



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IARA SCHLAG DURÃES CAMPOS

**Compostos de coordenação visando o desenvolvimento de
eletrodos para armazenamento e conversão de energia**

Goiânia

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Iara Schlag Durães Campos

3. Título do trabalho

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS PARA ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 01/05/2025, às 08:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Iara Schlag Durães Campos, Discente**, em 02/05/2025, às 10:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5341877** e o código CRC **91BEDA74**.

IARA SCHLAG DURÃES CAMPOS

**Compostos de coordenação visando o desenvolvimento de
eletrodos para armazenamento e conversão de energia**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG) como requisito para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: química.

Linha de pesquisa: química de materiais/eletroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins.

Goiânia

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Campos, Iara Schlag Durães

Compostos de coordenação visando o desenvolvimento de eletrodos para armazenamento e conversão de energia [manuscrito] / Iara Schlag Durães Campos. - 2025.

85 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2025.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Metal organic frameworks. 2. hidróxido de níquel. 3. armazenamento de energia. 4. conversão de energia. I. Martins, Paulo Roberto, orient. II. Título.

CDU 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata Nº 388 da sessão de Defesa de Dissertação de **Iara Schlag Durães Campos** que confere o título de **Mestra em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos vinte e nove dias do mês de abril de dois mil e vinte e cinco, a partir das 14h:00m, no Anfiteatro do I.Q 2 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação, intitulada “COMPÓSITOS BASEADOS EM MOFs/HIDRÓXIDO DE NÍQUEL VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS PARA ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA”. Os trabalhos foram instalados pelo **Orientador, Professor Doutor Paulo Roberto Martins** (IQ – UFG) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Professora Doutora Danielle Cangussu de Castro Gomes** (IQ – UFG), **Doutor Josué Martins Gonçalves** (MackGraphe Instituto Presbiteriano Mackenzie). Durante a arguição, os membros da banca **fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo **Professor Doutor Paulo Roberto Martins, Presidente da Banca Examinadora**, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, **aos vinte e nove dias do mês de abril de dois mil e vinte e cinco.**

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Compostos de Coordenação Visando o Desenvolvimento de Eletrodos para Armazenamento e Conversão de Energia



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 29/04/2025, às 16:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Josué Martins Gonçalves, Usuário Externo**, em 29/04/2025, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danielle Cangussu De Castro Gomes, Professora do Magistério Superior**, em 29/04/2025, às 17:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5309700** e o código CRC **807F0D5E**.

Referência: Processo nº 23070.019648/2025-98

SEI nº 5309700

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram nessa fase desafiadora. Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida, me dando forças para caminhar e superar os obstáculos.

Agradeço ao meu marido Artur, que sempre incentivou meus sonhos, me ajudou quando precisei, foi compreensivo em meus momentos agitados e esteve comigo em praticamente todas as fases da minha vida acadêmica na química.

Obrigada à minha família. Minha mãe, Fabiana, que me deu suporte durante meus estudos, me incentivou e me ajudou quando precisei, sempre com muito amor e carinho. Meu pai, Ricardo, que viveu comigo minhas dores e anseios nos estudos e me acalmou, trazendo de volta a confiança que eu precisava ter, com seu grande amor de pai. Minha irmã Rebeca, minha avó Maria, minha tia Dane, minha madrastra Marcella, meus sinceros agradecimentos a vocês por todo o apoio durante esses anos difíceis, porém enriquecedores. Vocês se fazem presentes em minha vida, e eu não poderia ser mais feliz em tê-las ao meu lado.

Agradeço à família de meu esposo, agora também minha família, por todo o incentivo e torcida nas conquistas diárias da minha trajetória acadêmica: meu sogro Rogério, minha sogra Fernanda, minhas cunhadas Bruna e Paula, os agregados (assim como eu) Victor e Lucas, a matriarca Ivoide e a todos os outros membros dessa querida família.

Aos meus amigos, obrigada por toda a paciência em entender essa minha fase de vida e, mesmo assim, continuar a me apoiar. Mesmo sem ver vocês com frequência, sei que continuam ao meu lado. Sei que algumas fases, às vezes, nos exigem tempo e esforço, mas saibam que vocês são muito especiais para mim e farei o meu melhor para manter nosso contato ao longo dos anos.

Ao professor Dr. Paulo Roberto Martins, agradeço o incentivo nesta nova fase que foi a pesquisa. Para mim, foi algo novo e desafiador, e sempre que precisei de auxílio, o senhor se prontificou. Obrigada pela paciência e confiança no meu

processo. Sem isso, eu não seria capaz de melhorar como melhorei. Espero sempre evoluir como pesquisadora em nossa área.

Aos meus companheiros de laboratório, agradeço por todas as conversas e ensinamentos. À Cristiane, que me ajudou muito durante minha caminhada, obrigada pela paciência e pelas trocas que tivemos durante esses anos. Aos meus recentes colegas, Ulisses, Raylander e Abelardo, obrigada pelas conversas e pelos novos ensinamentos. Acredito que sempre podemos aprender algo novo com o outro.

À Universidade Federal de Goiás, à toda comunidade do Instituto de Química, aos meus excelentes professores de graduação e pós-graduação que incentivaram e cativaram meu amor pela área, além dos técnicos de laboratório e do setor administrativo pela assistência prestada quando precisei. Agradeço aos professores Nyuara Mesquita e Márlon Soares, meus professores de ensino na graduação em química, que me estimularam ainda mais na área que escolhi seguir para a vida, em especial à Nyuara, que me orientou na iniciação científica no início da minha graduação.

Obrigada à minha psicóloga, Wandessa Alves, que me ajudou a enfrentar os medos e os desafios desse processo desafiador e foi essencial para que eu melhorasse como pessoa e a ser mais fiel à pessoa que busco ser.

À CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro e apoio à pesquisa.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para a minha formação como pesquisadora e para o desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vvi
RESUMO.....	vivi
ABSTRACT.....	ix
1 – Introdução	1
2 – Revisão da Literatura.....	4
2.1 – Sistemas Eletroquímicos de Armazenamento de Energia.....	4
2.2 – Eletrólise da água.....	9
2.3 – Materiais de eletrodo	13
2.3.1 - Metal organic-frameworks (MOF)	13
2.3.2 – Hidróxido de níquel	15
3-OBJETIVOS	22
3.1-Objetivos gerais	22
3.2-Objetivos específicos.....	22
4-METODOLOGIA	24
4.1-Síntese dos materiais	24
4.1.1-Síntese do ZIF-67	24
4.1.2-Síntese do CoFe-ZIF-67	24
4.1.3-Síntese do Glicerolato de Níquel.....	24
4.2-Characterização dos materiais	25
4.2.1- Análise termogravimétrica (TGA).....	25
4.2.2-Difratometria de Raios-X (XRD).....	25
4.2.3-Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	25
4.2.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	26
4.2.5-Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	26
4.2.6-Eletrodos de FTO modificados com os materiais.....	27
4.3-Descrição dos métodos eletroquímicos	27
4.3.1-Voltametria cíclica (CV).....	28
4.3.2-Carga e descarga galvanostática (GCD).....	28
4.3.3-Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	29
4.3.4-Voltametria de varredura linear (LSV).....	33
5-RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1-Análise termogravimétrica (TGA).....	36
5.2-Difração de Raios-X (XRD).....	37
5.3-Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	39
5.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	42
5.5-Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X.....	45
5.6-Comportamento eletroquímico dos materiais.....	49
5.6.1 – Estudo voltamétrico	49

5.6.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	52
5.6.3-Estudo das cargas e descargas galvanostáticas.....	54
5.6.4-Estudo do mecanismo de armazenamento de energia	60
5.6.5-Estudo dos processos de conversão de energia	64
5.6.5.1-Estudo das voltametrias lineares	64
6-CONCLUSÃO	70
7-REFERÊNCIAS	74

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Fluxograma para diferentes sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia. Adaptada [1, 20]. 4
- Figura 2:** Diferentes sistemas de armazenamento e conversão de energia - Adaptado de Kim BK, Sy S, Yu A, et al. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. Handbook of Clean Energy Systems 2015*; 1–25. Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [22]. 6
- Figura 3:** Mecanismos de armazenamento de energia para materiais do tipo EDLC (A), pseudocapacitivos (D) e do tipo bateria (G). Perfil eletroquímico (B e C), (E e F) e (H e I) respectivamente para materiais EDLC, pseudocapacitivos e do tipo baterial – Adaptada de Chodankar NR, Pham HD, Nanjundan AK, et al. *True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. Small 2020*; 16: 1–35. Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [33]. 8
- Figura 4:** Diferentes montagens de dispositivos supercapacitores. 9
- Figura 5:** Representação dos processos de quebra da molécula de água, com suas respectivas equações globais e valores de potenciais no cátodo (A) para HER e no ânodo (B) para OER [41]. 11
- Figura 6:** Representação de uma bateria Metal-Ar em eletrólito aquoso e não aquoso [45]. 12
- Figura 7:** Estruturado ZIF-67 (A) e imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do ZIF-67 (B). Adaptado de Lin KYA, Chang HA. *Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. Chemosphere 2015*; 139: 624–631. Copyright 2025, permitido por Elsevier [54]. Reproduzido de Chen Z, Wang R, Ma T, et al. *Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. Angewandte Chemie 2021*; 133: 14243–14249. Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [53]. 14
- Figura 8:** Processo de oxidação eletroquímica do hidróxido de níquel II hidratado polimérico. Reproduzido de Wang L, Wang J, Wang L, et al. *A critical review on nickel-based cathodes in rechargeable batteries. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 2022*; 29: 925–941. Copyright 2025, permitido por Springer Nature [63]. 16
- Figura 9:** Representação das estruturas das fases polimórficas α -Ni(OH)₂ (a) e β -Ni(OH)₂ (b) do hidróxido de níquel. Adaptado de Lawson K, Wallbridge SP, Catling AE, et al. *Determination of layered nickel hydroxide phases in materials disordered by stacking faults and interstratification. J Mater Chem A Mater 2022*; 11: 789–799. Copyright 2025, permitido por Royal Society of Chemistry [66]. 17
- Figura 10:** Representação das mudanças nas fases polimórficas do hidróxido de níquel. Adaptado por Rossini P de O, Laza A, Azeredo NFB, et al. *Ni-based double hydroxides as electrocatalysts in chemical sensors: A review. TrAC - Trends in Analytical Chemistry*; 126. Epub ahead of print 2020. Copyright 2025, permitido por Elsevier [11]. 18
- Figura 11:** Representações gráficas de (A) Diagrama de impedância no plano complexo; (B) Impedância no diagrama de Bode, na forma $|Z|$ vs $\log(f/\text{Hz})$; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma Φ vs $\log(f/\text{Hz})$. Reproduzido por Ribeiro J. *Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations. Revista Virtual de Química 2020*; 12: 1626–1641. Copyright 2025, permitido por autores e Revista Virtual de Química [80]. 31
- Figura 12:** Diagrama de Nyquist típico para materiais EDLC (1), pseudocapacitivos (2) e do tipo bateria (3). Adaptado de Xie J, Yang P, Wang Y, et al. *Puzzles and confusions in*

supercapacitor and battery: Theory and solutions. Journal of Power Sources 2018; 401: 213–223. Copyright 2025, permitido por Elsevier [82].	32
Figura 13: Circuito equivalente simples do tipo Randles – Reproduzido de RIBEIRO DV, SOUZA CAC, ABRANTES JCC. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais 2015; 8: 529-546. Copyright 2025, permitido por Creative Commons Attribution [79].	33
Figura 14: Análise termogravimétrica para o ZIF-67.	36
Figura 15: Difratoograma de raios-X para os filmes de ZIF-67, CoFe-ZIF-67, Ni(OH) ₂ , ZIF-67/Ni(OH) ₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH) ₂ .	38
Figura 16: Imagens TEM de alta resolução para as nanopartículas de MOF de CoFe-ZIF-67 (A, C e E) e de ZIF-67 (B, D e F).	41
Figura 17: Imagens SEM para as nanopartículas de ZIF-67 (A, B e C), CoFe-ZIF-67 (D, E e F) e Ni(OH) ₂ (G, H e I).	42
Figura 18: Imagens SEM (A – C) e mapa de elementos (D – I) para o compósito ZIF-67/Ni(OH) ₂ .	44
Figura 19: Imagens SEM (A – C) e mapa de elementos (D – J) para o compósito CoFe-ZIF-67/Ni(OH) ₂ .	45
Figura 20: Esquema que representa o efeito fotoelétrico: absorção de um fóton e emissão de um fotoelétron. Adaptado de Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films; 38. Epub ahead of print 2020. Copyright 2025, permitido por Aip Publishing [100].	46
Figura 21: Espectro de pesquisa (A) e espectros XPS de alta resolução para o Co 2p (B), Ni 2p (C) e C 1s (D) para a amostra de ZIF-67/Ni(OH) ₂ .	47
Figura 22: Espectro de pesquisa (A) e espectros XPS de alta resolução para Co 2p (B), Ni 2p (C), Fe 2p (D) e C 1s (E) da amostra de CoFe-ZIF-67/Ni(OH) ₂ .	48
Figura 23: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com ZIF-67, CoFe-ZIF-67 e Ni(OH) ₂ (A) e dos compostos ZIF-67/Ni(OH) ₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH) ₂ (B). Eletrólito utilizado KOH 1 mol L ⁻¹ , e velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ .	50
Figura 24: Voltamogramas cíclicos para os compostos Ni(OH) ₂ , ZIF-67/Ni(OH) ₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH) ₂ , todos em uma velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ .	51
Figura 25: Dados de EIS e respectivas curvas simuladas para os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67, CoFe-ZIF-67, Ni(OH) ₂ , ZIF-67/Ni(OH) ₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH) ₂ . Diagrama de Nyquist (A) e simulação do circuito equivalente (B), onde (R _s) = resistência da solução; (R _{tc1}) = resistência à transferência de carga 1; (R _{tc2}) = resistência à transferência de carga 2; (Q) = capacitância de dupla camada (relacionada à transferência de carga; (C) = capacitância.	53
Figura 26: Curvas de carga e descarga galvanostáticas para ZIF-67 (A), Ni(OH) ₂ (B) e ZIF-67/Ni(OH) ₂ (C). Comparativo entre as descargas dos três materiais a uma densidade de corrente de 1 A.g ⁻¹ (D).	56
Figura 27: Capacidade específica dos materiais (mAh.g ⁻¹) em função das densidades de corrente (A.g ⁻¹).	58
Figura 28: Capacidade específica e retenção de capacidade do eletrodo de ZIF-67/Ni(OH) ₂ obtido a uma densidade de corrente de 12 A.g ⁻¹ em KOH(aq) 1 mol.L ⁻¹ após tratamento do eletrodo por 40 ciclos de voltametria cíclica em uma velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ .	59

Figura 29: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura ($5 - 100 \text{ mV.s}^{-1}$) para os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67 (A), Ni(OH)_2 (B) e ZIF-67/ Ni(OH)_2 (C). Em (D) logaritmo da corrente de pico anódico vs logaritmo da velocidade de varredura para ZIF-67, Ni(OH)_2 e ZIF-67/ Ni(OH)_2	61
Figura 30: Voltamogramas lineares para os eletrodos de FTO modificados com CoFe-ZIF-67, Ni(OH)_2 e CoFe-ZIF-67/ Ni(OH)_2 . Velocidade de varredura utilizada: 5 mV.s^{-1}	65
Figura 31: Curva cronopotenciométrica do CoFe-ZIF-67/ Ni(OH)_2	67
Figura 32: Curvas de Tafel para os três materiais em estudo identificados pelas cores da legenda com seus respectivos valores de b.	68

LISTA DE ABREVIATURAS

CV	Voltametria Cíclica (do inglês Cyclic Voltammetry)
LSV	Voltametria Linear (do inglês Linear Sweep Voltammetry)
EC	Capacitores Eletroquímicos (do inglês Electrochemical Capacitors)
EDLC	Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada (do inglês Electrochemical Double-Layer Capacitor)
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy)
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor (do inglês Fluorine Doped Tin Oxide)
GCD	Carga-Descarga Galvanostática (do inglês Galvanostatic Charge-Discharge)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (do inglês High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
i_{pa}	Corrente de pico anódico
i_{pc}	Corrente de pico catódico
rpm	Rotações por minuto
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês Transmission Electron Microscopy)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês Scanning Electron Microscopy)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X (do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Difração de Raio-X (do inglês X-Ray Diffraction)

RHE	Potencial de hidrogênio reversível (do inglês Reversible Hydrogen Potential)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês Thermogravimetric Analysis)
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Energia (do inglês Energy Dispersive Spectroscopy)
MOF	Estruturas metálicas orgânicas (do inglês Metal Organic Frameworks)
ZIF	Estruturas de imidazolato zeolítico (do inglês Zeolitic Imidazolate Frameworks)
OER	Reação de evolução de oxigênio (do inglês Oxygen Evolution Reaction)
HER	Reação de evolução de hidrogênio (do inglês Hydrogen Evolution Reaction)
DTA	Análise Térmica Diferencial (do inglês Differential Thermal Analysis)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ Å} = 1.10^{-10} \text{ m}$)
C	Coulomb (Unidade de carga elétrica no SI)
cm	Centímetro (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ cm} = 1.10^{-2} \text{ m}$)
F	Faraday (Unidade de capacitância)
g	Gramma (Unidade de massa)
h	Hora (Unidade de tempo, onde $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$)
kg	Quilograma (Unidade de massa no SI)
mA	Miliampere (Unidade de corrente elétrica, onde $1 \text{ mA} = 1.10^{-3} \text{ A}$)
mg	Miligrama (Unidade de massa, onde $1 \text{ mg} = 1.10^{-3} \text{ g}$)
mL	Mililitro (Unidade de volume, onde $1 \text{ mL} = 1.10^{-3} \text{ L}$)
µL	Microlitros (Unidade de volume, onde $1 \text{ µL} = 1.10^{-6} \text{ L}$)
mmol	Milimol (Quantidade de matéria, onde $1 \text{ mmol} = 1.10^{-3} \text{ mol}$)
°C	Graus Celsius (Unidade de temperatura na escala Celsius)
nm	Nanômetro (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ nm} = 1.10^{-9} \text{ m}$)
s	Segundo (Unidade de tempo)
V	Volt (Unidade de tensão elétrica ou diferença de potencial elétrico)

RESUMO

Campos, I. S. D. **Compostos de coordenação visando o desenvolvimento de eletrodos para armazenamento e conversão de energia.** 2025. 97p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás, Goiânia – GO.

Neste trabalho, dois compósitos baseados em ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foram obtidos a fim de avaliar seus desempenhos eletroquímicos tanto no âmbito do armazenamento quanto da conversão de energia. Uma classe de compostos denominada MOFs são estruturas tridimensionais constituídas por um centro metálico e ligantes orgânicos. Uma das classes de MOFs são denominadas ZIFs, que são materiais com uma topologia tetraédrica do tipo zeólita com um elemento central – tipicamente Zn ou Co – que se conectam entre si por meio de átomos de oxigênio. Sendo assim, dois MOFs (ZIF-67 e CoFe-ZIF-67) foram sintetizados através da reação entre seus precursores metálicos (acetato de cobalto e sulfato de ferro) com 2-metilimidazol, enquanto que o Ni(OH)₂ foi sintetizado, in-situ, através do método Tower seguido por um tratamento eletroquímico dos eletrodos. Os compósitos foram obtidos através da deposição dos MOFs em uma superfície de 1 cm² de um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), utilizando a técnica de drop-casting, seguido pela deposição do glicerolato de níquel sobre os eletrodos modificados com os MOFs utilizando a técnica de spin-coating. Através da técnica de Difração de Raios-X foi possível identificar que os MOFs estão em sua forma amorfa. Já o glicerolato de níquel apresentou um padrão de difração típico de um glicerolato metálico, com um pico de difração na região de $2\theta = 10^\circ$. Os compósitos foram fortemente influenciados pela estrutura do glicerolato de níquel, já que o único pico de difração apresentado se encontra na mesma região de $2\theta = 10^\circ$, contudo com menor intensidade. Junto a isso, a morfologia dos MOFs foi estudada através da Microscopia Eletrônica de Transmissão, demonstrando suas estruturas nanoparticuladas com a presença de franjas de interferência com distância média de 0,130 nm (CoFe-ZIF-67) e 0,125 nm (ZIF-67). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura também foi utilizada nos estudos morfológicos, auxiliando na compreensão da forma com que o material se encontra depositado no substrato de FTO. A espectroscopia dispersiva de energia (EDS) contribuiu para a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras, como o cobalto, nitrogênio, carbono, níquel, ferro e oxigênio, dependendo da amostra analisada. Os estados de oxidação dos metais nos compósitos foram definidos por meio da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X, sendo que tanto para o ZIF-67/Ni(OH)₂ quanto para CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ há a presença de íons Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺ e Ni³⁺, além de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ serem encontrados no compósito de CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Por meio de estudos eletroquímicos, como processos de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga galvanostáticas, foi possível identificar que o material mais promissor na área de armazenamento de energia foi o ZIF-67/Ni(OH)₂, uma vez que ele apresentou a maior capacidade específica (106,99 mAh.g⁻¹ em 1 A.g⁻¹) e sua retenção de carga foi de 71,63% após 5000 ciclos consecutivos de carga e descarga a 12 A.g⁻¹, além de seus processos de armazenamento de energia serem caracterizados como difusionais e faradaicos. Estudos da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas a fim de investigar valores de resistências de transferência de carga para os cinco materiais. Baseado nos valores encontrados, o compósito de CoFe-ZIF-

$67/\text{Ni}(\text{OH})_2$ exibe menor valor de resistência à transferência de carga referente ao processo de evolução de oxigênio ($7,6 \Omega$). Voltado à área de conversão de energia, o material que apresentou menor valor de sobrepotencial (em uma corrente de 10 mA) no processo de oxidação da água durante as leituras de voltametrias lineares foi o $\text{CoFe-ZIF-67}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, com valor de 0,43 V, além de exibir boa estabilidade e durabilidade frente a 10 horas seguidas da aplicação de uma corrente fixa de 10 mA. O desenvolvimento desses novos compósitos agregam em áreas distintas: o $\text{ZIF-67}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ para sistemas de armazenamento de energia e o $\text{CoFe-ZIF-67}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ para sistemas de conversão de energia. Ambos os materiais apresentaram resultados positivos em suas respectivas áreas de estudo.

ABSTRACT

Campos, I. S. D. **Coordination compounds for the development of electrodes for energy storage and conversion**. 2025. 97p. Masters Dissertation. Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry. Federal University of Goiás, Goiânia – GO.

In this work, two materials based on ZIF-67/Ni(OH)₂ and CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ were obtained in order to evaluate their electrochemical performances in both energy storage and conversion. A class of compounds called MOFs are three-dimensional structure consisting of a metal center and organic ligands. One class of MOFs is called ZIFs, which are materials with a tetrahedral zeolite-type topology with a central element – typically Zn or Co – that connects to each other through oxygen atoms. Therefore, two MOFs (ZIF-67 and CoFe-ZIF-67) were synthesized through the reaction between their metal precursors (cobalt acetate and iron sulfate) with 2-methylimidazole, while Ni(OH)₂ was synthesized, in-situ, using the Tower method followed by electrochemical treatment of the electrodes. The composites were obtained by deposition of MOFs on a 1 cm² of a fluorine-doped tin oxide substrate (FTO), using the drop-casting technique, followed by the deposition of Ni(OH)₂ on the modified electrodes with the MOFs using the spin-coating technique. Through the X-Ray Diffraction technique it was possible to identify that the MOFs are in their amorphous form. Nickel hydroxide is in fact a nickel glycerolate, with a single characteristic diffraction peak located in the region close to $2\theta = 10^\circ$, and the composites are strongly influenced by the structure of the nickel glycerolate, since the only diffraction peak presented is in the same region of $2\theta = 10^\circ$, however with less intensity. In addition, the morphology of the MOFs was studied through Transmission Electron Microscopy, demonstrating their nanoparticle structures with the presence of interference fringes with an average distance of 0,130 nm (CoFe-ZIF-67) and 0,125 nm (ZIF-67). The Scanning Electron Microscopy technique was also used in morphological studies, helping to understand the way in which the material is deposited on the FTO substrate. Energy dispersive spectroscopy (EDS) also contributed to the identification of the chemical elements present in the samples, such as cobalt, nitrogen, carbon, nickel, iron and oxygen, depending on the sample analyzed. The oxidation states of the metals in the composites were defined by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and for both ZIF-67/Ni(OH)₂ and CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ there is the presence of Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺ and Ni³⁺ ions, in addition to Fe²⁺ and Fe³⁺ ions being found in the CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ composite. Through electrochemical studies, such as cyclic voltammetry processes and galvanostatic charge and discharge curves, it was possible to identify that the most promising material in the area of energy storage was ZIF-67/Ni(OH)₂, since it presented the highest specific capacity (106,99 mAh.g⁻¹ at 1 A.g⁻¹) and its capacity retention was 71,63% after 5000 consecutive charge and discharge cycles at 12 A.g⁻¹, in addition to their energy storage processes being characterized as diffusional and faradaic. Electrochemical Impedance Spectroscopy studies were performed to investigate the charge transfer resistance values for the five materials. Based on the values found, the CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ composite exhibits the lowest charge transfer resistance value related to the oxygen evolution process (7,6 Ω). Focused on the area of energy conversion, the material that presented the lowest overpotential value (at a current of 10 mA) in the water oxidation process during linear voltammetry readings was CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂, with a value of 0,43 V, in addition to exhibiting good stability

and durability over 10 consecutive hours of application of a fixed current of 10 mA. The development of these new composites aggregates in different areas: ZIF-67/Ni(OH)₂ for energy storage systems and CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ for energy conversion systems. Both materials showed positive results in their respective areas of study.

1 – Introdução

1 – Introdução

Desde o início do desenvolvimento humano, os recursos naturais têm sido explorados, auxiliando na construção e manutenção da vida. Com o uso de matérias-primas, o homem vem moldando uma realidade cada vez mais adaptada ao seu padrão de vida, objetivando sempre o conforto e o bem-estar próprio. Com o avanço no desenvolvimento tecnológico, é necessário o uso de fontes de energia que sustentem a atual demanda, além de sistemas que armazenem essas energias para uso posterior [1]

A constante exploração de combustíveis fósseis como meio de obtenção de energia foi essencial para um avanço significativo no desenvolvimento dos setores tecnológicos. Contudo, gases poluentes são gerados como produtos dessa queima, como o gás carbônico, o que acaba por agravar alguns problemas ambientais [2]. Atualmente, o aquecimento global e as mudanças climáticas são pautas de preocupação global, e tais fenômenos advêm do intenso consumo de combustíveis fósseis. Além disso, seu consumo desenfreado pode resultar em uma futura escassez dessa matéria-prima. Desta forma é necessário buscar novos meios de obtenção de energia, prezando por sistemas renováveis, versáteis, com um custo acessível e que seja amigável ao meio ambiente [3].

Fontes de energia renováveis como a solar e a eólica parecem ser uma alternativa viável aos combustíveis fósseis. Contudo, tais fontes mostram-se intermitentes, ou seja, a conversão de energia solar em energia elétrica cessa à noite, e a geração eólica é interrompida na ausência de ventos. Neste sentido, torna-se vital o desenvolvimento de dispositivos que sejam capazes de armazenar e converter a energia produzida por tais fontes e, quando requerido, estes dispositivos sejam capazes de liberar a energia armazenada [4, 5].

Entre as abordagens mais promissoras podemos citar o armazenamento de energia em baterias e supercapacitores, bem como a conversão de energia através da eletrólise da água para a produção de hidrogênio e oxigênio. Enquanto o hidrogênio pode ser transformado em energia elétrica, através de células a combustível, o oxigênio desempenha um papel fundamental na eficiência do processo de

funcionamento de baterias Metal-Ar. Como consequência, muitos materiais de eletrodo baseados em hidróxidos metálicos, metal-organic frameworks (MOFs), dentre outros, têm sido estudados como materiais de eletrodo positivo em supercapacitores [6, 7], assim como catalisadores eficientes para a reação de evolução de oxigênio (OER), visando a diminuição da sobretensão desse processo, aumentar a estabilidade do sistema e diminuir os custos da operação da eletrólise, uma vez que ainda são utilizados catalisadores baseados em metais nobres para a realização da eletrólise da água [8, 9].

Como mencionado no parágrafo anterior, os hidróxidos metálicos têm sido muito utilizados como materiais de eletrodo positivo em supercapacitores, entre eles podemos citar o hidróxido de níquel, em virtude do seu baixo custo de produção, comportamento redox bem definido em meio alcalino, e uma elevada capacidade de carga teórica [10, 11]. Apesar dessas vantagens, o hidróxido de níquel apresenta alguns inconvenientes como apresentar a onda de oxidação $\text{Ni}^{\text{II/III}}$ muito próximo ao potencial de evolução de oxigênio, baixa condutividade elétrica, além da rápida conversão entre suas fases polimórficas (alfa e beta), o que acarreta na diminuição da eficiência da carga [12, 13]. A fim de contornar tais desvantagens algumas estratégias têm sido realizadas como por exemplo: a incorporação de aditivos metálicos ao hidróxido de níquel, obtenção de material ativo com diferentes morfologias e tamanhos, bem como a formação de compósitos binários [14–17]. Entre as estratégias recém citadas, aquela que aborda a formação de compósitos binários tem ganhado destaque, uma vez que o desempenho eletroquímico do compósito é superior ao hidróxido de níquel puro, otimizando assim a condutividade elétrica, a estabilidade do material ativo e melhorando a sua atividade eletrocatalítica.

Diante do exposto, substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram modificados com os compósitos denominados ZIF-67/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e CoFe-ZIF-67/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como materiais de eletrodo para dispositivo de armazenamento de energia, bem como eletrocatalisador para a quebra da água via eletrólise. Os compósitos foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente, bem como seu comportamento eletroquímico foi avaliado.

2 – Revisão da Literatura

2 – Revisão da Literatura

2.1 – Sistemas Eletroquímicos de Armazenamento de Energia

Atualmente as pesquisas na área de armazenamento de energia têm direcionado seus estudos a dispositivos eletroquímicos como baterias e supercapacitores. As diferenças entre eles giram em torno da forma como a carga é armazenada, suas densidades de potência e de energia [18]. Além disso, a capacidade de um dispositivo em armazenar energia também é influenciada por algumas características dos materiais que o compõe como por exemplo, sua morfologia, porosidade, área superficial e condutividade [19]. Na **Figura 1** são apresentados alguns sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia e suas subdivisões.

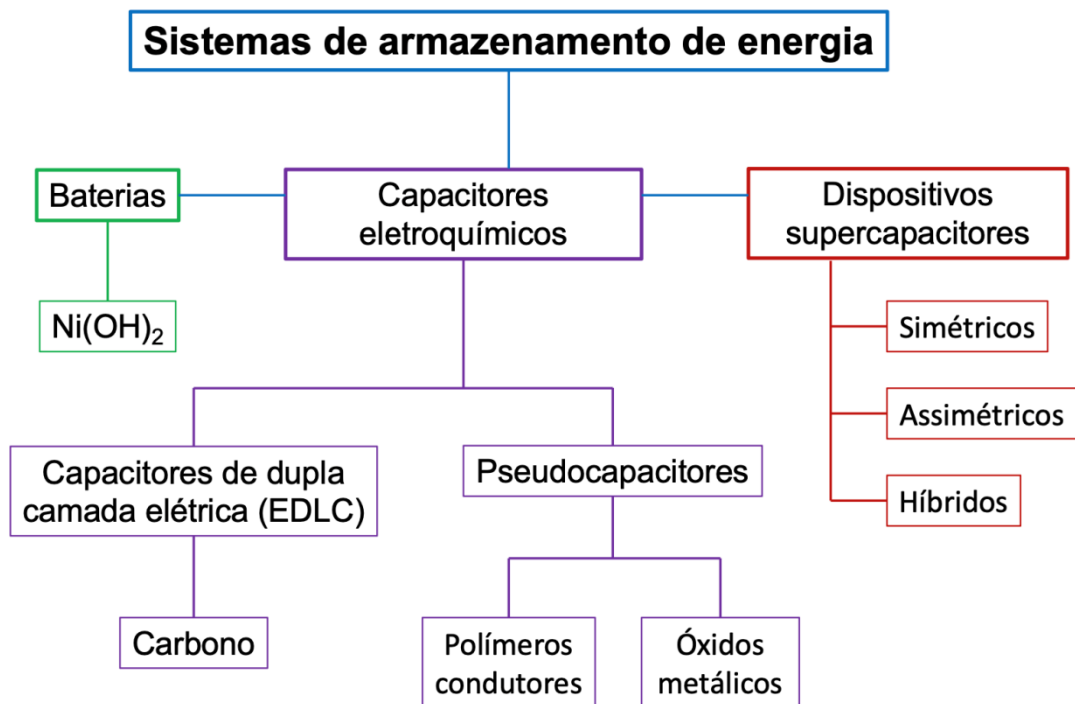


Figura 1: Fluxograma para diferentes sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia. Adaptada [1, 20].

A forma como a energia é armazenada em um sistema pode ser interpretada através de diferentes unidades de medida. Neste sentido, é de suma importância identificar, através da assinatura eletroquímica do material de eletrodo, qual é o mecanismo de armazenamento de energia utilizado pelo material em estudo. Desta

forma, materiais de eletrodo do tipo EDLCs ou pseudocapacitivos, onde a carga é armazenada, respectivamente através de processos não-faradaicos ou reações redox rápidas superficiais, deve ter sua energia armazenada medida em termos de capacitância específica ($F.g^{-1}$). Já para sistemas regidos por reações redox que ocorrem em toda sua extensão, como materiais do tipo bateria, nos referimos as suas energias armazenadas como capacidade específica ($mAh.g^{-1}$) ou carga específica ($C.g^{-1}$) [20].

Existem materiais que têm a capacidade de armazenar grandes quantidades de energia, contudo são lentos quanto ao seu carregamento ou descarregamento da carga, sendo caracterizados como materiais com alta densidade de energia, como por exemplo as baterias. Em contrapartida, alguns materiais possuem tempos de carga e descarga muito rápidos, porém não têm a capacidade de armazenar muita carga em seu dispositivo, sendo eles caracterizados como materiais com alta densidade de potência, como exemplo podemos citar os capacitores. A busca por materiais que unam essas duas características é primordial para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos eficazes, visando a formação de um sistema que armazena grandes quantidades de energia e tem a capacidade de distribuí-la de forma eficaz e ágil, conforme a necessidade de seu uso, como por exemplo os supercapacitores [20–22]. A **Figura 2** exemplifica alguns desses sistemas, trazendo comparativos em termos de densidade de energia e densidade de potência.

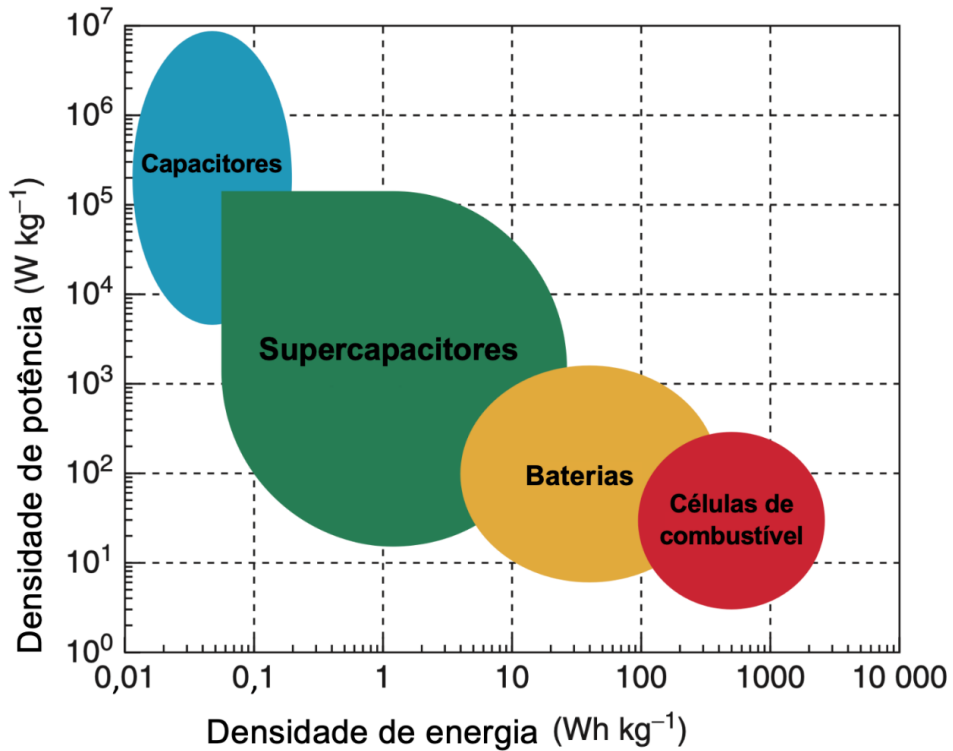


Figura 2: Diferentes sistemas de armazenamento e conversão de energia - Adaptado de Kim BK, Sy S, Yu A, et al. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. Handbook of Clean Energy Systems 2015; 1–25. Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [22].*

Os capacitores eletroquímicos (ou supercapacitores) podem ser classificados em capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) e pseudocapacitores. A diferença primordial entre eles está na forma como a energia é armazenada, o tipo de material que compõe o eletrodo e seu comportamento eletroquímico [23]. Para materiais que compõe os EDLCs, o armazenamento de energia é regido por processos não-faradaicos, ou seja, apenas ocorre a migração de íons, onde as cargas são armazenadas na dupla camada elétrica, região compreendida interface do eletrodo e o eletrólito (**Figura 3A**) [3, 24–26]. Neste caso, os principais materiais de eletrodo utilizados são aqueles baseados em carbono [27], uma vez que possuem uma elevada área superficial e elevada porosidade, contribuindo para uma maior capacitância específica [3, 24, 25]. Como o mecanismo de armazenamento de energia para estes materiais é regido por processos puramente capacitivos, podemos observar que a assinatura eletroquímica destes materiais se assemelha ao apresentado nas **Figuras 3B e 3C**. Por exemplo, o voltamograma cíclico apresentado na **Figura 3B** apresenta

um perfil retangular onde não é possível observar ondas de oxidação ou redução na faixa de potencial estudada [28]. Como não há nenhum processo redox ocorrendo durante a varredura de potencial, a curva de carga e descarga irá apresentar um comportamento típico de um material capacitivo, ou seja, o potencial irá variar linearmente em função do tempo, conforme **Figura 3C** [28, 29].

Em contrapartida, os materiais de eletrodo do tipo pseudocapacitivos, como por exemplo RuO_2 , MnO_2 , nitretos, carbetos e polímeros condutores [30], possuem um mecanismo de armazenamento de energia fortemente dependente de processos faradaicos. Contudo, tais processos ocorrem apenas superficialmente no material de eletrodo, como observado na **Figura 3D**. O perfil eletroquímico desse tipo de material (**Figura 3E e 3F**) assemelha-se àquele do tipo EDLC, entretanto, em seu voltamograma cíclico há a presença sutil de ondas de oxidação e redução, e sua curva de carga e descarga não apresenta um perfil linear ao longo da análise.

Materiais de eletrodo do tipo bateria possuem comportamento eletroquímico bastante distinto dos materiais EDLCs e pseudocapacitivos. Entre eles podemos citar, NiO , Ni(OH)_2 , PbO_2 e LiMn_2O_4 [31]. Seu mecanismo de armazenamento de energia é regido por processos faradaicos que ocorrem em toda a extensão do material, bem como os processos difusionais, conforme demonstrado na **Figura 3G**. Para esses sistemas bateria observamos em sua voltametria cíclica a presença de picos redox bem definidos, característicos da transferência de elétrons, como demonstrado na **Figura 3H** [18, 32]. Nas curvas de carga e descarga é notório a existência de um platô onde o potencial permanece praticamente constante em função do tempo, em decorrência do processo redox, como observado na **Figura 3I** [18, 32].

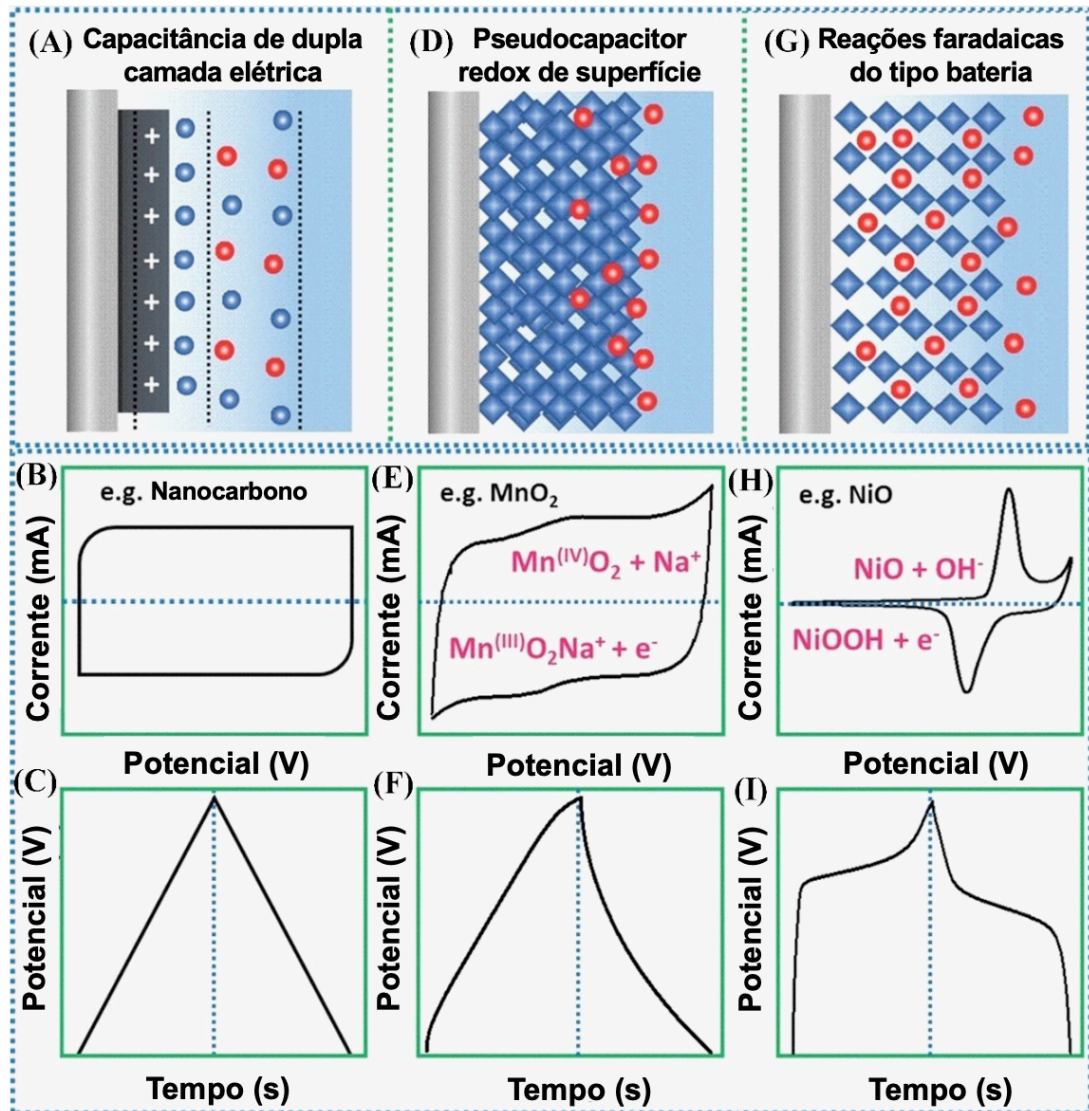


Figura 3: Mecanismos de armazenamento de energia para materiais do tipo EDLC (A), pseudocapacitivos (D) e do tipo bateria (G). Perfil eletroquímico (B e C), (E e F) e (H e I) respectivamente para materiais EDLC, pseudocapacitivos e do tipo batarial – Adaptada de Chodankar NR, Pham HD, Nanjundan AK, et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. Small 2020; 16: 1–35. Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [33].

Enquanto os materiais de eletrodo podem ser classificados em capacitivos, pseudocapacitivos e do tipo bateria, de acordo com o seu mecanismo de armazenamento de energia, existem alguns dispositivos supercapacitores que podem ser classificados de acordo com o tipo de eletrodo em uso (ânodo e cátodo), conforme **Figura 4**.

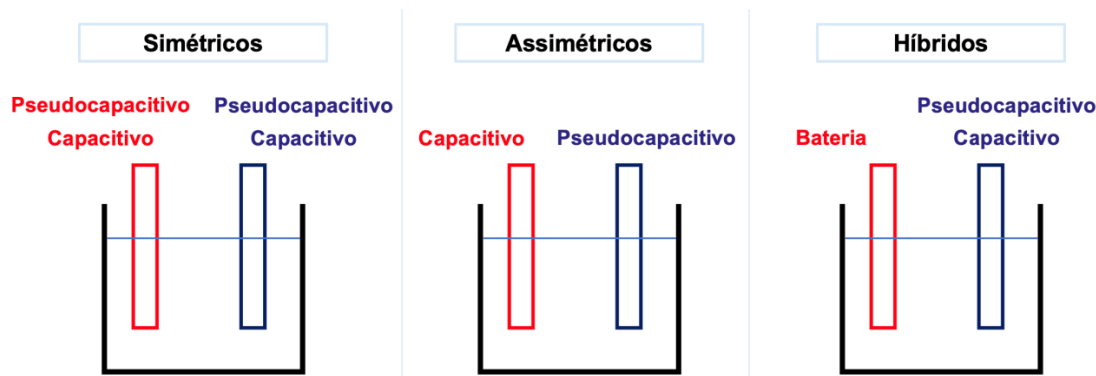


Figura 4: Diferentes montagens de dispositivos supercapacitores.

O dispositivo pode ser configurado de três maneiras distintas. A primeira delas é quando são utilizados dois materiais de eletrodo, para comporem o ânodo e o cátodo, com o mesmo sistema de armazenamento de energia, neste caso o dispositivo é considerado simétrico. Os dois materiais de eletrodo podem ser ou capacitivos ou pseudocapacitivos, como por exemplo grafeno//grafeno ou $\text{RuO}_2//\text{RuO}_2$. Uma segunda configuração é denominada supercapacitor assimétrico, considerando dois materiais de eletrodo com diferentes sistemas de armazenamento, um capacitivo e o outro pseudocapacitivo, como por exemplo grafeno// RuO_2 [12, 34]. Por fim, um supercapacitor do tipo híbrido é aquele que possui um material do tipo bateria e um material capacitivo ou pseudocapacitivo como por exemplo grafeno// $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [27, 30].

2.2 – Eletrólise da água

Como já foi mencionado anteriormente, diferentes dispositivos podem armazenar energia excedente de fontes limpas como a solar e eólica. O processo de eletrólise da água acaba ganhando ênfase quando se fala sobre processos de armazenamento e geração de combustível limpo, por isso é amplamente estudado na eletroquímica.

A eletrólise da água é um processo simples e bem estável que produz gás hidrogênio e oxigênio. O processo consiste em duas reações que ocorrem em dois compartimentos: a reação de evolução do oxigênio (OER) no ânodo e a reação de evolução de hidrogênio (HER) no cátodo. O processo é realizado, teoricamente, em potencial de 1,23 V nas condições padrão, mas na prática esse valor deve ser muito

maior, devido a lenta cinética reacional para a evolução de oxigênio e a transferência múltipla de elétrons ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$) em meio ácido ou alcalino [5, 35]. De fato, eletrolizadores comerciais operam em uma voltagem de 1,8 – 2,0 V [36]. Neste sentido, a utilização de catalisadores faz-se necessário a fim de atingir de forma mais rápida o potencial de evolução de oxigênio. Tradicionalmente, os materiais mais usados na fabricação do catalisador são baseados em metais nobres, como platina, irídio e rutênio, o que acaba por inviabilizar seu uso em larga escala devido ao alto custo desses metais [37].

As etapas que descrevem o processo de quebra da molécula de água dependem do meio reacional (ácido ou alcalino) e do mecanismo proposto. Podemos inicialmente dividir em duas vertentes: as reações que descrevem a evolução de hidrogênio (do inglês hydrogen evolution reaction, HER) e outras que descrevem a evolução de oxigênio (do inglês, oxygen evolution reaction, OER). Citando a HER, podemos dividi-la em duas etapas, sendo a primeira delas descrita pela reação de Volmer que descreve o processo de redução de um próton por um elétron gerando um átomo de hidrogênio (H^*) adsorvido na superfície de um material de eletrodo (M) [38, 39]. A segunda etapa do processo de evolução de hidrogênio pode ser abordada através da visão de dois autores: Heyrovsky e Tafel. Para Heyrovsky, a reação envolve a formação de H_2 por meio de outro próton e um segundo elétron difundem-se em direção ao H^* . Já para Tafel o processo se dá pela união de dois H^* na superfície de um eletrodo, formando gás hidrogênio [38, 39].

Citando as reações que descrevem a OER, podemos abordar duas grandes etapas dos mecanismos reacionais, uma em meio ácido e outra em meio alcalino. Ambos os processos formam em seu estágio final o gás oxigênio, variando apenas os participantes das semi-equações conforme os íons disponíveis no meio [40]. De forma geral, podemos traduzir todos os mecanismos que descrevem a HER e a OER em equações globais descritas em meio ácido e em meio alcalino. Os processos estão descritos na **Figura 5**, que também exhibe uma representação das reações que ocorrem no processo de quebra da molécula de água [38].

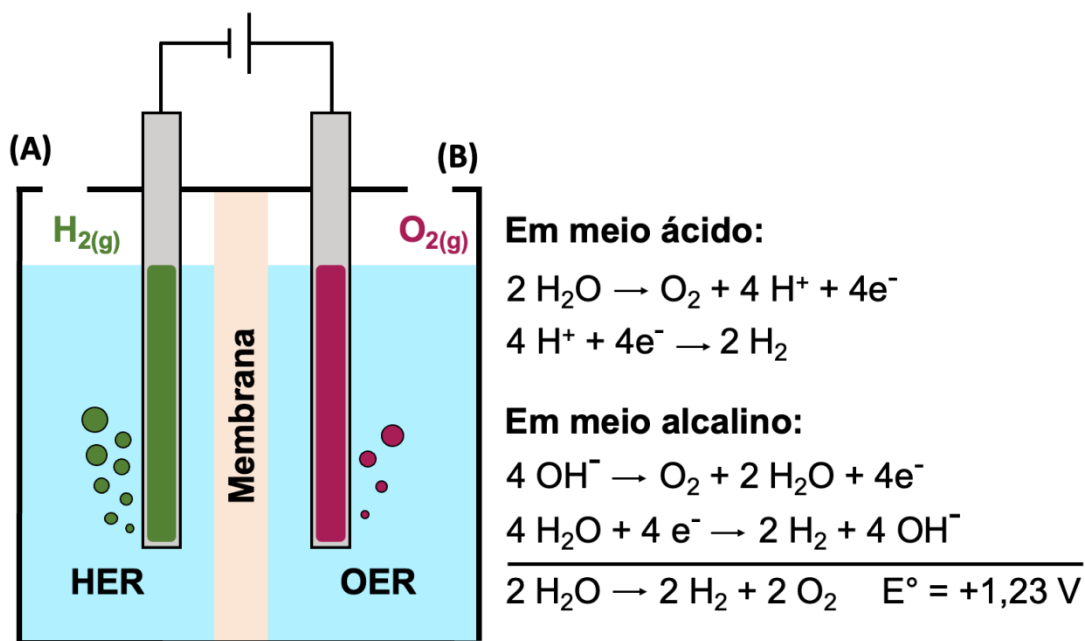


Figura 5: Representação dos processos de quebra da molécula de água, com suas respectivas equações globais e valores de potenciais no cátodo (A) para HER e no ânodo (B) para OER [41].

Através da quebra da água por eletrólise é possível produzir combustível limpo, ou seja, com zero emissão de poluentes. O gás hidrogênio, produzido por meio desse processo, é uma grande aposta como combustível do futuro, sendo um recurso limpo e com alto valor energético por massa [5, 35], podendo ser utilizado em células de combustível a fim de gerar eletricidade, liberando apenas água como subproduto [35, 42].

Além do processo de HER, o processo de OER também se torna muito interessante em dispositivos de armazenamento de energia do tipo metal-ar recarregáveis [43]. Esse dispositivo possui uma densidade de energia específica que teoricamente é de 3 a 30 vezes maior do que as baterias de Íon-Lítio, além de não gerar preocupações quanto a explosões, por conta do eletrólito aquoso, e de ser menos volumoso e mais leve [44]. O dispositivo é constituído por um cátodo em contato com o ar atmosférico, fator esse que o torna mais leve e mais barato do que outros tipos de bateria, e um ânodo formado a partir de um metal puro de baixo custo em um meio eletrolítico aquoso ou não aquoso. Alguns metais usados na composição desse sistema são zinco, lítio, magnésio, alumínio etc. A escolha por um tipo de eletrólito varia conforme o metal usado no sistema. O eletrólito aquoso possui

elevada condutividade iônica, não são inflamáveis e possuem baixo custo, ideal para sistemas que armazenam grande quantidade de energia. Contudo, seu meio é mais corrosivo se comparado a uma solução orgânica e sua janela eletroquímica é pequena, variando conforme a temperatura e o pH [45]. Em eletrólitos não aquosos podemos citar materiais no estado sólido, que evitam o vazamento do eletrólito no sistema, mantêm a estabilidade térmica e podem proteger o metal ativo. Também é possível o uso de líquidos iônicos como eletrólito, onde seus cátions podem ser íons de metais alcalinos em um solvente orgânico ou grandes cátions orgânicos juntamente com ânions inorgânicos ou orgânicos [45, 46].

O mecanismo geral da bateria consiste no processo de redução do O_2 do ar atmosférico no cátodo e oxidação do metal no ânodo formando um óxido metálico sólido que pode ser posteriormente reciclado [45]. A **Figura 6** demonstra um sistema genérico para baterias Metal-Ar na presença de um eletrólito aquoso e um eletrólito não aquoso. Junto a isso, as **Equações 1 e 2** traduzem processos de oxidação de um metal qualquer e redução do oxigênio nesses tipos de bateria.

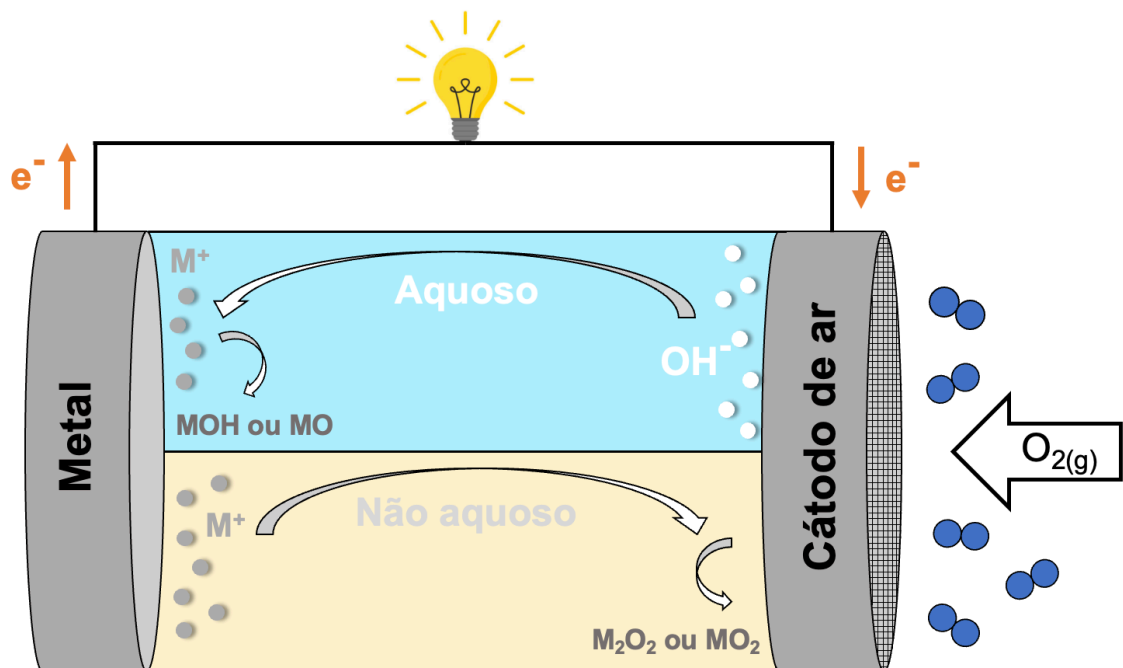
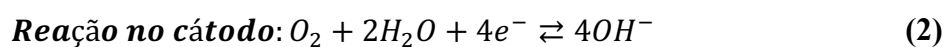
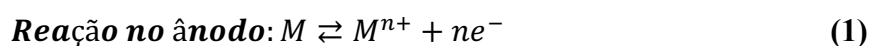


Figura 6: Representação de uma bateria Metal-Ar em eletrólito aquoso e não aquoso [45].



Um desafio tanto para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia do tipo supercapacitores, bem como para o processo de quebra da água por via eletroquímica, é a utilização de materiais de eletrodo robustos, de fácil rota sintética e que possuam um longo ciclo de vida durante os processos eletroquímicos [47, 48]. Junto a isso, a busca por novos catalisadores viáveis economicamente para indústrias que promovem a quebra da molécula de água em potenciais mais baixos (próximos ao valor teórico) é amplamente estudada, objetivando a acessibilidade dessa nova tecnologia às indústrias no desenvolvimento de materiais, como exemplo, veículos automotivos movidos à bateria [49, 50].

2.3 – Materiais de eletrodo

2.3.1 - Metal organic-frameworks (MOF)

Entre os materiais de eletrodo podemos destacar uma classe de compostos, denominados de MOFs (metal organic frameworks), que vêm ganhando destaque nos últimos anos devido a sua estrutura porosa, fácil rota sintética e elevada estabilidade térmica, sendo utilizado como sensores eletroquímicos e como materiais de eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia [47, 51]. Seu arranjo estrutural pode ser caracterizado, de maneira genérica, como um centro metálico coordenado a ligantes orgânicos em uma estrutura tridimensional.

Entre os MOFs podemos destacar a classe dos ZIFs (do inglês, Zeolitic Imidazole Framework), que são materiais porosos com uma topologia tetraédrica do tipo zeólita – ou seja, um arranjo tetraédrico composto por um elemento central (tipicamente Zn ou Co) que se conectam entre si através de um átomo de oxigênio. Especialmente o ZIF-67 é um material amplamente explorado na área de armazenamento de energia, devido a características importantes como elevada área superficial, rica química redox e fácil rota sintética. Sua síntese é baseada na reação de um sal de nitrato de cobalto hexahidratado com o 2-metilimidazol, originando

uma estrutura de ZIF-67 altamente cristalina, composta por arranjos tetraédricos de CoN_4 , possuindo uma morfologia rombica dodecaédrica, conforme **Figura 7** [52, 53]

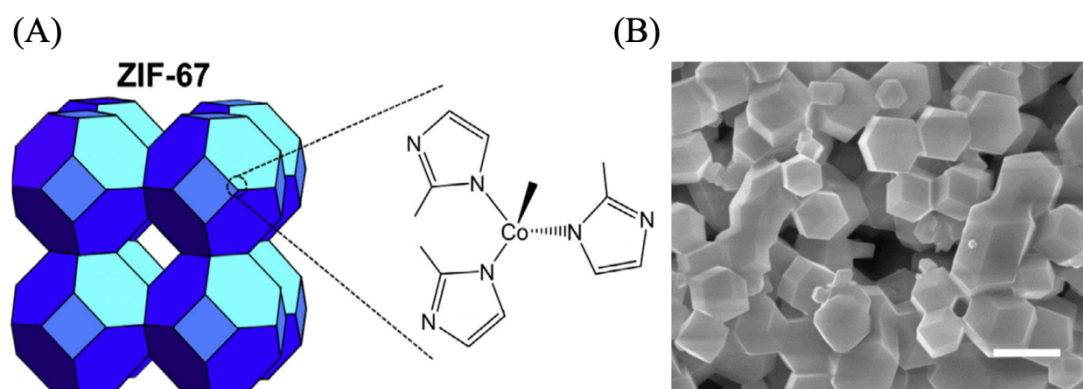


Figura 7: Estruturado ZIF-67 (A) e imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do ZIF-67 (B). Adaptado de Lin KYA, Chang HA. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere* 2015; 139: 624–631. Copyright 2025, permitido por Elsevier [54]. Reproduzido de Chen Z, Wang R, Ma T, et al. Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Angewandte Chemie* 2021; 133: 14243–14249. Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [53].

Uma abordagem alternativa para a rota sintética mencionada no parágrafo anterior é a utilização de um precursor de acetato, ao invés do nitrato de cobalto hexahidratado. A troca do sal metálico precursor resulta em uma suspensão de ZIF-67, ideal para a deposição do composto em superfícies específicas que auxiliam nos estudos eletroquímicos [53]. Mesmo com os fatores positivos abordados sobre o ZIF-67, sua performance eletroquímica, baseada no material puro, é considerada pobre, isso devido a sua baixa condutividade e baixos ciclos de vida [54–57]. Por conta disso, é possível a formação de compósitos baseados no ZIF-67 e outros materiais, como grafeno, nanotubos de carbono, polímeros condutores ou outros compostos de metais de transição, objetivando o aprimoramento de seu desempenho eletroquímico [56, 58]. Alguns compostos foram sintetizados visando essa melhora no material, como um compósito denominado rGO/ZIF-67, formado a partir de uma mistura ultrassônica de um nanomaterial derivado do grafeno reduzido denominado rGO com o ZIF-67. A capacitância específica deste material foi de 210 F.g^{-1} comparado com $103,6 \text{ F.g}^{-1}$ do ZIF-67 puro, ambos obtidos em uma densidade de corrente de 1 A.g^{-1}

[42]. Outro exemplo pode ser visto no desenvolvimento de um compósito baseado em Co-ZIF-67/Ni-CNT@NiLa-LDH para ser utilizado como material de eletrodo positivo de um supercapacitor assimétrico. O desempenho eletroquímico do compósito foi superior ao Co-ZIF-67 e Co-ZIF-67@NiLa-LDH. De fato, o Co-ZIF-67/Ni-CNT@NiLa-LDH apresentou uma capacitância específica de 1710 F.g⁻¹, enquanto que o Co-ZIF-67 e Co-ZIF-67@NiLa-LDH apresentaram valores de capacitância específica respectivamente de 361 e 1132 F.g⁻¹, em 1 A.g⁻¹ [59]. Outro compósito denominado ZIF-67/PEDOT apresentou uma capacitância específica três vezes maior do que o ZIF-67 puro, com valores de capacitância específica de 106,8 F.g⁻¹, enquanto o ZIF-67 apresentou uma capacitância de 34,75 F.g⁻¹ em 1 A.g⁻¹. Essa melhora na capacidade de armazenamento pode estar relacionada a intensificação da transferência de carga, proporcionada pela utilização de um polímero condutor, neste caso o PEDOT [60].

2.3.2 – Hidróxido de níquel

Além dos MOFs, outros materiais como os hidróxidos metálicos têm atraído a atenção devido ao seu excelente desempenho eletroquímico. Dentre eles, o hidróxido de níquel se destaca devido a características como alta estabilidade térmica, baixo custo, não toxicidade e abundância natural de níquel para extração [10, 61, 62]. No desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia, o hidróxido de níquel vem sendo utilizado em sua forma pura ou como precursor na formação de novos compostos que demonstram excelente desempenho eletroquímico.

O hidróxido de níquel pertence a classe dos sólidos lamelares inorgânicos, sendo constituído por lamelas sobrepostas ao longo do eixo cristalográfico *c*. O espaço entre essas lamelas é denominado região interlamelar, sendo que ela pode se encontrar vazia – em compostos lamelares neutros – ou pode estar preenchida com íons (cátions ou ânions) que neutralizam as lamelas carregadas positivamente ou negativamente [11, 61]. A estrutura do hidróxido de níquel pode ser resumida em quatro fases polimorfos, duas no estado reduzido – α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ – e duas no estado oxidado – γ -NiOOH e β -NiOOH – sendo essa passagem das estruturas de Ni(OH)₂ para NiOOH um processo de oxidação, como demonstrado na **Figura 8**.

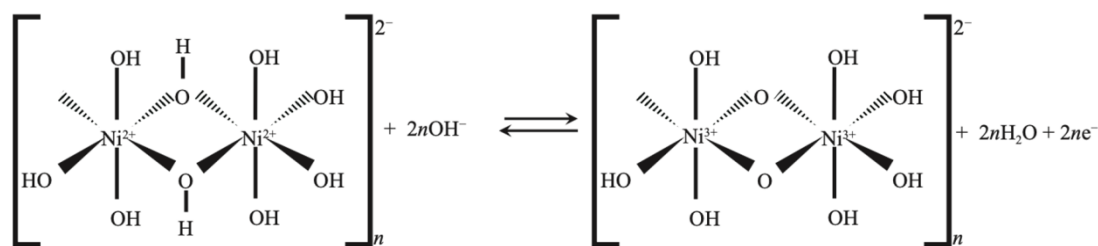


Figura 8: Processo de oxidação eletroquímica do hidróxido de níquel II hidratado polimérico. Reproduzido de Wang L, Wang J, Wang L, et al. A critical review on nickel-based cathodes in rechargeable batteries. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2022; 29: 925–941. Copyright 2025, permitido por Springer Nature [63].

As conformações das fases polimórficas alfa e beta são similares quanto a unidade estrutural formada por um arranjo octaédrico com um centro metálico de níquel coordenado a grupos hidroxila. As principais diferenças entre as duas fases polimórficas reduzidas estão em sua distância basal e na ordenação das lamelas ao longo do eixo cristalográfico *c*. Na fase polimórfica alfa, a estrutura cristalina apresenta suas lamelas orientadas randomicamente ao longo do eixo cristalográfico *c*, com parâmetros de $a = b = 3,08 \text{ \AA}$. Sua maior região interlamelar (0,7 – 0,8 nm) possibilita a interação de ânions (carbonatos ou nitratos), e moléculas de água com as lamelas, sendo esse espaçamento variável conforme o tipo de íon ou molécula na região interlamelar. Por conta de sua deficiência em íons hidroxila, sua lamela é carregada positivamente e sua composição é descrita de forma genérica como $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$, onde a carga é balanceada com a presença dos ânions de intercalação nas regiões interlamelares. Podemos assim representar a estrutura da fase polimórfica alfa com a presença dos ânions provenientes dos sais metálicos precursores na síntese como $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ [63, 64].

A estrutura da fase polimórfica beta é semelhante a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e também é formado por um arranjo octaédrico, onde o íon Ni^{2+} se encontram no centro do arranjo com átomos de oxigênio ligados na forma de um hexágono, e seus parâmetros rede $a = b = 3,16 \text{ \AA}$. Há ainda a presença de hidrogênios ligados a sítios tetraédricos formados por átomos de oxigênio na região interlamelar, mantendo as lamelas unidas. Visto isso, sua estrutura é altamente organizada ao longo do eixo cristalográfico *c*, o que corrobora para sua elevada cristalinidade, lamelas neutras e

uma região interlamelar menor espaçada (4,6 Å) [10–12, 61, 63, 65–67]. As estruturas na forma reduzida do hidróxido de níquel estão representadas na **Figura 9**.

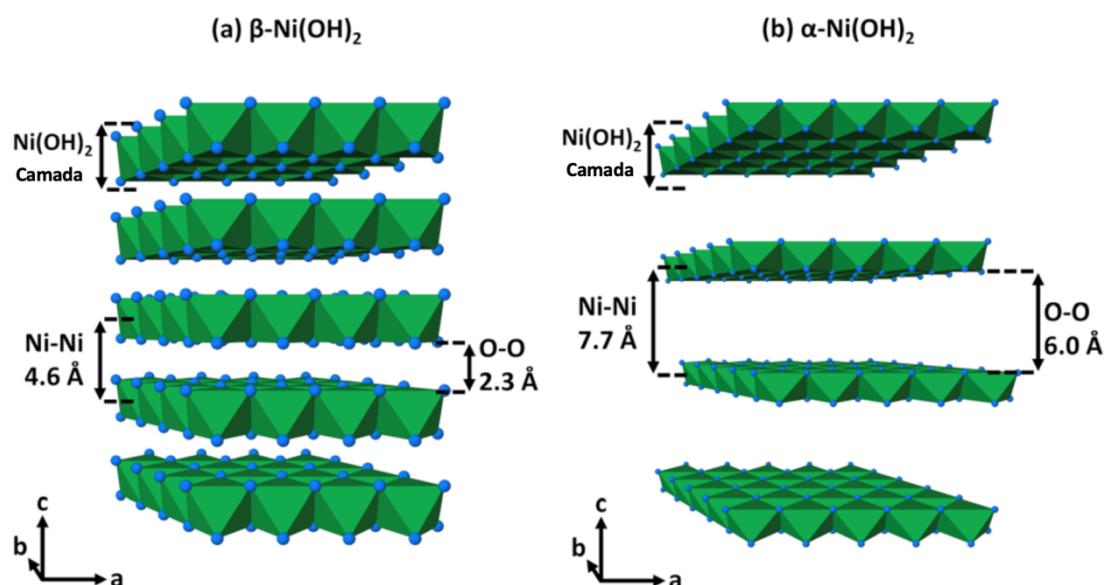
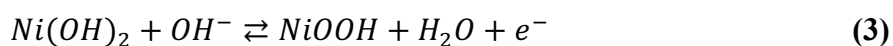


Figura 9: Representação das estruturas das fases polimórficas α -Ni(OH)₂ (a) e β -Ni(OH)₂ (b) do hidróxido de níquel. Adaptado de Lawson K, Wallbridge SP, Catling AE, et al. Determination of layered nickel hydroxide phases in materials disordered by stacking faults and interstratification. J Mater Chem A Mater 2022; 11: 789–799. Copyright 2025, permitido por Royal Society of Chemistry [66].

A passagem das fases polimórficas reduzidas para as oxidadas pode ocorrer por via eletroquímica, onde o hidróxido de níquel sofre oxidação durante o carregamento do material e sofre redução durante sua descarga em meio alcalino, como observado através da **Equação 3**, sendo a reação direta a representação da carga e a reação inversa a descarga do material.



Um melhor desempenho eletroquímico é observado quando o hidróxido de níquel se encontra na fase alfa, em consequência do seu grande distanciamento basal. A larga distância interlamelar encontrada na fase alfa permite que o eletrólito difunda e acesse uma maior quantidade de sítios eletroativos durante o processo de oxidação do material de eletrodo. Contudo, a fase polimórfica alfa é metaestável, isso significa

que ela é convertida a fase beta após alguns ciclos de carga e descarga. Os processos de conversão das fases reduzidas em oxidadas é observado por meio da **Figura 10**.

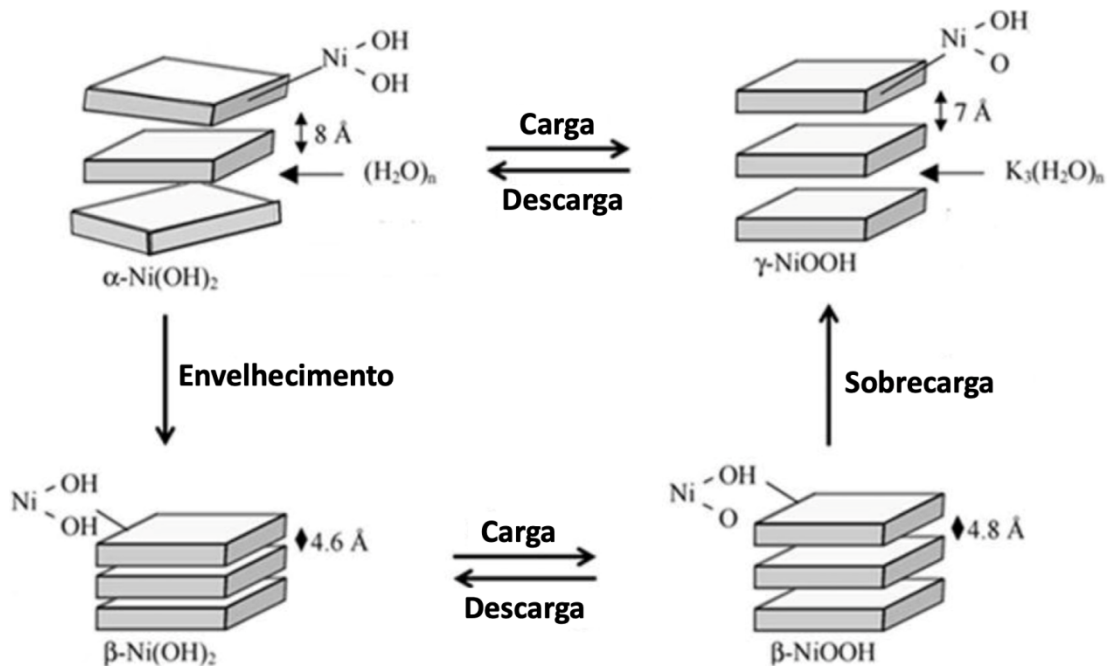


Figura 10: Representação das mudanças nas fases polimórficas do hidróxido de níquel. Adaptado por Rossini P de O, Laza A, Azeredo NFB, et al. Ni-based double hydroxides as electrocatalysts in chemical sensors: A review. TrAC - Trends in Analytical Chemistry; 126. Epub ahead of print 2020. Copyright 2025, permitido por Elsevier [11].

Durante os processos de carga dos materiais (eles originalmente em sua forma reduzida) há uma mudança na estrutura do hidróxido. Para a fase polimórfica alfa, após o carregamento de sua estrutura observamos uma reorganização de suas lamelas, onde sua forma randômica deixa de estar presente. Já na fase beta, durante o mesmo processo de carga, ocorre um aumento da região interlamelar provocado pela perda de um próton que acarreta uma intensificação da repulsão entre as lamelas. Além disso, podemos estudar as diferenças entre as capacidades de carga teóricas entre as fases polimórficas do Ni(OH)_2 , onde as estruturas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\gamma\text{-NiOOH}$ possuem valores superiores aos $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-NiOOH}$ devido a um desordenamento das camadas e uma maior distância basal, o que proporciona uma maior área superficial do material que entrará em contato com o eletrólito, possibilitando o acesso de mais sítios ativos nos processos redox.

É possível ainda a conversão da fase β -NiOOH em γ -NiOOH com a sobrecarga do eletrodo já oxidado. Esse fenômeno ocorre devido ao excesso de prótons liberados no processo oxidativo, contribuindo para uma repulsão entre os oxigênios de planos próximos e posterior intercalação de cátions e moléculas de água do eletrólito, o que leva a um aumento da distância basal. Esse fenômeno é denominado “efeito γ ” e ele é um dos principais causadores do desgaste do material ativo em eletrodos baseados em Ni(OH)₂ [10, 11, 63, 64].

Os materiais baseados em hidróxido de níquel são materiais de eletrodo que podem ser utilizados na construção de sistemas eletroquímicos, como o uso de nanopartículas de Ni(OH)₂ e folhas de óxido de grafeno reduzido (RGO) na síntese de um material de eletrodo que exibe capacitância específica de 1717 F.g⁻¹ em uma corrente de 0,5 A.g⁻¹ [68]. Outro exemplo a ser citado é a síntese do hidróxido de níquel nanoparticulado em sua fase beta com 5% de nanotubos de carbono através de métodos hidrotérmicos e ultrassônicos, originando a estrutura de Ni(OH)₂@CNT que obtém uma capacitância específica de 724 F.g⁻¹ em uma densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ [69].

Além das estruturas anteriormente citadas, também são estudados novos materiais desenvolvidos a partir de MOFs com hidróxido de níquel. Como exemplo, foi desenvolvido um compósito por meio do crescimento de uma camada de hidróxido de níquel sobre a superfície de um MOF de ferro para a aplicação em supercapacitores. A capacidade específica do Fe-MOF@Ni(OH)₂-20 (onde o “20” diz respeito ao processo de síntese do material, onde o MOF de ferro foi agitado em solução durante 20 minutos) determinada foi de 168 mAh.g⁻¹ em uma corrente de 1 A.g⁻¹, valor superior àquele visto para o Fe-MOF puro, que foi de 47,5 mAh.g⁻¹, evidenciando uma melhora na capacidade de armazenamento do material [70].

A síntese de novas estruturas também promove o desenvolvimento em outros setores de pesquisa, como os processos de conversão de energia. Um exemplo voltado para essa área pode ser evidenciado na formação de nanofitas de Ni(OH)₂ com duas a três camadas de espessura que demonstram excelentes resultados como material ativo no processo de evolução de oxigênio (sobrepotencial de 162 mV) se comparado com o hidróxido de níquel convencional (sobrepotencial de 620 mV)

[71]. Outro procedimento possível seria a adição de ferro (Fe^{3+}) no eletrólito de um sistema com o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ previamente sintetizado, que contribui para uma espontânea adsorção desse metal nas bordas das nanofolhas do hidróxido de níquel, gerando um composto que apresenta uma melhora na atividade da OER, visto que normalmente o valor de sobrepotencial para o hidróxido de níquel chega a valores acima de 200 mV e com a ação do ferro no meio os valores são abaixo desse referencial do hidróxido [72]. Além disso, é possível usar determinados heteroátomos para dopar outros compostos visando uma melhora catalítica nos processos de quebra da molécula de água. Como exemplo, foi utilizado o vanádio para dopar o hidróxido de níquel por meio de um método hidrotermal, gerando uma melhora nas catálises de OER e HER. As nanofolhas de hidróxido de níquel dopado com vanádio cresceram sobre uma espuma de níquel e seu valor de sobrepotencial para OER em uma densidade de corrente de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi de apenas 275 mV [73].

3 – Objetivos

3-OBJETIVOS

3.1-Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver materiais baseados em compósitos formados por ZIF-67/Ni(OH)₂ ou CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ para serem utilizados respectivamente como materiais de eletrodo para áreas de armazenamento e conversão de energia.

3.2-Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar o ZIF-67 e seu análogo CoFe-ZIF-67 na proporção de 75:25 de íons Co²⁺ e Fe²⁺, respectivamente.
- ✓ Sintetizar o Ni(OH)₂ através do método Tower.
- ✓ Caracterizar estruturalmente os materiais por meio de Análise termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).
- ✓ Depositar os materiais sobre os substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).
- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico dos materiais depositados sobre FTO baseados em ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ por meio de Voltametria Cíclica (CV), curvas de Carga e Descarga Galvanostáticas (GCD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).
- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico dos materiais frente a eletrólise da água, utilizando para isso a técnica de Voltametria de Varredura Linear (LSV).

4 – Metodologia

4-METODOLOGIA

4.1-Síntese dos materiais

4.1.1-Síntese do ZIF-67

A síntese do MOF de cobalto (ZIF-67) foi desenvolvida conforme preconizado pela literatura [74]. Inicialmente, em um balão de fundo chato foram misturados 25 mL de metanol com 0,3120g ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol) de acetato de cobalto tetrahidratado. O meio reacional permaneceu estático por 10 minutos e, logo em seguida, foi adicionado 0,410 g ($5,0 \cdot 10^{-3}$ mol) de 2-metilimidazol. Por fim, a solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético – velocidade aproximada de 600 RPM – a temperatura ambiente por 12 horas. Ao final foi obtido uma dispersão coloidal de ZIF-67 de coloração púrpura.

4.1.2-Síntese do CoFe-ZIF-67

A síntese do CoFe-ZIF-67 foi realizada utilizando-se a mesma metodologia aplicada para a síntese anterior [53]. Em um balão de fundo chato foram misturados 25 mL de metanol com 0,2335g ($9,375 \cdot 10^{-4}$ mol) de acetato de cobalto tetrahidratado e 0,0868g ($3,125 \cdot 10^{-4}$ mol) de sulfato de ferro heptahidratado. O sistema permaneceu estático por 10 minutos e, logo em seguida, foi adicionado 2-metilimidazol em uma proporção de 1:4 (em mol), em relação aos sais adicionados, ou seja, o mesmo valor referente a síntese do ZIF-67 ($5,0 \cdot 10^{-3}$ mol). Por fim, a solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético a temperatura ambiente por 12 horas. Ao final obtivemos uma dispersão coloidal de um MOF de cobalto e ferro.

4.1.3-Síntese do Glicerolato de Níquel

A síntese do glicerolato de níquel foi realizada através do método Tower [75, 76]. Inicialmente 1,3937g ($5,6 \cdot 10^{-3}$ mol) de acetato de níquel tetrahidratado foram pesados e transferidos para um balão de fundo chato. Em seguida, foram adicionados 15 mL de glicerina anidra sob agitação, com o auxílio de um agitador magnético durante 2 horas. Após a completa solubilização do sal, foram adicionados lentamente a solução, ainda sob agitação, $11,2 \cdot 10^{-3}$ mols de KOH dissolvidos em 10 mL de n-

butanol. Após a adição, o sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente durante 6 horas. Por fim, uma dispersão coloidal de coloração verde foi obtida.

4.2- Caracterização dos materiais

4.2.1- Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) localizado no campus Samambaia da Universidade Federal de Goiás (UFG). Como o procedimento é realizado com uma substância sólida, a leitura foi feita por meio de uma amostra em pó de ZIF-67 sintetizado por meio de um precursor de nitrato de cobalto. Os resultados foram levados em consideração para as leituras do ZIF sintetizado neste trabalho (com o acetato de cobalto). A leitura foi registrada em ar atmosférico com uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto em uma faixa de temperatura de 35 a 800 °C.

4.2.2- Difractometria de Raios-X (XRD)

A difração de Raios-X dos materiais ZIF-67, CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foi realizada em um difratômetro DRX-6000 da Shimadzu, utilizando radiação de Cu (K α) (1,5418 Å, 40 kV, 30 mA), passo de 0,02° na faixa de 2 θ de 5 – 80°. O equipamento utilizado para realizar as medidas se encontra na Central de Análises Multiusuários do Instituto de Química da UFG. Essas análises foram realizadas em lamínulas de microscópio que continham as suspensões coloidais dos materiais. As lamínulas contendo os materiais foram tratadas termicamente da seguinte forma: ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 foram aquecidos em uma estufa a 80 °C por 2 horas; Ni(OH)₂, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foram calcinados em uma mufla a 240 °C por 30 minutos.

4.2.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais sintetizados ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), localizado no Instituto de Física da UFG. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão da Joel JEM-2100 FEG®, equipado com EDS, Thermo Scientific com tensão de

aceleração de 200 kV. As amostras foram separadas em lâminas de microscópio, sendo gotejadas pequenas quantidades dos materiais em estudo nelas e posteriormente tratadas termicamente em uma estufa a 80 °C por 2 horas.

4.2.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais sintetizados ZIF-67, CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foram realizadas pelo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) localizado no parque tecnológico na UFG. O preparo das amostras para a análise foi similar ao descrito no procedimento do XRD, com a deposição e posterior aquecimento dos materiais sobre as lâminas de FTO. As imagens foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Joel JSM7100F com tensão de aceleração de elétrons de 2,5 kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED). As análises composicionais foram realizadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de Raios X Oxford Instruments XMax-n 80 acoplado ao microscópio.

4.2.5-Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A análise dos elementos presentes na superfície dos compósitos baseados em ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foi realizada em São Carlos, no Instituto de Física da UFSCAR. A leitura foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X, utilizando um Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios-X K-Alpha (Thermo Fisher Scientific ®, UK) com analisador hemisférico de elétrons e fonte de radiação monocromática Al K α (1486,7 eV) com energia de passagem de 50 eV onde os espectros de pesquisa e de alta resolução foram obtidos para os elementos: cobalto, níquel, oxigênio e carbono para o material ZIF-67/Ni(OH)₂; e cobalto, níquel, oxigênio, carbono e ferro para o material CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

4.2.6-Eletrodos de FTO modificados com os materiais

Para as análises eletroquímicas, os materiais foram depositados na forma de filmes em substratos de FTO. Uma área de 1 cm² foi delimitada nesta superfície através do auxílio de fita adesiva para realizar as deposições.

Para os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67 ou CoFe-ZIF-67, a deposição foi realizada através da técnica de drop-casting. Um volume total de 10 µL da dispersão coloidal foi transferido com o auxílio de uma micropipeta sobre a área delimitada do substrato de FTO. Após a deposição dos materiais sobre os substratos de FTO, os mesmos foram mantidos sob aquecimento de 80°C por 2 horas em uma estufa até a obtenção de um filme.

Para a obtenção dos filmes de glicerolato de níquel sobre os substratos de FTO foi utilizado a técnica de deposição por spin-coating. Um volume de 10 µL da dispersão coloidal de glicerolato foi transferido com o auxílio de uma micropipeta para a superfície do substrato de FTO. Após este procedimento, uma rotação de 2500 rpm por 1 minuto foi aplicada para obtenção de um filme muito fino sobre a superfície do FTO. Após o processo, os eletrodos foram secos em uma mufla a 240°C durante 30 minutos, para total eliminação dos solventes provenientes da síntese dos materiais.

Para a preparação dos compósitos de ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ na forma de filmes sobre a superfície de FTO foi utilizada a seguinte metodologia. Inicialmente 10 µL da dispersão coloidal de ZIF-67 ou CoFe-ZIF-67 foram transferidos para a superfície do substrato de FTO e posteriormente secos em uma estufa à 80°C por 2 horas. Após este procedimento, 10 µL da dispersão coloidal de glicerolato de níquel foram transferidos para a superfície dos eletrodos de FTO modificados previamente. A seguir, o eletrodo foi submetido a uma rotação de 2500 rpm durante 1 minuto, até a obtenção de um filme fino e homogêneo. Por conseguinte, os substratos de FTO modificados foram levados até a mufla onde permaneceram por 30 minutos a uma temperatura de 240°C, para total eliminação dos solventes provenientes da síntese dos materiais.

4.3-Descrição dos métodos eletroquímicos

4.3.1-Voltametria cíclica (CV)

A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial no eletrodo de trabalho, onde o eletrodo de referência mantém seu potencial constante, para que haja a “varredura” entre dois potenciais pré-determinados. Com isso, é possível observar a variação da corrente elétrica durante a varredura de potencial. Na medida em que o potencial atinge valores mais positivos, o processo oxidativo (perda de elétrons) das espécies químicas é evidenciado e, quando o potencial atinge valores mais negativos, observamos o processo de redução (ganho de elétrons) [3].

A técnica da voltametria cíclica foi aplicada aos materiais de eletrodo utilizando um Potenciostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605) localizado no Instituto de Química UFG. A montagem do sistema foi organizada em três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de FTO modificado com as amostras em estudo, como eletrodo de trabalho. O eletrólito foi KOH 1 mol.L⁻¹ e a faixa de potencial utilizada foi de -0,1 V a 0,55 V. Inicialmente o teste aplicado consistia na aplicação de vários ciclos com uma mesma velocidade de varredura para que o material de eletrodo entrasse em equilíbrio. No procedimento foram aplicados 50 ciclos com uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Junto a isso, foram aplicados testes com diferentes velocidades de varredura – 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV.s⁻¹.

4.3.2-Carga e descarga galvanostática (GCD)

A técnica de carga e descarga galvanostática é realizada através de procedimentos experimentais onde um valor máximo de potencial é adotado (potencial de corte) e um valor de densidade de corrente é determinado para a realização da leitura. O carregamento do material eletroativo é identificado pelo crescimento do potencial no decorrer do tempo, bem como o descarregamento é identificado pela diminuição do potencial com o passar do tempo.

Esse experimento gera resultados essenciais no cálculo de capacidade (ou capacitância) de carga dos materiais em estudo, sendo ele realizado em um Potenciostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605) localizado no Instituto de Química UFG. As curvas de carga e descarga foram obtidas em uma

faixa de potencial de +0,0 V a +0,43 V empregando diferentes densidades de corrente, de 1 a 12 A.g⁻¹ em um meio alcalino (KOH_(aq) na concentração de 1 mol.L⁻¹) utilizando o mesmo sistema de três eletrodos da voltametria cíclica. Objetivando melhor precisão nos resultados, para cada densidade de corrente aplicada foram realizados dois ciclos de carga e descarga em cada um dos eletrodos de FTO modificados, sendo sempre o último deles usado nos cálculos e análises para determinação da capacidade de armazenamento de energia. Além disso, para o material que apresentou maiores valores de armazenamento de energia, foi realizado um teste de durabilidade do eletrodo, que consistindo na aplicação de 5000 ciclos de carga e descarga utilizando uma densidade de corrente de 12 A.g⁻¹.

4.3.3-Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica pode ser usada com várias finalidades como na caracterização elétrica, análise da dupla camada, difusão que ocorre em um processo eletroquímico de eletrodo, entre outros. É possível também o estudo dos mecanismos de diversos materiais como sistemas de eletrodo, eletrólitos sólidos e polímeros condutores [77, 78]. As leituras foram realizadas em um Potenciostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605) localizado no Instituto de Química UFG. A montagem do sistema foi organizada em três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de FTO modificado com as amostras em estudo, como eletrodo de trabalho, sendo todo o sistema imerso em um eletrólito de KOH 1 mol.L⁻¹. Inicialmente foram aplicados 20 ciclos de voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ para a estabilização do eletrodo com o meio eletrolítico e em seguida a leitura de impedância foi realizada. Os parâmetros aplicados foram de um potencial de circuito aberto de +0,50 V, faixa de espectro de 0,01 a 10000 Hz, com amplitude de ±0,01 V. A simulação do circuito elétrico equivalente dos espectros de impedância adquiridos experimentalmente foi realizada por meio do Software Nova[®], versão 1.11 (Metrohm Autolab).

A EIS pode ser quantificada aplicando uma pequena perturbação de baixa amplitude (5 a 10 mV) em diversos potenciais, sendo possível a medida do ângulo de fase entre a voltagem da corrente alterada e o sinal de corrente em função da

frequência da onda senoidal. Ela mede como um sistema eletroquímico responde a uma pequena perturbação de tensão senoidal aplicada em diferentes frequências [20, 77].

A interpretação da análise de EIS normalmente é realizada através dos diagramas de Nyquist e de Bode fase e pela relação criada entre o gráfico obtido pelos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente, o que auxilia na compreensão dos mecanismos de armazenamento de energia estudados. O diagrama de Nyquist apresenta os dados de impedância real e imaginária que levam uma representação gráfica como Z_{real} vs $Z_{imaginária}$. O seu plano complexo é determinado como $Z = Z' + jZ''$ e é medido em diferentes frequências. Sua estrutura é formada por uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma específica frequência. Ele é plotado em um plano cartesiano onde na abscissa temos a parte real (Z') que traduz os termos resistivos e na ordenada a parte imaginária (Z'') que traduz os termos capacitivos ou indutivos [20, 79, 80].

No diagrama de Bode as representações mais comuns são aquelas onde o eixo das ordenadas leva o ângulo de fase (Φ) dado em graus ou o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) dado em ohms (Ω) e no eixo das abcissas o logaritmo da frequência dado em Hertz. Com isso é possível obter valores de resistência da solução na região de domínio de altas frequências [20, 80].

A análise do diagrama de impedância no plano complexo se torna interessante na medida em que ele auxilia na identificação de alguns elementos de circuito elétrico, como resistores, capacitores e indutores. A **Figura 11** exemplifica gráficos obtidos por meio da EIS em um determinado circuito elétrico. O circuito usado nesse sistema gráfico foi $R_1(R_2C_1)$, onde $R_1 = 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $R_2 = 14000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $C_1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ [80].

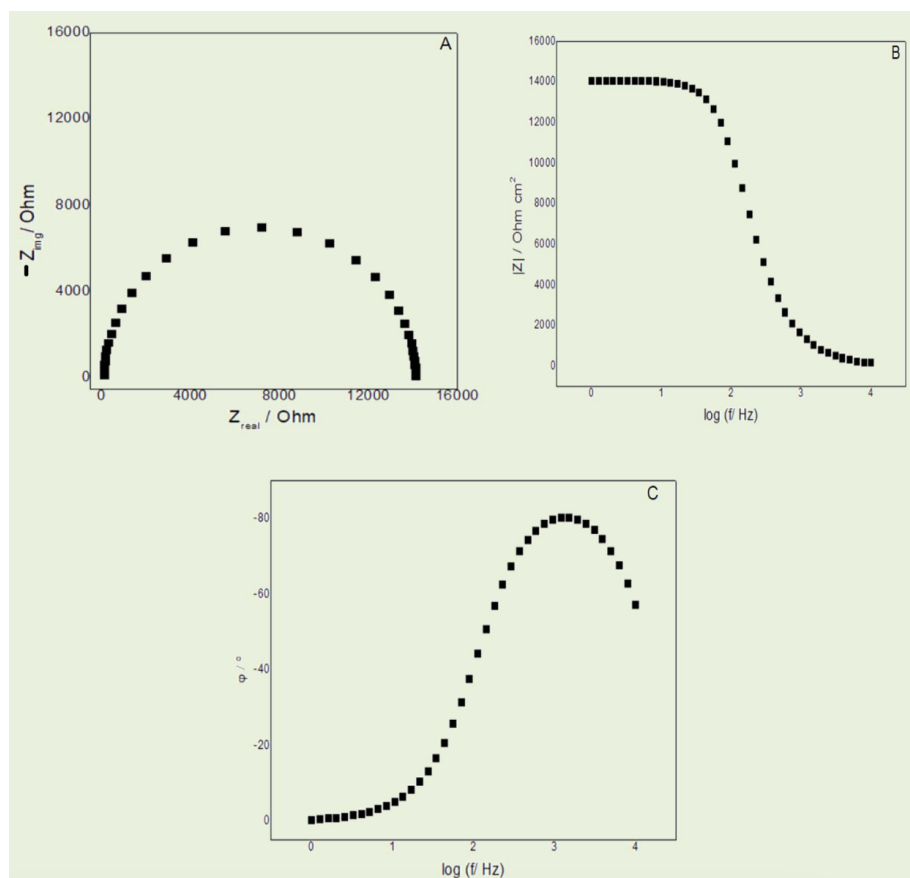


Figura 11: Representações gráficas de (A) Diagrama de impedância no plano complexo; (B) Impedância no diagrama de Bode, na forma $|Z|$ vs $\log(f/\text{Hz})$; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma Φ vs $\log(f/\text{Hz})$. Reproduzido por Ribeiro J. *Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations*. *Revista Virtual de Química* 2020; 12: 1626–1641. Copyright 2025, permitido por autores e *Revista Virtual de Química* [80].

O diagrama de Nyquist é uma medida de impedância que pode exibir três regiões específicas: uma interceptação no eixo real, um semicírculo na região de alta frequência seguido por uma reta (ou um segundo semicírculo) na região de baixa frequência. As diferentes regiões no diagrama podem estar relacionadas aos processos de transferência de carga dos materiais em estudo. Os dados de impedância são simulados através de um circuito elétrico. C representa a capacitância do eletrodo e R a resistência das reações redox. Sua leitura auxilia na compreensão do tipo de material trabalhado, sendo ele um EDLC, pseudocapacitivo ou do tipo bateria, a partir de uma leitura das angulações relacionadas ao eixo Z' . Para EDLC, normalmente é observado um ângulo $\sim 90^\circ$, representado por uma reta e pela ausência de semicírculo e difusão dos íons, sendo regido por processos não-faradaicos. Em

materiais pseudocapacitivos, o semicírculo já está presente de forma discreta em regiões de alta frequência, seguido pela reta na angulação $\sim 90^\circ$. Já em baterias o semicírculo é bastante visível e a sua reta aparece depois, demonstrando um processo mais lento de troca de carga no sistema. A angulação da reta normalmente segue o valor de 45° [81, 82]. A **Figura 12** representa essa leitura de forma genérica em um sistema eletroquímico.

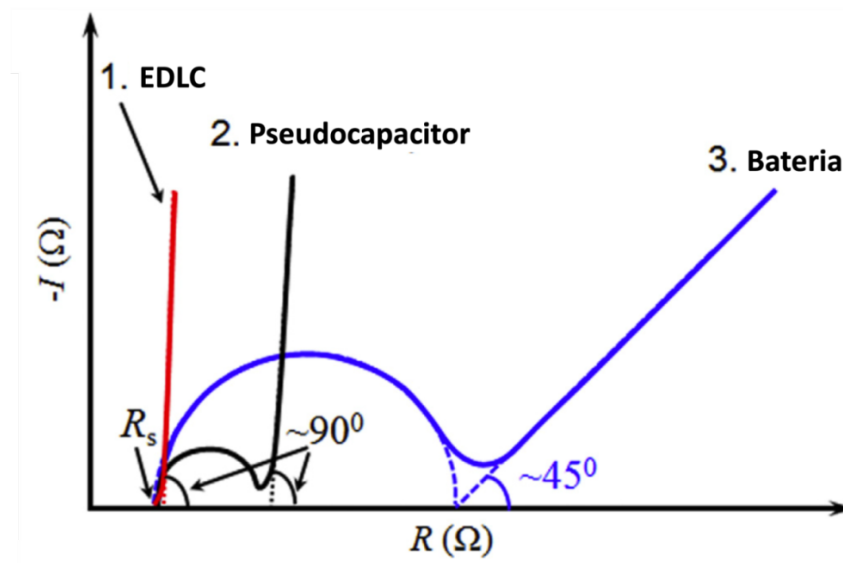


Figura 12: Diagrama de Nyquist típico para materiais EDLC (1), pseudocapacitivos (2) e do tipo bateria (3). Adaptado de Xie J, Yang P, Wang Y, et al. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. Journal of Power Sources 2018; 401: 213–223. Copyright 2025, permitido por Elsevier [82].

O circuito de Randles é usado no auxílio das análises EIS em sistemas eletroquímicos. Essa forma de representação considera que a corrente faradaica resultante da transferência de elétrons na interface sempre estará associada ao componente capacitivo [83]. A representação de R_e demonstra a resistência da solução, também conhecida como resistência do eletrólito (R_Ω) ou resistência da solução eletrolítica (R_e), que seria uma resistência ôhmica do eletrólito entre o eletrodo de referência e superfície do eletrodo de trabalho. Essa resistência está associada em série com uma capacitância C e em paralelo com uma resistência de transferência de carga R_{tc} e pode também estar associada a uma impedância de Warburg (Z_w). Esse circuito auxilia de forma satisfatória na análise de processos que ocorrem em regiões de alta frequência, sendo necessário uma adequação do circuito

quando analisado as regiões de baixa frequência [20, 79, 80, 83]. Observe a **Figura 13** que exibe um circuito equivalente simples do tipo Randles.

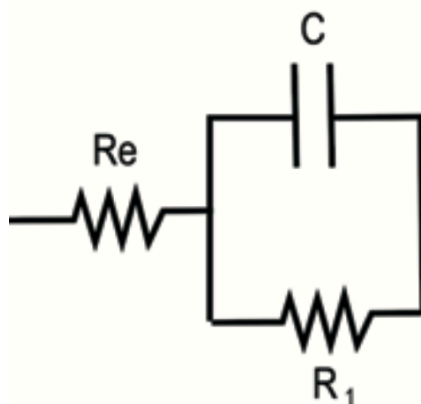


Figura 13: Circuito equivalente simples do tipo Randles – Reproduzido de RIBEIRO DV, SOUZA CAC, ABRANTES JCC. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais 2015; 8: 529-546. Copyright 2025, permitido por Creative Commons Attribution [79].

4.3.4-Voltametria de varredura linear (LSV)

A técnica de voltametria linear é um processo em que o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente conforme há uma mudança nos valores de corrente em função do tempo. Podemos estudar qual é a relação do material com a facilidade de realizar a reação de evolução de oxigênio, que é uma reação de oxidação que compõe o processo de quebra da molécula de água [38].

Para o início das análises, os eletrodos de FTO previamente modificados passaram por 40 ciclos de voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para que houvesse a estabilidade do eletrodo com o eletrólito ($\text{KOH}_{(\text{aq})}$ na concentração de 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A montagem dos eletrodos seguiu o mesmo padrão adotado na voltametria cíclica, um sistema de três eletrodos. Com isso, o teste de voltametria linear foi realizado em uma janela de potencial de -0,1 V a 0,55 V, sendo aplicada em cada material em estudo uma velocidade de varredura de 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Junto a isso, visando a análise da durabilidade do eletrodo que demonstrou melhor performance durante a voltametria linear, foi realizado um teste de

cronopotenciometria que consiste em fixar um valor de corrente (no caso, 10 mA) e observar a variação do potencial durante 10 horas seguidas.

5 – Resultados e Discussão

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1-Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica onde a massa de uma amostra é monitorada em função do aumento da temperatura em uma atmosfera específica. O gás usado no processo pode ser inerte ou reativo. A leitura é feita por meio do aumento da temperatura do sistema e quando há um decrescimento intenso na curva indica que houve uma perda significativa de massa do material [84].

A análise termogravimétrica foi realizada para a amostra de ZIF-67 para que a relação entre a temperatura de aquecimento e sua decomposição fossem comparadas. O resultado da análise está apresentado na **Figura 14**.

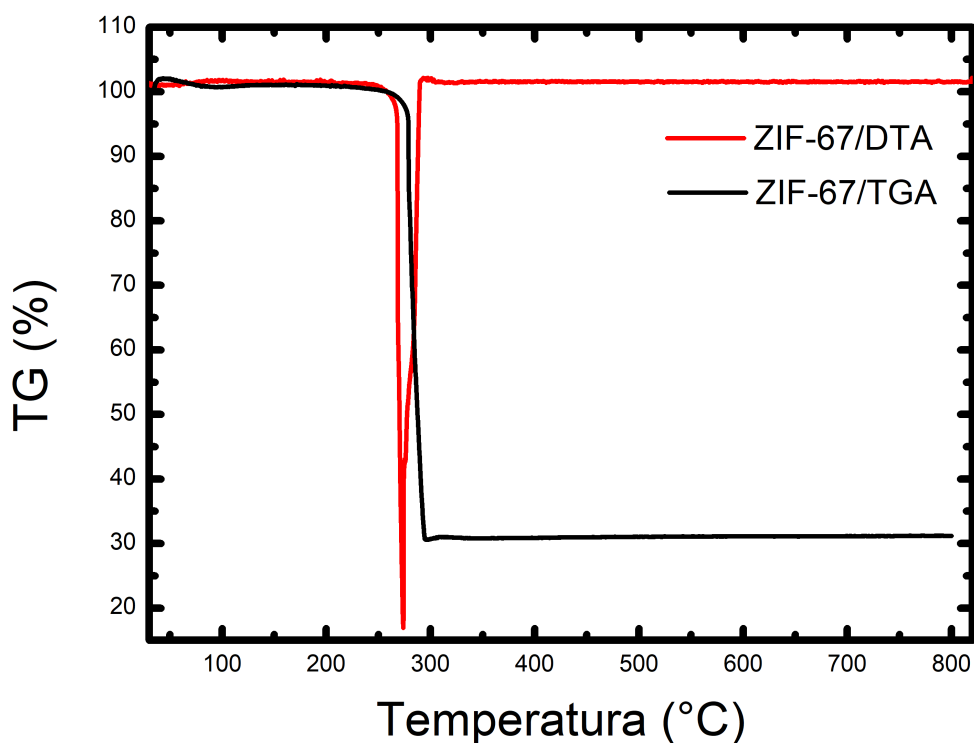


Figura 14: Análise termogravimétrica para o ZIF-67.

A perda de massa do material advinda do aumento da temperatura é notória. No início, valores de 30 a 250 °C, aproximadamente, demonstram a perda de água que poderia estar absorvida na estrutura ou até mesmo de moléculas não reagidas que se encontravam ainda junto ao material [85] em um teor próximo de 3,9% de sua

massa. Logo o gráfico apresenta somente uma perda significativa de massa, fator que se relaciona a presença de ligantes orgânicos (como nesse caso, o 2-metilimidazol) [86, 87]. A região onde há essa perda considerável de massa (variação média de 68,7% da sua massa no início e no fim desse evento) pode estar relacionada a decomposição térmica do ZIF-67, o que ocorre por volta de 270 °C, onde sua massa inicial de aproximadamente 5,92 mg caiu para um valor de aproximadamente 1,85 mg. Essa leitura se torna importante devido ao processo de preparação dos eletrodos para o estudo eletroquímico. No tratamento dos compósitos de ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 juntamente com o Ni(OH)₂ há uma etapa onde o sistema é aquecido a 240 °C. Como a decomposição térmica do ZIF-67 só ocorre em temperaturas superiores a utilizada no tratamento térmico, garantimos assim que a estrutura do MOF não sofreu alterações. A leitura de análise térmica diferencial (DTA) também foi realizada, sendo evidenciado a presença de um evento durante o aquecimento, sendo ele, no caso, a decomposição térmica do material.

5.2-Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de Difração de Raios-X foi adotada para identificar e determinar as fases cristalinas e as propriedades estruturais dos materiais de estudo. Essa análise consiste na incidência da radiação (Raios-X) em uma amostra para detectar fótons difratados, consequência de sua interação com os átomos [88]. A radiação que incide na amostra é refletida pelos planos de átomos paralelos, sendo a formação de feixes difratados consequência de interferências construtivas. Essa interferência ocorre quando a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos por planos adjacentes é um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ . Isso pode ser calculado através da Lei de Bragg [89]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Na **Equação 4**, o valor de θ faz referência ao ângulo medido entre o raio incidente e os planos do cristal, o valor de d diz respeito à distância entre os planos de átomos, n a ordem de difração e λ o comprimento de onda dos feixes de raios X incidentes no cristal [18, 90].

A técnica de difração de raios-X foi aplicada em cada um dos materiais de estudo para a caracterização dos compostos, sendo as amostras preparadas por meio de uma deposição do material em estudo sobre a lamínula, utilizando a técnica de drop-casting. Posterior a deposição, as lamínulas modificadas com os materiais foram tratadas termicamente para a evaporação dos solventes provenientes da síntese dos materiais e para que houvesse aderência das amostras na superfície dos substratos. As lâminas modificadas com os MOFs de ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 foram aquecidas em uma estufa à 80°C durante 2 horas. Para a lâmina com glicerolato de níquel o tratamento foi realizado em uma mufla à 240 °C por 30 minutos. Já para os compósitos (ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂), o tratamento térmico foi realizado em duas etapas, sendo a primeira idêntica ao realizado nos MOFs seguido do mecanismo utilizado para o Ni(OH)₂ puro. Na **Figura 15** são apresentados os difratogramas de raios-X dos materiais Ni(OH)₂, ZIF-67, CoFe-ZIF-67, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

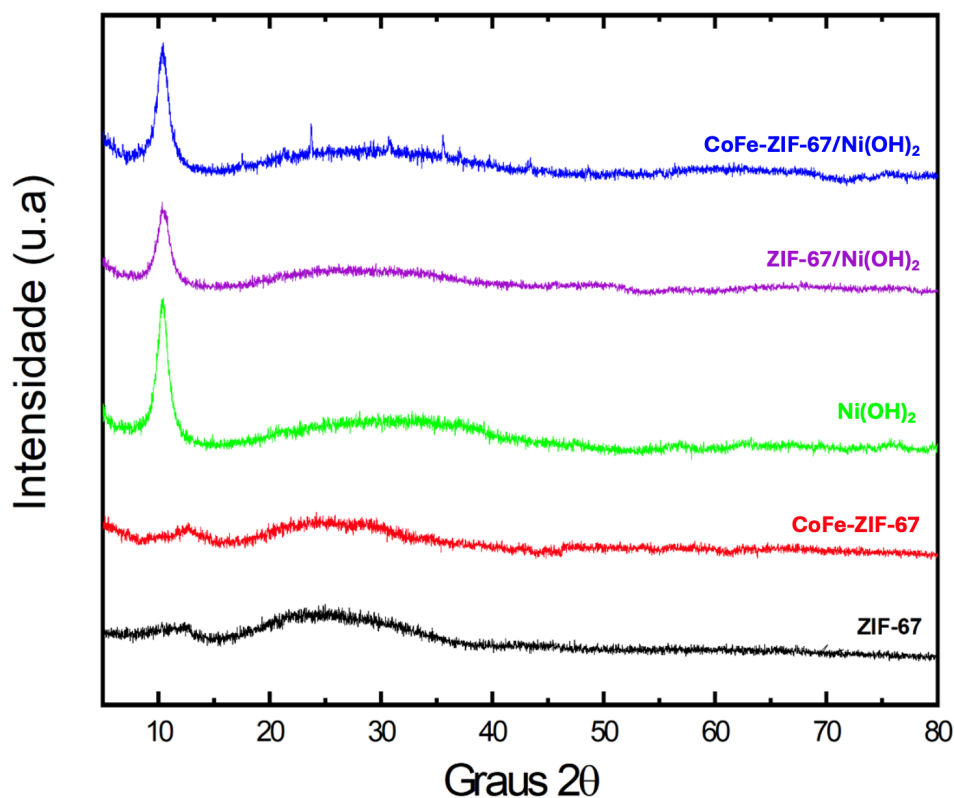


Figura 15: Difratograma de raios-X para os filmes de ZIF-67, CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

O difratograma de raios-X para o ZIF-67 apresentou um padrão de difração tipicamente amorfo, onde percebe-se a ausência de picos de difração significativos durante a leitura dos ângulos de reflexão da amostra, fato esse já esperado por conta da presença de acetato de cobalto como reagente na síntese desse material, formando um sistema coloidal de estruturas nanoparticuladas e amorfas de ZIF-67 [74, 91]. Para o CoFe-ZIF-67, observamos um padrão de difração muito similar ao do ZIF-67. O resultado observado já seria esperado visto que a rota sintética dos dois materiais é similar, apenas introduzindo sulfato de ferro na formação do composto. Para a amostra de Ni(OH)₂, podemos observar a presença de apenas um único pico de difração localizado na região próxima de $2\theta = 10^\circ$. Este padrão de difração não é característico das fases alfa ou beta do hidróxido de níquel, sugerindo que o composto formado através do método Tower não é um hidróxido metálico. Segundo Gonçalves e colaboradores [92] este padrão de difração está relacionado com a formação de estruturas lamelares relativamente organizadas, onde o centro metálico, íon Ni²⁺, está conectado em ponte por ligantes do tipo hidroxila ou glicerolatos, originados através da reação entre o glicerol com hidróxido de potássio [18, 93]. Embora, a dispersão coloidal seja caracterizada como um glicerolato de níquel e não um hidróxido metálico, durante os processos eletroquímicos de carga e descarga em meio alcalino, o glicerolato de níquel possui a tendência de ser transformado em hidróxido de níquel [94].

Ao analisar os difratogramas dos compósitos de ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂, observamos a presença de apenas um pico de difração na mesma região observada no difratograma do Ni(OH)₂, algo esperado tendo em vista os materiais precursores dos compósitos. Contudo, há uma diminuição da intensidade desse pico para estes dois compósitos, que é de fato previsível por conta de seus MOFs precursores possuírem características amorfas (ZIF-67 e CoFe-ZIF-67).

5.3-Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Esta técnica tem como objetivo a caracterização morfológica do material, auxiliando na visualização da estrutura de maneira mais intrínseca. É possível identificar o tamanho das nanopartículas e as distâncias interlamelares entre elas, bem como a sua estrutura e orientações de fases. Seu mecanismo de funcionamento é

baseado na geração de um feixe de elétrons que é transmitido através de uma fina camada de amostra. Os feixes resultantes da sua interação com a amostra serão combinados por uma lente objetiva gerando as informações morfológicas do material. As imagens serão vistas através de uma tela fosforescente ou pela sensibilização de um filme [95, 96].

As imagens das microscopias eletrônicas de transmissão para os materiais ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 estão apresentadas na **Figura 16**. As imagens de MET **Figura 16 (A-B)** são exibidas no grau de magnificação de 20 nm para os materiais ZIF-67 e CoFe-ZIF-67, respectivamente. As nanopartículas em destaque estão bem distribuídas no meio, apresentando um aspecto circular e com regiões mais sombreadas do que outras, representando locais de maior aglomeração dos nanomateriais. Essas características contribuem para um aumento da área superficial do meio e uma transição eletrônica facilitada entre as partículas. Por consequência, esse material ganha destaque na área de armazenamento de energia, visando atingir altos valores de capacidade energética e boa condução de corrente elétrica [18].

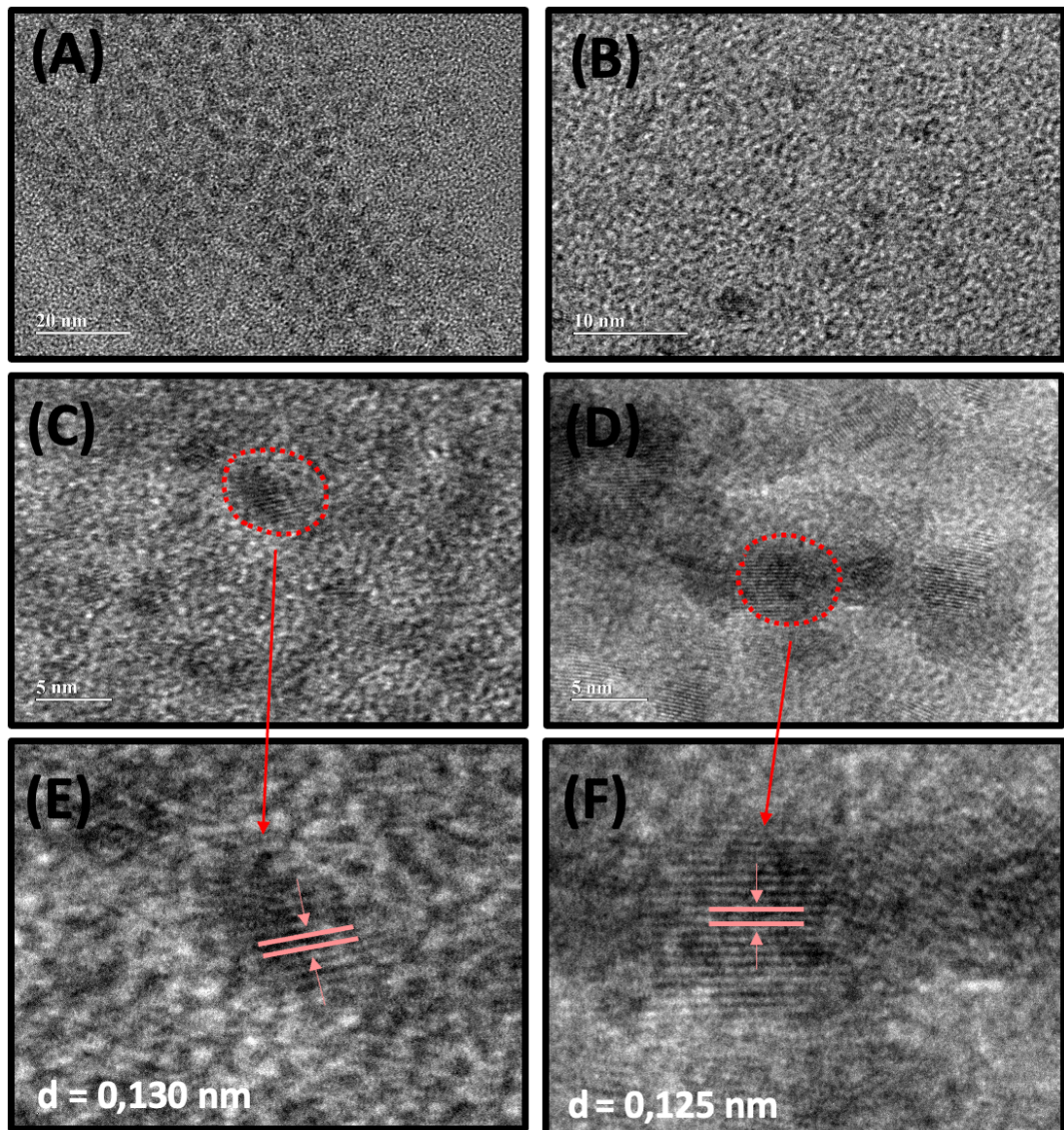


Figura 16: Imagens TEM de alta resolução para as nanopartículas de MOF de CoFe-ZIF-67 (A, C e E) e de ZIF-67 (B, D e F).

Em seguida, na **Figura 16 (C-D)**, há um aumento no grau de magnificação das imagens para 5 nm, possibilitando um olhar mais intrínseco para os nanomateriais. Nestas imagens, foram destacadas (através de um círculo vermelho) áreas onde as partículas aparentam estar mais agregadas para que haja um estudo sobre a distância entre elas. Com a ampliação das imagens (**Figura 16 E e F**) é possível observar franjas de interferência relacionadas ao plano cristalográfico (112) [97], cujo espaçamento é de aproximadamente 0,130 nm para o CoFe-ZIF-67 e 0,125 nm para o ZIF-67. A presença dessas franjas possivelmente está relacionada com a formação de um óxido de cobalto durante o aquecimento do meio ocasionado pela

leitura da microscopia. A síntese dos MOFs utilizando um precursor de acetato de cobalto gera coloides, fator esse relevante se pensarmos na utilização desses compostos na forma de filmes, facilitando sua deposição e melhor distribuição sobre um substrato [58].

5.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é usada para a caracterização de uma amostra, sendo possível identificar estruturas nanoparticuladas através de imagens baseadas em elétrons refletidos do material em estudo. As imagens das microscopias SEM dos cinco materiais em estudo estão demonstradas nas **Figuras 17 a 19**, sendo as três primeiras referentes aos compostos puros (ZIF-67, CoFe-ZIF-67 e glicerolato de níquel) e as duas últimas referentes aos compósitos de ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. As amostras foram preparadas através da deposição de pequena quantidade dos materiais em um substrato de FTO.

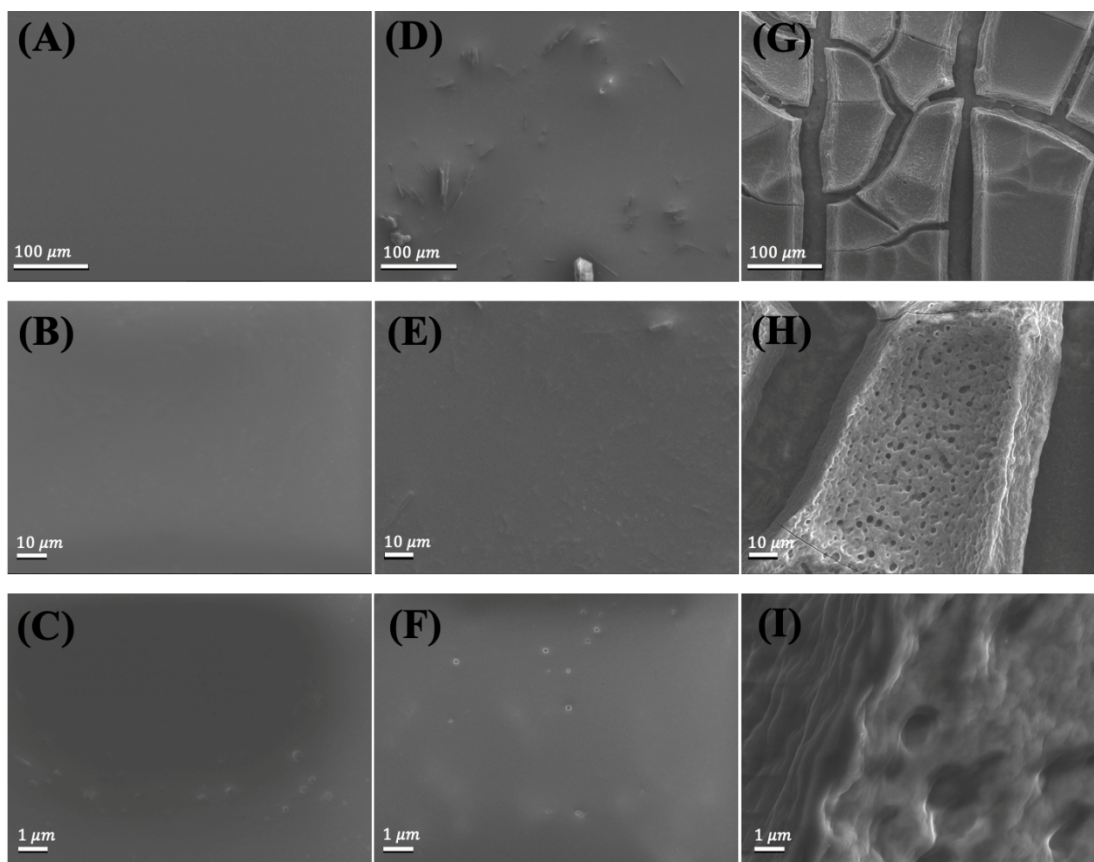


Figura 17: Imagens SEM para as nanopartículas de ZIF-67 (A, B e C), CoFe-ZIF-67 (D, E e F) e Ni(OH)₂ (G, H e I).

Por meio da **Figura 17** identificamos diferentes resoluções para as imagens dos compostos em estudo, com graus de magnificação de 250 vezes (**Figuras 17 A, D e G**), 1000 vezes (**Figuras 17 B, E e H**) e 10000 vezes (**Figuras 17 C, F e I**). Para o ZIF-67, é claro a homogeneidade do material sobre o substrato, onde não é visível nenhuma grande superfície [53, 58], conforme **Figura 17C**. As imagens referentes ao CoFe-ZIF-67 são similares ao MOF de cobalto. Já nas imagens da **Figura 17 G – I**, podemos notar rachaduras no material depositado sobre o substrato. Possivelmente, advindas do processo de aquecimento (240 °C durante 30 minutos) para a remoção da glicerina, proveniente da síntese do glicerolato de níquel [68, 92, 98]. O glicerolato depositado sobre o substrato apresenta-se com um aspecto poroso, cujo tamanho de poros está na ordem de 1 µm, conforme **Figura 17 H e I**. O aspecto superficial do composto demonstra pequenas esferas, com um aparente aspecto poroso. As análises para os compósitos também foram realizadas, sendo elas evidenciadas na **Figura 18**, com graus de magnificação de 250 vezes (**Figura 18A**), 1000 vezes (**Figura 18B**) e 10000 vezes (**Figura 18C**).

Para o compósito ZIF-67/Ni(OH)₂, podemos observar uma grande influência do glicerolato de níquel na preparação do compósito. De fato, observando as imagens da **Figura 18 A – C**, podemos notar rachaduras no material depositado, advindas do processo de aquecimento durante o preparo da amostra, além dos poros, característicos do Ni(OH)₂. Através da técnica de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) identificou-se que os elementos C, Co, N, Ni e O estão bem distribuídos ao longo da amostra, conforme **Figura 18 D – I**.

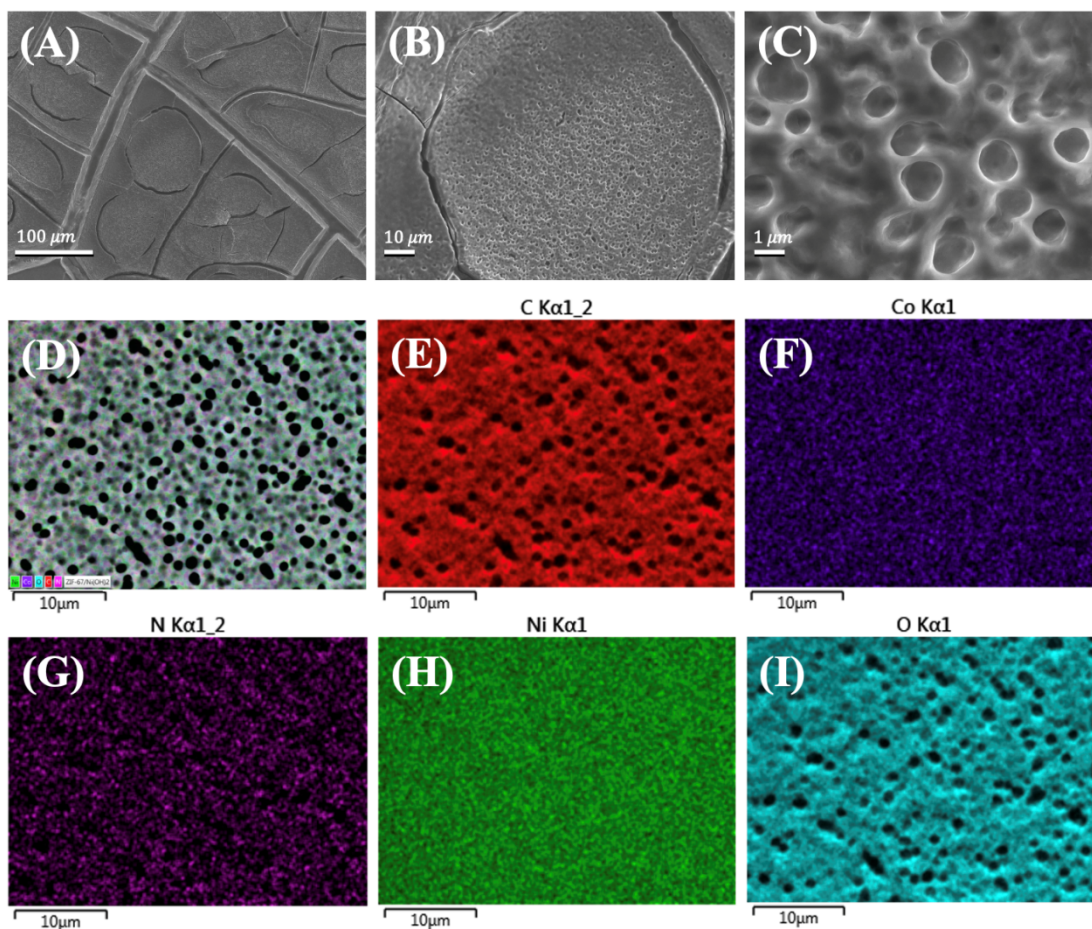


Figura 18: Imagens SEM (A – C) e mapa de elementos (D – I) para o compósito ZIF-67/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Assim como o compósito de ZIF-67/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que possui as mesmas características morfológicas adquiridas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o compósito CoFe-ZIF-67/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ também apresenta o mesmo aspecto. É notório a presença de rachaduras ao longo da amostra, em decorrência do processo de aquecimento do material, bem como a presença de poros, conforme pode ser visualizado na **Figura 19**, com graus de magnificação de 250 vezes (**Figura 19A**), 1000 vezes (**Figura 19B**) e 10000 vezes (**Figura 19C**). Também se verifica que, os elementos C, Co, Ni, Fe, N e O estão distribuídos uniformemente ao longo de toda amostra (**Figura 19 D – J**).

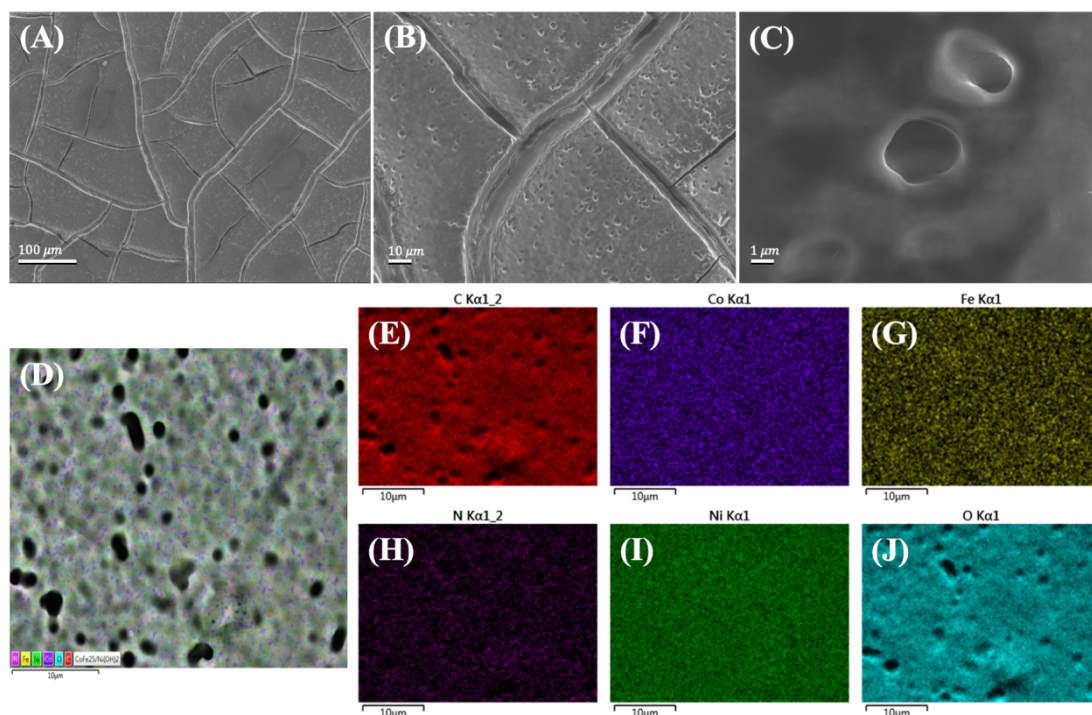


Figura 19: Imagens SEM (A – C) e mapa de elementos (D – J) para o composto CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

5.5-Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico, onde um fóton com alta energia – normalmente raios-X ou ultravioleta – são liberados e incidem em uma superfície, onde um átomo pode absorver essa energia e entrar em seu estado excitado, emitindo assim elétrons. É um mecanismo de análise da camada superficial da amostra, visto que os fotoelétrons gerados só poderão transitar entre 5 e 10 nm em materiais sem que haja perdas inelásticas. O procedimento auxilia na determinação da energia de ligação dos elétrons, o número de oxidação dos metais, sua estrutura molecular na amostra etc. [18, 96, 99].

A energia cinética do elétron emitido (E_k) pode ser calculada através da **Equação 5:**

$$E_k = E_i - E_b \quad (5)$$

Os valores E_i e E_b representam, respectivamente, as energias de radiação incidente e a energia de ligação do elétron. Para explorar ainda mais essa energia do fotoelétron liberado no XPS, podemos analisar a **Equação 6**:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{\text{spec.}} \quad (6)$$

Na **Equação 6**, a energia do Raio-x ($h\nu$) é igual a energia de blindagem (BE) do elétron somada a sua energia cinética (KE) emitido juntamente com a função de trabalho do espectrômetro ($\Phi_{\text{spec.}}$). O elétron ejetado é captado e, através de análises desses resultados, determina-se o elemento químico. A **Figura 20** demonstra o princípio de funcionamento do efeito fotoelétrico alinhado a técnica do XPS.

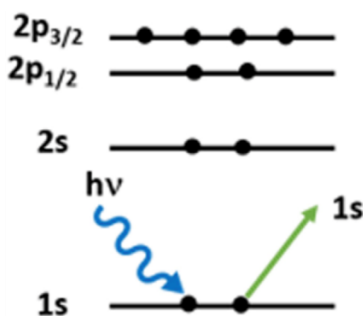


Figura 20: Esquema que representa o efeito fotoelétrico: absorção de um fóton e emissão de um fotoelétron. Adaptado de Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films; 38. Epub ahead of print 2020. Copyright 2025, permitido por Aip Publishing [100].

Para que haja a leitura, a amostra é colocada em uma câmara à vácuo e irradiada com raios-X, fornecendo assim energia para que haja o efeito fotoelétrico, separando as diferentes energias cinéticas de cada elétron através de um detector. Podemos fazer as comparações entre as energias obtidas experimentalmente com os dados teóricos da literatura, confirmando assim as informações da amostra estudada, como foi anteriormente comentado. Todo elemento, exceto hidrogênio e hélio, pode ser detectado [96, 100]. Nas **Figuras 21 – 22** são apresentados os espectros de pesquisa e de alta resolução para os compósitos de ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

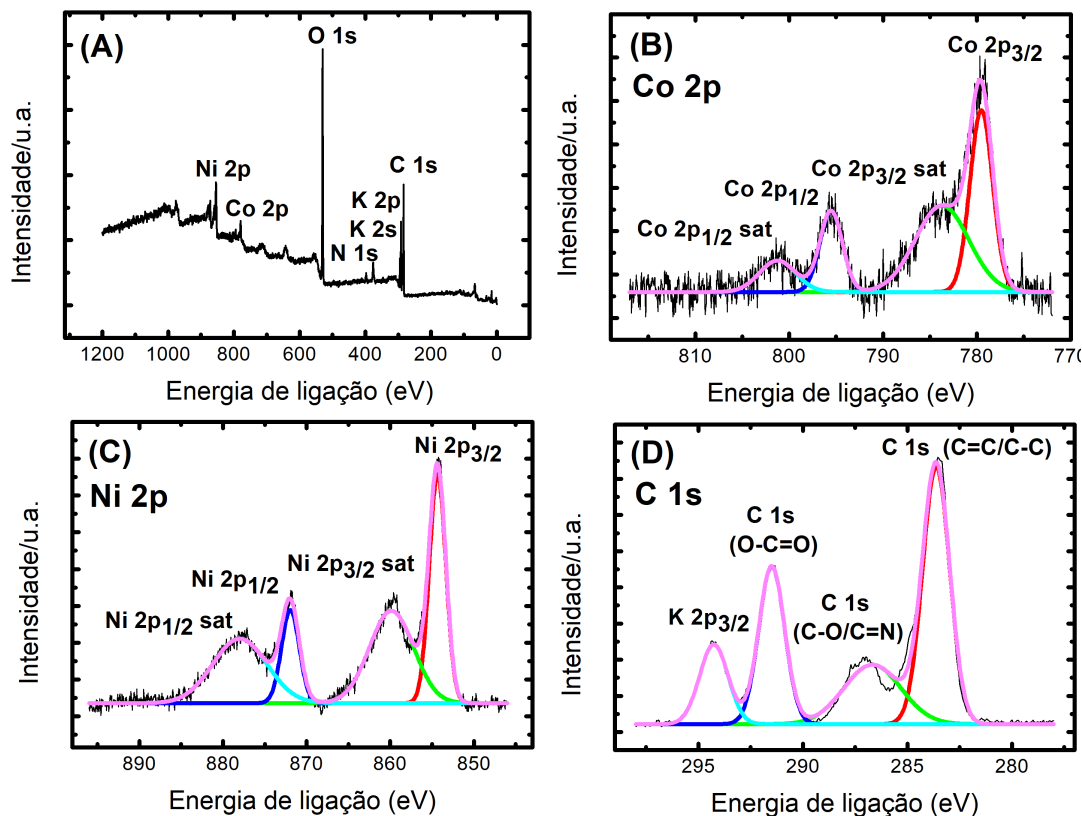


Figura 21: Espectro de pesquisa (A) e espectros XPS de alta resolução para o Co 2p (B), Ni 2p (C) e C 1s (D) para a amostra de ZIF-67/Ni(OH)₂.

Analisando o espectro de pesquisa (**Figura 21A**) para o compósito de ZIF-67/Ni(OH)₂ é possível identificar vários picos que fazem referência a elementos presentes no compósito em estudo. O níquel proveniente do Ni(OH)₂, o cobalto, carbono e nitrogênio proveniente da síntese do ZIF-67, representando o metal e os átomos que constituem o ligante 2-metilimidazol, além do potássio que está presente na síntese do Ni(OH)₂.

Para os espectros de alta resolução de XPS, identificamos picos específicos de cada elemento. Para o Co2p, é notório a presença de dois picos em 779,7 eV, e 795,7 eV, além de dois picos satélites 783,8 eV e 801,2 eV. Através da deconvolução, essas regiões demonstram a presença de íons Co²⁺ e Co³⁺ [101]. Para o Ni2p observamos novamente dois picos em 854,4 eV e 871,9 eV. Associadas a isso, podemos observar dois picos satélites em 859,7 eV e 877,9 eV. Esses picos evidenciam a presença do íon Ni em dois estados de oxidação, 2+ e 3+. E, por fim, para o C1s identificamos quatro picos: em 283,6 eV associado a ligação C=C ou C-

C, em 286,6 eV associado a ligação C-O ou C=N, em 291,5 eV associado à O-C=O e 294,3 eV que evidencia a presença dos íons potássio (1+) advindos da síntese do material que é realizada em uma solução de KOH [102–104]. Esses referenciais revelam ligações presentes especialmente nos ligantes que se conectam aos centros metálicos das estruturas.

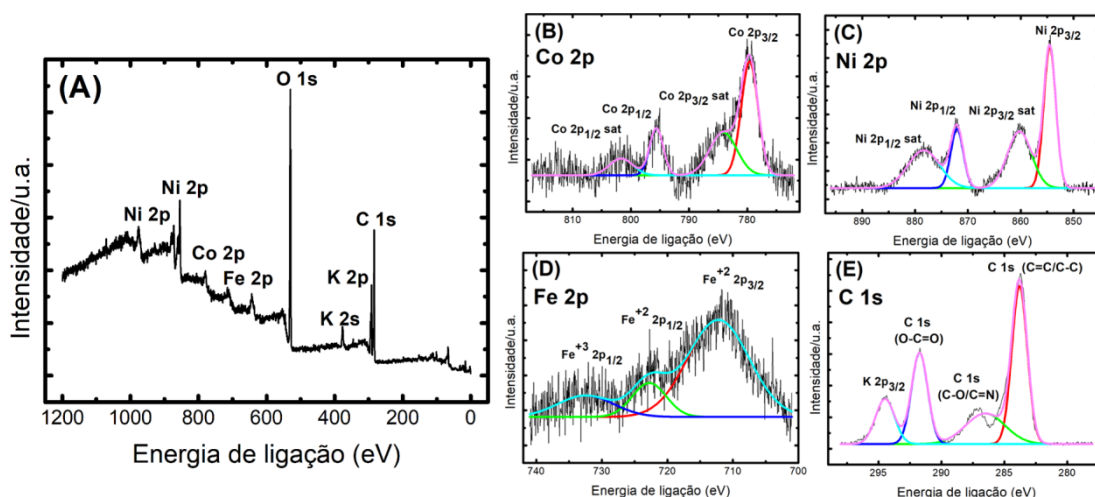


Figura 22: Espectro de pesquisa (A) e espectros XPS de alta resolução para Co 2p (B), Ni 2p (C), Fe 2p (D) e C 1s (E) da amostra de CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

Através da análise do espectro de pesquisa para o CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ na (Figura 22A) é possível identificar picos que fazem referência a alguns elementos químicos presentes na amostra. O níquel advindo do Ni(OH)₂, o cobalto, o ferro e o carbono provenientes da síntese do MOF de cobalto e ferro representando as estruturas metálicas juntamente com o ligante 2-metilimidazol, e o potássio que está presente na rota sintética do glicerolato de níquel.

Para os espectros de alta resolução de XPS (Figura 22 B – E), identificamos picos específicos de cada elemento. Para o Co2p, C1s e Ni2p as regiões onde estão localizados picos referência de cada material mantém o padrão observado anteriormente para o ZIF-67/Ni(OH)₂. A mudança pode ser vista no espectro de alta resolução para o Fe2p, um metal que foi adicionado a síntese do ZIF-67. Na Figura 22D identificamos picos nas regiões de 712 eV, 722,7 eV e 732,5 eV, sendo eles referência para os íons ferro 2+ (os dois primeiros picos) e para os íons ferro 3+, respectivamente [105].

5.6-Comportamento eletroquímico dos materiais

5.6.1 – Estudo voltamétrico

Para o estudo das reações redox que ocorrem nos materiais, a voltametria cíclica se mostra uma técnica eletroquímica extremamente importante. Ela nos auxilia na detecção de intermediários de reação, regiões de oxidação e redução e a acompanhar as reações que ocorrem no meio eletrolítico [106]. Na **Figura 23A** são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com ZIF-67, CoFe-ZIF-67 e Ni(OH)₂, enquanto que na **Figura 23B** são apresentados os voltamogramas cíclicos para os eletrodos de FTO modificados com os compósitos baseados em ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. As leituras foram obtidas em uma faixa de potencial de -0,1 a +0,55 V, com uma velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹, e como eletrólito suporte foi utilizado KOH 1 mol.L⁻¹.

O voltamograma cíclico para o eletrodo de FTO modificado com ZIF-67 (**Figura 23A**) apresenta dois pares de ondas redox, o primeiro encontrado em +0,11 e +0,10 V e o segundo em +0,47 e +0,45V, sendo atribuídos respectivamente aos processos redox Co^{2+/3+} e Co^{3+/4+} [107, 108], respectivamente. Já para o eletrodo de FTO modificado com CoFe-ZIF-67 (**Figura 23A**) podemos observar um par de ondas redox, um pouco deslocado para a região anódica, quando comparado com o eletrodo de FTO modificado com ZIF-67, sendo encontrado em +0,18 e +0,11 V. Também é possível visualizar outro par de ondas localizado em +0,44 e +0,42 V, também relacionados com o processo redox Co^{2+/3+} e Co^{3+/4+} respectivamente. Entretanto, o segundo par de ondas redox não é tão nítido de se observar quanto o primeiro, devido ao processo de evolução de oxigênio que está ocorrendo praticamente na mesma região do processo redox Co^{3+/4+}. Este processo de evolução de oxigênio pode ser observado no voltamograma cíclico através do aumento exponencial da I_{pa}, ocorrendo por volta de +0,47 V.

Enquanto os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 apresentaram dois pares de ondas redox, o eletrodo de FTO modificado com Ni(OH)₂ (**Figura 23A**) apresentou apenas um par de ondas bem definido localizado em +0,45 e +0,28 V, relacionado ao processo redox Ni^{2+/3+} [109]. Além disso, podemos observar que as intensidades das I_{pa} e I_{pc} para o eletrodo de FTO modificado com

Ni(OH)_2 são muito superiores aquelas encontradas para os eletrodos baseados em ZIF-67 e CoFe-ZIF-67. De fato, as intensidades de I_{pa} e I_{pc} encontradas para o eletrodo de FTO modificado com Ni(OH)_2 foram respectivamente 3,90 mA e -2,31 mA, enquanto que para os eletrodos de FTO modificado com os MOFs foram I_{pa} 0,27 mA e I_{pc} -0,25 mA para o eletrodo de FTO modificado com ZIF-67 e I_{pa} 0,47 mA e I_{pc} -0,24 mA para o eletrodo de FTO modificado com CoFe-ZIF-67. Como evidenciado na **Figura 23A**, o glicerolato de níquel, que por meio da eletroquímica foi convertido em hidróxido de níquel, exibe comportamento eletroquímico superior aos MOFs sintetizados. Esse perfil pode ser justificado por alguns fatores, como sua alta capacidade teórica de armazenamento de carga [110, 111] e a formação da fase γ quando o hidróxido de níquel sofre oxidação, que contribui para uma maior distância interlamelar da estrutura promovendo mais facilmente a difusão de íons nesse meio [112]. Junto a isso, podemos identificar questões atreladas às estruturas dos MOFs que justificam sua baixa performance eletroquímica se comparada a outros materiais de eletrodo. Um problema normalmente citado envolve sua baixa condutividade e estabilidade [113, 114], diminuindo seu desempenho eletroquímico de forma geral [117].

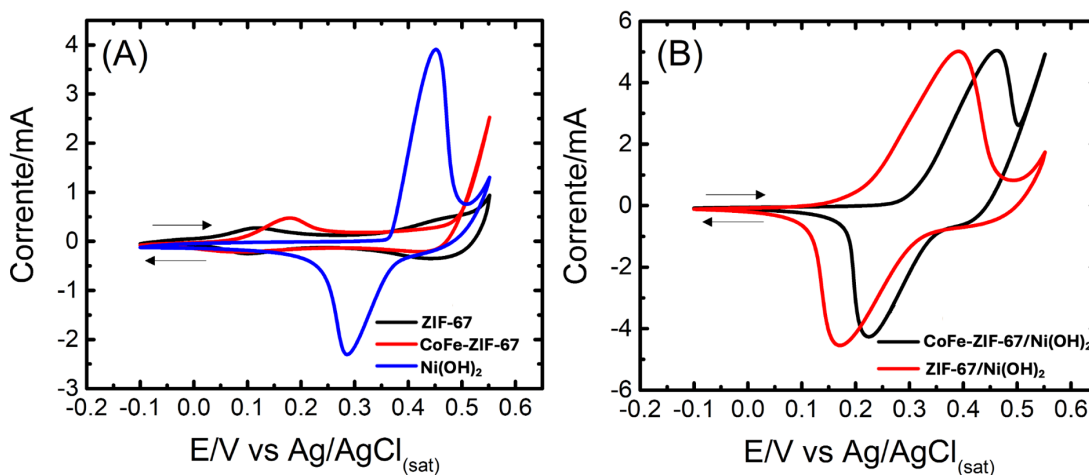


Figura 23: Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com ZIF-67, CoFe-ZIF-67 e Ni(OH)_2 (A) e dos compostos ZIF-67/Ni(OH)_2 e $\text{CoFe-ZIF-67/Ni(OH)}_2$ (B). Eletrólito utilizado $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, e velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com os compostos de ZIF-67/Ni(OH)_2 e $\text{CoFe-ZIF-67/Ni(OH)}_2$ estão apresentados na **Figura 23B**. Ambos eletrodos apresentaram um perfil voltamétrico com apenas um

par de ondas redox, localizados em E_{pa} +0,39 e E_{pc} +0,17 V para o ZIF-67/Ni(OH)₂ e E_{pa} +0,46 e E_{pc} +0,22 V para o CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Também é possível observar que o eletrodo de FTO modificado com o composto CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ manteve o comportamento eletroquímico do material baseado em CoFe-ZIF-67 no que diz respeito a evolução de oxigênio, como observado no aumento exponencial da intensidade de corrente, sendo melhor observado na faixa de potencial de +0,50 V. Além disso, outro ponto que merece destaque é o aumento da área do voltamograma cíclico do eletrodo de FTO modificado com o composto de ZIF-67/Ni(OH)₂ em relação aos outros eletrodos modificados, sugerindo que ele possua uma maior capacidade de armazenamento de energia quando comparado aos demais materiais.

É importante ressaltar que a síntese do composto obtido por meio do método Tower é um glicerolato de níquel. A conversão desse glicerolato em hidróxido de níquel ocorre por meio dos processos eletroquímicos, como exemplo, durante consecutivos ciclos de voltametria cíclica. De forma padrão, os eletrodos em estudo sempre passaram por alguns ciclos de voltametria cíclica para que houvesse estabilização do eletrodo com o meio eletrolítico, mas pensando nos eletrodos que possuem o glicerolato de níquel em sua constituição, esses ciclos também são responsáveis pela conversão dessa estrutura em seu hidróxido metálico. Esse fator pode ser observado nas voltametrias ilustradas na **Figura 24**, onde os compostos com o glicerolato de níquel passaram por uma sequência de 40 ciclos de voltametria cíclica em uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

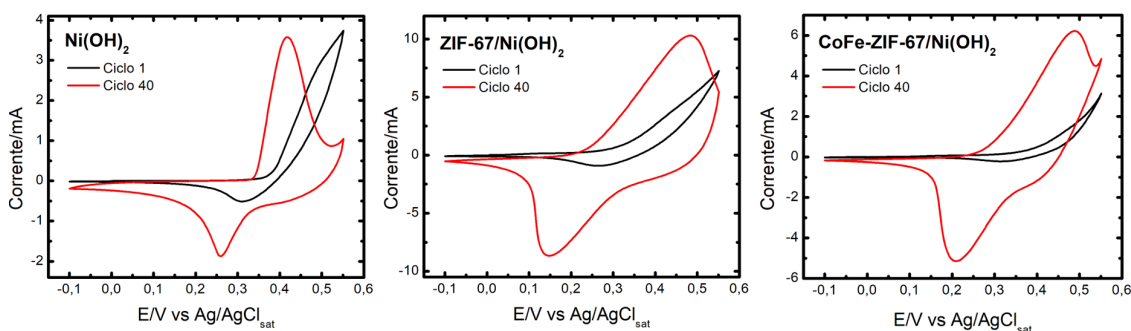


Figura 24: Voltamogramas cíclicos para os compostos Ni(OH)₂, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂, todos em uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

A diferença no perfil ciclo voltamétrico do ciclo 1 para o ciclo 40 demonstra a conversão do glicerolato de níquel em seu hidróxido metálico, onde a presença do pico de oxidação e de redução bem definidos exibe as transições $\text{Ni}^{2+/3+}$.

5.6.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de FTO modificados com os materiais sintetizados foram estudadas por meio das análises de EIS, que demonstram características como os processos de transferência de carga tanto para os processos redox quanto para a evolução de oxigênio, os valores de resistências internas, comportamento difusional e a condutividade dos materiais. Visto isso, os espectros de impedância dos materiais foram obtidos na faixa de 0,01 Hz a 10000 Hz em um potencial de circuito aberto de 0,5 V, em uma solução de $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol.L⁻¹. A **Figura 25** descreve os diagramas de Nyquist e o circuito equivalente obtido para os materiais em estudo.

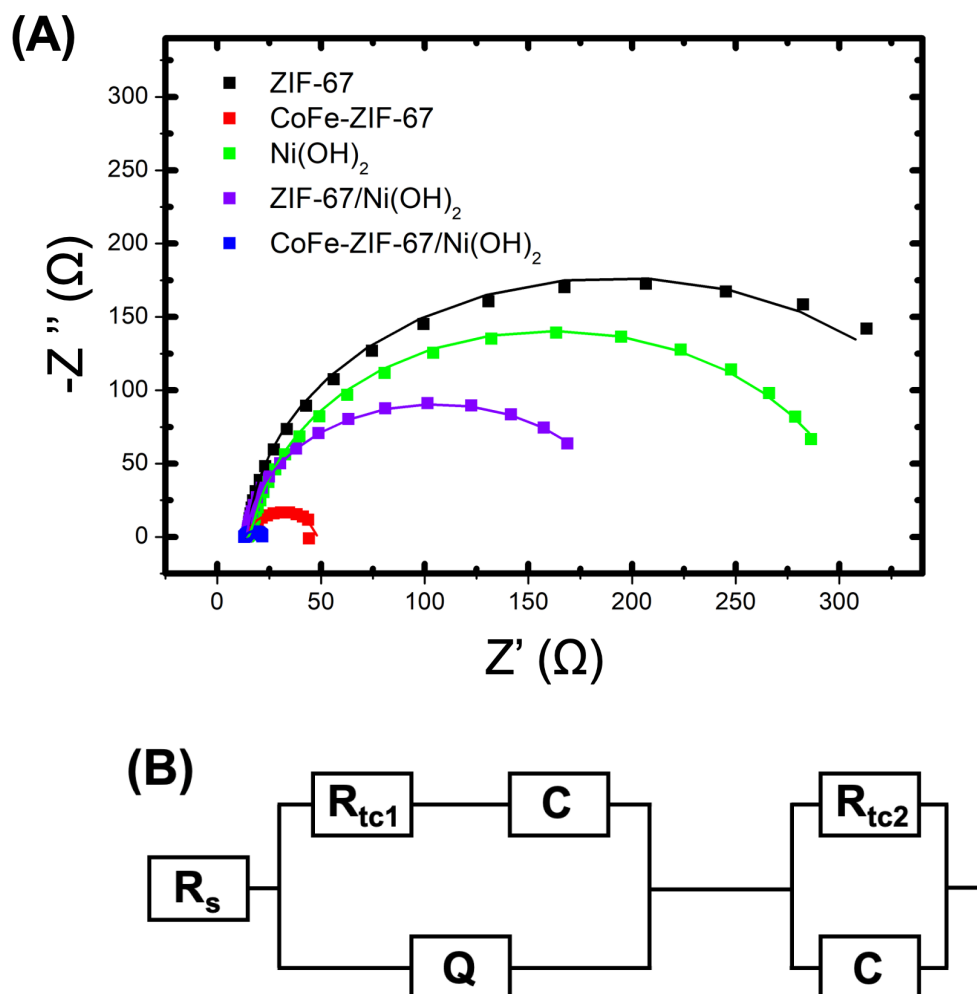


Figura 25: Dados de EIS e respectivas curvas simuladas para os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67, CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂, ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Diagrama de Nyquist (A) e simulação do circuito equivalente (B), onde (R_s) = resistência da solução; (R_{tc1}) = resistência à transferência de carga 1; (R_{tc2}) = resistência à transferência de carga 2; (Q) = capacitância de dupla camada (relacionada à transferência de carga; (C) = capacitância.

Os valores para a resistência da solução dos cinco materiais sintetizados foram muito similares, sendo 13,5 Ω para ZIF-67, 13 Ω para CoFe-ZIF-67, 13,8 Ω para Ni(OH)₂, 13,1 Ω para ZIF-67/Ni(OH)₂ e 12,7 Ω para CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. O primeiro semicírculo, localizado na região de alta frequência e relacionado à R_{tc1} , pode ser atribuído aos processos redox $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$ e $Fe^{2+/3+}$, conforme a composição de cada composto estudado. Os valores encontrados para a primeira resistência à transferência de carga (R_{tc1}) foram obtidos para ZIF-67 (12 Ω), CoFe-ZIF-67 (2 Ω), Ni(OH)₂ (9,1 Ω), ZIF-67/Ni(OH)₂ (3 Ω) e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ (0,73 Ω). Baixos valores para R_{tc1} podem estar relacionados a uma maior facilidade de transferência de carga no eletrodo. Visto isso, a presença do ferro nas estruturas de alguns dos materiais estudados promove uma boa condução de carga na amostra, já que os valores de R_{tc1} para CoFe-ZIF-67 e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foram os menores dos cinco relatados.

Na **Figura 25A** observamos semicírculos relacionados a uma outra resistência à transferência de carga. Esse valor de R_{tc2} atrelado aos semicírculos da figura pode ser atribuído a resistência de transferência de carga para o processo de evolução de oxigênio. Como discutido anteriormente no tópico da voltametria cíclica, os eletrodos modificados contendo o íon $Fe^{II/III}$ exibiram um melhor desempenho eletroquímico quanto aos processos de OER, fator esse que pode ser comprovado quando se observam os valores de R_{tc2} , sendo todos eles em Ω , de 351 para ZIF-67, 33 para CoFe-ZIF-67, 269 para Ni(OH)₂, 180 para ZIF-67/Ni(OH)₂ e 7,6 para CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Por meio desses dados é evidente que os materiais que contêm o íon $Fe^{2+/3+}$ em sua composição possuem uma menor resistência à transferência de carga para iniciar o processo de evolução de oxigênio, sendo os mais promissores como catalisadores na quebra da molécula de água.

Em virtude dos resultados obtidos, tanto por voltametria cíclica como por espectroscopia de impedância eletroquímica, decidimos utilizar o compósito ZIF-67/Ni(OH)₂ como material de eletrodo para sistemas de armazenamento de energia, uma vez que o processo de evolução de oxigênio não foi evidenciado de forma relevante como no compósito que contém íons ferro. Além disso, devido ao voltamograma cíclico do compósito ZIF-67/Ni(OH)₂ possuir uma área gráfica maior que o voltamograma cíclico do compósito CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂, isto sugere uma maior capacidade de armazenamento de energia. Já o compósito baseado em CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ será utilizado como material de eletrodo para a eletrocatalise da água, uma vez que ele apresentou a menor resistência ao processo de evolução de oxigênio entre todos os materiais estudados.

5.6.3-Estudo das cargas e descargas galvanostáticas

Estudos comparativos quanto as capacidades de armazenamento de carga dos materiais foram realizados por meio de testes de carga e descarga galvanostática dos eletrodos de FTO modificados com os materiais baseados em ZIF-67, Ni(OH)₂ e o compósito ZIF-67/Ni(OH)₂. Para tal, foram aplicadas diferentes densidades de corrente (1; 2; 4; 6; 8; 10 e 12 A.g⁻¹) em uma faixa de potencial de 0,0 V a +0,43 V. As leituras foram realizadas utilizando um sistema de três eletrodos (eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho composto pelo FTO modificado), em um meio eletrolítico de KOH 1 mol.L⁻¹. Os testes galvanostáticos foram realizados após condicionar os eletrodos de FTO modificados a 40 ciclos voltamétricos, utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, para que houvesse assim uma estabilização do material de eletrodo no FTO com o eletrólito. A **Figura 26** exibe as diferentes leituras das cargas e descargas para os compostos de ZIF-67, Ni(OH)₂ e o compósito ZIF-67/Ni(OH)₂.

Através dos perfis de GCD dos eletrodos de FTO modificados com materiais (**Figura 26 A – C**) é possível classificar qualitativamente o mecanismo que rege o sistema de armazenamento de energia. Para o ZIF-67 observamos que a curva de carga e descarga apresenta um perfil triangular, sugerindo que seu mecanismo de armazenamento de energia é regido por processos não-faradaicos, não sendo necessariamente classificado como um material capacitivo, mas talvez possamos

considerá-lo como um material que apresenta uma pseudocapacitância, isto tendo em vista que suas curvas de carga e descarga possuem leves curvaturas, fator esse que indica a presença de reações redox que ocorrem na superfície do seu eletrodo, conforme **Figura 26A**. Já para os outros dois materiais, o hidróxido de níquel (**Figura 26 B**) e o compósito de ZIF-67/Ni(OH)₂ (**Figura 26 C**), ambos exibem um perfil característico de materiais do tipo bateria, que são regidos por processos faradaicos e difusionais em todo o material de eletrodo, isso é perceptível pela presença de um platô em suas curvas de carga e descarga [115].

A **Figura 26** apresenta as diferentes curvas de carga e descarga galvanostática dos materiais sintetizados que despertam interesse no estudo das suas capacidades de armazenamento de energia, sendo aplicadas diferentes densidades de corrente nos eletrodos, observando assim que os sistemas que exibiram um menor e um maior tempo de carga e descarga total foram o ZIF-67 e o ZIF-67/Ni(OH)₂, respectivamente. Os tempos de carga e descarga para as densidades de corrente de 1 e de 12 A.g⁻¹ para cada um dos materiais foi de: 72,8 s e 5,76 s para o ZIF-67; 269,4 s e 15,7 s para Ni(OH)₂; 857,2 s e 56,6 s para ZIF-67/Ni(OH)₂. Na **Figura 26 D**, podemos observar nitidamente, que o compósito baseado em ZIF-67/Ni(OH)₂ apresenta o maior tempo de descarga quando comparado aos eletrodos de FTO modificados com os materiais isolados.

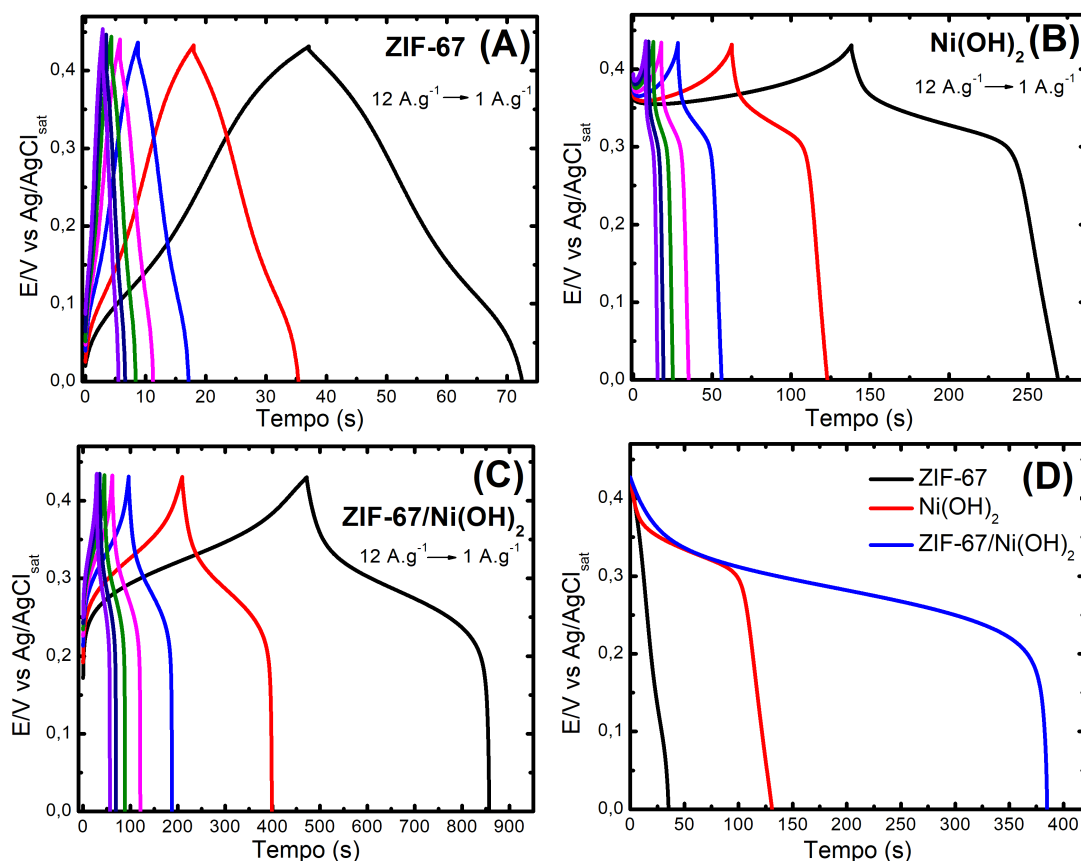


Figura 26: Curvas de carga e descarga galvanostáticas para ZIF-67 (A), Ni(OH)_2 (B) e ZIF-67/ Ni(OH)_2 (C). Comparativo entre as descargas dos três materiais a uma densidade de corrente de 1 A.g^{-1} (D).

É importante identificar qual é a relação entre a capacidade de armazenamento de carga de um material com a densidade de corrente aplicada visando suas aplicações na área. De forma geral, observamos que um aumento na densidade de corrente aplicada gera menores tempos de carga e descarga e, por consequência, menores valores de capacidade de armazenamento de energia. Isso ocorre devido a um aumento na velocidade em que o eletrodo sofre o carregamento e o descarregamento, onde apenas a superfície do eletrodo ativo é atingida durante o processo, impossibilitando uma melhor difusão em todo o material [20]. Visto isso, para que sejam realizadas posteriores interpretações e leituras das características das amostras estudadas, se torna mais viável utilizar os experimentos onde se foi aplicada uma densidade de corrente mais baixa.

Os valores de capacidade ou capacitância específica dos materiais podem ser calculados através de equações matemáticas, como descrito nas **Equações 7 e 8** [33, 116].

$$\text{Capacidade específica (mAh.g}^{-1}\text{)} = (i. \Delta t)/m \quad (7)$$

$$\text{Capacitância específica (F.g}^{-1}\text{)} = (i. \Delta t)/\Delta V. m \quad (8)$$

Como já discorrido na introdução do trabalho, as unidades de medida adotadas dependem da forma com que a energia é armazenada nos eletrodos. Para materiais regidos por processos difusionais (como do tipo bateria), a unidade que melhor descreve esses sistemas é a capacidade específica em mAh.g⁻¹ (ou até mesmo carga específica, em C.g⁻¹). Já para materiais regidos por processos capacitivos (como os capacitores ou pseudocapacitores) os valores seriam mais bem descritos em termos de capacitância específica em F.g⁻¹. Sobre os materiais em análise, como o ZIF-67 apresenta um comportamento eletroquímico pseudocapacitivo e tanto o Ni(OH)₂ quanto o ZIF-67/Ni(OH)₂ apresentam comportamentos do tipo bateria, as unidades utilizadas para o armazenamento de energia seriam diferentes. Contudo, adotando um padrão para melhor compará-los nesse quesito, as capacidades específicas de cada um dos compostos foram calculadas, como apresentado na **Figura 27**.

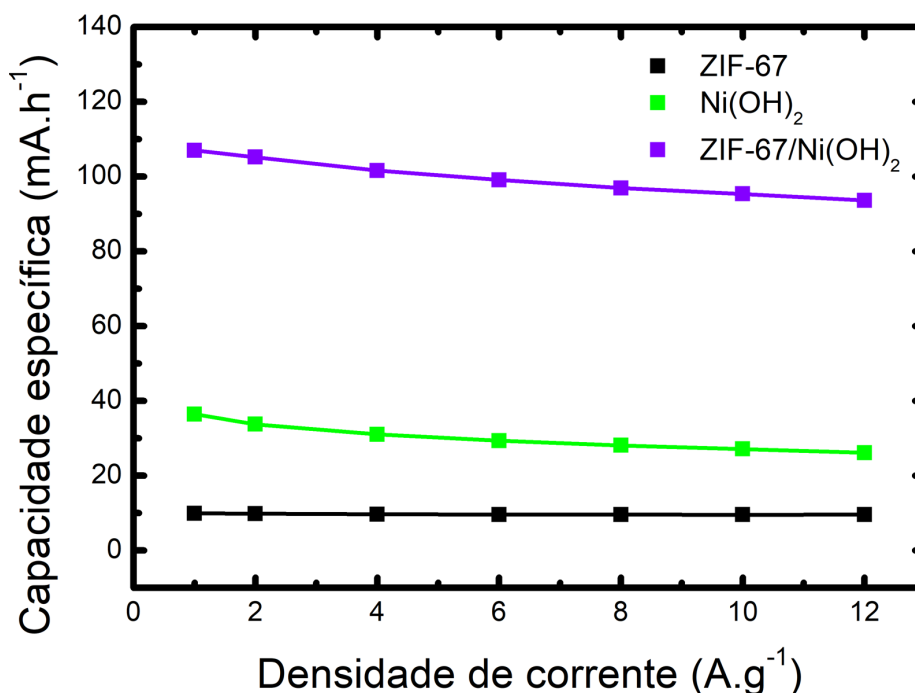


Figura 27: Capacidade específica dos materiais (mAh.g⁻¹) em função das densidades de corrente (A.g⁻¹).

Nas densidades de corrente de 1 e 12 A.g⁻¹ foram observadas respectivamente as capacidades específicas de 9,91 e 9,59 mAh.g⁻¹ para ZIF-67, 36,44 e 26,13 mAh.g⁻¹ para Ni(OH)₂ e 106,99 e 93,59 mAh.g⁻¹ para ZIF-67/Ni(OH)₂. Quando comparamos esses valores de energia armazenada em diversas densidades de corrente aplicadas, podemos observar quais materiais demonstraram boa retenção da sua capacidade específica. O material que apresentou maior capacidade foi o ZIF-67, com um valor de 96,77%, seguido pelo ZIF-67/Ni(OH)₂ com 87,47% e, por fim, o Ni(OH)₂ com 71,71%. Observamos então que o eletrodo de ZIF-67, mesmo não apresentando os maiores valores de capacidade específica, demonstrou uma maior constância em sua capacidade de armazenamento de carga, sugerindo que, mesmo com elevadas densidades de corrente, os seus sítios ativos são atingidos pelo meio eletrolítico alcalino durante seus ciclos de carga e descarga. Para os outros materiais, a redução na capacidade de armazenamento demonstra que seus sítios ativos não foram totalmente atingidos quando submetidos a maiores valores de corrente elétrica, sendo apenas suas superfícies as responsáveis pelas reações redox que descrevem seus armazenamentos. Um fator que confirma esse fenômeno são os menores tempos de

carga e descarga dos materiais conforme há um aumento na densidade de corrente aplicada [117].

Como o compósito ZIF-67/Ni(OH)₂ apresentou melhores resultados no âmbito de armazenamento de energia, uma série de testes de GCD foram realizados em seu eletrodo para o estudo de sua durabilidade. Para tal, a densidade de corrente de 12 A.g⁻¹ foi selecionada, visto que ela proporciona ciclos de carga e descarga mais rápidos, contribuindo para a diminuição do tempo do experimento como um todo, evitando assim o desgaste do eletrodo submerso no meio eletrolítico. Foram realizados 5000 ciclos consecutivos de carga e descarga a uma densidade de corrente fixa de 12 A.g⁻¹, nas mesmas condições que foram realizados os testes de densidade de corrente de GCD. O resultado pode ser observado na **Figura 28**, que relaciona a capacidade específica do material conforme os ciclos de carga e descarga são aplicados.

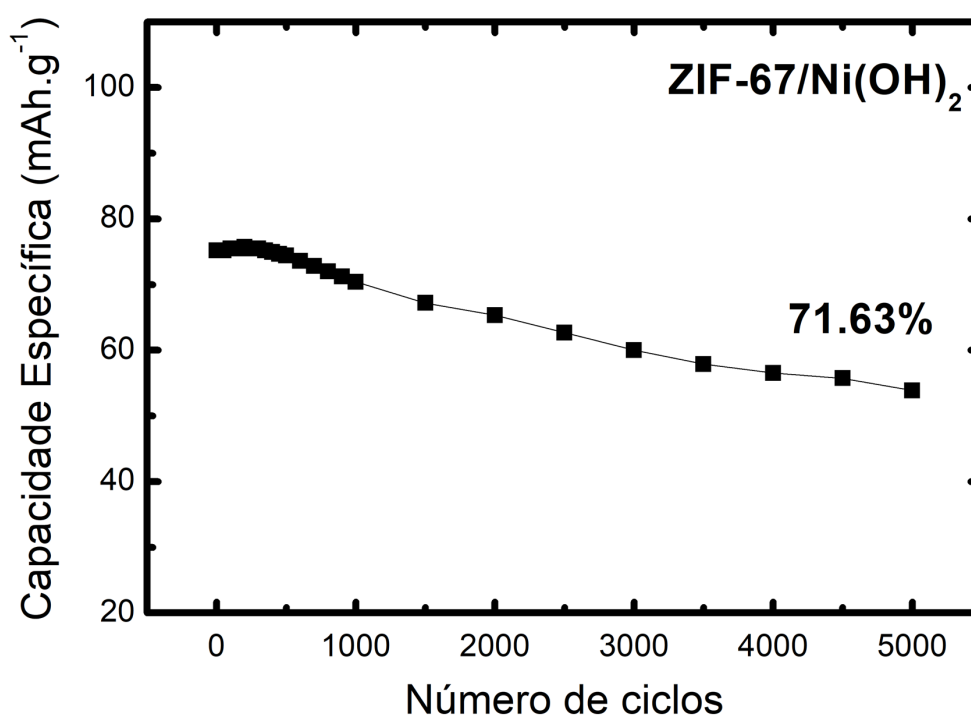


Figura 28: Capacidade específica e retenção de capacidade do eletrodo de ZIF-67/Ni(OH)₂ obtido a uma densidade de corrente de 12 A.g⁻¹ em KOH(aq) 1 mol.L⁻¹ após tratamento do eletrodo por 40 ciclos de voltametria cíclica em uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Por meio dos resultados do teste de durabilidade é possível comparar os valores de capacidade específica do eletrodo de ZIF-67/Ni(OH)₂ no início do experimento e após 5000 ciclos consecutivos de carga e descarga sendo esses valores, respectivamente, 75,20 e 53,87 mAh.g⁻¹. Com isso, a retenção de capacidade específica do compósito baseado em ZIF-67/Ni(OH)₂ foi de 71,63%. A garantia que um material continuará armazenando energia de forma eficiente mesmo após longos ciclos de carga e descarga é essencial na construção de dispositivos que serão usados na sociedade. Sendo assim, o compósito em estudo apresentou resultado satisfatório para seu uso na área de armazenamento.

5.6.4-Estudo do mecanismo de armazenamento de energia

Para compreender melhor o mecanismo de armazenamento de energia nos materiais, voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 – 100 mV.s⁻¹) para os eletrodos de FTO baseados em ZIF-67, Ni(OH)₂ e ZIF-67/Ni(OH)₂. A janela de potencial estudada foi na faixa de -0,1 – +0,55 V, em um meio eletrolítico de KOH 1 mol.L⁻¹, conforme observado na **Figura 29 A –C**.

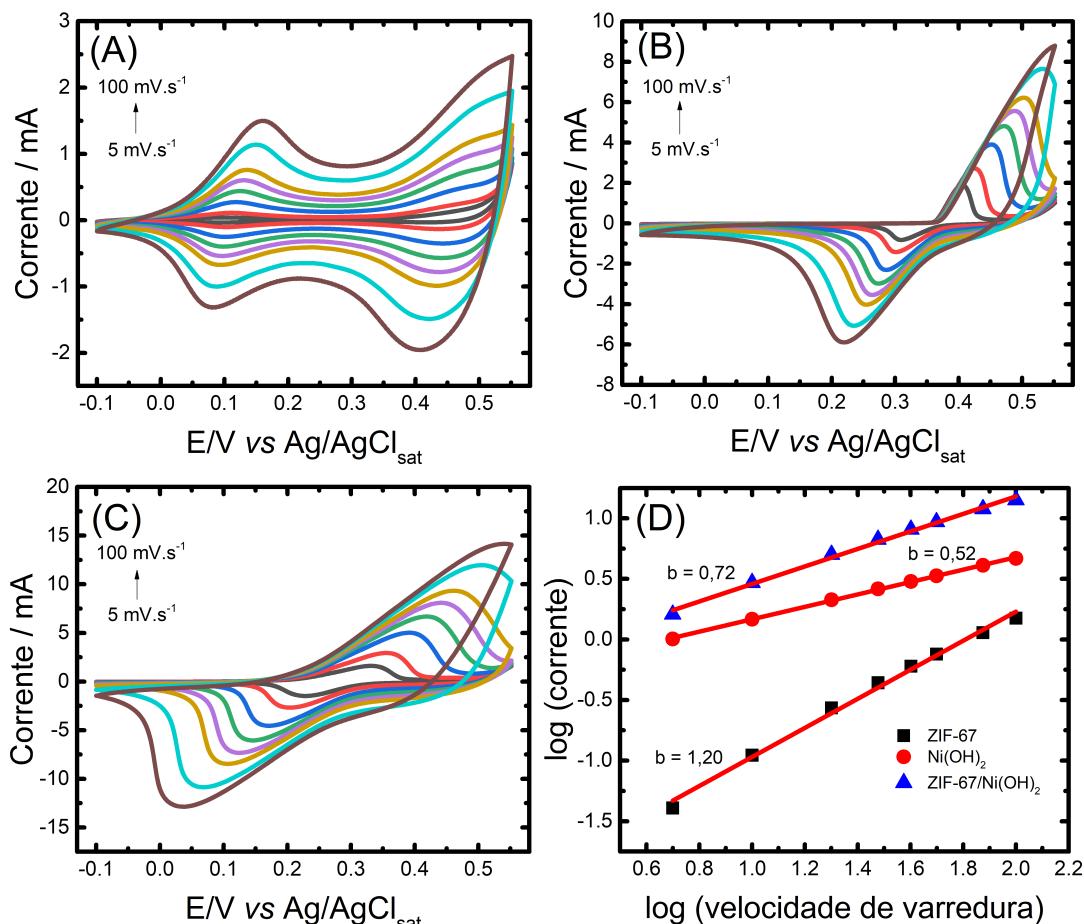


Figura 29: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5 – 100 mV.s⁻¹) para os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67 (A), Ni(OH)₂ (B) e ZIF-67/Ni(OH)₂ (C). Em (D) logaritmo da corrente de pico anódico vs logaritmo da velocidade de varredura para ZIF-67, Ni(OH)₂ e ZIF-67/Ni(OH)₂.

Ao analisarmos os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com os materiais, podemos observar que tanto a intensidade de I_{pa} quanto a intensidade de I_{pc} possuem uma relação direta com a taxa de velocidade de varredura. Podemos observar em todos os testes realizados que quanto maior é a taxa de varredura aplicada, maior serão os valores de corrente de pico anódico e menores serão os valores de corrente de pico catódico. Isso ocorre por conta de uma intensificação da cinética de transporte de íons no eletrólito regida por difusão superficial, ou seja, com uma elevada velocidade de varredura aplicada o interior do material em estudo não é atingido, sendo apenas as regiões superficiais as responsáveis pelas reações redox atribuídas na leitura do voltamograma [20, 118]. Como exemplo, os valores de corrente de pico anódico (em mA) aumentam a medida

que as velocidades de varredura são intensificadas de 5 - 100 mV.s⁻¹ para o ZIF-67 (0,04 – 1,50 mA), Ni(OH)₂ (1,91 para 8,78) e ZIF-67/Ni(OH)₂ (1,61 - 14,15), conforme **Figura 29A – C**.

Também é possível observar que quanto maior a velocidade de varredura maior é o deslocamento de Epa para regiões mais positivas e deslocamento do Epc para regiões mais negativas na faixa de potencial estudada. É possível identificar este comportamento para os eletrodos de FTO modificados com os materiais de Ni(OH)₂ e ZIF-67/Ni(OH)₂, exceto para o eletrodo de FTO modificado com ZIF-67, onde o deslocamento de potencial em virtude do aumento da velocidade de varredura é praticamente imperceptível e os voltamogramas cíclicos mantém o seu formato original, mas com uma maior intensidade de Ipa e Ipc, sugerindo boa reversibilidade em suas reações eletroquímicas de oxirredução [108]. O deslocamento de Epa observado para o eletrodo de FTO modificado com ZIF-67 foi de apenas 49 mV. Já para os outros materiais em análise, esse deslocamento no pico anódico é muito mais pronunciado. De fato, para os eletrodos de FTO modificados com Ni(OH)₂ e o compósito de ZIF-67/Ni(OH)₂ observamos um deslocamento do Epa para regiões mais positivas de 140 mV e 220 mV, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a um efeito de polarização ocasionada pela difusão dos íons no interior dos substratos ou elevada resistência do eletrodo em velocidades de varredura mais altas [118, 119].

Além disso, podemos citar um fator comentado na análise de XRD a respeito da estrutura formada na síntese por meio do método Tower, que foi inicialmente identificado como um hidróxido de níquel, mas que posteriormente outros autores demonstraram que, na realidade, a estrutura formada por meio dessa rota sintética seria relacionada a um glicerolato de níquel [120]. Mesmo sua estrutura sendo identificada como a de um glicerolato, isso acaba por não interferir nas análises eletroquímicas antes sustentadas na ideia de um hidróxido de níquel. Isso porque, de forma geral, esses materiais baseados em um metal ligado a um glicerolato tendem a formar o oxihidróxido ou hidróxido metálico em condições alcalinas, como utilizado nos experimentos eletroquímicos (KOH 1 mol.L⁻¹) [92].

A cinética que envolve o sistema de armazenamento de carga dos materiais em análise está relacionada ao seu mecanismo de armazenamento, sendo possível a constatação de processos eletroquímicos capacitivos (que são controlados por uma difusão superficial dos íons e reações redox superficiais) ou processos difusionais (reações eletroquímicas que ocorrem no interior dos materiais). Para que essas identificações sejam feitas realizamos um cálculo que relaciona o logaritmo das correntes de pico anódicos e catódicos com o logaritmo da taxa de varredura aplicada, conforme **Figura 29 D**. As **Equações 9 e 10** demonstram a relação entre a corrente e a velocidade de varredura, juntamente com a aplicação da função logaritmo na própria equação inicial, o que auxilia na interpretação do mecanismo de armazenamento de carga [18, 121].

$$i = av^b \quad (9)$$

$$\log(i) = b \times \log(v) + \log a \quad (10)$$

Nas **Equações 9 e 10**, consideramos i como a corrente dada em mA, v como a taxa da velocidade de varredura em mV.s^{-1} e os valores a e b são constantes que serão interpretadas quanto ao sistema de armazenamento de energia regido por processos difusionais ou capacitivos. Os valores de b mais próximos de 0,5 demonstram mecanismos típicos de baterias, com reações redox que ocorrem no interior dos eletrodos. Já para valores de b mais próximos de 1,0 são considerados mecanismos capacitivos de armazenamento, onde há apenas a troca iônica superficial nos materiais [18, 121]. Esses cálculos foram realizados para os três materiais em estudo na área de armazenamento, auxiliando quantitativamente na compreensão de seus perfis eletroquímicos e mecanismos de armazenamento de energia.

Para os eletrodos de FTO modificados com ZIF-67, Ni(OH)_2 e ZIF-67/ Ni(OH)_2 os valores obtidos de b foram respectivamente 1,20, 0,52 e 0,72. Apesar do valor de b ser superior a 1,0, para o eletrodo baseado em ZIF-67, podemos classificá-lo como um material capacitivo, regido por trocas iônicas na superfície do eletrodo. Para o eletrodo de FTO modificado com Ni(OH)_2 , o valor de b se aproxima de 0,5, o que demonstra um perfil difusional para o armazenamento de energia, típico

de materiais classificados como do tipo bateria. Já para o eletrodo baseado em ZIF-67/Ni(OH)₂ o valor encontrado para o b varia entre 0,5 e 1,0, demonstrando que esse compósito possui ambos mecanismos de armazenamento de energia, tanto difusional como capacitivo.

5.6.5-Estudo dos processos de conversão de energia

5.6.5.1-Estudo das voltametrias lineares

Além das questões relacionadas aos sistemas de armazenamento energia, é importante pensar sobre novas formas de se obter energia a partir de fontes renováveis a qualquer momento e local na Terra, que não seja um fator dependente do clima ou estação do ano. A quebra da molécula de água através do processo de eletrólise vem sendo amplamente explorada, uma vez que os produtos gerados como gás hidrogênio e gás oxigênio são considerados resíduos limpos. Seu valor de potencial teórico é relativamente baixo (1,23 V) e seu mecanismo geral é traduzido em duas reações globais: evolução de oxigênio que acontece no ânodo e a evolução de hidrogênio que acontece no cátodo. Entretanto, valores elevados de sobrepotencial são necessários para que as reações redox da quebra da molécula de água ocorram de forma mais eficiente. Alguns parâmetros que auxiliam a avaliar a eficiência desses processos são o sobrepotencial (observado na voltametria linear) e as curvas de Tafel. Esses valores são mensurados à uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻², que é aceito como condição padrão [38].

Como a cinética das duas reações redox da eletrólise da água são lentas, é ideal o uso de um catalisador que auxilie nesse processo. Normalmente, excelentes catalisadores usados nesses processos são materiais derivados de metais nobres (como Ru, Ir e Pt), fator esse que limita seu acesso devido ao elevado custo destes metais, o que dificulta seu uso em uma escala industrial. Com isso, a busca por novos catalisadores mais acessíveis e eficazes para auxiliarem nesses processos é ideal [41].

Dentre os materiais de interesse no desenvolvimento de catalisadores na quebra da molécula de água podemos citar os MOFs e seus derivados. Características como alta porosidade e elevada área superficial contribuem para resultados positivos quanto a atingir o sobrepotencial necessário para o processo [39]. Visto isso, o CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foram explorados quanto a suas

capacidades de atuar de forma catalítica nos processos de quebra da molécula de água, mais em específico as reações que envolvem a evolução de oxigênio.

Para que iniciassem as leituras de voltametrias lineares dos eletrodos em estudo, foram montados sistemas de três eletrodos (de maneira similar aos realizados nos testes de voltametria cíclica) imersos em uma solução de KOH 1 mol.L⁻¹. Os eletrodos foram inicialmente submetidos à 40 ciclos de voltametria cíclica para que houvesse uma estabilização da amostra com o meio eletrolítico e para que os materiais com o precursor glicerolato de níquel fossem ativados, formando in-situ o hidróxido de níquel, o real catalisador responsável por auxiliar nos processos de oxidação da água. Em seguida, foram realizadas, de forma individual, leituras de voltametrias lineares para cada um dos três eletrodos preparados previamente, a uma velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹. Os resultados obtidos foram transformados no padrão de potencial de hidrogênio, para melhorar a comparação entre eles. Os resultados estão exibidos na **Figura 30** e uma reta foi traçada no valor de corrente de 10 mA (condição padrão) para melhor visualização dos sobrepotenciais.

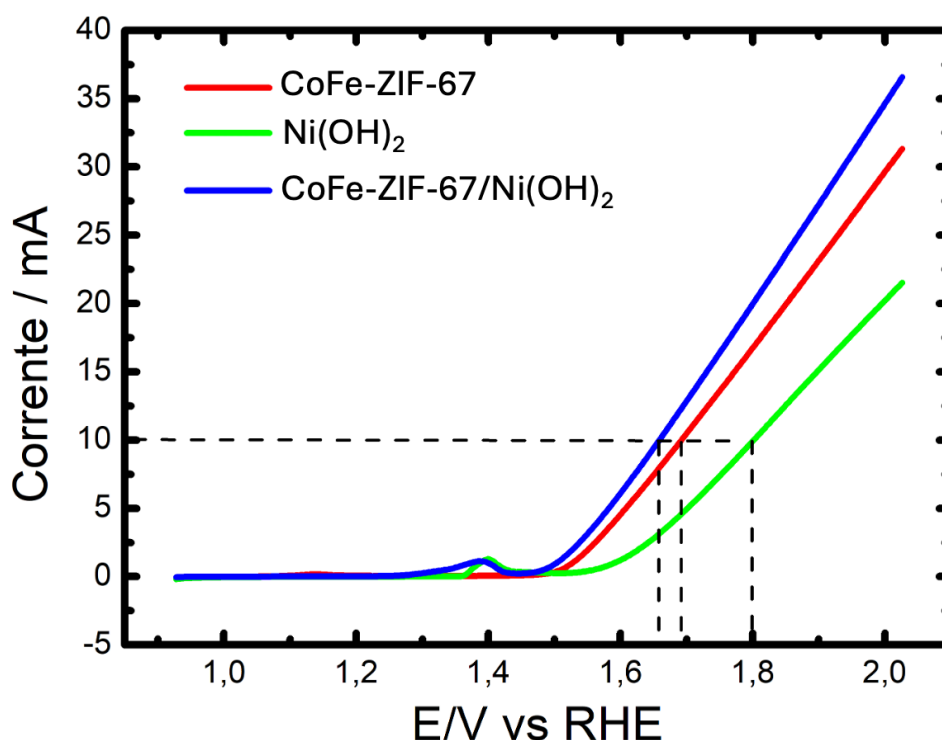


Figura 30: Voltamogramas lineares para os eletrodos de FTO modificados com CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Velocidade de varredura utilizada: 5 mV.s⁻¹.

Através das medidas de voltametria linear para cada material em estudo, os valores de seus sobrepotenciais à uma corrente de 10 mA, calculado sobre o valor de potencial teórico da eletrólise da água (1,23 V), foram de 460 mV para CoFe-ZIF-67, 570 mV para Ni(OH)₂ e 430 mV para CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Um catalisador ideal para auxiliar nas reações de quebra da molécula de água seria aquele que promove esse processo em potenciais mais baixos do que o previsto pela termodinâmica. Visto isso, a amostra que apresentou melhores resultados foi o CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ com o menor valor de sobrepotencial de 430 mV. Com esses resultados quantitativos das voltametrias lineares juntamente com o aspecto visual anteriormente estudado das voltametrias cíclicas, podemos relacionar uma facilidade em atingir os processos de evolução de oxigênio com a presença do ferro nas estruturas dos compostos, fator esse evidenciado tanto para o MOF de cobalto e ferro quanto para o compósito CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

A utilização dos íons ferro no compósito auxiliou na maior diminuição do sobrepotencial, contribuindo para os processos de quebra da molécula de água. Esse fator já era esperado tendo em vista que o ferro é um ácido de Lewis (ou seja, tem a capacidade de receber par de elétrons) e apresenta uma facilidade em variar seu estado de oxidação. Como as reações da eletrólise da água envolvem 4 elétrons e, por consequência, 4 prótons, o ferro acaba por contribuir de forma positiva nesse mecanismo funcionando como um rico centro ativo redox, promovendo excelentes resultados catalíticos [8, 122].

A estabilidade a longo prazo também foi estudada para o eletrodo de FTO modificado com o compósito de CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂, o composto que apresentou melhores resultados frente aos estudos da oxidação da água. O resultado está demonstrado na **Figura 31** e com ele observamos uma boa estabilização e durabilidade durante o período de 10 horas consecutivas [9]. O sutil aumento de potencial (de 1,644 para 1,655 V) com o passar das horas pode estar relacionado a uma lixiviação do compósito em estudo, visto que é necessário um pequeno valor a mais de potencial para manter o valor da corrente fixado em 10 mA.

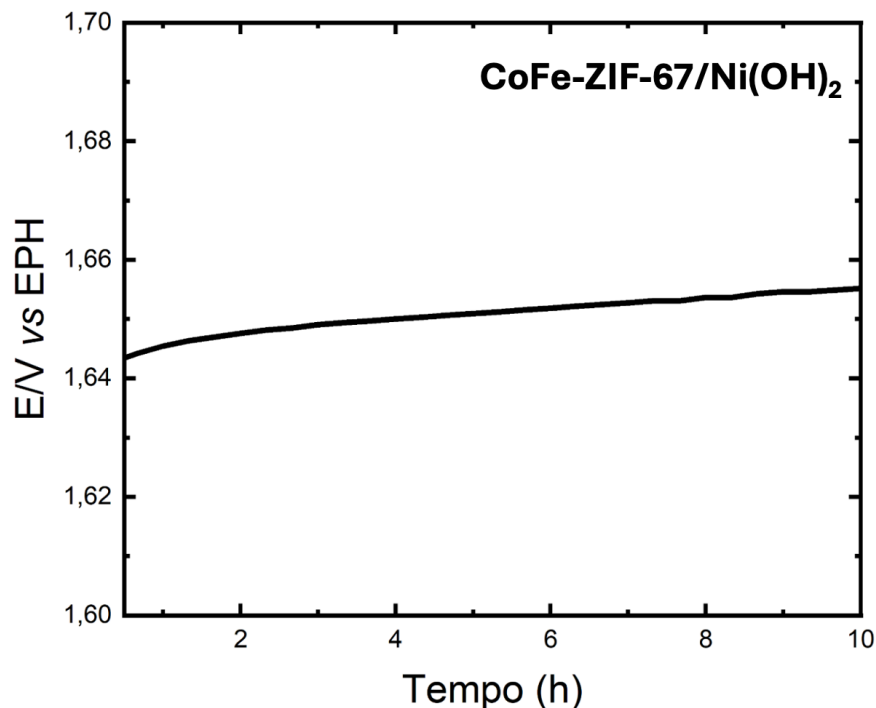


Figura 31: Curva cronopotenciométrica do CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂.

Uma análise que ainda pode ser feita quando estudadas as reações de oxidação e redução da molécula de água são as curvas de Tafel. Elas são comumente usadas para avaliar taxas e mecanismos de reações eletroquímicas. Pode ser considerada, de forma simplificada, como o número de mVs necessários para aumentar a corrente por um fator de 10, sendo descrito em mV/dec [123]. As curvas representam a dependência da densidade de corrente em uma variação de sobrepotenciais (η) e a porção linear do gráfico de Tafel é descrito por meio da equação de Tafel ($\eta = a + b \log j$), onde a inclinação da curva (representado por b) é obtida [124]. Baixos valores da inclinação de Tafel indicam a presença de um catalisador ativo, já que é necessário um sobrepotencial menor para atingir uma densidade de corrente mais alta. Para OER, a curva de Tafel é normalmente reportada pelo ajuste das regiões lineares no gráfico de Tafel [125]. As curvas de Tafel para cada um dos três materiais em estudo está demonstrado na **Figura 32**.

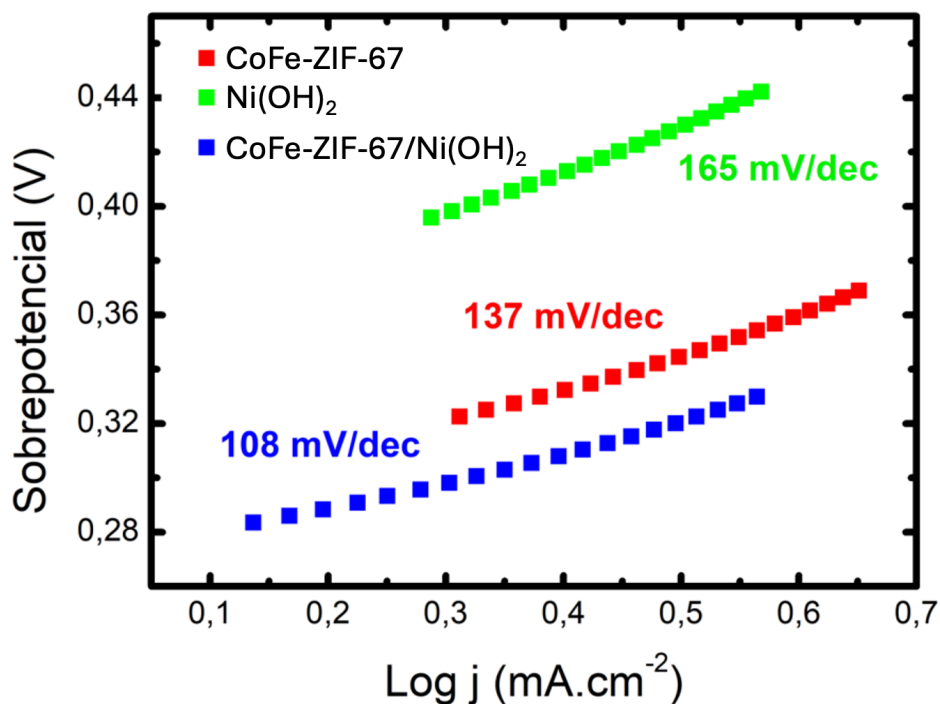


Figura 32: Curvas de Tafel para os três materiais em estudo identificados pelas cores da legenda com seus respectivos valores de b.

Por meio das curvas e seus respectivos valores de inclinação das curvas (b), observamos que seu menor valor foi para o eletrodo de CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂, com um $b = 108 \text{ mV/dec}$. Através desse resultado quantitativo esse composto pode ser considerado o catalisador mais ativo para os processos de OER, o que acaba por confirmar os resultados obtidos por meio das voltametrias lineares dos materiais, que também exibem o composto de CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ como o catalisador mais efetivo para essas reações.

6 – Conclusão

6-CONCLUSÃO

As sínteses do ZIF-67 e CoFe-ZIF-67 resultaram em dispersões coloidais, contendo nanopartículas. Além disso, o padrão de difração para estas amostras apresentou-se amorfo. Utilizando o método Tower era esperado obter o hidróxido de níquel, contudo o padrão de difração apresentado pelo composto foi compatível com um glicerolato de níquel ao invés do hidróxido metálico. Suas caracterizações morfológicas e estruturais foram realizadas em lamínulas de microscopia ou em substratos de FTO, que possibilitaram o estudo das estruturas dos materiais e compósitos. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas por meio dos substratos de FTO modificados com as amostras, tanto para os MOFs e o Ni(OH)_2 quanto para os compósitos, sendo possível realizar estudos quanto a eficiência desses compostos como eletrodos ativos na área de armazenamento ou conversão de energia. De fato, por meio das caracterizações dos materiais e testes eletroquímicos, alguns compostos se mostraram relevantes quanto a capacidade de armazenamento de carga ou como catalisadores no processo de oxidação da água. Quanto ao processo de armazenamento de energia, o compósito ZIF-67/ Ni(OH)_2 se mostrou promissor, enquanto que o compósito baseado em CoFe-ZIF-67/ Ni(OH)_2 apresentou um comportamento eletroquímico superior para o processo de evolução de oxigênio, quando comparado ao ZIF-67/ Ni(OH)_2 .

Através das voltametrias cíclicas, em diferentes velocidades de varredura, para o ZIF-67, Ni(OH)_2 e o compósito ZIF-67/ Ni(OH)_2 foi possível identificar os mecanismos que regem seus processos de armazenamento de carga. Enquanto o ZIF-67 apresentou um processo de armazenamento de energia regido por um mecanismo capacitivo, o Ni(OH)_2 exibiu um processo de armazenamento de energia regido por mecanismos faradaicos. Já o compósito de ZIF-67/ Ni(OH)_2 exibiu tanto mecanismos capacitivos quanto faradaicos para o armazenamento de energia. A capacidade de retenção do armazenamento de carga para esse compósito se mostrou promissora, sendo seu valor de capacidade específica preservado em 71,63% frente a 5000 ciclos consecutivos de carga e descarga em uma densidade de corrente de 12 A.g^{-1} .

Para a área de conversão de energia, os materiais em destaque foram o CoFe-ZIF-67, Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Fator esse pode ser evidenciado por meio dos diagramas de Nyquist da espectroscopia de impedância eletroquímica, onde os valores de resistência à transferência de carga durante o processo de OER dos compostos com ferro são os mais baixos dos cinco materiais em estudo. Sendo assim, os eletrodos que mais favorecem o processo de oxidação da molécula de água seriam o CoFe-ZIF-67 e o CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂. Por meio da voltametria linear foi possível estudar os processos de evolução de oxigênio para os materiais, sendo o compósito de CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ o mais promissor quanto ao processo catalítico da OER, visto que seu valor de sobrepotencial em uma corrente de 10 mA de 430 mV. Seu processo catalítico exibe bons resultados quando submetido a 10 horas de catálise, demonstrando boa estabilidade da corrente durante a leitura.

Com os resultados eletroquímicos dos materiais sintetizados, podemos enfatizar a formação dos dois compósitos (ZIF-67/Ni(OH)₂ e CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂) como novas estruturas que exibiram excelentes resultados em diferentes áreas de estudo. Para o compósito derivado do ZIF com Ni(OH)₂, seu desempenho quanto aos processos de armazenamento de energia foram estudados, obtendo resultados que se destacaram frente aos outros compostos sintetizados por apresentar melhor capacidade específica de carga em uma determinada densidade de corrente, onde seu mecanismo de armazenamento de energia reflete em processos tanto capacitivos quanto difusionais, além de formar um eletrodo com alta durabilidade frente a 5000 ciclos de carga e descarga.

Já na área de conversão de energia, o compósito CoFe-ZIF-67/Ni(OH)₂ foi estudado como um material promissor no desenvolvimento de catalisadores que promovam uma quebra da molécula de água (por meio de uma eletrólise) em valores de sobrepotenciais mais baixos, se aproximando do valor teórico (1,23 V). Alguns estudos eletroquímicos foram essenciais para visualizar características dos compostos com ferro que demonstram uma maior facilidade em iniciar o processo de evolução de oxigênio, ou seja, em valores de potenciais mais baixos, como as voltametrias cíclicas e lineares, além da impedância eletroquímica. Com isso, foi possível determinar que os materiais com ferro, em especial o compósito CoFe-ZIF-

$^{67}\text{Ni}(\text{OH})_2$, são os mais promissores quanto ao seu uso no processo catalítico da oxidação da molécula de água.

7 – Referências

7-REFERÊNCIAS

- [1] Tahir MA, Arshad N, Akram M. Recent advances in metal organic framework (MOF) as electrode material for super capacitor: A mini review. *J Energy Storage* 2022; 47: 103530.
- [2] Boorboor Ajdari F, Kowsari E, Niknam Shahrak M, et al. A review on the field patents and recent developments over the application of metal organic frameworks (MOFs) in supercapacitors. *Coord Chem Rev* 2020; 422: 213441.
- [3] Kim BK, Sy S, Yu A, et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems* 2015; 1–25.
- [4] Gonçalves JM, Martins PR, Araki K, et al. Recent progress in water splitting and hybrid supercapacitors based on nickel-vanadium layered double hydroxides. *Journal of Energy Chemistry* 2021; 57: 496–515.
- [5] Gopi S, Kathiresan M, Yun K. Metal-organic and porous organic framework in electrocatalytic water splitting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2023; 126: 127–136.
- [6] Mehtab T, Yasin G, Arif M, et al. Metal-organic frameworks for energy storage devices: Batteries and supercapacitors. *J Energy Storage* 2019; 21: 632–646.
- [7] Naeem S, Patil A V., Shaikh A V., et al. A Review of Cobalt-Based Metal Hydroxide Electrode for Applications in Supercapacitors. *Advances in Materials Science and Engineering*; 2023. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1155/2023/1133559.
- [8] Yang M, Zhou YN, Cao YN, et al. Advances and Challenges of Fe-MOFs Based Materials as Electrocatalysts for Water Splitting. *Applied Materials Today*; 20. Epub ahead of print 1 September 2020. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100692.
- [9] Yang JH, Xu X, Chen M, et al. Morphology-controllable nanocrystal β -Ni(OH)₂/NF designed by hydrothermal etching method as high-efficiency electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 882. Epub ahead of print 1 February 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115035.
- [10] Miao Y, Ouyang L, Zhou S, et al. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. *Biosens Bioelectron* 2014; 53: 428–439.
- [11] Rossini P de O, Laza A, Azeredo NFB, et al. Ni-based double hydroxides as electrocatalysts in chemical sensors: A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*; 126. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115859.
- [12] Tang Y, Guo W, Zou R. Nickel-based bimetallic battery-type materials for asymmetric supercapacitors. *Coordination Chemistry Reviews*; 451. Epub ahead of print 15 January 2022. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214242.
- [13] Wang XP, Wu HJ, Xi SB, et al. Strain stabilized nickel hydroxide nanoribbons for efficient water splitting. *Energy Environ Sci* 2020; 13: 229–237.

- [14] Chen H, Hu L, Chen M, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials. *Adv Funct Mater* 2014; 24: 934–942.
- [15] Liu CG, Lee YS, Kim YJ, et al. Electrochemical characteristics of hydrothermally deposited nickel hydroxide on multi-walled carbon nanotube for supercapacitor electrode. *Synth Met* 2009; 159: 2009–2012.
- [16] Boruah BD, Misra A. Nickel hydroxide coated carbon nanoparticles mediated hybrid three-dimensional graphene foam assembly for supercapacitor. *RSC Adv* 2016; 6: 36307–36313.
- [17] Ban J, Wen X, Lei H, et al. In-plane grain boundary induced defect state in hierarchical NiCo-LDH and effect on battery-type charge storage. *Nano Res* 2023; 16: 4908–4916.
- [18] Silva CG. *Desenvolvimento de materiais nanoestruturados baseados em hidróxidos mistos de cobalto/manganês para aplicação em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia*. Universidade Federal de Goiás, 2021.
- [19] Chuhadiya S, Himanshu, Suthar D, et al. Metal organic frameworks as hybrid porous materials for energy storage and conversion devices: A review. *Coord Chem Rev* 2021; 446: 214115.
- [20] Silva CG. *Desenvolvimento de materiais nanoestruturados baseados em hidróxidos mistos de cobalto/manganês para aplicação em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, <http://www.ufrgs.br/actavet/31-1/artigo552.pdf> (2021).
- [21] Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science (1979)* 2014; 343: 1210–1211.
- [22] Kim BK, Sy S, Yu A, et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems* 2015; 1–25.
- [23] Fan Y, Li C, Liu X, et al. Honeycomb structured nano MOF for high-performance sodium-ion hybrid capacitor. *Chemical Engineering Journal* 2023; 452: 139585.
- [24] Tahir MA, Arshad N, Akram M. Recent advances in metal organic framework (MOF) as electrode material for super capacitor: A mini review. *J Energy Storage* 2022; 47: 103530.
- [25] Salleh NA, Kheawhom S, Ashrina A Hamid N, et al. Electrode polymer binders for supercapacitor applications: A review. *Journal of Materials Research and Technology* 2023; 23: 3470–3491.
- [26] Sharma S, Chand P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results Chem* 2023; 5: 100885.
- [27] JayeshCherusseri,[a]DeepakPandey,[a,b]and Jayan Thomas*[a, b C. 4__2020 - Cherusseri - Symmetric Asymmetric and Battery-Type Supercapacitors Using Two-Dimensional.pdf.

- [28] Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science (1979)* 2014; 343: 1210–1211.
- [29] Mathis TS, Kurra N, Wang X, et al. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv Energy Mater*; 9. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/aenm.201902007.
- [30] Chodankar NR, Pham HD, Nanjundan AK, et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small* 2020; 16: 1–35.
- [31] Yuan G, Bai J, Doan TNL, et al. Synthesis and electrochemical investigation of nanosized LiMn₂O₄ as cathode material for rechargeable hybrid aqueous batteries. *Mater Lett* 2014; 137: 311–314.
- [32] Mehtab T, Yasin G, Arif M, et al. Metal-organic frameworks for energy storage devices: Batteries and supercapacitors. *J Energy Storage* 2019; 21: 632–646.
- [33] Chodankar NR, Pham HD, Nanjundan AK, et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small* 2020; 16: 1–35.
- [34] Kim H, Park KY, Hong J, et al. All-graphene-battery: Bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries. *Sci Rep*; 4. Epub ahead of print 13 June 2014. DOI: 10.1038/srep05278.
- [35] Rahamathulla N, Murthy AP. Advanced heterostructures as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting - a review. *J Energy Storage* 2023; 73: 109127.
- [36] Yang J, Wang D, Han H, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Acc Chem Res* 2013; 46: 1900–1909.
- [37] Liu Y, Yang X, Guo R, et al. Engineering MOF-based nanocatalysts for boosting electrocatalytic water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 2022; 47: 39001–39017.
- [38] Gonçalves JM, Martins PR, Araki K, et al. Recent progress in water splitting and hybrid supercapacitors based on nickel-vanadium layered double hydroxides. *Journal of Energy Chemistry* 2021; 57: 496–515.
- [39] Gopi S, Kathiresan M, Yun K. Metal-organic and porous organic framework in electrocatalytic water splitting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2023; 126: 127–136.
- [40] Suen NT, Hung SF, Quan Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews* 2017; 46: 337–365.
- [41] Ali M, Pervaiz E, Noor T, et al. Recent advancements in MOF-based catalysts for applications in electrochemical and photoelectrochemical water splitting: A review. *International Journal of Energy Research* 2021; 45: 1190–1226.

- [42] Dutta R, Shrivastav R, Srivastava M, et al. MOFs in photoelectrochemical water splitting: New horizons and challenges. *Int J Hydrogen Energy* 2022; 47: 5192–5210.
- [43] Song R, Guan L, Fan L, et al. Metal-organic-framework-derived Fe, Co, N-tri-doped porous carbon as oxygen electrocatalysts for Zn-air batteries. *J Energy Storage* 2024; 80: 110345.
- [44] Asmare Alemu M, Ketema Worku A, Zegeye Getie M. Recent advancement of electrically rechargeable alkaline Metal-Air batteries for future mobility. *Results Chem* 2023; 6: 101048.
- [45] Olabi AG, Sayed ET, Wilberforce T, et al. Metal-Air Batteries — A Review.
- [46] Li T, Huang M, Bai X, et al. Metal–air batteries: A review on current status and future applications. *Progress in Natural Science: Materials International* 2023; 33: 151–171.
- [47] Boorboor Ajdari F, Kowsari E, Niknam Shahrak M, et al. A review on the field patents and recent developments over the application of metal organic frameworks (MOFs) in supercapacitors. *Coord Chem Rev* 2020; 422: 213441.
- [48] Salunkhe RR, Kaneti Y V., Yamauchi Y. Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. *ACS Nano* 2017; 11: 5293–5308.
- [49] Rahamathulla N, Murthy AP. Advanced heterostructures as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting - a review. *J Energy Storage* 2023; 73: 109127.
- [50] Zhu YP, Ma TY, Jaroniec M, et al. Self-Templating Synthesis of Hollow Co₃O₄ Microtube Arrays for Highly Efficient Water Electrolysis. *Angewandte Chemie* 2017; 129: 1344–1348.
- [51] Liu C, Wang J, Wan J, et al. MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications. *Coord Chem Rev* 2021; 432: 213743.
- [52] Castro de Souza Orientadoar V, Sibeles Pergher Co-orientador D, Sapag K. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA (CT) CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET) PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS TESE DE DOUTORADO ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ZEÓLITAS NATURAIS MODIFICADAS POR TRATAMENTOS ÁCIDOS E/OU BÁSICOS. 2018.
- [53] Chen Z, Wang R, Ma T, et al. Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Angewandte Chemie* 2021; 133: 14243–14249.
- [54] Lin KYA, Chang HA. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere* 2015; 139: 624–631.
- [55] Lee JG, Yoon S, Yang E, et al. Structural evolution of ZIF-67-derived catalysts for furfural hydrogenation. *J Catal* 2020; 392: 302–312.

- [56] Chhetri K, Adhikari A, Kunwar J, et al. Recent Research Trends on Zeolitic Imidazolate Framework-8 and Zeolitic Imidazolate Framework-67-Based Hybrid Nanocomposites for Supercapacitor Application. *Int J Energy Res*; 2023. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1155/2023/8885207.
- [57] Zhong G, Liu D, Zhang J. The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *J Mater Chem A Mater* 2018; 6: 1887–1899.
- [58] Zhi Chen, Rui Wang, Tao Ma, Jin-Long Wang, Yu Duan, Zhi-Zhan Dai, Jie Xu H-JW, Jiayin Yuan, Hai-Long Jiang, Yue-Wei Yin, Xiao-Guang Li, Min-Rui Gao and S-HY. Angew Chem Int Ed - 2021 - Chen - Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films.pdf.
- [59] Huang Z, Wang J, Zou Y, et al. Synthesis and application of NiLa-layered double hydroxides on nickel-coated carbon nanotubes with Co-ZIF-67 composite in supercapacitors. *J Energy Storage*; 85. Epub ahead of print 30 April 2024. DOI: 10.1016/j.est.2024.111093.
- [60] Shrivastav V, Sundriyal S, Kaur A, et al. Conductive and porous ZIF-67/PEDOT hybrid composite as superior electrode for all-solid-state symmetrical supercapacitors. *J Alloys Compd*; 843. Epub ahead of print 30 November 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155992.
- [61] Gomes AP. HIDRÓXIDO MISTO DE NÍQUEL E MANGANÊS ESTABILIZADO NA FASE ALFA: MATERIAL PROMISSOR PARA DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA. *Rabit : Jurnal Teknologi dan Sistem Informatika Univrab* 2019; 1: 2019.
- [62] Feng L, Zhu Y, Ding H, et al. Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes. *J Power Sources* 2014; 267: 430–444.
- [63] Wang L, Wang J, Wang L, et al. A critical review on nickel-based cathodes in rechargeable batteries. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2022; 29: 925–941.
- [64] Gomes AP. UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INSTITUTO DE QUÍMICA HIDRÓXIDO MISTO DE NÍQUEL E MANGANÊS ESTABILIZADO NA FASE ALFA: MATERIAL PROMISSOR PARA DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA GOIÂNIA. 2019.
- [65] Yu D, Yuan Z, Li X. Enhanced stability of nickel cathode for nickel-based batteries by electroless nickel phosphide plating. *Chem Eng Sci* 2023; 270: 118512.
- [66] Lawson K, Wallbridge SP, Catling AE, et al. Determination of layered nickel hydroxide phases in materials disordered by stacking faults and interstratification. *J Mater Chem A Mater* 2022; 11: 789–799.
- [67] Yi X, Celorrio V, Zhang H, et al. α/β -Ni(OH)₂ phase control by F-ion incorporation to optimise hybrid supercapacitor performance. *J Mater Chem A Mater* 2023; 11: 22275–22287.

- [68] Liu Y, Wang R, Yan X. Synergistic effect between ultra-small nickel hydroxide nanoparticles and reduced graphene oxide sheets for the application in high-performance asymmetric supercapacitor. *Sci Rep*; 5. Epub ahead of print 8 June 2015. DOI: 10.1038/srep11095.
- [69] Shakir I, Almutairi Z, Shar SS, et al. Nickel hydroxide nanoparticles and their hybrids with carbon nanotubes for electrochemical energy storage applications. *Results Phys*; 17. Epub ahead of print 1 June 2020. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103117.
- [70] Jiang S, Li S, Xu Y, et al. An iron based organic framework coated with nickel hydroxide for energy storage, conversion and detection. *J Colloid Interface Sci* 2021; 600: 150–160.
- [71] Wang XP, Wu HJ, Xi SB, et al. Strain stabilized nickel hydroxide nanoribbons for efficient water splitting. *Energy Environ Sci* 2020; 13: 229–237.
- [72] Wei J, Shao Y, Xu J, et al. Sequential oxygen evolution and decoupled water splitting via electrochemical redox reaction of nickel hydroxides. *Nat Commun* 2024; 15: 9012.
- [73] Zhao P, Ma L, Guo J. Vanadium doped nickel hydroxide nanosheets for efficient overall alkaline water splitting. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; 164. Epub ahead of print 1 May 2022. DOI: 10.1016/j.jpics.2022.110634.
- [74] Chen Z, Wang R, Ma T, et al. Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Angewandte Chemie* 2021; 133: 14243–14249.
- [75] Rocha MA, Winnischofer H, Araki K, et al. A New insight on the preparation of stabilized alpha-nickel hydroxide nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 2011; 11: 3985–3996.
- [76] Gonçalves JM, Lima IS, Phakatkar AH, et al. What are the Tower 's method products : metal-hydroxides or metal- glycerolates ?
- [77] Zhang M, Liu Y, Li D, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries. *Energies*; 16. Epub ahead of print 1 February 2023. DOI: 10.3390/en16041599.
- [78] Perdana MY, Johan BA, Abdallah M, et al. Understanding the Behavior of Supercapacitor Materials via Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Review. *Chemical Record*; 24. Epub ahead of print 1 May 2024. DOI: 10.1002/tcr.202400007.
- [79] RIBEIRO DV, SOUZA CAC, ABRANTES JCC. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* 2015; 8: 529–546.
- [80] Ribeiro J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations. *Revista Virtual de Quimica* 2020; 12: 1626–1641.
- [81] Uke SJ, Mardikar SP, Bambole DR, et al. Sol-gel citrate synthesized Zn doped MgFe₂O₄ nanocrystals: A promising supercapacitor electrode material. *Mater Sci Energy Technol* 2020; 3: 446–455.

- [82] Xie J, Yang P, Wang Y, et al. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. *Journal of Power Sources* 2018; 401: 213–223.
- [83] De Carvalho LA, De Andrade AR, Bueno PR. *ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS EM ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS*. 2006.
- [84] Inc P. *Thermogravimetric Analysis (TGA) TGA 8000 TGA 4000 STA 6000 / STA 8000 The Thermogravimetric Instrument Family*.
- [85] Suo Y, Zhang Z, Zhang Z, et al. Cobalt and nitrogen-doped carbon with enlarged pore size derived from ZIF-67 by a NaCl-assisted pyrolysis strategy towards oxygen reduction reaction. DOI: 10.1007/s11581-020-03776-2/Published.
- [86] Jiang J, Wei F, Yu G, et al. Co₃O₄ electrode prepared by using metal-organic framework as a host for supercapacitors. *J Nanomater*; 2015. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1155/2015/192174.
- [87] Qian X, Ren Q, Wu X, et al. Enhanced Water Stability in Zn-Doped Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) for CO₂ Capture Applications. *ChemistrySelect* 2018; 3: 657–661.
- [88] De A, Vieira C, Preto O. UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental Mestrado em Engenharia Ambiental Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. *Ouro Preto, MG - Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Programa de pós-graduação em engenharia ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto*.
- [89] Queiroz A, Kurosawa R, Barreto R. Difração de Raios X – Introdução Histórica. *Laboratório Avançado de Física Computacional* 2013; 34.
- [90] Gobbo L de A. Capítulo Iii - Difração De Raios-X. *Livro* 2003; 17–29.
- [91] Zhi Chen, Rui Wang, Tao Ma, Jin-Long Wang, Yu Duan, Zhi-Zhan Dai, Jie Xu H-JW, Jiayin Yuan, Hai-Long Jiang, Yue-Wei Yin, Xiao-Guang Li, Min-Rui Gao and S-HY. *Angew Chem Int Ed - 2021 - Chen - Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films.pdf*.
- [92] Gonçalves JM, Lima IS, Phakatkar AH, et al. What are the Tower's method products: Metal-hydroxides or metal-glycerolates? *Mater Charact*; 196. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112636.
- [93] Rossini P de O, Laza A, Azeredo NFB, et al. Ni-based double hydroxides as electrocatalysts in chemical sensors: A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*; 126. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115859.
- [94] Gonçalves JM, Lima IS, Phakatkar AH, et al. What are the Tower's method products: Metal-hydroxides or metal-glycerolates? *Mater Charact*; 196. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112636.
- [95] Leal LHM. *Fundamentos de Microscopia*. 2000.

- [96] Oliveros MEM. Produção e Caracterização Analítico/Estrutural/Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT. *Capítulo 4 Microscopia eletrônica de Transmissão, Técnicas espectroscópicas, Nanoidentificação* 2012; 146p.
- [97] Khan A, Sadiq S, Khan I, et al. Preparation of visible-light active MOFs-Perovskites (ZIF-67/LaFeO₃) nanocatalysts for exceptional CO₂ conversion, organic pollutants and antibiotics degradation. *Heliyon*; 10. Epub ahead of print 15 March 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e27378.
- [98] Lam M, Schwarz C, Sharma R, et al. An Introduction to Scanning Electron Microscopy and Science Communication Skills for Undergraduate Chemistry Students. *J Chem Educ* 2023; 100: 2802–2808.
- [99] Jafari S, Snow G, Terry J, et al. New method for collecting XPS and other spectra: A thought (Gedanken) experiment. *Hybrid Advances* 2024; 5: 100157.
- [100] Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*; 38. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1116/6.0000412.
- [101] Cheng M, Fan H, Song Y, et al. Interconnected hierarchical NiCo₂O₄ microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Dalton Transactions* 2017; 46: 9201–9209.
- [102] Acharya J, Raj BGS, Ko TH, et al. Facile one pot sonochemical synthesis of CoFe₂O₄/MWCNTs hybrids with well-dispersed MWCNTs for asymmetric hybrid supercapacitor applications. *Int J Hydrogen Energy* 2020; 45: 3073–3085.
- [103] Chen H, Wu X, Zhao R, et al. Preparation of reduced graphite oxide loaded with cobalt(II) and nitrogen co-doped carbon polyhedrons from a metal-organic framework (type ZIF-67), and its application to electrochemical determination of metronidazole. *Microchimica Acta*; 186. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1007/s00604-019-3737-6.
- [104] Zhao Z, Liu L, Min L, et al. A facile method to realize oxygen reduction at the hydrogen evolution cathode of an electrolytic cell for energy-efficient electrooxidation. *Materials*; 14. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.3390/ma14112841.
- [105] He Q, Meng Y, Zhang H, et al. Amino-metalloporphyrin polymers derived Fe single atom catalysts for highly efficient oxygen reduction reaction. *Sci China Chem* 2020; 63: 810–817.
- [106] Nuzulia A. Fundamentos de Química Analítica. *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952 1967; 5–24.
- [107] Zhang W, Tan Y, Gao Y, et al. Nanocomposites of zeolitic imidazolate frameworks on graphene oxide for pseudocapacitor applications. *J Appl Electrochem* 2016; 46: 441–450.
- [108] Hosseinian A, Amjad AH, Hosseinzadeh-Khanmiri R, et al. Nanocomposite of ZIF-67 metal-organic framework with reduced graphene oxide nanosheets for high-

- performance supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2017; 28: 18040–18048.
- [109] Zhu Y, Cao C, Tao S, et al. Ultrathin nickel hydroxide and oxide nanosheets: Synthesis, characterizations and excellent supercapacitor performances. *Sci Rep*; 4. Epub ahead of print 29 August 2014. DOI: 10.1038/srep05787.
- [110] Babu SK, Gunasekaran B. Ultrathin α -Ni(OH)₂ nanosheets coated on MOF-derived Fe₂O₃ nanorods as a potential electrode for solid-state hybrid supercapattery device. *Electrochim Acta*; 447. Epub ahead of print 10 April 2023. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142146.
- [111] Liu Y, Li J, Liu Y, et al. Revealing the key factors determining Ni(OH)₂'s electrochemical performance and hereby establishing a carbon shell-protected structure as high-performance electrode material for supercapacitors. *J Energy Storage*; 81. Epub ahead of print 15 March 2024. DOI: 10.1016/j.est.2024.110436.
- [112] Liu G, Qin Y, Lyu Y, et al. Low-crystalline β -Ni(OH)₂ nanosheets on nickel foam with enhanced areal capacitance for supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*; 426. Epub ahead of print 15 December 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131248.
- [113] Zhang J, Wang Z, Deng T, et al. Ni(OH)₂ derived Ni-MOF supported on carbon nanowalls for supercapacitors. *Nanotechnology*; 32. Epub ahead of print 7 May 2021. DOI: 10.1088/1361-6528/abdf8e.
- [114] Sun S, Wang Y, Chen L, et al. MOF(Ni)/CNT composites with layer structure for high capacitive performance. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*; 643. Epub ahead of print 20 June 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128802.
- [115] Mathis TS, Kurra N, Wang X, et al. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv Energy Mater*; 9. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/aenm.201902007.
- [116] Gonçalves JM, da Silva MI, Toma HE, et al. Trimetallic oxides/hydroxides as hybrid supercapacitor electrode materials: a review. *Journal of Materials Chemistry A* 2020; 8: 10534–10570.
- [117] Packirisamy V, M. V A. Efficient synthesis of cobalt tungstate/ZIF-67 nanocomposites for enhanced energy storage application. *Ionics (Kiel)*. Epub ahead of print 1 December 2024. DOI: 10.1007/s11581-024-05885-8.
- [118] Deka R, Kumar V, Mobin SM. Robust MOF-on-MOF heterostructures as efficient cathode candidates for next-generation supercapacitors. *Mater Adv* 2023; 4: 6627–6637.
- [119] Ma F, Dai X, Jin J, et al. Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors. *Electrochim Acta* 2020; 331: 135459.

- [120] Gonçalves JM, Lima IS, Phakatkar AH, et al. What are the Tower ' s method products : metal-hydroxides or metal- glycerolates ?
- [121] Ma F, Dai X, Jin J, et al. Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors. *Electrochim Acta* 2020; 331: 135459.
- [122] Chatterjee A, Chakraborty P, Kumar B, et al. Fe-Based Materials for Electrocatalytic Water Splitting: A Mini Review. *ChemCatChem*. Epub ahead of print 7 October 2024. DOI: 10.1002/cctc.202400622.
- [123] van der Heijden O, Park S, Vos RE, et al. Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. *ACS Energy Lett* 2024; 9: 1871–1879.
- [124] Ali A, Shen PK. Nonprecious metal's graphene-supported electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications. *Carbon Energy* 2020; 2: 99–121.
- [125] van der Heijden O, Park S, Eggebeen JJJ, et al. Non-Kinetic Effects Convolute Activity and Tafel Analysis for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction on NiFeOOH Electrocatalysts. *Angewandte Chemie - International Edition*; 62. Epub ahead of print 6 February 2023. DOI: 10.1002/anie.202216477.

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais

Nome: Iara Schlag Durães Campos

Data de nascimento: 27 de outubro de 1998

Naturalidade: Goiânia – GO

E-mail: iaraschlagc@gmail.com

1. Formação Acadêmica

• Licenciatura em Química

Universidade Federal de Goiás – UFG – Campus Samambaia – Goiânia – GO

Início: 1º Semestre de 2017

Término: 2º Semestre de 2021

• Mestrado em Química

Área de atuação: Química Inorgânica

Universidade Federal de Goiás – UFG – Campus Samambaia – Goiânia – GO

Início: 2º Semestre de 2022

Término: 1º Semestre de 2025

2. Histórico profissional

Vínculo institucional

Universidade Federal de Goiás – UFG – GO

2022 – Atual

Vínculo: Mestrado Acadêmico

Bolsista Capes (Número do processo 131590/2022-7)

Vínculo institucional

Universidade Federal de Goiás – UFG – GO

2017 – 2021

Vínculo: Aluno de graduação

Bolsista PROLICEN – UFG – Campus Samambaia