredura (5 a 500	

mV s <sup>-1</sup> . (B) I <sub>p</sub> versus v <sup>1/2</sup> para o ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (C) Voltamogramas cíclicos da redução de oxigênio sobre o ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a diferentes velocidades de varredura. (D) I <sub>p</sub> versus v <sup>1/2</sup> para o ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	36
<b>Figura 19</b> – (A) Diagramas de Nyquist para o ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) na presença de N <sub>2</sub> ; (b) na presença de ar; (c) saturado de O <sub>2</sub> com potencial de -0,5 V na faixa de 100 mHz a 100 kHz com amplitude de 0,005 rsm. (B) Diagramas de Nyquist para o ECV/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nas mesmas condições de (A). .....	37
<b>Figura 20</b> - (A) Curvas de polarização da redução de oxigênio com eletrodo rotatório ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em tampão BR pH 1,8 saturado de O <sub>2</sub> (5 mV s <sup>-1</sup> ) em diferentes rotações 125 – 550 rpm. (B) gráficos de Koutecky–Levich para ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (C) ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nas mesmas condições de (A). (D) gráficos de Koutecky–Levich para ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	39
<b>Figura 21</b> – Diagramas de Tafel da reação de redução do O <sub>2</sub> sobre o ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (linha vermelha) e ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (linha preta). Dados extraídos da curva de polarização = 300 rpm (Figura 20).....	41
<b>Figura 22</b> - (A) Voltamogramas de varredura linear em diferentes concentrações de oxigênio para ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (B) Gráfico da dependência do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo da concentração [O <sub>2</sub> ] para ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (C) VCs do ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nas mesmas condições de (A). (D) Gráfico da dependência do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo [O <sub>2</sub> ] para ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
<b>Figura 23</b> - (A) Curvas de polarização RDE do ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na presença (linha vermelha) e na ausência (linha preta) de metanol, ECV/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> na presença (linha verde) e na ausência (linha azul) metanol 0,1 M em Tampão BR pH 1,8 com v = 5 mVs <sup>-1</sup> a 300 rpm com célula saturada de O <sub>2</sub> . .....	43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Diferentes tipos de células a combustível e suas características.....	5
<b>Tabela 2</b> – Diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de Ferro. ....	11
<b>Tabela 3</b> – Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 10, para as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	24
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros estruturais do $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtidos dos difratogramas de raios X. .	26
<b>Tabela 5</b> - A comparação da resposta eletrocatalítica dos catalisadores sintetizados neste trabalho com outros similares reportados na literatura.....	40

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Células a combustível .....	2
1.2 Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio .....	8
1.3 Óxidos metálicos (MxOy) .....	11
1.3.1 Óxidos de ferro.....	11
1.3.2 Óxido de cobalto .....	13
1.4 Método dos precursores poliméricos .....	15
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 Objetivo geral .....	17
2.2 Objetivos específicos .....	17
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
3.1 Reagentes .....	18
3.2 Equipamentos e materiais .....	18
3.3 Síntese das nanopartículas dos óxidos de ferro e cobalto .....	19
3.4 Modificação do eletrodo de trabalho e medidas eletroquímicas.....	20
3.5 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo .....	20
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
4.1 Caracterização física e química dos materiais .....	23
4.1.1 Espectroscopia de infravermelho .....	23
4.1.2 Difração de raios X .....	24
4.2 Resposta eletroquímica de eletrodos de carbono vítreo modificados com nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	27
4.3 Influência do pH na resposta eletroquímica.....	30
4.4 Estudo eletrocatalítico da redução de oxigênio .....	33
4.5 Influência do pH na resposta eletrocatalítica .....	34
4.6 Influência da velocidade de varredura de potencial.....	35

4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	36
4.8 Eletrodo de disco rotatório.....	38
4.9 Inclinações de Tafel .....	41
4.10 Influência da concentração de oxigênio.....	42
4.11 Curvas de polarização da RRO na presença de metanol .....	43
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>44</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Devido aos graves problemas ambientais provocados pela utilização em larga escala de combustíveis fósseis, a produção de energia limpa tem sido o foco de várias pesquisas nos últimos anos. Nesse contexto, as células a combustível (CC), que permitem a conversão de um combustível químico em energia elétrica, vêm despertando bastante interesse tendo em vista os impactos ambientais mínimos gerados durante sua operação. CC do tipo membrana de troca de prótons, ou membrana de polímero (PEM), são consideradas fontes de energia ideais para aplicações móveis e estacionárias devido à sua elevada eficiência energética, ausência de vibrações e ruídos, bem como o baixo nível de emissão de gases e particulados poluentes. Dessa forma, espera-se que essa tecnologia seja amplamente empregada no futuro próximo (LI et al., 2014).

A reação de redução do oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo de uma CC é de suma importância para o desempenho das células a combustível. A platina e suas ligas são, tradicionalmente, utilizadas como eletrocatalisadores para a RRO, no entanto, a platina apresenta um custo elevado e é suscetível ao envenenamento por CO, o que dificulta o desenvolvimento das células a combustível e sua aplicação comercial em larga escala (ZHANG et al., 2012). Assim, as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de catalisadores que venham a minimizar, ou solucionar, os problemas relacionados a platina e viabilizar a comercialização desta tecnologia, ganharam muita importância. Uma das estratégias adotadas para reduzir os custos é a exploração de catalisadores a base de metais não nobres em diferentes formas, tais como, complexos organometálicos, nanopartículas de óxidos metálicos, espinélios metálicos, entre outros (HIGGINS et al., 2016).

Óxidos de ferro e cobalto têm sido bastante investigados como eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio. Wu et al. (2012) sintetizaram nanopartículas de óxido de ferro suportadas em aerogel de grafeno dopado com nitrogênio ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-GAs}$ ) e verificaram uma elevada atividade catalítica para RRO em meio alcalino (KOH 0,1 M) em potencial -0,2V (E/V vs  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^- (\text{KCl}_{\text{sat}})$ ), além de uma durabilidade superior à do catalisador Pt/C comercial. Chen et al. (2016) relataram que o óxido de cobalto nanoestruturado em esferas de carbono oco ( $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCS}$ ) é um eficiente catalisador para a RRO em meio básico (KOH 0,1 M) exibindo potencial de redução em -0,28 V (E/V vs  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^- (\text{KCl}_{\text{sat}})$ ). Recentemente, nanopartículas de óxido de ferro em diferentes fases ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) incorporadas em aerogéis de óxido de grafeno reduzido em potenciais de 0,8; 0,81; 0,78; 0,79 V (E/V vs RHE), respectivamente (KARUNAGARAN et al., 2017), e óxido de cobalto

ancorado em grafeno dopado com nitrogênio, Co-N/G 400, Co-N/G 500 e Co-N/G 600, em potenciais -0,26, 0,25 e 0,20 V (E/V vs  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^- (\text{KCl}_{\text{sat}})$ ) (WANG; HU ; HUANG, 2017), foram utilizados como catalisadores para a redução de oxigênio, dentre os catalisadores apresentados o Co-N/G 600 apresentou melhor resposta catalítica para RRO.

O método de síntese é fundamental para a obtenção de nanomateriais eficientes para o propósito eletrocatalítico. Entre os principais métodos existentes podemos citar o sol-gel (XU et al., 2007), a reação por combustão via líquida (EPHERRE et al., 2011), o método spraydrying (LIMA et al., 2002; SILVA; ZANIQUELLI, 2004), o hidrotermal (REN et al., 2015; SUN et al., 2009) e os precursores poliméricos (MIRZAEI et al., 2016; GUNNEWIEK et al., 2016; GHARAGOZLOU, 2009). O método dos precursores poliméricos, também chamado de método Pechini, destaca-se como uma técnica promissora para a preparação de óxidos metálicos cristalinos e nanométricos, com tamanhos controlados de partículas. Além disso, na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizam esta rota de síntese com aplicação para eletrocatalise da RRO, por essa razão, optou-se por utilizá-la nesta pesquisa.

No presente estudo a RRO foi investigada em meio ácido utilizando como eletrocatalisadores nanopartículas de óxidos metálicos de ferro e cobalto ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), obtidas pelo método dos precursores poliméricos. Apesar que a maioria dos trabalhos com óxidos metálicos foram testados em meio alcalino, no entanto as células a combustível alcalinas apresentam algumas desvantagens devido ao fato de formação de produtos insolúveis que acabam provocando danos irreversíveis ao sistema, além disso essas células necessitam de um sistema relativamente complexo para a remoção de água. Devido a isso é favorável ao desenvolvimento de células a combustível com eletrólitos ácidos de baixa temperatura.

Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando as técnicas de FTIR e DRX. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos quimicamente modificados (EQMs) foi avaliada por VC, voltametria de varredura linear (VL), utilizando o eletrodo de disco rotatório (RDE - do inglês, rotating disk electrode) para as curvas de polarização. A técnica EIS foi utilizada para analisar a resistência à transferência de carga referente às diferentes modificações do eletrodo de carbono vítreo.

## 1.1 Células a combustível

Com o advento da industrialização ocorreram mudanças nos mais variados setores da cadeia produtiva, de forma que a sociedade foi se modernizando e se tornando quase que completamente automatizada, sendo sua base de funcionamento a eletricidade. Devido à grande

demanda energética proporcionada pela sociedade moderna, juntamente com o esgotamento das fontes de energias não renováveis e os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, têm-se intensificado a busca por formas alternativas (renováveis) de produção de energia de baixo impacto ambiental (WILBERFORCE et al., 2016).

Uma das alternativas para a produção de energia, que tem crescido nos últimos anos, para aplicação como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários como centrais elétricas, equipamentos portáteis e móveis, são as células a combustível (CC). Quem primeiro idealizou esse sistema de conversão de energia química em energia elétrica através de reações de oxirredução, em 1838, foi o químico alemão-suíço Christian Friedrich Schönbein (1799-1868). Este princípio foi comprovado em 1839 por Sir William Robert Grove (1811-1869), porém, como nesta época as fontes primárias de energia eram predominantes, não houve prosseguimento dos estudos para o aprimoramento da CC. Somente no século XX houve um crescimento do interesse em pesquisas voltadas para o desenvolvimento das CC, sendo que nos últimos 40 anos foram realizadas aplicações práticas das CC (SHARAF; ORHAN, 2014).

As células a combustível se tornaram uma opção promissora para geração de energia competindo com fontes convencionais como baterias e motores de combustão interna. Uma célula a combustível possui muitos aspectos em comum em relação a uma bateria, mas a principal diferença é que pode fornecer energia elétrica por um intervalo de tempo muito maior. Isso ocorre porque as baterias contêm apenas uma quantidade limitada de material combustível e oxidante que são esgotados com o uso, já a célula a combustível é continuamente alimentada pelo combustível e ar (ou oxigênio) de uma fonte externa. Em razão disso, as células a combustível têm sido usadas há várias décadas como fonte de energia em objetos e veículos espaciais (BRITANNICA ACADEMIC, 2018).

Em comparação aos motores à combustão, as células a combustível apresentam como vantagens principais a menor emissão de poluentes e alta eficiência. Braga et al. (2014) realizaram um estudo comparativo e demonstraram que um motor de combustão interna abastecido com diesel dirigindo um gerador de eletricidade possui eficiência energética de 22,36%, enquanto uma célula a combustível alimentada por hidrogênio apresenta eficiência energética de 40,34%. Isso se explica pelo fato de as células a combustível produzirem energia elétrica diretamente a partir de um reagente químico, enquanto que nos motores a combustão a produção de energia elétrica envolve várias etapas. Geralmente, quanto maior o número de passos envolvidos no processo de conversão de energia em um dispositivo, menor será a eficiência geral do sistema. Outra vantagem é a natureza estática das células a combustível, que

por não possuírem partes móveis, operam de forma silenciosa, sem ruídos ou vibrações, diminuindo a necessidade de manutenções (SHARAF; ORHAN, 2014).

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com a natureza do eletrólito (ácido ou alcalino, líquido ou sólido), tipo de combustível (hidrogênio, metanol, etanol, etc.) e temperatura de operação. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de células a combustível e suas respectivas características.

**Tabela 1-** Diferentes tipos de células a combustível e suas características.

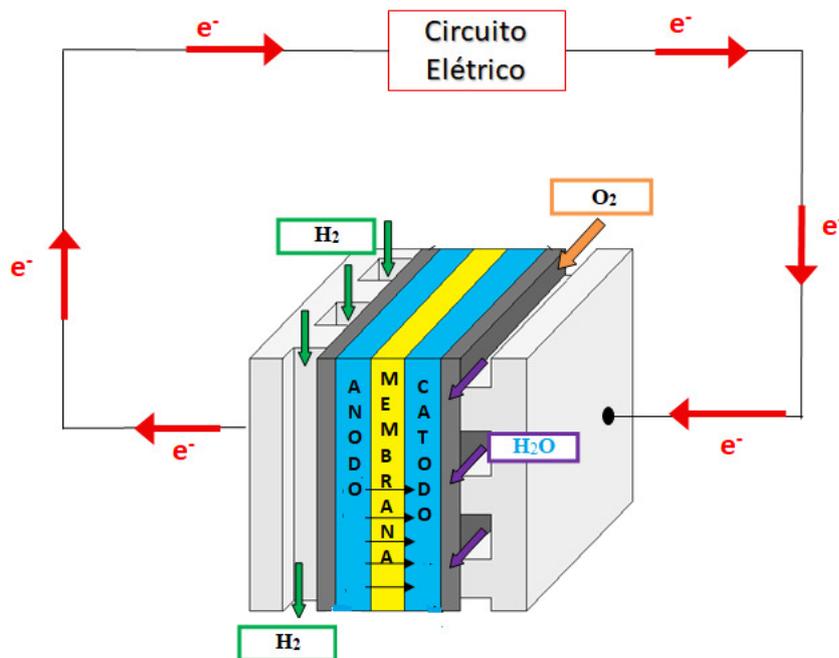
<b>Tipo</b>	<b>Combustível</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Eficiência elétrica (%)</b>	<b>Temperatura de operação (°C)</b>
Alcalina (AFC)	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Hidróxido de potássio em solução aquosa/membrana de troca iônica	60-70	Abaixo de zero-230
Metanol direto (DMFC)	Solução aquosa de metanol	Membrana polimérica sólida (Nafion)	35-60	Temperatura ambiente – 110
Etanol direto (DEFC)	Solução aquosa de etanol	Nafion sólido/ meio alcalino/meio ácido	20-40	Temperatura ambiente -120
Ácido fosfórico (PAFC)	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Ácido fosfórico líquido concentrado (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) em carboneto de silício (SiC)	36-45	160-220
Óxido sólido (SOFC)	Metano	Zircônia sólida estabilizada com ítria	55-65	800-1000
Carbonatos fundidos	Metano	Carbonato alcalino líquido (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) em aluminato de lítio (LiAlO <sub>2</sub> )	55-65	600-700
Cerâmica protônica	Metano	Protônico/Zircônia	55-65	700-750
Membrana de troca protônica de baixa temperatura (LT-PEMFC)	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Membrana polimérica sólida (Nafion)	40-60	60-80
Membrana de troca protônica de alta temperatura (HT-PEMFC)	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Nafion/PBI dopado em ácido fosfórico	50-60	110-180
Borohidreto direto (DBFC)	Borohidreto de sódio	Nafion sólido e membrana de troca iônica	40-50	20-85
Ácido fórmico direto (DAFC)	Ácido fórmico	Nafion sólido	30-50	30-60
Carbono direto (DCFC)	Carbono sólido	Zircônia estabilizada com ítria sólida/ carbonato fundido / fundido hidróxido	70-90	600-1000
Enzimática	Matéria orgânica	Membrana de troca iônica / sem membrana	30	20-40
Microbiana	Matéria orgânica	Membrana de troca iônica	15-65	20-60

Fonte: Adaptado de MAHATO et al., 2015.

As LT-PEMFCs (Low-temperature proton exchange membrane fuel cell) tem mostrado ser o tipo mais adequado de células a combustível para diferentes aplicações, por apresentar uma baixa temperatura de operação (entre 20 e 100°C) e um tempo de resposta rápido em comparação com as células a combustível de alta temperatura (SUTHARSSAN et al., 2017). Além disso, LT-PEMFCs apresenta-se como uma tecnologia promissora devido a leveza e alta densidade de potência, podendo ser utilizadas como geradores em dispositivos eletrônicos portáteis como laptops, telefones celulares e gravadores de vídeo (DEKEL, 2018).

A Figura 1 mostra a estrutura de uma PEMFC e o seu modo de funcionamento. Ela consiste basicamente de um conjunto de eletrodos de membrana (MEA), formado por uma membrana de troca de prótons (PEM), camadas de catalisador e camadas de difusão. A PEM funciona como separador para evitar a mistura dos reagentes ( $H_2$  e  $O_2$ ), além de transportar prótons do ânodo para o cátodo. A camada de catalisador consiste de uma mistura de catalisadores metálicos (Pt, PtSn, etc.) e do ligante (Nafion). A camada de difusão auxilia no transporte dos reagentes para a camada de catalisador e são geralmente constituídas por uma camada suporte (à base de carbono) e uma camada microporosa normalmente feita de polímero hidrofóbico e pó de carbono.

**Figura 1** - Esquema simplificado de uma célula combustível do tipo  $H_2/O_2$ .



Fonte: Próprio autor

Durante a operação, o hidrogênio é oxidado eletroquimicamente no ânodo e o  $H^+$  resultante transportado através da PEM, o oxigênio é eletroquimicamente reduzido no cátodo, e combinado com prótons do ânodo formando  $H_2O$ . Os elétrons são transportados através do circuito externo, de modo que um circuito fechado é formado e a energia elétrica é gerada (DAUD et al., 2017). As reações eletroquímicas envolvidas neste processo são mostradas a seguir:

Reação anódica:



Reação catódica:



Reação geral da PEMFC



O hidrogênio é um dos principais combustíveis utilizados em células a combustível, isso se deve a sua elevada entalpia de combustão e por não serem produzidos durante o processo gases poluentes como  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  e  $NO_x$ , sendo liberado somente vapor d'água. Apesar dessas características favoráveis ao uso do  $H_2$  como fonte energética, a existência de uma economia baseada em hidrogênio ainda está longe de ser concretizada, devido à existência de alguns inconvenientes ao uso desse gás, como a inexistência de hidrogênio livre na natureza dificuldade de transporte e armazenagem, alta inflamabilidade. Dessa forma, surge a necessidade de desenvolver CC que operem a base de combustíveis líquidos renováveis. Uma alternativa promissora são as células a combustível de álcool direto (DAFCs), que tem como vantagem a facilidade no manuseio dos combustíveis e baixo custo, despertando o interesse de muitos pesquisadores devido a estas características (SAEBEA et al., 2017; KWOK et al., 2017).

Por outro lado, apesar da eficiência das CC e dos benefícios para o meio ambiente, alguns obstáculos têm sido encontrados para a produção em escala industrial e comercialização. Esses problemas estão associados a falta de materiais com propriedades catalíticas eficientes que sejam acessíveis e de baixo custo comercial para competir com os catalisadores já consagrados como a platina (Pt).

## 1.2 Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio

Para que haja um desempenho prático das células a combustível, a reação precisa de eletrocatalisadores para acelerar a cinética lenta da reação de redução de oxigênio. A RRO é o principal fator limitante para o desempenho destes dispositivos, sendo responsável por mais da metade da perda total de tensão da célula durante a operação de trabalho, devido principalmente a atividade catalítica insuficiente e estabilidade dos eletrocatalisadores. Consequentemente, o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e alta eficiência para a RRO é uma das maiores preocupações para viabilizar o uso desta tecnologia (RIVERA; GARCÍA; PASTOR, 2018).

Um fator importante a ser considerado é o mecanismo da RRO, que se caracteriza por ser uma reação multieletrônica e por apresentar várias etapas elementares no mecanismo reacional. A RRO em soluções aquosas em meio básico e meio ácido ocorre por dois mecanismos gerais já conhecidos, apresentados a seguir (GE et al., 2015; WANG et al., 2014):

Mecanismo direto ou mecanismo de 4<sup>-</sup> elétrons em meio básico:



Mecanismo via peróxido ou mecanismo 2<sup>-</sup> elétrons:



Seguido pela reação de redução do íon peróxido:



Ou por uma reação de decomposição



Mecanismo direto ou mecanismo de 4<sup>-</sup> elétrons em meio ácido:



Mecanismo via peróxido ou mecanismo 2<sup>-</sup> elétrons:



Sendo que o peróxido de hidrogênio pode ser reduzido numa etapa posterior:

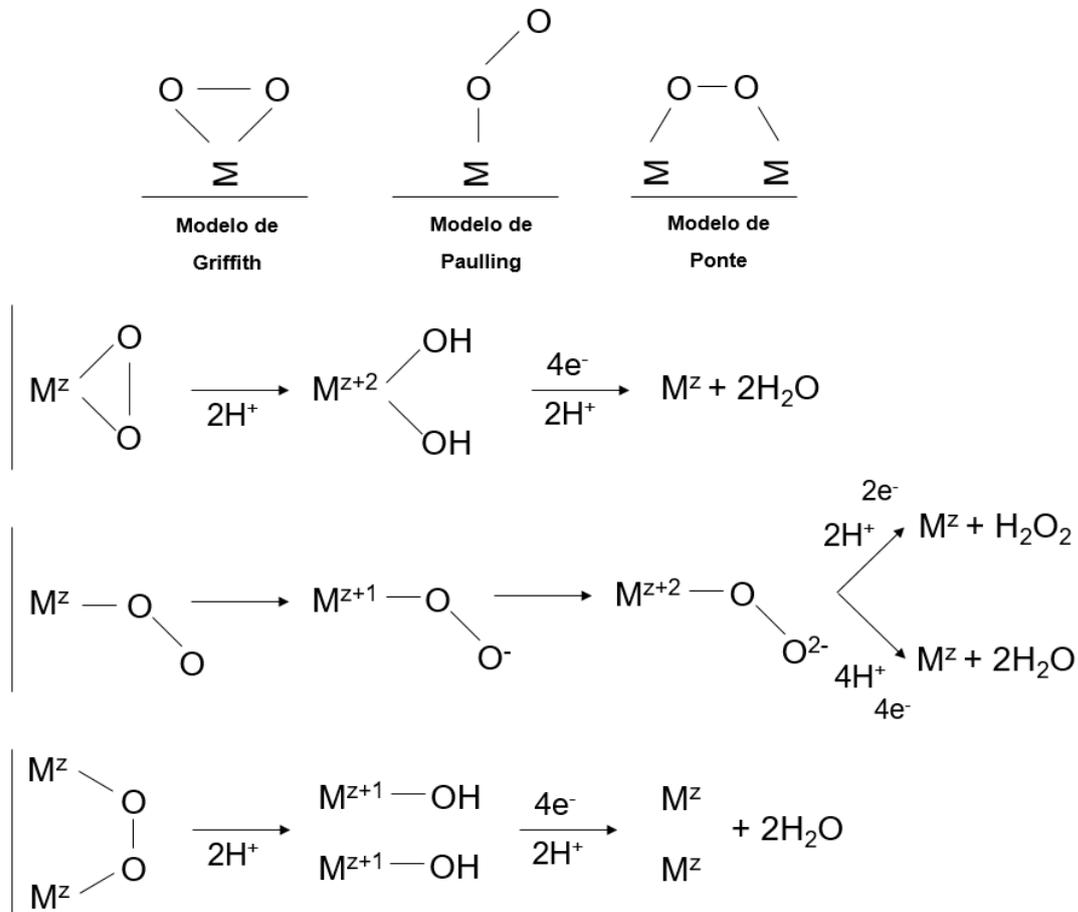


Os potenciais ( $E^\circ$ ) mostrados nas equações da página anterior correspondem aos valores em função do eletrodo padrão de hidrogênio a temperatura de 25 °C.

O mecanismo direto (4 elétrons) pode envolver uma série de etapas até que o  $O_2$  seja reduzido a  $H_2O$ , dessa forma, a distinção entre os mecanismos de 2 e 4 elétrons se torna difícil uma vez que na redução direta a formação de peróxido também é possível, desde que este permaneça na superfície do eletrodo sem sofrer dessorção ou decomposição. Para o mecanismo de 4 elétrons podem ocorrer dois tipos de reações: (I) que envolva a produção de peróxido adsorvido, denominado como mecanismo serie, (II) sem a produção de peróxido adsorvido como intermediário, denominado mecanismo direto. Em potenciais mais catódicos juntamente com a redução direta pode haver a formação de peróxidos (YEAGER, 1984). Para análise destes processos normalmente se utiliza a técnica de eletrodo disco-anel rotatório (do inglês Rotating Ring-Disk Electrode, RRDE), na qual o eletrodo de anel é utilizado para monitorar a produção de  $H_2O_2$  proveniente do eletrodo de disco.

A molécula de  $O_2$  pode interagir com o catalisador presente na superfície do eletrodo por três tipos de adsorção diferentes, direcionadas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte, conforme ilustrado na Figura 2 (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; MUSTAIN; PRAKASH, 2007). Se a adsorção se processar por meio do modelo de Griffith e Ponte, o mecanismo da reação será de 4 elétrons. Caso o processo ocorra por meio do modelo de Pauling, a redução ocorrerá por meio do mecanismo envolvendo 2 elétrons resultando como produto  $HO_2^-$ . As etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente, dependendo da geometria da molécula e do espaçamento entre os sítios ativos do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

**Figura 2** - Possíveis rotas reacionais de reação de redução de oxigênio em meio ácido: modelos de Griffith, Pauling e Ponte.



Fonte: Adaptado de YEAGER, 1984.

É sabido que os melhores catalisadores para a RRO são a base de metais nobres, nos últimos anos teve-se um progresso considerável no entendimento da RRO utilizando electrocatalisadores bimetálicos a base de Pt (MUSTAIN; PRAKASH, 2007). Os catalisadores a base de platina são considerados mais eficientes por apresentarem sobrepotenciais menores para que a reação se processe, bem como sua estabilidade como material catódico, aspecto importante para o funcionamento da CC (SAHIN et al., 2017; NIE; LI; WEI, 2015). No entanto, alguns inconvenientes como o envenenamento eletroquímico, alto valor econômico e reservas limitadas dificultam a utilização da Pt (LI; LIU; ADZIC, 2012). Para solucionar este problema materiais a base de metais não nobres tem sido estudado como catalisadores em diferentes formas, como compostos macrocíclicos, óxidos metálicos, nanopartículas metálicas em diferentes suportes de carbono (GABE et al., 2017; XIA et al., 2015).

Apesar dos avanços obtidos para a RRO, se faz necessário o estudo de novos catalisadores eficientes e de baixo custo a base de metais não nobres, utilizando diferentes rotas

de síntese, que possam apresentar propriedades catalíticas semelhantes ou melhores que as da Pt, com o objetivo de romper as barreiras relacionadas a alta energia de ativação da RRO e sua complexa cinética.

### 1.3 Óxidos metálicos (MxOy)

#### 1.3.1 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são materiais abundantes na crosta terrestre, pois o ferro compõe cerca de 35% da massa total do planeta, sendo possível encontrá-lo em quase todas as rochas e solos. A maior parte do ferro é encontrado no estado de oxidação  $Fe^{2+}$ , mas em contato com a superfície é rapidamente oxidado para o estado de  $Fe^{3+}$  (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Devido aos seus diferentes estágios de oxidação, existem diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxido (Tabela 2).

**Tabela 2** – Diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de Ferro.

Óxido-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
$\alpha - FeOOH$ (Goethita)	$\alpha - Fe_2O_3$ (Hematita)
$\beta - FeOOH$ (Akaganéite)	$\beta - Fe_2O_3$ (Fase Beta)
$\gamma - FeOOH$ (Lepidocrocita)	$\gamma - Fe_2O_3$ (Maghemita)
$\delta - FeOOH$ (Feroxito)	$\epsilon - Fe_2O_3$ (Fase epsilon)
$FeOOH$ a alta pressão (Limonita)	$Fe_3O_4$ (Magnetita)
$Fe(OH)_2$ (Hidróxido de ferro II)	$FeO$ (Óxido ferroso)
$Fe(OH)_3$ (Bernalite)	

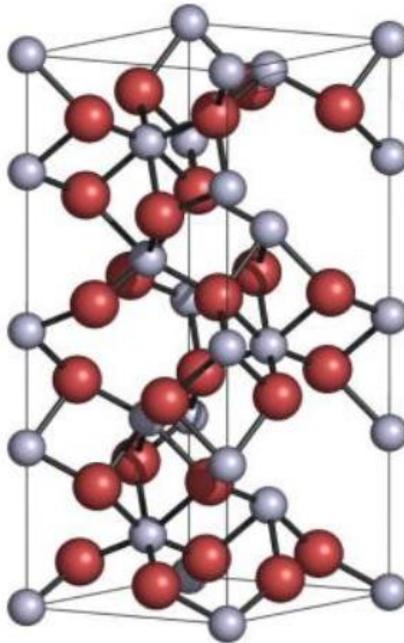
Fonte: adaptado de OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013.

Os principais óxidos de ferro em ocorrência natural são a hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) e a goethita ( $\alpha - FeOOH$ ). Esses óxidos são bastante versáteis com notável diversidade devido suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológica que os tornam importantes para a comunidade científica, podendo ter uma ampla faixa de aplicação, dentre eles podemos citar, os processos envolvendo adsorção e catálise (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

A hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), quando pura, apresenta uma composição de 69,94% de Fe e 30,06% de O, além de ser encontrado em abundância na natureza, esse óxido pode ser obtido por diferentes rotas de sínteses em laboratórios, tais como: método sol-gel, hidrotermal, precursores poliméricos, entre outros (NITHYA; ARUL, 2016). Esse mineral apresenta

coloração vermelho sangue, de onde se origina seu nome (grego *haima* = sangue). Sua densidade apresenta valores em torno de  $5,3 \text{ g/cm}^3$ . Sua estrutura consiste em uma lâmina de octaedros, compartilhando arestas com dois terços dos sítios ocupados por íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ligados com íons  $\text{O}^{2-}$  e os demais arranjados regularmente, formando anéis hexagonais compactos, como mostra a Figura 3.

**Figura 3** - Estrutura cristalina da hematita, as esferas azuis representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.



Fonte: JEZINI, 2015.

Devido suas propriedades catalíticas, a hematita tem sido estudada para a eletrocatalise da RRO. Recentemente, Fu et al. (2017) realizaram a síntese de diferentes eletrocatalisadores por meio do método solvotérmico simples, obtendo pseudo-nanocubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Ppy}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{N-C}$ , a avaliação da performance catalítica foi realizada pela técnica de RDE em meio alcalino (KOH 0,1 M) e foram obtidos os potenciais para redução de oxigênio em 0,45, 0,57, e 0,64 V (potencial/V vs RHE), respectivamente. A melhor resposta catalítica para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{N-C}$  foi atribuída a melhor condutividade do composto, o que poderia estar relacionada com a facilidade dos transportes iônicos e de carga durante a ORR.

Ren et al. (2015) utilizando o método hidrotermal, sintetizaram o composto  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{polipirrol}/\text{óxido de grafeno}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ppy}/\text{OG}$ ). Com uma proporção ótima de 1,6% de átomos de ferro em óxido de grafeno e tratamento térmico a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , obteve-se um desempenho

eletrocatalítico aprimorado para a RRO em meio alcalino (KOH 0,1M), com o potencial catódico de -0,24 V (*vs* SCE) e uma tendência para o mecanismo de  $4e^-$ .

Sun et al. (2015) desenvolveram estudos com óxidos de metais de transição/substrato de carbono ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/N(N-CNTs) e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/N-CNTs). Os catalisadores exibiram potenciais para redução de O<sub>2</sub> em -0,27 e -0,21 V, respectivamente, utilizando KOH 0,1 M como eletrólito suporte. As distorções cristalinas no  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> octaédrico apresentaram grande potencial para deslocamento de ferro ou outros íons, servindo como sítios ativos e contribuindo para sua melhor capacidade catalítica RRO do que as vacuidades integradas em  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/N-CNTs. Além disso, ambos os catalisadores apresentaram uma alta eficiência na transferência de elétrons por um processo cinético envolvendo  $4e^-$ .

Wu et al. (2012) realizaram estudos com nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suportado em grafeno dopado com nitrogênio (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-GAs), como catalisador catódico para a RRO, obtendo uma performance eletrocatalítica eficiente em meio básico (KOH, 0,1 M a -0,4 V *vs* Ag<sub>(s)</sub>|AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup> (KCl<sub>sat</sub>) saturado com O<sub>2</sub>) e uma maior durabilidade em relação a Pt/C, sendo comprovadas por meio de medidas cronoamperométricas.

### 1.3.2 Óxido de cobalto

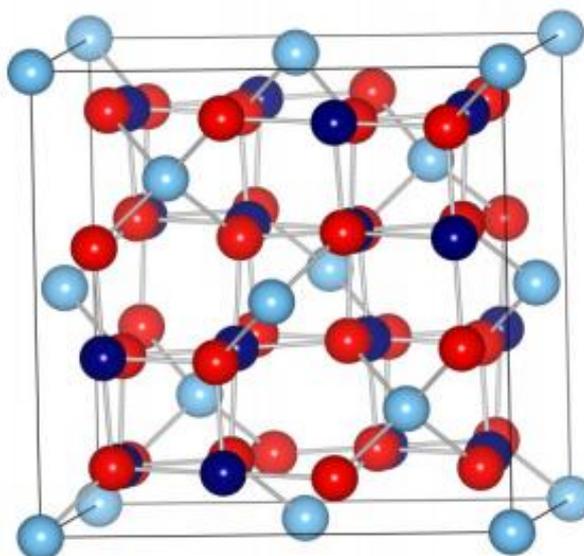
Podemos encontrar o cobalto em diferentes estágios de oxidação (4+, 3+, 2+, 0), no estado de óxido os mais conhecidos são: monóxido de cobalto (CoO), o trióxido de cobalto (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e tetróxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). O CoO é o produto formado quando óxidos de cobalto são calcinados a altas temperaturas (1173 K) sua forma pura é de difícil obtenção uma vez que em temperaturas ambientes ele absorve oxigênio, transformando assim em óxido com número de oxidação mais alto. O óxido Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser obtido quando compostos de cobalto são aquecidos a temperaturas mais baixa na presença de ar. Quando o Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é submetido a temperaturas superiores a 538 K pode ser convertido completamente a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (SHINDE et al., 2006).

O óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) têm uma importância significativa para a tecnologia por conta de suas propriedades. Por ser um semicondutor, pode ser aplicado em baterias iônicas, catálise heterogênea, sensores, pigmentos cerâmicos e dispositivos eletroquímicos (JIANG; LI, 2007).

O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta em sua estrutura uma rede cristalina do tipo spinélio metálico (Figura 4), onde os íons Co<sup>3+</sup> ocupam sítios octaédricos e os íons Co<sup>2+</sup>, também presentes nesta fase,

ocupam sítios tetraédricos característicos de sua estrutura. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em temperaturas ambientes é considerado um semiconductor paramagnético se torna antiferromagnético em temperaturas próximas de 40 K, onde o ferromagnetismo ocorre principalmente devido ao fraco acoplamento entre os íons vizinhos de  $\text{Co}^{2+}$  (CHEN; WU; SELLONI, 2011).

**Figura 4** - Estrutura cristalina do spinélio metálico de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , as bolas azuis claras representam os íons de  $\text{Co}^{2+}$  as azuis escuras  $\text{Co}^{3+}$  as bolas vermelhas representam os íons de  $\text{O}^{2-}$ .



Fonte: adaptado de CHEN, WU e SELLONI, 2011.

O óxido de cobalto vem sendo bastante explorado como eletrocatalisador para a RRO. Xu et al. (2012) preparam eletrocatalisadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na forma de nanobastonetes de carbono e estruturas esféricas pelo método de controle morfológico mediado pelo solvente. A avaliação da atividade eletrocatalítica foi feita por meio de curvas de polarização com RDE, em solução de KOH 1,0 M, na qual se registrou o potencial de -0,2 V vs Hg/HgO/KOH para a RRO.

Recentemente, Li et al. (2018) realizaram um estudo utilizando nanocristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em pós de carbono. O tamanho e a forma das partículas foram controlados pelo uso de diferentes concentrações do precursor metálico. Por meio dos estudos de RDE em solução de KOH (0,1M), o processo cinético de transferência de elétrons foi investigado, constatando que as nanopartículas de menor tamanho apresentaram uma melhor resposta em termos de densidade de corrente com uma tendência para a RRO por uma via de  $4e^-$ .

Wang et al. (2016) utilizaram catalisadores híbridos de nanopartículas de cobalto e óxido de cobalto embebidas em polidopamina pirolisada (PPD,  $\text{Co@Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Co@Co}_3\text{O}_4$  -

PPD). O catalisador (Co@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – PPD) exibiu melhor estabilidade em meio alcalino e boa tolerância ao efeito crossover de metanol frente aos demais catalisadores. O efeito catalítico foi avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear utilizando RDE, o potencial de redução do oxigênio surge em -0,22 V (E/V vs Ag<sub>(s)</sub>|AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup> (KCl<sub>sat</sub>)). Foi observado que os eletrodos PPD e Co@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram uma tendência para o mecanismo de 2e<sup>-</sup> o que de certa forma inviabiliza a aplicação em células a combustível pois o forte oxidante HO<sub>2</sub><sup>-</sup> ataca o eletrodo de carbono vítreo comprometendo assim sua estabilidade, já o eletrodo Co@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPD apresentou uma tendência para o mecanismo de 4e<sup>-</sup>.

Wang et al. (2015) realizaram o encapsulamento de nanopartículas de cobalto em carbono dopado com nitrogênio (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C-N) para melhorar a atividade catalítica da RRO em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1 M), sendo que para o catalisador C-N envolve uma mistura de vias de transferência de 2e<sup>-</sup> a 4e<sup>-</sup>, o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C-N apresenta um processo ~ 4,0 e<sup>-</sup> em potencial de 0,5 V (E/V vs Ag<sub>(s)</sub>|AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup> (KCl<sub>sat</sub>)).

#### 1.4 Método dos precursores poliméricos

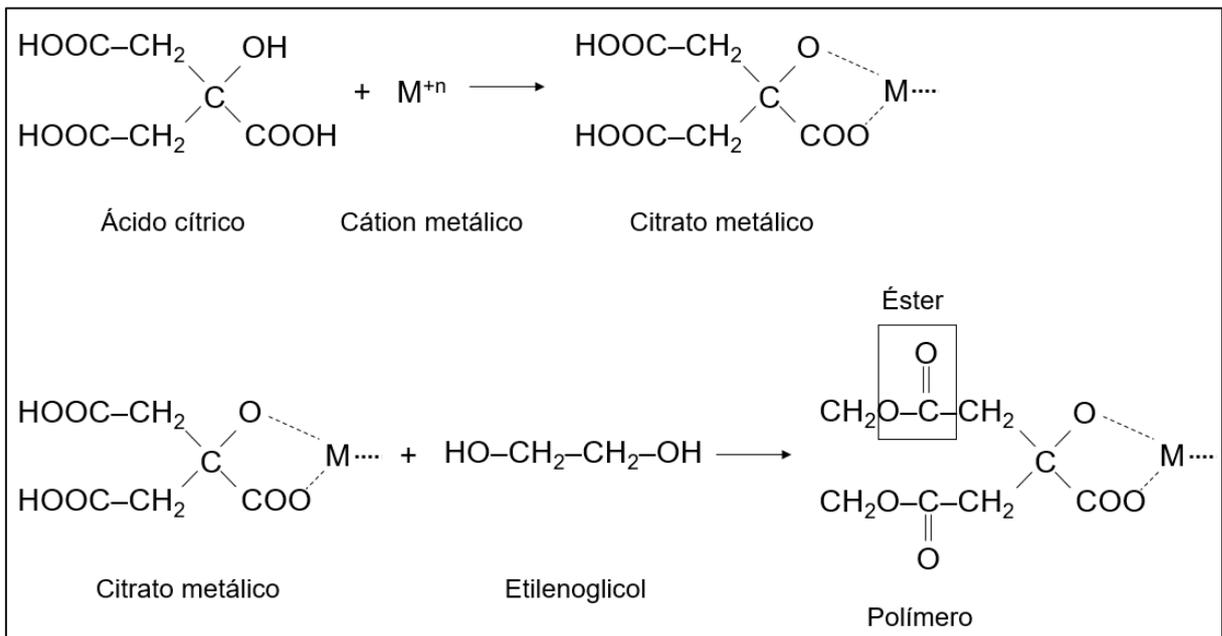
O método dos precursores poliméricos baseia-se no método de Pechini (PECHINI, 1967), com algumas modificações em relação ao método original. Esta rota de síntese é bastante promissora pois não agride o meio ambiente, diferente de outros métodos convencionais como a reação de estado sólido. Este método foi desenvolvido com objetivo de obter materiais homogêneos em escala nanométrica e tem sido muito utilizado na preparação de materiais cerâmicos, além de outras aplicações tais como, na fabricação de filmes piezoelétricos, materiais para eletrodos de bateria e em eletrocatalise (MIRZAEI et al., 2016).

Este método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização, utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etilenoglicol), sob agitação e aquecimento a baixa temperatura, com a remoção do solvente por evaporação, é formada uma resina polimérica (GHARIBSHAHIAN; MIRZAEI; NOURBAKHS, 2017). O método destaca-se como uma alternativa promissora para a preparação de óxidos cristalinos e nanométricos, cujo procedimento é apresentado abaixo:

- O procedimento se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico) e um álcool polihidroxilado como o etilenoglicol. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e

poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. Quando a resina é aquecida acima de 300 °C, a quebra do polímero e a expansão da mesma formam o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida constitui-se de um material semicarbonizado, de coloração negra, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma (ARAÚJO et al., 2018). O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Um mecanismo simplificado é apresentado na Figura 5.

**Figura 5** – Mecanismo de síntese por meio do método precursor polimérico.



Fonte: JEZINI, 2015.

A principal vantagem desse método está na possibilidade de preparação de complexos de boa organização molecular e controle estequiométrico. Além disso, as temperaturas requeridas para a preparação são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, permitindo um baixo custo na síntese e a obtenção de pós com dimensões nanométricas com alta pureza. Este método possui ainda uma boa flexibilidade, pois pode ser utilizado para a síntese de diferentes óxidos (ARAÚJO et al., 2018).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e estudar, a atividade eletrocatalítica de nanopartículas de óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) para a reação de redução de oxigênio em meio ácido.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxidos metálicos ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) por meio do método dos precursores poliméricos (Pechini);
- Caracterizar física e quimicamente as  $\text{M}_x\text{O}_y$  a partir das técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Difração de Raios X (DRX);
- Estudar o comportamento eletroquímico das nanopartículas  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), por meio voltametria cíclica (VC);
- Encontrar as melhores condições experimentais para a obtenção da melhor atividade eletrocatalítica;
- Estudar, comparativamente, e caracterizar a atividade eletrocatalítica referente à redução de oxigênio, através das técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (VC), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Eletrodo de Disco Rotatório (EDR).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e usados sem purificação adicional. Cloreto de cobalto (II) hexahidratado, cloreto de ferro (II) tetra hidratado, ácido cítrico, etilenoglicol, ácido bórico, perclorato de sódio monohidratado, hidróxido de sódio foram adquiridos da Merck. Ácido sulfúrico e Náfion® foram adquiridos da Sigma-Aldrich, ácido acético e ácido fosfórico foram obtidos da Vetec. O estudo da influência do pH sobre a resposta eletroquímica foi realizado com o uso do sistema tampão Britton-Robson (tampão BR), que originalmente tem pH próximo de 1,8. O pH foi variado com adição, gota a gota, de solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (resistência 18 MΩ cm), purificada através de um sistema Mili-Q (milipore Inc., EUA).

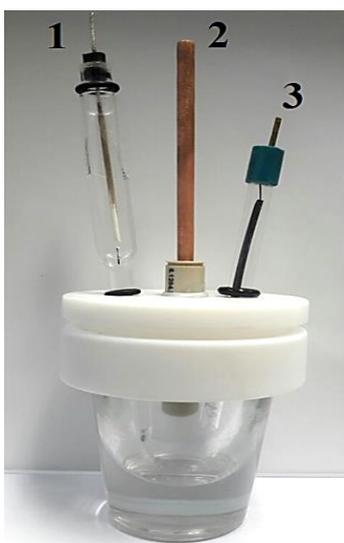
#### 3.2 Equipamentos e materiais

Os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram registrados em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com amostras preparadas em pastilhas de KBr (1%). As análises de DRX foram realizadas com difratômetro Bruker D8 Advance utilizando radiação Cu-Kα no intervalo de ângulo 2θ entre 10 e 80°.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab e uma célula convencional de três eletrodos (Figura 6), contendo um eletrodo de carbono vítreo (ECV, A<sub>geom</sub> = 0,07 cm<sup>2</sup>), como eletrodo de trabalho, Ag<sub>(s)</sub>|AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup> (KCl<sub>sat</sub>) como eletrodo de referência e platina como contra eletrodo, utilizando como eletrólito suporte tampão Britton-Robinson, saturado com gás Oxigênio e gás Nitrogênio para desaeração. Nas medidas com eletrodo rotatório (125 - 550 rpm), utilizou-se um controlador de rotação da Autolab (motor controller). Nos experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas aplicando uma onda senoidal com amplitude de 5 mV rsm na faixa de frequência de 100 mHz – 100 kHz a um potencial de -0,5 V. Para a realização do estudo da concentração de oxigênio, primeiramente saturou-se a célula eletroquímica com oxigênio por um período de 15 min, para realizar a análise com concentração máxima de oxigênio na célula (1,21x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) à temperatura ambiente (24±0,2°C;

controlada por ar condicionado e medição com termômetro), posteriormente, para calcular as demais concentrações, saturou-se uma solução contendo o eletrólito suporte com  $N_2$  em outra célula para a remoção do oxigênio proveniente do ar atmosférico, em seguida foi realizada uma diluição, retirando-se um volume específico da célula saturada com  $O_2$  e acrescentando o volume retirado da célula saturado com  $N_2$  para obter a concentração desejada.

**Figura 6** – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.



1. Eletrodo de referência ( $Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(KCl_{sat})$ )
2. Eletrodo de trabalho (ECV,  $A_{geom} = 0,07 \text{ cm}^2$ )
3. Eletrodo auxiliar (Platina)

Fonte: próprio autor

As medidas de pH das soluções foram realizadas em um pHmetro digital, modelo 744 da Metrohm Autolab. As pesagens dos reagentes foram feitas em uma balança analítica digital, modelo TE214S da Sartorius (Alemanha).

### 3.3 Síntese das nanopartículas dos óxidos de ferro e cobalto

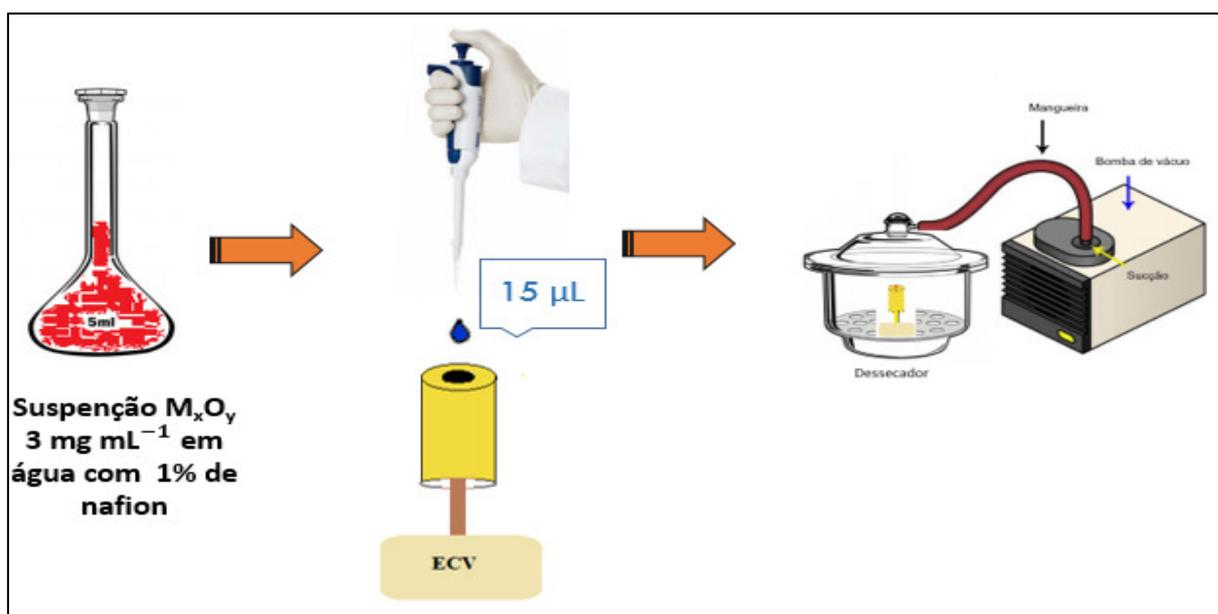
As nanopartículas de óxidos metálicos ( $Fe_2O_3$  e  $Co_3O_4$ ) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Primeiramente, 7,0 g do precursor metálico (cloreto de cobalto (II) hexahidratado ou cloreto de ferro (II) tetrahidratado) foram adicionados em 50 mL de água. Essa mistura foi mantida sob agitação constante a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  até a completa dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se ácido cítrico (20,29 e 16,96 g) na proporção metal/ácido de 1:3 em mol para a formação do citrato metálico dos respectivos metais. A temperatura foi elevada para  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e adicionou-se etilenoglicol (12,18 e 10,18 mL) na proporção de 60:40 (% em massa) do ácido/etileno glicol para ocorrer a polimerização. O gel obtido foi seco em estufa ( $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )

por 24 horas para a remoção do excesso de água. Após esse período, o material foi submetido a um processo de calcinação no qual utilizou-se uma temperatura de 300 °C durante 2 horas para a formação do “puff”, logo após o material foi moído e novamente calcinado a 500 °C por 2 horas para obtenção dos óxidos metálicos (MIRZAEI et al., 2016; GUNNEWIEK et al., 2016; GHARAGOZLOU., 2009)

### 3.4 Modificação do eletrodo de trabalho e medidas eletroquímicas

Para a modificação do ECV com as nanopartículas em estudo preparou-se uma suspensão na concentração de 3 mg/mL de cada material catalisador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), em água deionizada, com 1% de Náfion<sup>®</sup> para o ancoramento da modificação na superfície do eletrodo, evitando a lixiviação da modificação. A suspensão foi homogeneizada com auxílio do ultrassom durante 5 minutos em temperatura ambiente. Antes da modificação, a superfície do ECV foi polida em feltro com alumina e lavado com água deionizada. Após a limpeza, depositou-se sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, uma alíquota de 15  $\mu\text{L}$  da suspensão do catalisador e, em seguida, o eletrodo foi levado ao dessecador para secagem a vácuo (Figura 7).

**Figura 7** - Procedimento de modificação do eletrodo de carbono vítreo.

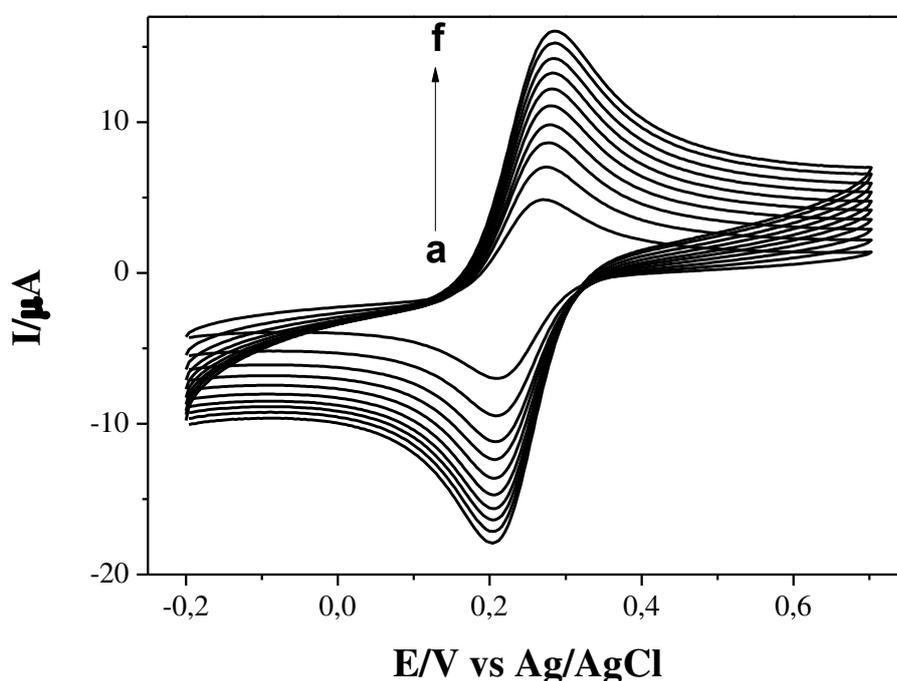


Fonte: Próprio autor

### 3.5 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo

A área ativa do eletrodo de carbono vítreo foi avaliada pela técnica de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferricianeto. A Figura 8 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , saturada com  $\text{N}_2$ , em diferentes velocidades de varredura.

**Figura 8** - Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ) para o sistema ferricianeto/ferricianeto em uma solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em  $\text{K}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturado com  $\text{N}_2$ .



Fonte: próprio autor

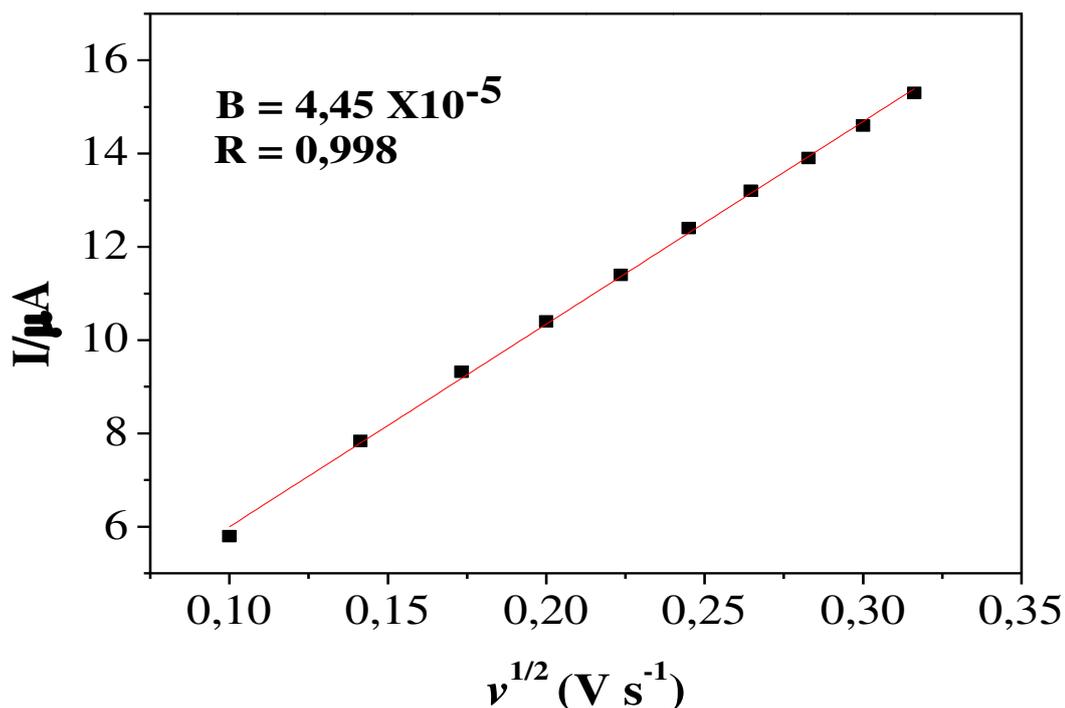
Assumindo que o sistema apresenta um comportamento nernstiano ideal sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas a superfície do eletrodo, a corrente de pico máxima ( $I_p$ ) é relacionada com a velocidade de varredura do potencial  $\nu$  ( $\text{V s}^{-1}$ ) de acordo com a Equação 11 (BARD; FAULKNER, 1980):

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2} \quad (11)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração de espécies em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e

$v$  a velocidade de varredura ( $V s^{-1}$ ). Esta equação apresenta comportamento linear, isto é, uma reta que passa pela origem e com o coeficiente angular dado por  $2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C$ .

**Figura 9** - Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto/ferrrocianeto (Dados extraídos da Figura 8).



Fonte: próprio autor

A Figura 9 mostra o gráfico de  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ , com os valores extraídos da Figura 8. demonstrando que as observações feitas em relação a Equação 12 são obedecidas obteve-se um coeficiente angular resultante da ordem de  $4,45 \times 10^{-5} A V^{-1/2} s^{1/2}$ . Substituindo este valor na Equação 11 e considerando  $n = 1$ ,  $D = 6,32 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$  e  $C = 1 \times 10^{-6} mol cm^{-3}$ , determinou-se o valor de  $0,066 cm^2$  para a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo.

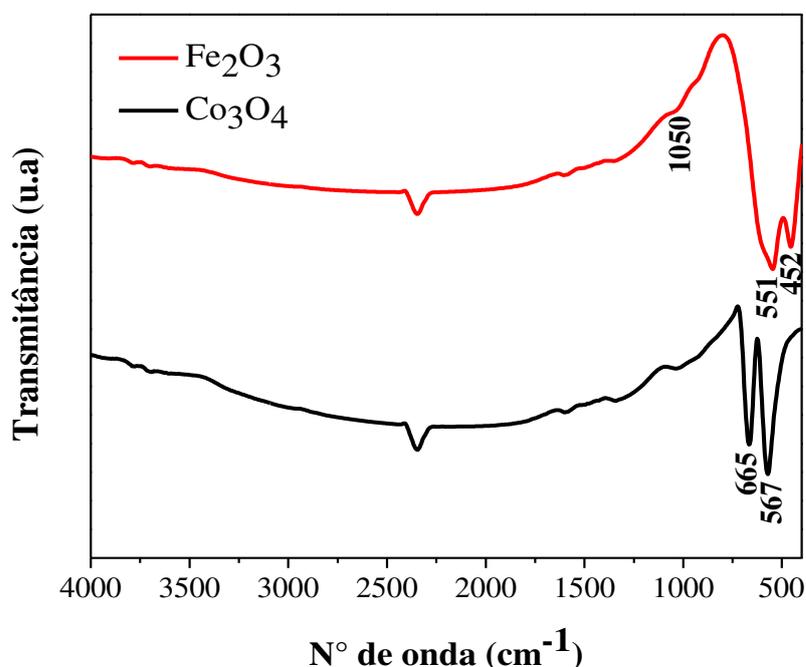
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Caracterização física e química dos materiais

### 4.1.1 Espectroscopia de infravermelho

A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho obtidos na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O espectro obtido para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou bandas intensas em 452  $\text{cm}^{-1}$  e 551  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas com as vibrações de estiramento transversais de Fe-O (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; SURESH et al., 2012). O material apresenta ainda bandas em 1050  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a hematita (BASHIR et al., 2009) e em 2345  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao  $\text{CO}_2$  do ar, comportamento semelhante foi observado por Ren et al. (2015). Para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as bandas em 567 e 665  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações de alongamento Co-O (SAHOO; SATPATI, 2017; WANG et al., 2011). A presença dessas bandas corresponde a formação da rede espinela do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A banda em 567  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento da ligação  $\text{Co}^{3+} - \text{O}$ , enquanto a banda 665  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento de  $\text{Co}^{2+} - \text{O}$  (Tabela 3), cujas atribuições estão de acordo com a literatura (SAHOO; SATPATI, 2017; WANG et al., 2011) confirmando, assim, a formação da estrutura espinélio metálico.

**Figura 10** - Espectros de FTIR das amostras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Fonte: próprio autor

**Tabela 3** – Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 10, para as amostras de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

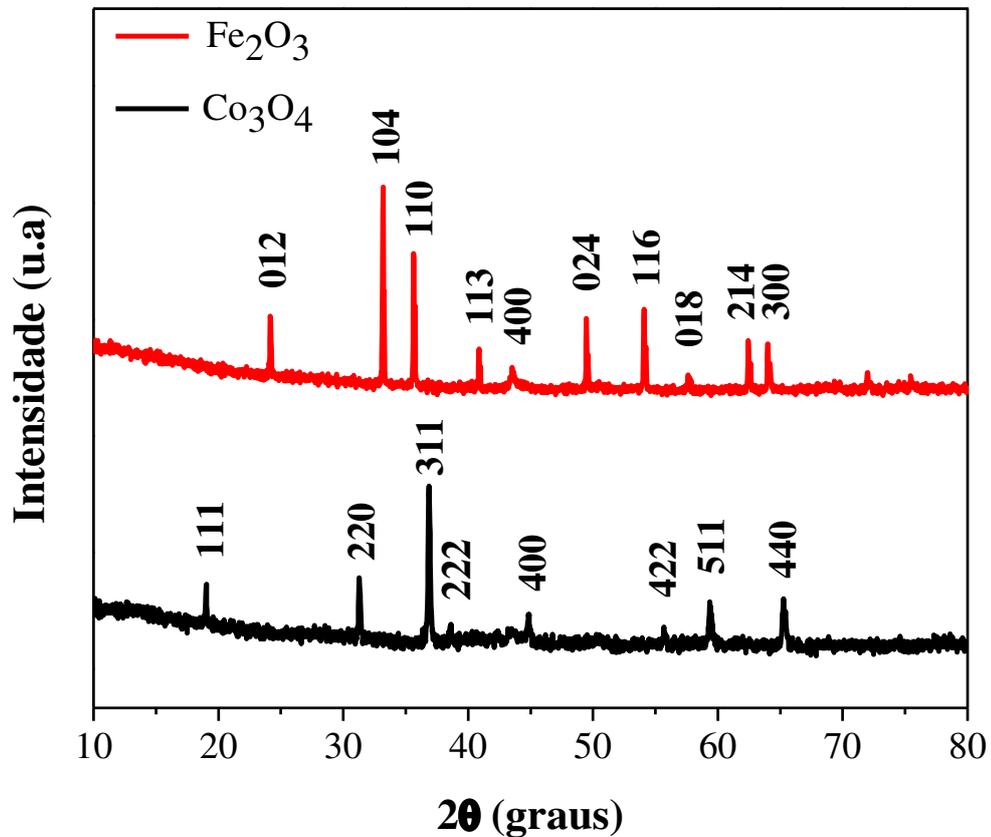
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Atribuição	Referência	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Atribuição	Referências
452	<i>vt</i> (Fe - O)	Cornell; Schwertmann, 2003.	567	<i>va</i> (Co <sup>3+</sup> - O)	Sahoo; Satpati, 2017
551	<i>vt</i> (Fe - O)	Suresh et al., 2012.	665	<i>va</i> (Co <sup>2+</sup> - O)	Wang et al., 2011
1050	Hematita	Bashir et al., 2009.	-	-	

Fonte: Próprio autor

#### 4.1.2 Difração de raios X

Análises de DRX foram realizadas para investigar a estrutura dos materiais sintetizados. O difratograma obtido para o óxido de ferro (Figura 11) apresenta picos de difração em  $2\theta = 24,2^\circ; 33,2^\circ; 35,6^\circ; 41^\circ; 49,5^\circ; 54,1^\circ; 57,5^\circ; 62,4^\circ$  e  $64,1^\circ$  que correspondem, respectivamente, aos planos 012, 104, 110, 113, 024, 116, 018, 214 e 300, referentes às nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que podem ser facilmente indexados a sua fase hexagonal, o que é consistente com a literatura, segundo relatado por Mirzaei et al. (2016) e seus colaboradores. O pico em  $2\theta = 43^\circ$  é atribuído ao plano 400 da Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (ZANGENEH KAMALI et al., 2014; CAO et al., 2011; ADEKUNLE; OZOEMENA, 2010). O óxido de cobalto exibe picos em  $2\theta = 19,1; 31,3; 36,8; 38,5; 44,9; 55,7; 59,4; 65,2$ ; referentes aos planos 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511 e 440 (SHAHID et al., 2017; XU et al., 2008). As posições destes picos quando indexadas coincidem com a estrutura Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em espinelia cúbica. Esta fase é característica da estrutura cúbica de face centrada, a qual coincide com o que é apresentado por Gunnewiek; Mendes e Kiminami (2016). O formato do difratograma coincide com os reportados em trabalhos anteriores (YANG et al., 2012; XU et al., 2008).

**Figura 11-** Difratomogramas das amostras dos óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).



Fonte: Próprio autor

As dimensões dos cristalitos foram estimadas aplicando-se a equação de Scherrer (SCHERRER, 1912) (Equação 12) aos difratogramas mostrados na Figura 11.

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (12)$$

- onde  $d$  é o tamanho dos cristalitos (nm),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  (0,154 nm),  $\beta$  é a largura na meia altura em radianos e  $\theta$ , o ângulo de Bragg no plano referente ao pico. O tamanho médio dos cristalitos calculados foram de aproximadamente 20,47 e 31,00 nm para as nanopartículas de óxido de ferro e óxido de cobalto, respectivamente. Estes resultados mostram a eficiência do método em obter partículas na escala nanométrica que, quando comparados com os reportados na literatura, estes resultados mostram-se com tamanhos menores. Gunnewiek, Mendes e Kiminami (2016), obtiveram nanopartículas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com diâmetro médio de 36 nm. Mirzaei et al. (2016) obtiveram valores aproximados de 70 nm para  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Comparando com outro método de síntese da literatura, onde os autores (Bazrafshan et al. (2017)) utilizaram o método hidrotermal para sintetizar o  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foram obtidos

crystalitos com tamanhos nanométricos de 45-65 nm. Sahoo e Satpati (2017) também usaram o método hidrotermal e obtiveram nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com tamanho médio de 50 nm, o que mostra que o método dos precursores poliméricos mostra-se eficiente, porque através deste método obteve-se no presente trabalho nanomateriais em tamanhos menores que os citados na literatura acima. A Tabela 4 apresenta os parâmetros obtidos por meio dos difratogramas para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Tabela 4** – Parâmetros estruturais do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtidos dos difratogramas de raios X.

	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>Índice de Miller</b>	<b>FWHM</b>	<b>d (nm)</b>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	24,21	012	0,1035	70,13
	33,2	104	0,8533	7,79
	35,6	110	0,8266	7,81
	40,9	113	0,1714	35,03
	43,0	400	-	-
	49,54	024	0,8022	6,42
	54,1	116	0,8954	5,21
	57,5	018	-	-
	62,4	214	0,2166	16,99
64,05	300	0,2415	14,39	
				Média = 20,47
$\text{Co}_2\text{O}_3$	19,1	111	0,11	67,52
	31,3	220	0,19	36,28
	36,8	311	0,20	31,68
	38,5	222	-	-
	44,9	400	-	-
	55,7	422	-	-
	59,4	511	0,33	12,18
	65,2	440	0,11	29,63
				Média = 31,0

- FWHM – Largura a meia altura do pico

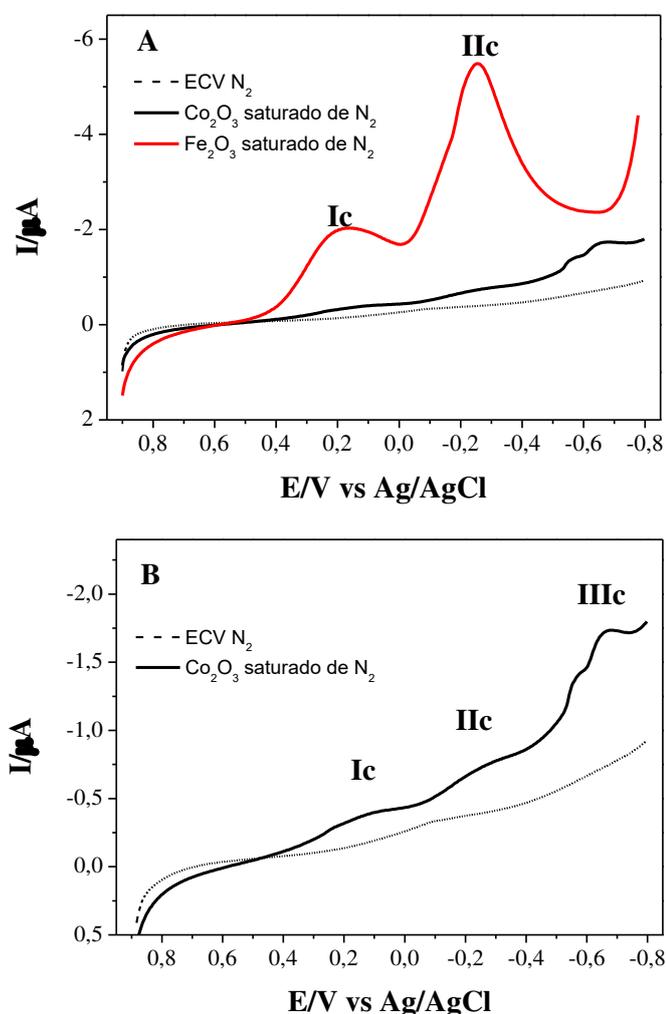
- Alguns valores sinalizados (-) não apresentaram valor pelo software Origin 8.0

Fonte: Próprio autor

## 4.2 Resposta eletroquímica de eletrodos de carbono vítreo modificados com nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$

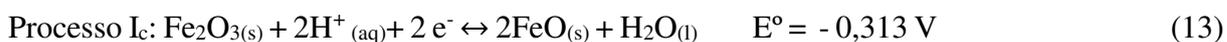
A Figura 12A mostra voltamogramas cíclicos do ECV, ECV modificado com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , registrados entre -0,8 e 0,9 V vs  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^- (\text{KCl}_{\text{sat}})$ , em solução aquosa de tampão BR, pH=1,8, saturada com  $\text{N}_2$ , antes e após a modificação com óxidos metálicos (ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

**Figura 12** - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão BR pH 1,8 para ECV (linha tracejada). ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (linha vermelha) e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (linha preta) modificado com 15  $\mu\text{L}$  da suspensão 3 mg/mL com 1% de Nafion em célula saturado de  $\text{N}_2$ . (B) ECV (linha tracejada) e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (linha preta).



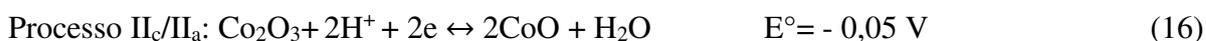
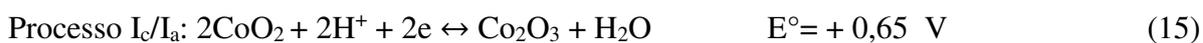
Fonte: Próprio autor

Nenhum processo redox foi observado no eletrodo não modificado. Para o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram observados dois picos catódico (c) bem definidos, os quais foram identificados como: I<sub>c</sub> e II<sub>c</sub>, localizados em torno de 0,21 e -0,255 V, respectivamente. De acordo com a literatura (BAZRAFESHAN et al., 2017; CEPRIÁ et al., 2003) estes picos podem ser atribuídos aos seguintes processos:



Os processos I<sub>c</sub> (Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup>) estão relacionados à dissolução química dos íons de ferro originados do óxido metálico (BAZRAFESHAN et al., 2017).

A Figura 12B apresenta o voltamograma apenas do ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no qual são observados três processos identificados como I<sub>c</sub>, II<sub>c</sub> e III<sub>c</sub>. A ocorrência desses processos pode estar relacionada a possíveis reações para formação de espécies com diferentes estágios de oxidação do Co (cobalto). O I<sub>c</sub> em 0,143 V é atribuído ao Co<sup>4+</sup>/Co<sup>3+</sup> de acordo com a reação (15), tal como relatado por trabalhos anteriores (OSWALD; ASPER; LIETH, 1977; BARBIERI et al., 2014). O processo II<sub>c</sub> em -0,261V é referente a transformação Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> na reação (16). Antes do pico III<sub>c</sub> observa-se a formação de um ombro, estando este relacionado com o processo intermediário de formação do CoO, que de acordo com a Equação 17 atribuído ao processo III<sub>c</sub> o qual estar relacionado com a passagem do Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup>. A resposta voltamétrica obtida é semelhante as descritas anteriormente na literatura para os processos redox em meio ácido para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (OSWALD; ASPER; LIETH, 1977; KOZHINA, 2009).

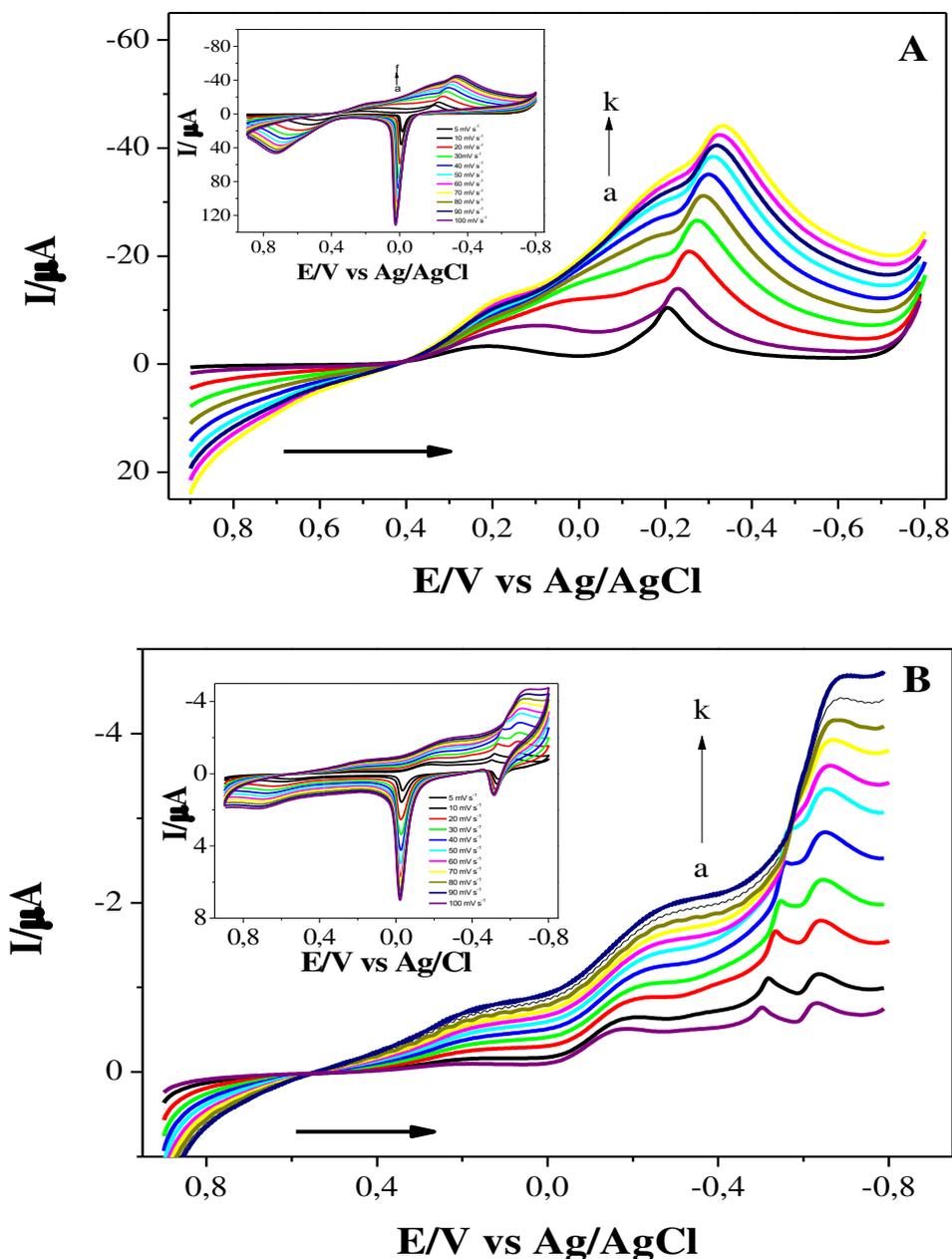


A Figura 13 mostra o efeito da velocidade de varredura referente ao ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no intervalo de 0,05 a 0,1 V s<sup>-1</sup> em solução de tampão BR (Figura 13). Observou-se que as correntes de pico catódicas referentes ao processo (ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) aumentaram com o aumento da velocidade de varredura, cujo aumento da velocidade de varredura provocou um deslocamento nos potenciais de pico catódico no sentido catódico.

A Figura inserida, para ambas as nanopartículas (ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), nas figuras (A) e (B) mostram o processo completo (voltametria cíclica), onde observa-se que os picos anódicos são bem acentuados e maiores, com relação aos picos catódicos, fato este,

característico da redissolução do filme. Ambos os comportamentos de  $I_p$  vs  $v^{1/2}$ , para os dois processos catódico e anódico, para as duas nanopartículas (Figuras 13A e 13B) apresentaram-se lineares, indicando processos difusionais.

**Figura 13** – (A) Voltamogramas de varredura linear do ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em Tampão BR pH 1,8 saturado com  $\text{N}_2$  em diferentes velocidades de varredura ( $5 \text{ mV s}^{-1}$  (a) –  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (k)). Figura inserida: Voltamogramas cíclicos do composto apresentado em (A). (B) Voltamogramas cíclicos do ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  em Tampão BR pH 1,8 saturado com  $\text{N}_2$  em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Próprio autor

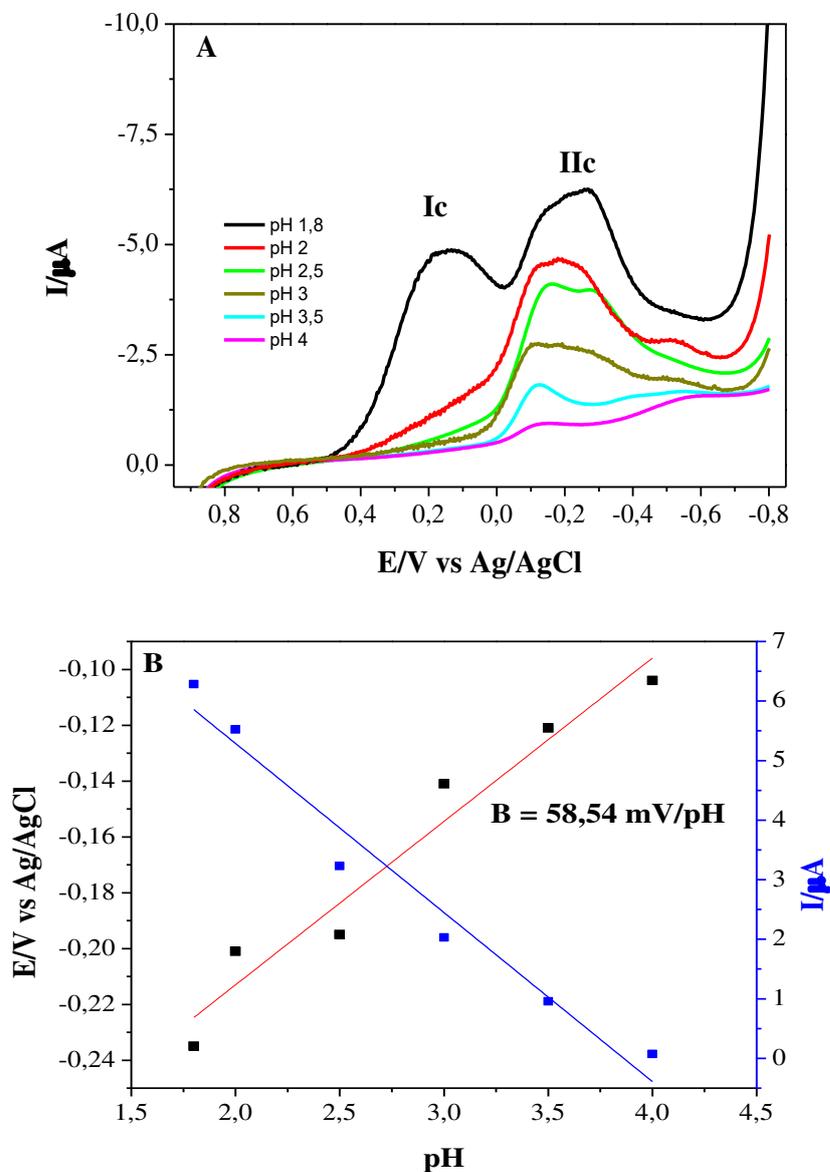
### 4.3 Influência do pH na resposta eletroquímica

O efeito do pH no estudo do comportamento eletroquímico das nanopartículas de óxidos metálicos ( $M_xO_y$ ) foi analisado por voltametria cíclica na faixa de pH entre 1,8 e 4,0 (Figuras 14A e 15A). Considerando apenas o pico  $II_c$  (Figura 14A) e  $III_c$  (Figura 15A), observou-se um deslocamento do potencial para o lado anódico e também uma diminuição da corrente com o aumento do pH, sugerindo que em pH ácido, além de se obter uma melhor definição do perfil voltamétrico, há também uma melhor sensibilidade da resposta eletroquímica (maior corrente), para os processos redox das nanopartículas  $M_yO_x$ .

Uma análise feita através das relações  $I_p$  vs pH e  $E_p$  vs pH é apresentada na Figura 14B, com o objetivo de avaliar melhor o processo redox.

Os resultados obtidos nesse estudo são coerentes com o processo redox atribuído ao pico  $II_c$  (Equação 14) e ao pico  $III$  (Equação 17). A dependência do potencial ( $E_p$ ) com o pH para o ECV/ $Fe_2O_3$  apresentou uma inclinação de 58,54 mV/pH. Este valor apresenta-se próximo do valor teórico de 60 mV/pH, que corresponde a uma relação aproximada de 1 próton para cada elétron da reação (CAO; WANG, 2011). O estudo da variação da corrente com o pH mostra que a maior corrente obtida foi em pH 1,8, por isso, optou-se por este valor de pH, tanto pela maior sensibilidade como também por apresentar melhor resolução (picos mais definidos). Além disso, nos experimentos posteriores e na presença do oxigênio obteve-se uma melhor resposta eletrocatalítica.

**Figura 14** - (A) Voltamogramas de varredura linear do ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes pH (1,8 – 4) da solução tampão-BR saturada de N<sub>2</sub>. (B) gráfico da dependência do potencial (e) e corrente (d) de pico II<sub>c</sub> em função do pH.

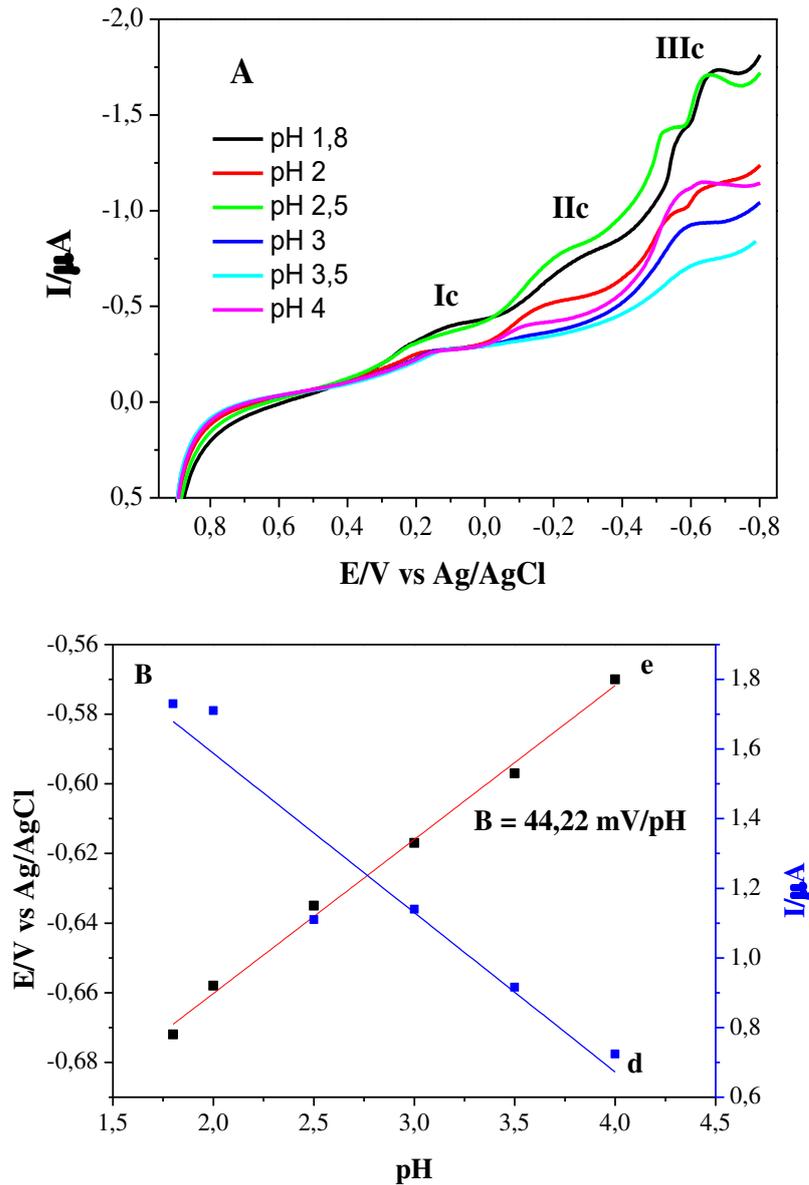


Fonte: Próprio Autor

O mesmo estudo anterior, do comportamento eletroquímico, foi feito para o ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, onde a Figura 15B mostra a dependência do potencial ( $E_p$ ) com o pH. O gráfico apresentou uma inclinação de 42,22 mV/pH, indica um valor próximo do valor teórico de 60 mV/pH, que pode ser atribuído a uma relação de 1 próton e 1 elétron, tal como relata a literatura (CAO; WANG, 2011). A Figura 15B apresenta a dependência da corrente de pico III<sub>c</sub> com o pH, onde é possível observar que de acordo com o gráfico a melhor resposta obtida foi em meio

fortemente ácido (pH=1,8). Observa-se, também que, com o aumento do pH a corrente de pico diminui gradativamente, indicando que em meio básico observa-se uma deformação dos picos redox no perfil voltamétrico (Figura 15A), em meios mais básicos.

**Figura 15** - (A) Voltamogramas de varredura linear do ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em diferentes pH (1,8 – 4) da solução tampão-BR saturada de N<sub>2</sub>. (B) gráfico da dependência do potencial (e) e corrente (d) de pico catódico III<sub>c</sub> em função do pH.

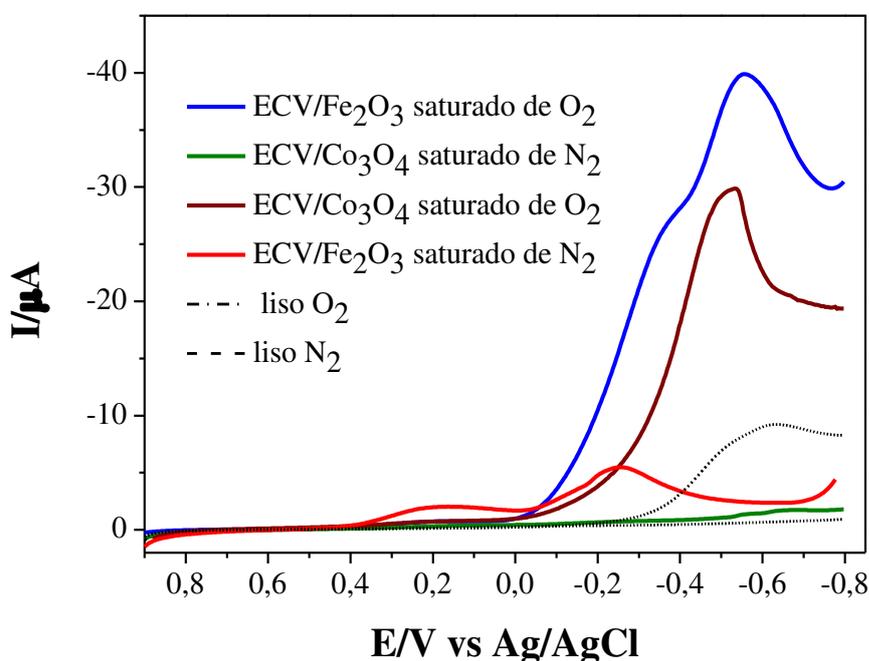


Fonte: Próprio autor

#### 4.4 Estudo electrocatalítico da redução de oxigênio

A Figura 16 apresenta voltamogramas cíclicos do ECV, ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em solução aquosa de tampão BR, pH=1,8, na ausência e na presença de oxigênio (1,3x10<sup>-3</sup> mol/L). O ECV sem modificação apresenta uma resposta electrocatalítica para a redução de oxigênio, no entanto, com a modificação do eletrodo ocorre um aumento na corrente electrocatalítica da redução de oxigênio. Para o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o processo electrocatalítico ocorre próximo à resposta redox do Fe<sup>+3</sup> (pico II<sub>c</sub>), indicando que o centro metálico Fe<sup>2+</sup> é o responsável pelo processo electrocatalítico da RRO, Wu et al. (2012) obteve comportamento semelhante utilizando nanopartículas de óxido de ferro suportado grafeno. Para o ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o processo ocorre próximo ao pico III<sub>c</sub>, atribuído ao Co<sup>+2</sup>, indicando que este centro metálico é responsável pela resposta electrocatalítica referente a redução do oxigênio, processo semelhante é relatado por Chen et al. (2016).

**Figura 16** - ECV na presença de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (linhas tracejadas); ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com célula saturada de N<sub>2</sub> (linha vermelha) e O<sub>2</sub> (linha azul); ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com célula saturada de N<sub>2</sub> (linha verde) e O<sub>2</sub> (linha marrom).



Fonte: Próprio autor

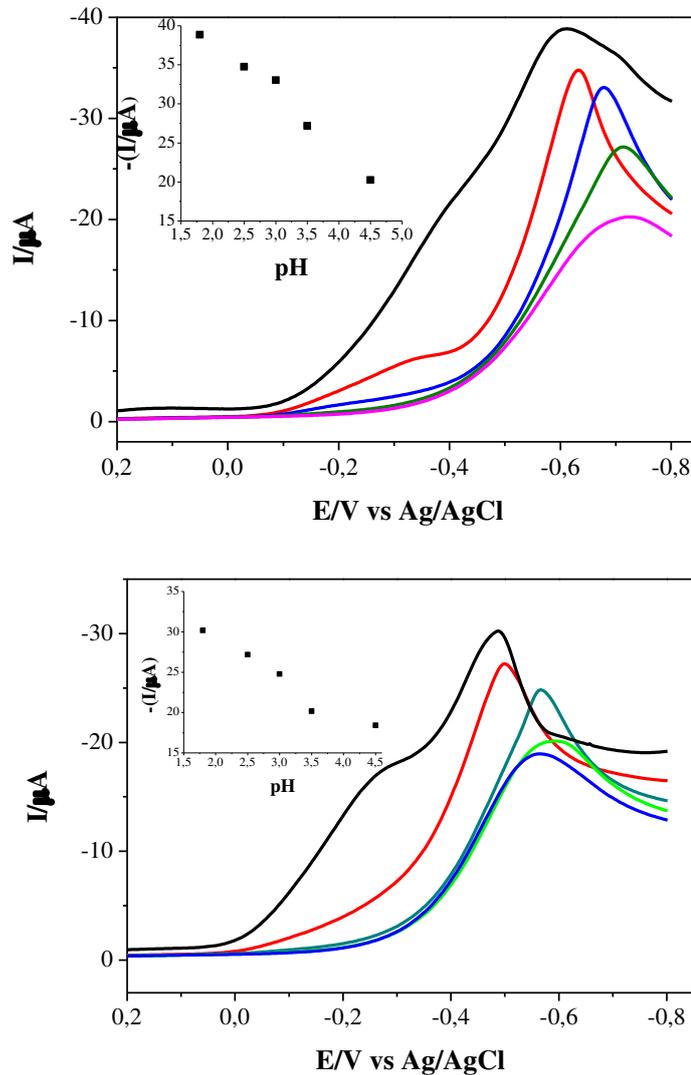
Observou-se que, nas mesmas condições, o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior corrente de pico para a redução de oxigênio quando comparado ao ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, fato este que pode ser atribuído ao tamanho das nanopartículas visto que de acordo com o difratograma (Figura 11) o

tamanho médio das partículas do óxido de ferro é menor, e para uma maior superfície de contato é esperado maior corrente catalítica (GUPTA; GUPTA, 2005).

#### **4.5 Influência do pH na resposta eletrocatalítica**

A Figura 17 mostra a influência do pH na atividade eletrocatalítica da redução do  $O_2$  em tampão BR (pH 1,8 a 4,5). Com o aumento do pH, observa-se um deslocamento do pico para potenciais mais negativos correspondente a redução de oxigênio tanto para o ECV/ $Fe_2O_3$  (Figura 17A) quanto para o ECV/ $Co_3O_4$  (Figura 17B). Além disso, observa-se (Figuras 17A e 17B) que a corrente eletrocatalítica da redução do oxigênio diminui com o aumento do pH na faixa estudada, para ambos os materiais modificadores. De acordo com a literatura (MAIA et al., 2015) em pH ácido e na ausência de oxigênio ocorre a redução dos íons  $H^+$  para  $H_2$  e, conseqüentemente, a oxidação do metal. No entanto com a presença de oxigênio ocorre preferencialmente o processo redutivo do  $O_2$  em pH mais ácido, justificando o aumento da corrente catalítica em meio ácido e sua diminuição com o aumento do pH (Figura 18). Baseado nestes resultados pode se inferir que o melhor pH para a resposta eletrocatalítica da redução do oxigênio por meio das  $M_xO_y$ , acontece em meio ácido (pH 1,8).

**Figura 17** – Influência do pH na resposta eletrocatalítica do (A) ECV/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (B) ECV/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para a RRO.

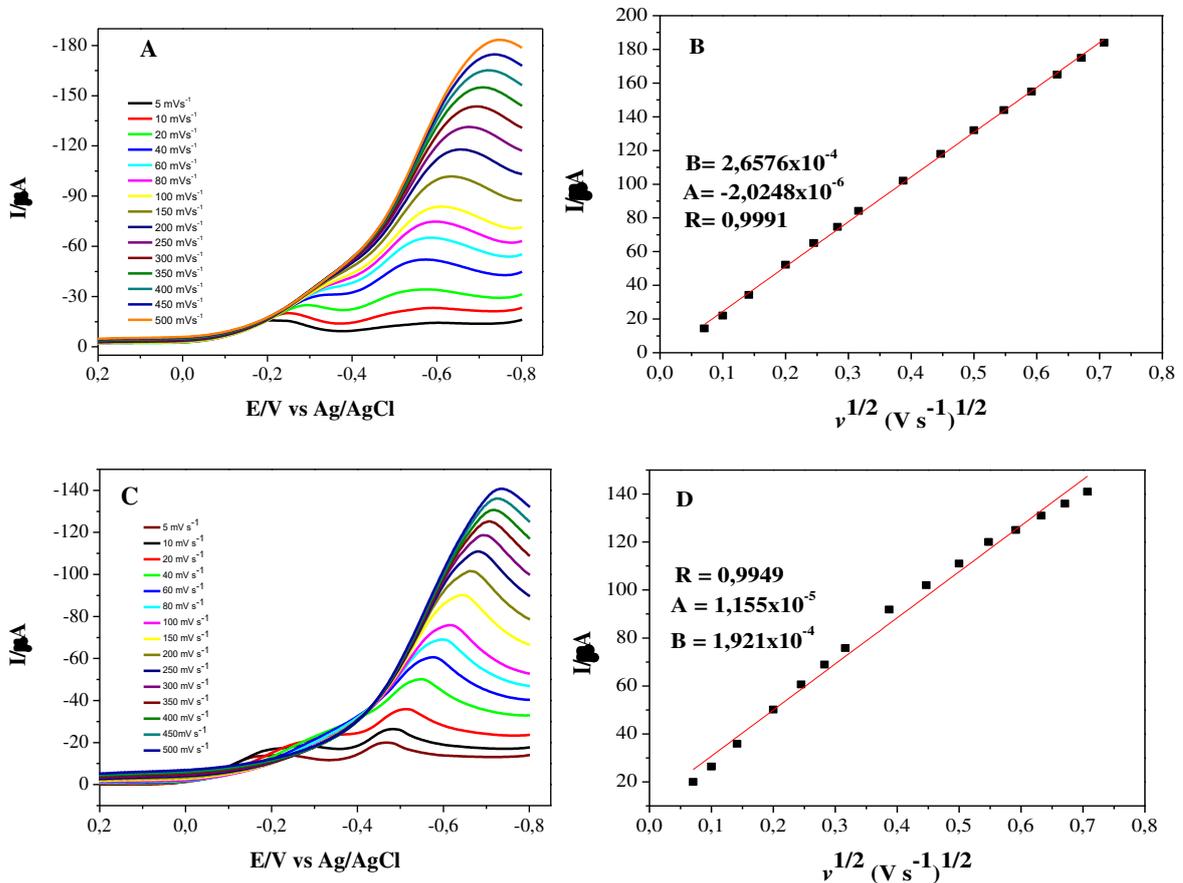


Fonte: Próprio autor

#### 4.6 Influência da velocidade de varredura de potencial

As Figuras 18A e 18C mostram voltamogramas para diferentes velocidades de varredura de potencial ( $0,005\text{-}0,5 \text{ V s}^{-1}$ ) para a redução do oxigênio com ECV modificado com  $M_xO_y$  (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) em tampão BR pH 1,8. A corrente de pico voltamétrica correspondente ao processo irreversível da eletro-redução de oxigênio varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 18B e 18D), para ambos os modificadores. Este comportamento sugere que a redução de oxigênio sobre ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é controlada por difusão do oxigênio da solução para a superfície do eletrodo, tal como demonstra a literatura (NICHOLON. R. S.; SHAIN. I. 1964).

**Figura 18** – (A) Voltamogramas de varredura linear da redução de oxigênio sobre o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos em tampão BR (pH 1,8) a diferentes velocidades de varredura (5 a 500 mV s<sup>-1</sup>). (B) I<sub>p</sub> versus v<sup>1/2</sup> para o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (C) Voltamogramas cíclicos da redução de oxigênio sobre o ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferentes velocidades de varredura. (D) I<sub>p</sub> versus v<sup>1/2</sup> para o ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

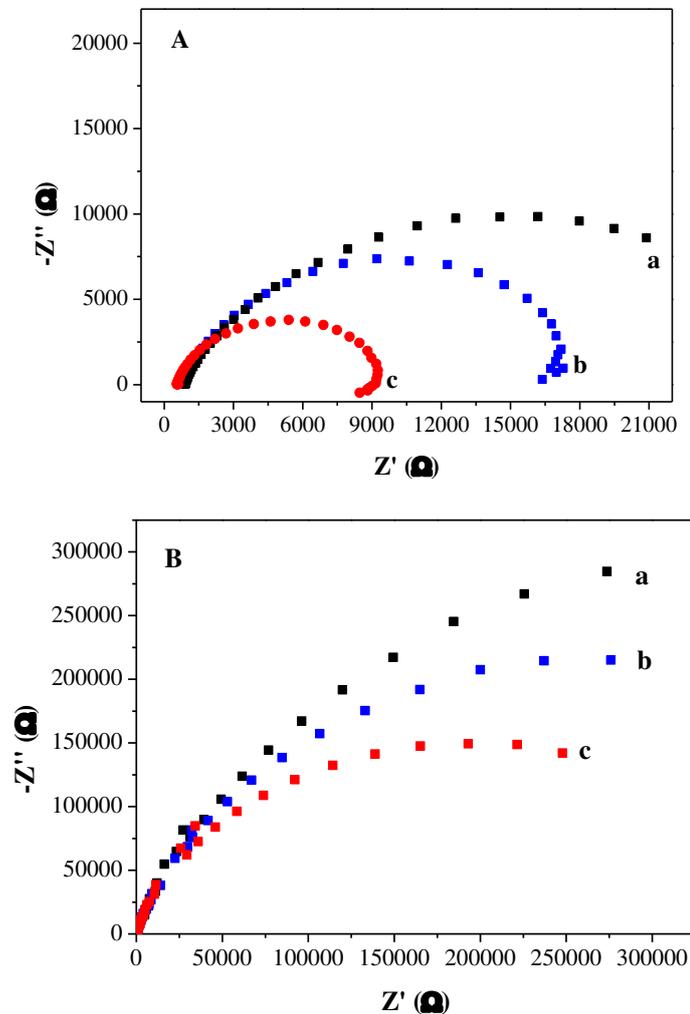


Fonte: Próprio autor

#### 4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 19 exibe gráficos de Nyquist (medidas EIE) para o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 19 A) e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 19B), obtidos em tampão BR pH 1,8 em meio saturado com ar (oxigênio do ambiente), nitrogênio e oxigênio. O potencial da célula foi ajustado para -0,5 V (vs. Ag<sub>(s)</sub>|AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup> (KCl<sub>sat</sub>)) na faixa de frequência de 100 mHz para 100 kHz.

**Figura 19** – (A) Diagramas de Nyquist para o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) na presença de  $\text{N}_2$ ; (b) na presença de ar; (c) saturado de  $\text{O}_2$  com potencial de  $-0,5\text{ V}$  na faixa de  $100\text{ mHz}$  a  $100\text{ kHz}$  com amplitude de  $0,005\text{ rsm}$ . (B) Diagramas de Nyquist para o ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nas mesmas condições de (A).



Fonte: Próprio autor

Os espectros consistem em um semicírculo único em frequência na faixa de média a alta, acompanhado de uma linha reta em baixa frequência Ribeiro et al. (2017). Por meio do diagrama de Nyquist (Figura 19A) é possível perceber que, de acordo com o aumento da concentração de oxigênio no meio, ocorre uma diminuição da resistência real, provavelmente devido a maior condutividade elétrica causado pela interação do ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com o oxigênio do meio (LIANG et al., 2012), cujo comportamento é semelhante ao obtido por Fu et al. (2017). O mesmo comportamento também foi observado para a modificação com óxido cobalto (Figura 19B), no entanto, é possível perceber que o diagrama apresenta uma resistência maior. No caso do óxido de cobalto, o semicírculo apresentado não ficou tão definido quanto a modificação

com o óxido de ferro. Apesar disso, de acordo com o aumento da concentração de oxigênio, observou-se a ocorrência na diminuição da resistência real, com a diminuição do diâmetro referente ao semicírculo. Este comportamento confirma que a concentração de oxigênio está envolvida na reação eletrocatalítica da redução de oxigênio tal como afirma Sun et al. 2015.

#### 4.8 Eletrodo de disco rotatório

As curvas de polarização de estado estacionário foram registradas em diferentes velocidades de rotação (rpm) do eletrodo de carbono vítreo, referente a redução de oxigênio sob ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 20A) e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 20B). Observa-se que, com o aumento da velocidade de rotação, ocorre um aumento na corrente de redução do oxigênio, onde a densidade de corrente (*i*) observada no disco, num dado potencial, está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo ( $\omega$ ), segundo a Equação 20 de Koutecky-Levich (BARD; FAULKNER, 1980).

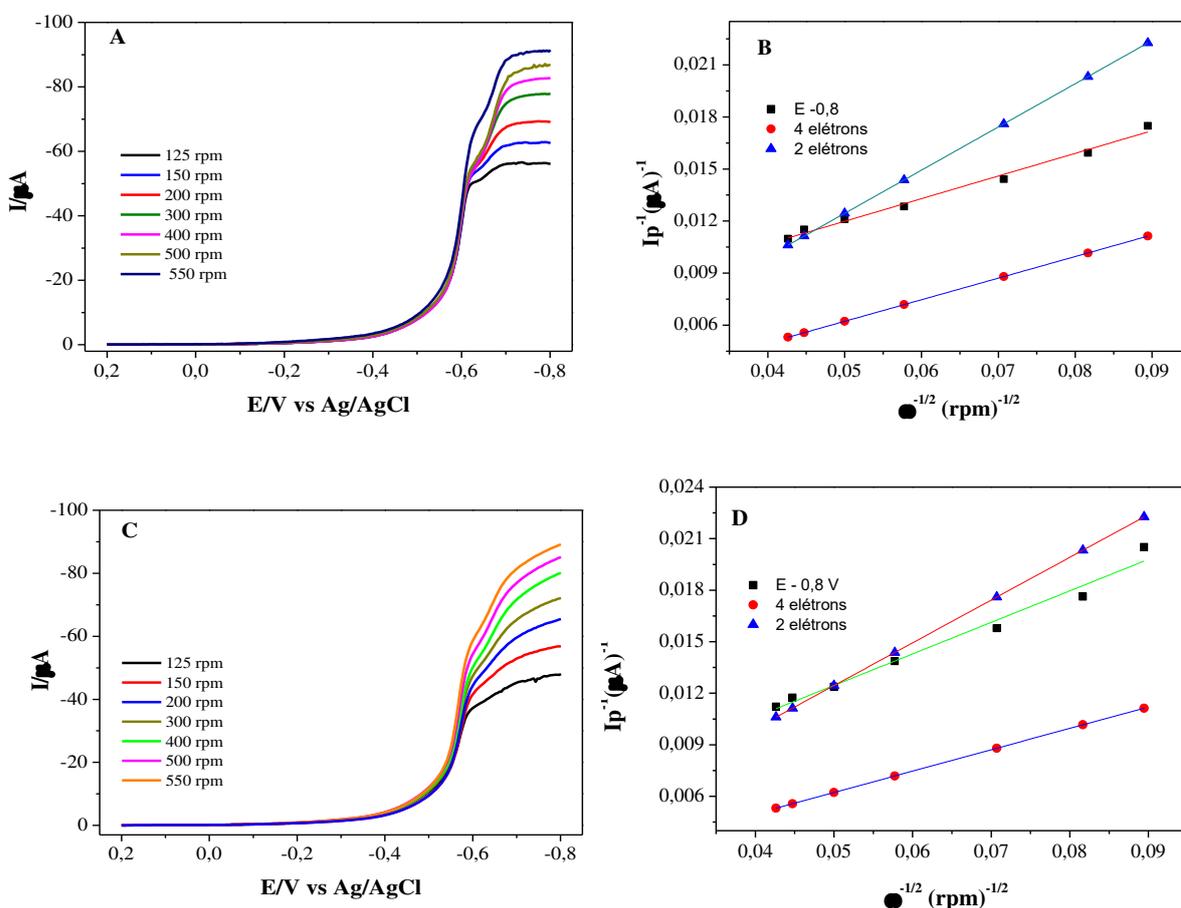
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (21)$$

- Onde *i* é a densidade de corrente medida, *i<sub>k</sub>* representa a corrente cinética (ausência de qualquer efeito de transporte de massa) e *i<sub>d</sub>* é a corrente difusional limite, definida pela seguinte Equação 22:

$$i_d = B \omega^{1/2} = (0,20 n F A D_o^{2/3} C_o \nu^{-1/6}) \omega^{1/2} \quad (22)$$

- nesta equação *n* é o número de elétrons envolvidos na reação por molécula reagente que está difundindo pela camada difusa de Nernst, *F* é a constante de Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>), *A* é a área do eletrodo (0,066 cm<sup>2</sup>), *D*, *C<sub>o</sub>* e  $\nu$  são, respectivamente, o coeficiente de difusão (1,93x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s), a solubilidade da espécie eletroativa no seio da solução (1,21x10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>) e a viscosidade cinemática da solução (1,01x10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s), e  $\omega$  a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm.

**Figura 20** - (A) Curvas de polarização da redução de oxigênio com eletrodo rotatório ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tampão BR pH 1,8 saturado de O<sub>2</sub> (5 mV s<sup>-1</sup>) em diferentes rotações 125 – 550 rpm. (B) gráficos de Koutecky–Levich para ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (C) ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nas mesmas condições de (A). (D) gráficos de Koutecky–Levich para ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Fonte: Próprio autor

O gráfico de  $i_d^{-1}$  versus  $\omega^{-1/2}$ , de acordo com a Equação 22, permite estimar o número geral de transferência de elétrons ( $n$ ) para a reação eletrocatalítica de redução do oxigênio (RRO). A Figura 20B mostra o gráfico de Koutecky-Levich no potencial de -0,8 V, para o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e os gráficos teóricos referentes aos valores de 2- e 4- elétrons transferidos no processo RRO. De acordo com as inclinações obtidas, o número médio de elétrons transferidos no processo de redução de oxigênio foi calculado para o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n = 3,8$ ) e para ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $n = 2,7$ ) sugerindo que a eletrocatalise da RRO pelo óxido de ferro envolve um processo de 4 elétrons, enquanto o óxido de cobalto apresentou um valor mais próximo de 2 elétrons. Este valor obtido para a transferência de elétrons está próximo ao valor encontrado por Wang et al. (2015), que utilizou nanopartículas de óxidos de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) encapsulado em carbono dopado com nitrogênio, obtendo um número elétrons envolvido na

RRO próximo de 4. Este fato é devido ao encapsulamento com carbono, que favorece a liberação dos sítios ativos, o que sugere que se as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  forem ancoradas em matrizes de carbono, sua resposta catalítica para a RRO é melhorada, para um mecanismo envolvendo 4 elétrons (MAO et al., 2014). Fu et al. (2017) mostra a RRO por meio de pseudos nanocubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , obtendo um número de elétrons de 3,8 em meio alcalino. Wu et al. (2012) realizou estudos com nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em grafeno dopado com nitrogênio, onde obteve a redução do oxigênio em potencial de -0,3 V (E/V vs  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^-$  ( $\text{KCl}_{\text{sat}}$ )), via  $4e^-$  em meio alcalino, o que mostra que ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta uma excelente resposta eletrocatalítica para RRO, podendo ser melhorado por meio de diferentes suportes de carbonos. A Tabela 5 mostra o comparativo entre a resposta catalítica obtida por meio dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho com os catalisadores similares reportados na literatura.

**Tabela 5** - A comparação da resposta eletrocatalítica dos catalisadores sintetizados neste trabalho com outros similares reportados na literatura.

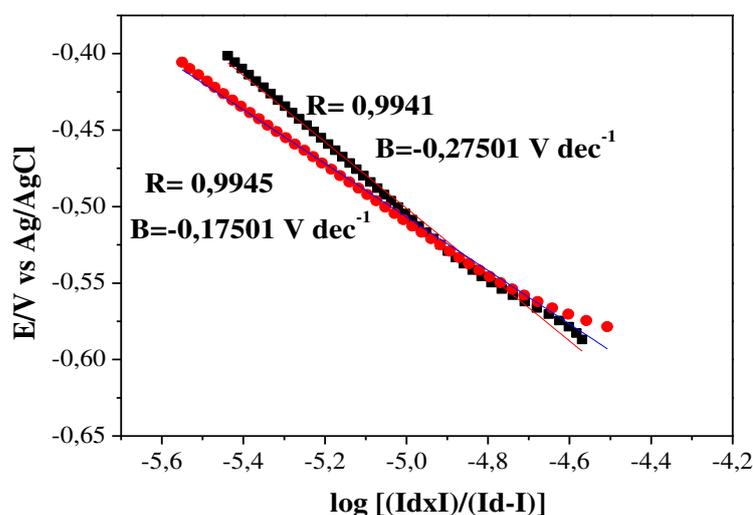
Catalisadores	Nº de elétrons transferidos (n)	$E_{(\text{início})}$ , RRO (V)	Densidade de corrente limite ( $\text{mA cm}^2$ )	Referências
Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /NGr	3,74	0,075 vs Hg/HgO	-6	Dhavale et al. (2015)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /N-GAs	~3,7	-0,4 vs Ag/AgCl	-5	Fu et al. (2017)
rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3,10	0,78 vs RHE	-3,58	Karunagaran et al. (2017)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /N-CNTs	3,37	- 0,21 vs Ag/AgCl	-2	Sun et al. (2015)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Ppy/GO-800	3,58	-0,4 vs SCE	-3	Ren et al. (2015)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ /N-rmGO	~3,9	0,7 vs RHE	- 5,5	Liang et al. (2011)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ @C-N	~ 4,0	0,4 vs Ag/AgCl	-0,8	*Wang et al. (2015)
Co/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /C-N-750 °C	~ 3,5	-0,07 vs Hg/HgO	-3,4	Wu et al. (2014)
RGO@ $\text{Co}_3\text{O}_4$	2	-0,2 vs SCE	-1,3	Shahid et al. (2017)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ /HCS	3,7	-0,2 vs Ag/AgCl	-3	Chen et al. (2016)
ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$	2,7	-0,4 vs Ag/AgCl	- 1,3	*Este trabalho
ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$	3,8	-0,4 vs Ag/AgCl	- 1,4	*Este trabalho

\*Os trabalhos sinalizados foram desenvolvidos em meio ácido, os demais, em meio alcalino.

#### 4.9 Inclinações de Tafel

Para o cálculo das inclinações de Tafel, escolheu-se a curva de polarização de estado estacionário na velocidade de 300 rpm, corrigida para o transporte de massa da redução de oxigênio. A partir desta, construiu-se o diagrama de Tafel (Figura 21) para ambos os materiais modificadores.

**Figura 21** – Diagramas de Tafel da reação de redução do  $O_2$  sobre o ECV/ $Fe_2O_3$  (linha vermelha) e ECV/ $Co_3O_4$  (linha preta). Dados extraídos da curva de polarização = 300 rpm (Figura 20).



Fonte: Próprio autor

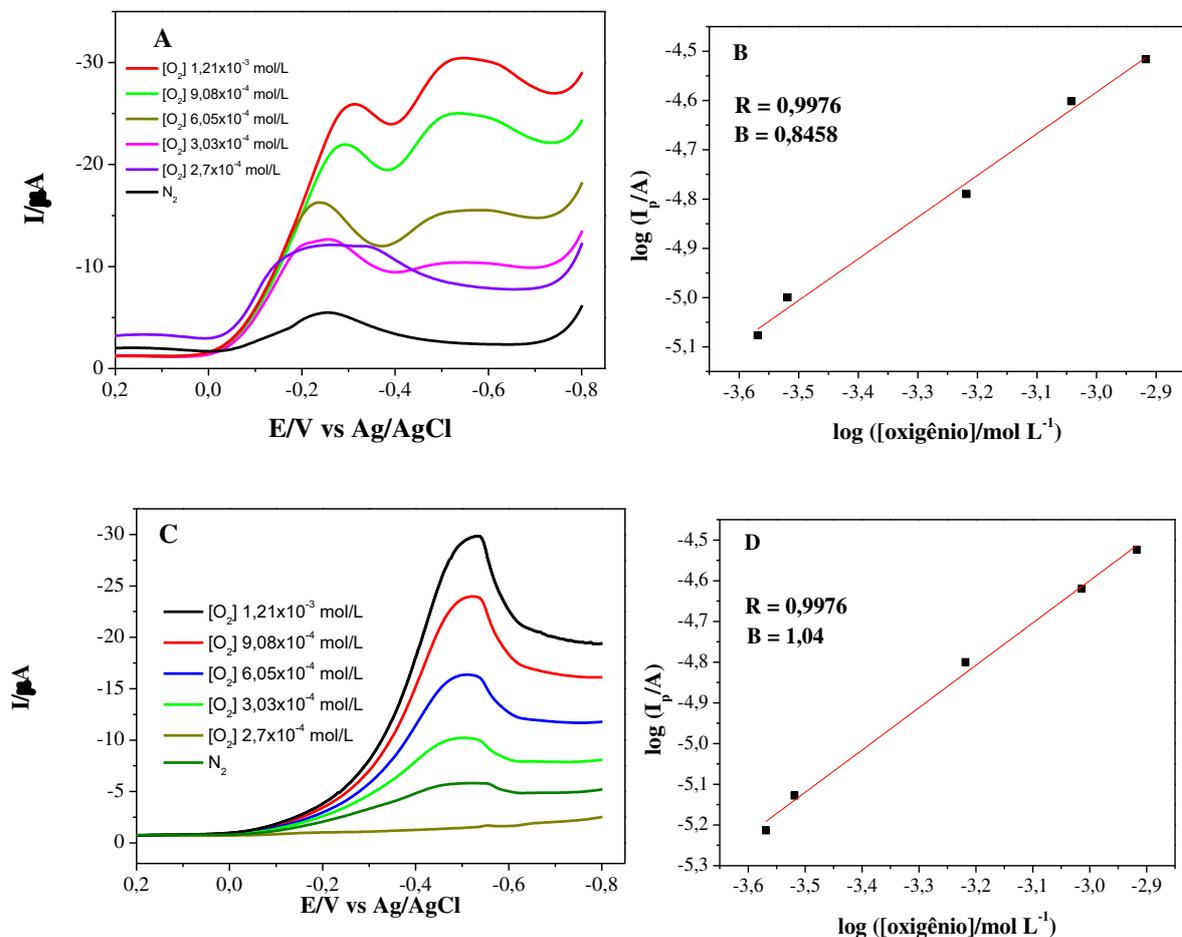
O termo “[ $(Id/I) / (Id-I)$ ]” refere-se à corrente cinética  $I_K$  do processo, o qual é obtido a partir da Equação 21. Essa corrente é resultante do processo de transferência de carga que ocorre entre a superfície do eletrodo modificado e o oxigênio da célula, livre de qualquer efeito de transporte de massa. As inclinações de Tafel (Figura 21) para os catalisadores  $M_xO_y$  apresentam um comportamento linear. Para o ECV/ $Fe_2O_3$  a inclinação observada foi de  $0,17501 \text{ V dec}^{-1}$ , enquanto para o ECV/ $Co_3O_4$ , a inclinação foi de  $0,27501 \text{ V dec}^{-1}$ . É possível perceber que o ECV/ $Fe_2O_3$  apresentou uma inclinação de Tafel menor em comparação ao ECV/ $Co_3O_4$ , provavelmente devido a maior área superficial (menor tamanho das nanopartículas), facilitando a transferência de elétrons no eletrodo modificado com óxido de ferro. Liang et al. 2011 faz o comparativo entre dois eletrodos ( $Co_3O_4/N-rmGO$  e  $Co_3O_4/rmGO$ ), sendo que o eletrodo  $Co_3O_4/N-rmGO$  apresenta um menor coeficiente de Tafel, o qual demonstra uma excelente atividade catalítica para RRO. Fu et al. (2017) realizou um estudo com diferentes modificações utilizando nanopartículas de óxido de ferro ( $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3@PPy$  e  $\alpha-Fe_2O_3@C - N$ ). Por

meio do estudo de Tafel é possível afirmar que  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C} - \text{N}$  apresenta menor inclinação mostrando assim sua eficiente atividade catalítica para RRO. Está claro que, quando as condições são as mesmas, o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta melhor resposta eletrocatalítica para a RRO, em comparação ao ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (LI et al.,2014; WANG; HU; HUANG, 2017).

#### 4.10 Influência da concentração de oxigênio

A Figura 22 mostra os voltamogramas cíclicos do ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ECV/  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , obtidos em diferentes concentrações de oxigênio.

**Figura 22** - (A) Voltamogramas de varredura linear em diferentes concentrações de oxigênio para ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (B) Gráfico da dependência do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo da concentração  $[\text{O}_2]$  para ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (C) VCs do ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nas mesmas condições de (A). (D) Gráfico da dependência do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo  $[\text{O}_2]$  para ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



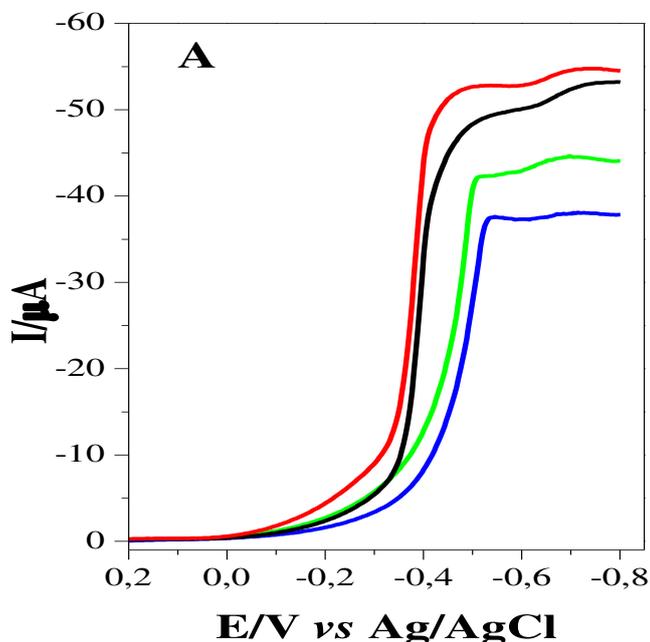
Fonte: Próprio autor

É possível observar que para ambos os eletrodos a corrente electrocatalítica cresce com aumento da concentração de oxigênio na célula electroquímica. A partir dos voltamogramas, foram construídas curvas de  $\log(I_p)$  vs.  $\log[O_2]$  (Figuras 22B e 22D) que apresentaram uma dependência linear, na faixa de  $2,7 \times 10^{-4}$  a  $1,21 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Tendo em vista que os coeficientes angulares obtidos para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,84) e para oxido de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,04) são próximos de 1, pode-se concluir que ambos os processos são de primeira ordem.

#### 4.11 Curvas de polarização da RRO na presença de metanol

A Figura 23 mostra as curvas de polarização em eletrólito Tampão BR pH 1,8 registradas a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  com a velocidade de rotação de 300 rpm para os eletrodos (ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na presença e na ausência de metanol em célula saturada oxigênio (Figura 23A).

**Figura 23** - (A) Curvas de polarização RDE do ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença (linha vermelha) e na ausência (linha preta) de metanol, ECV/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na presença (linha verde) e na ausência (linha azul) metanol 0,1 M em Tampão BR pH 1,8 com  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$  a 300 rpm com célula saturada de O<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 23A foi possível estudar o efeito crossover do metanol em meio ácido para os respectivos electrocatalisadores na RRO. Os resultados obtidos mostram que os catalisadores apresentaram uma boa tolerância a presença do metanol, visto que a RRO ocorreu normalmente

sem sofrer influências significativas, apenas uma pequena mudança com o aumento na densidade de corrente referente a curva de polarização na presença de metanol de 3  $\mu\text{A}$  e 6  $\mu\text{A}$  para os respectivos eletrodos (ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), sendo o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com maior corrente catalítica. Quanto ao início do processo catalítico ocorreu um deslocamento de 76 mV para o ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  e 79 mV para ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  comparado a curva registrada na ausência de metanol (WANG et al., 2015).

## 5. CONCLUSÃO

No presente estudo catalisadores à base de metais não nobres foram sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos modificado (Pechini). Obteve-se nanopartículas metálicas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (~ 20,47 nm) com tamanho médio menor que as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (~ 31,00 nm). O estudo da reação RRO realizado pelas técnicas de voltametria cíclica e eletrodo disco rotatório indicaram atividade eletrocatalítica para ambos os materiais, com um número de elétrons envolvidos nos processos referentes a ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  de 3,8 e 2,7 respectivamente.

Por meio da técnica EIS, ambos os eletrodos, na presença de oxigênio, apresentaram menor resistência à transferência de carga, sendo que o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou menor resistência real que ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Além disso, a inclinação de Tafel para ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é menor em relação ao ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o que mostra uma facilidade no processo de transferência de elétrons no eletrodo modificado com óxido de ferro, favorecendo o processo eletrocatalítico para a RRO. O estudo mostra também um comportamento linear entre a corrente catalítica e a concentração de oxigênio, conforme esperado. Com base no estudo, o material catalisador ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou um processo via 4 elétrons, enquanto o ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentou valor mais próximo de 2 elétrons, ambos os catalisadores apresentaram excelente tolerância ao metanol, sendo que o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou uma maior corrente catalítica.

Os resultados obtidos evidenciam que as nanopartículas de óxido de ferro e óxido de cobalto possuem boa atividade catalítica para RRO, sendo que o óxido de ferro se mostrou mais eficiente. Considerando o baixo custo de obtenção, por se tratarem de metais não nobres, os catalisadores ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ECV/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  se mostraram uma alternativa viável para a eletrocatalise da RRO.

## 6. REFERÊNCIAS

- ADEKUNLE, A. S.; OZOEMENA, K. I. Voltammetric and impedimetric properties of nano-scaled-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes: catalytic detection of dopamine. 2010.
- ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. D. S.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. D. M. Evaluation of the optical gap of TiO<sub>2</sub> Obtained by Pechini method: influence of the variation of the anatase-rutile phases. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 2018.
- BARBIERI, E. M. S.; LIMA, E. P. C.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of cobalt from spent Li-ion batteries as  $\beta$ -Co (OH)<sub>2</sub> and the application of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a pseudocapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 270, p. 158-165, 2014.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: wiley, 1980.
- BASHIR, S.; MCCABE, R. W.; BOXALL, C.; LEAVER, M. S.; MOBBS, D. Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -FeOOH iron oxide nanoparticles in non-ionic surfactant medium. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 3, p. 701-706, 2009.
- BAZRAFSHAN, H.; TESIEH, Z. A.; DABIRNIA, S.; TOUBA, R. S.; MANGHABATI, H.; NASERNEJAD, B. Synthesis of novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods without surfactant and its electrochemical performance. **Powder Technology**, v. 308, p. 266-272, 2017.
- BRAGA, L. B.; SILVEIRA, J. L.; DA SILVA, M. E.; MACHIN, E. B.; PEDROSO, D. T.; TUNA, C. E. Comparative analysis between a PEM fuel cell and an internal combustion engine driving an electricity generator: Technical, economical and ecological aspects. **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 354-361, 2014.
- BRITANNICA ACADEMIC. "Fuel cell". 2018. Disponível em: <<https://academic-eb-britannica.ez14.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/fuel-cell/106045>>. Acesso em 27/06/2018.
- CAO, R.B.; CHEN, X. Q.; SHEN, W. H.; LONG, Z. A facile route to synthesize nano-hematite colloid. **Materials Letters**, v. 65, n. 21-22, p. 3298-3300, 2011.
- CAO, X.; WANG, N. A novel non-enzymatic glucose sensor modified with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire arrays. *Analyst*, v. 136, n. 20, p. 4241-4246, 2011.

CEPRIÁ, G.; USÓN, A.; PÉREZ-ARANTEGUI, J.; CASTILLO, J. R. Identification of iron (III) oxides and hydroxy-oxides by voltammetry of immobilised microparticles. **Analytica chimica acta**, v. 477, n. 1, p. 157-168, 2003.

CHEN, J.; WU, X.; SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. **Physical Review B**, v. 83, n. 24, p. 245204, 2011.

CHEN, Z.; HE, D.; XU, X.; LIU, Z.; HUANG, M.; WANG, X.; JIANG, H. Coupled cobalt oxide/hollow carbon sphere as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, v. 6, n. 41, p. 34159-34164, 2016.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

DAUD, W. R. W.; ROSLI, R. E.; MAJLAN, E. H.; HAMID, S. A. A.; MOHAMED, R.; HUSAINI, T. PEM fuel cell system control: A review. **Renewable Energy**, v. 113, p. 620-638, 2017.

DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 158-169, 2018.

DHAVALE, V. M. V. M.; SINGH, S. K.; NADEEMA, A.; GAIKWAD, S. S.; KURUNGOT, S. Nanocrystalline Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle-deposited N-doped graphene as an activity-modulated Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Nanoscale**, v. 7, n. 47, p. 20117-20125, 2015.

EPHERRE, R.; DUGUET, E.; MORNET, S.; POLLERT, E.; LOUGUET, S.; LECOMMANDOUX, S.; SCHATZ, C.; GOGLIO, G. Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 4393-4401, 2011.

FU, Y.; WANG, J.; YU, H. Y., Li, X.; WANG, H.; TIAN, J. H.; YANG, R. Enhanced electrocatalytic performances of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-nanocubes for oxygen reduction reaction in alkaline solution with conductive coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 32, p. 20711-20719, 2017.

GABE, A.; GARCÍA-AGUILAR, J.; BERENQUER-MURCIA, Á.; MORALLON, E.; CAZORLA-AMORÓS, D. Key factors improving oxygen reduction reaction activity in cobalt

nanoparticles modified carbon nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 303-312, 2017.

GE, X. SUMBOJA, A.; WUU, D.; AN, T.; LI, B.; GOH, F. T.; ANDY HOR, T. S.; ZONG, Y.; LIU, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4643-4667, 2015.

GHARAGOZLOU, M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 660-665, 2009.

GHARIBSHAHIAN, M.; MIRZAEI, O.; NOURBAKHSH, M. S. Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 425, p. 48-56, 2017.

GUNNEWIEK, R.; FOSTER, K.; MENDES, C.; F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1056-1061, 2016.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.

HIGGINS, D.; ZAMANI, P.; YU, A.; CHEN, Z. The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 2, p. 357-390, 2016.

JEZINI, V. S. Síntese e caracterização de Óxido de ferro e do composto Óxido de ferro/Óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. 2015.

JIANG, J.; LI, L. Síntese de nanocristais tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  esféricos via simples rota poliól. **materiais Letters**, v. 61, n. 27, p. 4894-4896, 2007.

KARUNAGARAN, R.; COGHLAN, C.; TUNG, T. T.; KABIRI, S.; TRAN, D. N.; DOONAN, C. J.; LOSIC, D. Study of iron oxide nanoparticle phases in graphene aerogels for oxygen reduction reaction. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 24, p. 15180-15186, 2017.

KOZHINA, G. A.; ERMAKOV, A. N.; FETISOV, V. B.; FETISOV, A. V.; SHUNYAEV, K. Y. Electrochemical dissolution of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in acidic solutions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 45, n. 10, p. 1170, 2009.

KWOK, Y. H.; WANG, Y.; LEUNG, D. Y. Ultra-fine Pt nanoparticles on graphene aerogel as a porous electrode with high stability for microfluidic methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 349, p. 75-83, 2017.

LI, B.; ZHANG, Y.; DU, R.; LIU, L.; YU, X. Controllable synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals as efficient catalysts for oxygen reduction reaction. **Nanotechnology**, v. 29, n. 10, p. 105401, 2018.

LI, M.; BO, X.; ZHANG, Y.; HAN, C.; GUO, L. Comparative study on the oxygen reduction reaction electrocatalytic activities of iron phthalocyanines supported on reduced graphene oxide, mesoporous carbon vesicle, and ordered mesoporous carbon. **Journal of Power Sources**, v. 264, p. 114-122, 2014.

LIANG, Y.; WANG, H.; DIAO, P.; CHANG, W.; HONG, G.; LI, Y.; GONG, M.; XIE, L.; ZHOU, J.; WANG, J.; REGIER, T. Z.; WEI, F.; DAI, H. Oxygen reduction electrocatalyst based on strongly coupled cobalt oxide nanocrystals and carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 38, p. 15849-15857, 2012.

LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; WANG, J.; REGIER, T.; DAI, H.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature materials**, v. 10, n. 10, p. 780, 2011.

LIMA, S. A. M.; SIGOLI, F. A.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Europium (III)-containing zinc oxide from Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1-2, p. 280-284, 2002.

MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.; BALANI, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141-337, 2015.

MAIA, D. J.; SEGRE, N.; SCATIGNO, A. C.; STELLA, M. B. Experimento sobre a Influência do pH na Corrosão do Ferro. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 1, p. 71-75, 2015.

MAO, S.; WEN, Z.; HUANG, T.; HOU, Y.; CHEN, J. High-performance bi-functional electrocatalysts of 3D crumpled graphene–cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 2, p. 609-616, 2014.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Highly stable and selective ethanol sensor based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by Pechini sol–gel method. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6136-6144, 2016.

MUSTAIN, W. E.; PRAKASH, J. Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media. **Journal of power sources**, v. 170, n. 1, p. 28-37, 2007.

NIE, Y.; LI, L.; WEI, Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 8, p. 2168-2201, 2015.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 706-723, 1964.

NITHYA, V. D.; ARUL, N. S. Review on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based negative electrode for high performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 327, p. 297-318, 2016.

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OSWALD, H. R.; ASPER, R.; LIETH, R. M. A. Preparation and crystal growth of materials with layered structures. **Reidel, Dordrecht**, p. 122, 1977.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.

REN, S.; MA, S.; YANG, Y.; MAO, Q.; HAO, C. Hydrothermal synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polypyrrole/graphene oxide composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 179-189, 2015.

RIBEIRO, C. D.; SANTOS, J. G. M.; DE SOUZA, J. R.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; PATERNO, L. G. Electrochemical oxidation of salicylic acid at ITO substrates modified with layer-by-layer films of carbon nanotubes and iron oxide nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 805, p. 53-59, 2017.

RIVERA, L. M.; GARCÍA, G.; PASTOR, E. Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2018.

SAEBEA, D. MAGISTRI, L.; MASSARDO, A.; ARPORNWICHANOP, A. Cycle analysis of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid systems integrated ethanol steam reformer: Energy management. **Energy**, v. 127, p. 743-755, 2017.

SAHIN, N. E. NAPPORN, T. W.; DUBAU, L.; KADIRGAN, F.; LÉGER, J. M.; KOKOH, K. B. Temperature-dependence of oxygen reduction activity on Pt/C and PtCr/C electrocatalysts synthesized from microwave-heated diethylene glycol method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 72-84, 2017.

SAHOO, S; SATPATI, A. K. Electrochemical capacitance properties of cobalt oxide entangled over MWCNT and cobalt oxide AC composites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 416-424, 2017.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1912. p. 387-409.

SHAHID, M. M.; RAMESHKUMAR, P.; BASIRUN, W. J.; JUAN, J. C.; HUANG, N. M. Cobalt oxide nanocubes interleaved reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 237, p. 61-68, 2017.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.

SHINDE, V. R.; MAHADIK, S. B., GUJAR, T. P.; LOKHANDE, C. D. Supercapacitive cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin films by spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 20, p. 7487-7492, 2006.

SILVA, R. F.; ZANIQUELLI, M.E. Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route. **Thin Solid Films**, v. 449, n. 1-2, p. 86-93, 2004.

SUN, M.; ZHANG, G., LIU, H., LIU, Y.; LI, J.  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle/nitrogen doped carbon nanotube catalysts for high-performance oxygen reduction reaction. **Science China Materials**, v. 58, n. 9, p. 683-692, 2015.

SUN, X.; ZHENG, C.; ZHANG, F.; YANG, Y.; WU, G.; YU, A.; GUAN, N. Size-controlled synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles coated with glucose and gluconic acid from a single Fe (III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16002-16008, 2009.

SURESH, R.; PRABU, R.; VIJAYARAJ, A.; GIRIBABU, K.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V. Fabrication of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for the electrochemical detection of uric acid. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 303-307, 2012.

SUTHARSSAN, T.; MONTALVAO, D.; CHEN, Y. K.; WANG, W. C.; PISAC, C.; ELEMARA, H. A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 440-450, 2017.

TICIANELLI, E. A.; Gonzalez, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17**. Edusp, 1998.

WANG, H. W.; HU, Z. A.; CHANG, Y. Q.; CHEN, Y. L.; ZHANG, Z. Y.; YANG, Y. Y.; WU, H. Y. Preparation of reduced graphene oxide/cobalt oxide composites and their enhanced capacitive behaviors by homogeneous incorporation of reduced graphene oxide sheets in cobalt oxide matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 672-679, 2011.

WANG, K.; WANG, R.; LI, H.; WANG, H.; MAO, X.; LINKOV, V.; JI, S. N-doped carbon encapsulated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 10, p. 3875-3882, 2015.

WANG, Q.; ZHOU, Z. Y.; LAI, Y. J.; YOU, Y.; LIU, J. G.; WU, X. L.; TEREFE, E.; CHEN, C.; SONG, L.; RAUF, M.; TIAN, N SUN, C.G. Phenylenediamine-based  $\text{FeN}_x/\text{C}$  catalyst with high activity for oxygen reduction in acid medium and its active-site probing. **Journal of the American chemical Society**, v. 136, n. 31, p. 10882-10885, 2014.

WANG, Q.; HU, W.; HUANG, Y. Nitrogen doped graphene anchored cobalt oxides efficiently bi-functionally catalyze both oxygen reduction reaction and oxygen revolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 9, p. 5899-5907, 2017.

WANG, Z.; LI, B.; GE, X., GOH, F. W., ZHANG, X., DU, G.; WUU, D.; LIU, Z.; ANDY HOR, T. S.; ZHANG, H.; ZONG, Y.  $\text{Co}@ \text{Co}_3\text{O}_4@ \text{PPD Core}@ \text{birefringent Nanoparticle}$ -Based

Composite as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. **Small**, v. 12, n. 19, p. 2580-2587, 2016.

WILBERFORCE, T.; ALASWAD, A.; PALUMBO, A.; DASSISTI, M.; OLABI, A. G. Advances in stationary and portable fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 16509-16522, 2016.

WU, Z. S.; YANG, S.; SUN, Y.; PARVEZ, K.; FENG, X.; MÜLLEN, K. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 22, p. 9082-9085, 2012.

WU, Z. Y.; Chen, P.; Wu, Q. S.; Yang, L. F.; Pan, Z.; Wang, Q. Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C–N, a novel nanostructure and excellent catalytic system for the oxygen reduction reaction. **Nano Energy**, v. 8, p. 118-125, 2014.

XIA, W.; ZOU, R.; AN, L.; XIA, D.; GUO, S. A metal–organic framework route to in situ encapsulation of Co@ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core@ bishell nanoparticles into a highly ordered porous carbon matrix for oxygen reduction. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 568-576, 2015.

XU, C.; WANG, X.; ZHU, J.; YANG, X.; LU, L. Deposition of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 46, p. 5625-5629, 2008.

XU, J.; GAO, P.; ZHAO, T. S. Non-precious Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-rod electrocatalyst for oxygen reduction reaction in anion-exchange membrane fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 1, p. 5333-5339, 2012.

XU, J.; YANG, H.; FU, W.; DU, K.; SUI, Y.; CHEN, J.; ZENG, Y.; LI, M; ZOU, G. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. **Journal of Magnetism and magnetic Materials**, v. 309, n. 2, p. 307-311, 2007.

YANG, X.; FAN, K.; ZHU, Y.; SHEN, J.; JIANG, X.; ZHAO, P.; LI, C. Tailored graphene-encapsulated mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite microspheres for high-performance lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 17278-17283, 2012.

YEAGER, Electrochim. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.

ZANGENEH KAMALI, K.; ALAGARSAMY, P.; HUANG, N. M.; ONG, B. H.; LIM, H. N. Hematite nanoparticles-modified electrode based electrochemical sensing platform for dopamine. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

ZHANG, L.; NIU, J.; DAI, L.; XIA, Z. Effect of microstructure of nitrogen-doped graphene on oxygen reduction activity in fuel cells. **Langmuir**, v. 28, n. 19, p. 7542-7550, 2012.