



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**NAYUCA ALBERTO BAMPOKY**

**SÍNTESE DE  $\text{Co}_3\text{O}_4$  SUBMICROESTRUTURADO PELO MÉTODO**  
**HIDROTERMAL: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO**  
**ELETROCATALISADOR DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**FORTALEZA**

**2021**

NAYUCA ALBERTO BAMPOKY

SÍNTESE DE  $\text{Co}_3\text{O}_4$  SUBMICROESTRUTURADO PELO MÉTODO HIDROTHERMAL:  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADOR DA REAÇÃO DE  
EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

Coorientador: Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B159s Bampoky, Nayuca Alberto.

Síntese de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> submicroestruturado pelo método hidrotermal: caracterização e aplicação como eletrocatalisador da reação de evolução de hidrogênio / Nayuca Alberto Bampoky. – 2021.  
45 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.

Coorientação: Prof. Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos.

1. Óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Síntese hidrotermal. Reação de evolução de hidrogênio.. I. Título.

CDD 620.11

---

NAYUCA ALBERTO BAMPOKY

SÍNTESE DE  $\text{Co}_3\text{O}_4$  SUBMICROESTRUTURADO PELO MÉTODO HIDROTHERMAL:  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADOR DA REAÇÃO DE  
EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas de Materiais

Aprovada em: 26 de abril de 2021

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Othon Souto Campos  
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

## AGRADECIMENTOS

Ao ser criador que tem olhado por mim.

À minha mãe e o meu pai, Feligência Oliveira e Bernard Bampoky, pela criação, sacrifício e amor.

Aos meus irmãos, Bernardino.J.Bampoky, Kátia.B.Bampoky, Renato.D.Bampoky, Igor.B.Bampoky e Mickael.P.Bampoky.

À minha avó, Quinta Mendonça.

A minha companheira, Elísia Gomes Ramos, pelo companheirismo, incentivo, paciência e amor.

Ao meu orientador e co-orientador, Prof. Igor Frota de Vasconcelos e Dr. Luís Paulo Mourão dos Santos, pelas suas orientações e ajuda.

Aos colegas de Laboratório de Materiais Avançados, Samuel, Raquele, Vitória, Milliane, Maurício, Franklin e Gilvane, por todo conhecimento compartilhado e apoio dado.

À Universidade Federal do Ceará e seu Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Em suma, a todos que colaboraram de maneira direta ou indireta para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca, professor Pierre Basílio Almeida Fechine e professor Othon Souto Campos.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUN-CAP) pela bolsa de estudo.

À Central Analítica-UFC (financiada pelos programas Finep-CT-INFRA, Pró-Equipamentos CAPES, e MCTI-CNPq-SisNano2.0) pelas medidas de microscopia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Neste trabalho reportamos a síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pelo método hidrotermal em meio básico sem a presença de quaisquer aditivos, tais como surfactantes ou agentes redutores. A síntese hidrotermal foi realizada à temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  pelo intervalo de 3 horas. Os resultados revelaram a presença das fases  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no material como sintetizado (precursor). O comportamento térmico do precursor revelou a total decomposição térmica do  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a temperaturas superiores a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . A fase pura de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com estrutura cúbica do tipo espinélio foi obtida após a calcinação à temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante intervalo de 3 horas. O comportamento óptico do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi caracterizado pela presença das transições eletrônicas  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  centradas em torno de 388 e 689 nm, respectivamente. Os resultados revelam ainda que o aumento o tempo de síntese e o aumento na concentração de  $\text{Co}^{2+}$  no meio promoveram a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia esférica de diâmetros em torno de 500 nm. Finalmente, as submicroestruturas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram aplicadas com sucesso para a reação de evolução de hidrogênio, mostrando desempenho igual ou superior a de materiais a base cobalto reportados na literatura. O material ainda mostrou-se estável após 5 h de evolução de hidrogênio a densidade de corrente de  $-10\text{ mA cm}^{-2}$ .

**Palavras-chave:** Óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Síntese hidrotermal. Reação de evolução de hidrogênio.

## ABSTRACT

In this work we report the synthesis  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by the hydrothermal method in a basic medium without the presence of any additives, such as surfactants or reducing agents. The hydrothermal synthesis was carried out at a temperature of  $180\text{ }^\circ\text{C}$  for a time interval of 3 h. The results revealed the presence of the phases  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in the as synthesized material (precursor). The thermal behavior of the precursor revealed the total thermal decomposition of  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  into  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at temperatures above  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . The pure-phased  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with spinel-like cubic structure was obtained after calcination at a temperature of  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for a time interval of 3 h. The optical behavior of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was characterized by the presence of electronic transitions  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  centered around 388 and 689 nm, respectively. The results also reveal that the increase in the synthesis time and concentration of  $\text{Co}^{2+}$  in the medium promoted the formation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with spherical morphology of diameters around 500 nm. Finally, the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres were successfully applied to the hydrogen evolution reaction, showing performance equal to or greater than that of cobalt-based materials reported in the literature. The material was still stable after 5 h of hydrogen evolution at a current density of  $-10\text{ mA cm}^{-2}$ .

**Keywords:** Cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Hydrothermal synthesis. Hydrogen evolution reaction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os íons de $\text{Co}^{3+}$ são as bolas de cor de azul escuro e os íons de $\text{Co}^{2+}$ são as bolas de cor azul claro e as bolas vermelhas indicam íons de $\text{O}^{2-}$ . . . . .	18
Figura 2 – Esquema das etapas de síntese até chegar ao processo de caracterizações. . .	22
Figura 3 – Fotografia da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (a) antes da calcinação (precursor-I) e (b) após tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. . . . .	25
Figura 4 – Espectro de infravermelho do precursor-I e da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I. . . . .	26
Figura 5 – Difrátogramas de raios-x do precursor-I e da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I. . . . .	27
Figura 6 – Curvas de análise térmica (TG e DSC) do precursor-I. . . . .	29
Figura 7 – (a) Micrografia da microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição da largura das estruturas lamelares obtidas no precursor-I. . . . .	30
Figura 8 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das nanopartículas da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I. . . . .	31
Figura 9 – Figura esquemática da formação de nanopartículas/microesferas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I a partir da decomposição térmica de flocos de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ lamelar. . . . .	32
Figura 10 – Difrátogramas de raios-x das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II, $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV. . .	33
Figura 11 – Espectros de infravermelho das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II, $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV. .	34
Figura 12 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das partículas da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II. . . . .	35
Figura 13 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das partículas da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III. . . . .	36
Figura 14 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das partículas da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV. . . . .	37
Figura 15 – Espectros de UV-Vis das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II, $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV. . . . .	38
Figura 16 – Curvas de voltametria linear registrada a velocidade de varredura de $5\text{ mV s}^{-1}$ numa solução de $\text{NaOH } 1\text{ mol L}^{-1}$ para os eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha cor de rosa), $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha verde), $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha azul) e $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV (linha vermelha). . . . .	40
Figura 17 – Inclinação de Tafel com seu respectivo ajuste linear para os eletrocatalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha cor de rosa) $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha verde), $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha azul) e $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV (linha vermelha). . . . .	42



Figura 18 – Curvas de estabilidade para as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha cor de rosa)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha verde),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha azul) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV (linha vermelha) registrada após 5 h a uma densidade de corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$ . . . . . 43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados no processo de síntese e na preparação de filmes depositados no eletrodo de carbono Vítreo. . . . .	21
Tabela 2 – Nomenclatura, número de mols dos reagentes, tempo e temperatura de síntese.	22
Tabela 3 – Comparação da atividade eletrocatalítica das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-II}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-III}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IV}$ e de vários materiais a base de $\text{Co}_3\text{O}_4$ reportados na literatura. . . . .	40

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AGNU	Assembleia Geral das Nações Unidas
DRX	difração de raios-x
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	microscopia eletrônica de varredura
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
TGA/DSC	Análise termogravimétrica
UV-Vis	espectroscopia no ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> . . . . .	12
2	<b>ESTADO DA ARTE</b> . . . . .	15
2.1	<b>Hidrogênio</b> . . . . .	15
2.2	<b>Eletrólise da Água</b> . . . . .	16
2.3	<b>Tetraóxido de Tricobalto</b> . . . . .	17
2.4	<b>Método Hidrotermal</b> . . . . .	18
3	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> . . . . .	21
3.1	<b>Reagentes químicos</b> . . . . .	21
3.2	<b>Síntese do <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b> . . . . .	21
3.3	<b>Caracterização do <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b> . . . . .	22
3.3.1	<i>Análise termogravimétrica</i> . . . . .	22
3.3.2	<i>Difração de raios-X</i> . . . . .	22
3.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura e composição química</i> . . . . .	23
3.3.4	<i>Propriedades ópticas</i> . . . . .	23
3.3.5	<i>Eletrocatalise de hidrogênio</i> . . . . .	24
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	25
4.1	<b>Caracterização do precursor do <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b> . . . . .	25
4.2	<b>Caracterização física do <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b> . . . . .	32
4.3	<b>Aplicação do <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> para reação de desprendimento de hidrogênio</b> . . .	39
5	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	45
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	46

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Ao longo dos anos é perceptível que o modo de vida da sociedade sofreu inúmeras mudanças tecnológicas em todos os setores. Em virtude desses saltos tecnológicos desencadeou-se uma série de agressões à natureza, dentre as quais destacam-se os desmatamentos extensivos, queimadas, derramamento de óleos em oceanos, os quais geram acúmulo de gases na atmosfera, chuvas ácidas, o aquecimento global, entre outras catástrofes ambientais (1, 2).

Não é à toa que Assembleia Geral das Nações Unidas (AGNU) em 2015 definiu Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para fornecer uma estrutura poderosa para a cooperação internacional a fim de alcançar um futuro sustentável para o planeta. O documento lista 17 objetivos, além de 169 metas, no cerne da agenda 2030 definiu-se um caminho para acabar com a pobreza extrema, combater a desigualdade, a injustiça e proteger o meio ambiente do planeta. A meta global de energia abrange três metas principais: garantir acesso universal, confiável e acessível a serviços de energia modernos; aumentar substancialmente a parcela de energia renovável na matriz energética global; e o dobro da taxa global de melhoria na eficiência energética (3).

O aumento de consumo energético está diretamente ligado ao crescimento populacional. Estima-se um aumento da população da Terra para 9,7 bilhões de pessoas até 2050 (3), tal crescimento vem acompanhado por rápido desenvolvimento tecnológico e econômico. Apesar de todo o avanço no setor energético vivenciado nas últimas décadas, o relatório da British Petroleum de 2019 aponta que naquele ano 85% da energia total consumida em 2018 veio de fontes não renováveis, tais como: petróleo (34%), carvão (27%) e gás natural (24%) (4). O consumo excessivo dos chamados combustíveis fósseis libera quantidades massivas de CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa para a atmosfera, refletindo em impactos diretos na manutenção do planeta. Como alertado nas projeções do relatório especial de 2018 do Painel Intergovernamental de mudanças climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) sobre os impactos do aquecimento global, é esperado um aumento da temperatura média da Terra de 1,5 °C nas próximas décadas se as atividades humanas não passarem a ser mais sustentáveis de maneira a reduzirem a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (5).

Encontrar formas de subsistência sem trazer consequências devastadoras ao meio ambiente tem sido um dos temas da atualidade e a comunidade científica tem se mobilizado na busca e desenvolvimento de fontes renováveis de energia nos últimos. Em 2019, a produção mundial de energia testemunhou um aumento de aproximadamente 4% na sua produção a partir

de fontes renováveis (4). Esta contribuição deu-se em sua maioria pelo avanço dado na produção de energia elétrica a partir de fontes solares e eólicas (4, 6). Contudo, os custos envolvidos nas instalações de parques eólicos e usinas fotovoltaicas, bem como a escassez de muitos dos elementos envolvidos na fabricação de dispositivos para estas tecnologias, tem limitado a ampla incorporação destas fontes de energia limpa na matriz energética global.

Dentre as fontes de energia renováveis o hidrogênio tem sido considerado o combustível mais limpo e o mais promissor. Portanto, no que tange energia/sustentabilidade, o hidrogênio é visto como combustível do futuro. O hidrogênio molecular pode ser obtido por diversos processos, sendo a eletrólise da água o processo mais ambientalmente amigável (7).

Os óxidos de metais de transição (OMTs) são uma classe importante de materiais com ampla aplicação como eletrocatalisadores para quebra da molécula de água e assim promover a reação de evolução de hidrogênio (REH). Nesse campo, o óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , vem sendo fortemente estudado e as descobertas mostram-se promissoras. De acordo com Li et al. (8) o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia de ouriço exibiu uma atividade catalítica avançada e excelente estabilidade química para REH. Por outro lado, Du e seu colaboradores (9) demonstraram que filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologias do tipo nanoredes, nanoredes/nanofolhas obtidos após várias horas de síntese hidrotérmal apresentaram alta performance eletrocatalítica para oxidação de água e da ureia. Além do mais, Xiao et al. (10) reportam que os planos cristalinos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  têm importância direta no seu desempenho eletroquímico. Estes pesquisadores observaram que o transporte de íons  $\text{Li}^+$  em eletrodos de baterias de íon  $\text{Li}^+$  é facilitada nos planos (111) em relação aos planos (001).

Tendo em vista a importância tecnológica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o presente trabalho teve como objetivo principal investigar os efeitos da morfologia do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na performance eletroquímica do REH. Para tal propósito o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoestruturado foi sintetizado com diferentes morfologias usando uma rota hidrotérmica variando a composição do banho químico, temperatura e o tempo de síntese. Posteriormente, as nanoestruturas sintetizadas foram aplicadas como eletrocatalisadores da REH em meio básico. Abaixo seguem-se elencados os objetivos específicos:

- Obter o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com diversas morfologias;
- Investigar os parâmetros de sínteses (composição química do banho, tempo, temperatura de síntese e temperatura de calcinação) na morfologia e nas propriedades físicas de cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;
- Realizar a caracterização do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por: difração de raios-x (DRX), Análise termogravimé-

trica (TGA/DSC), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Aplicar os  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtidos como catalisador da REH;
- Investigar os efeitos da morfologia dos cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na eletrocatalise da reação de desprendimento de hidrogênio;
- Estudar a estabilidade do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  após ciclos de geração de hidrogênio.

Além desta Introdução, este trabalho apresenta, no capítulo 2, um repertório de estado da arte enaltecendo o estudo sobre o hidrogênio, o semicondutor metálico que pode ser adotado para reduzir o custo de produção de hidrogênio, a importância de hidrogênio ser adotado como uma fonte ideal para geração de energia e a técnica utilizada para obtenção do óxido metálico em estudo. No capítulo 3 serão apresentadas as técnicas estabelecidas para a preparação das amostras e em seguida as técnicas de caracterizações utilizadas. Já no capítulo 4 será apresentada a descrição dos resultados obtidos e as discussões estabelecidas. Por último, no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Hidrogênio

O hidrogênio (H) é o elemento mais abundante no universo (11), foi descoberto e estudado em 1766 por Henry Cavendish (1731-1810) (12). O hidrogênio não é encontrado em sua forma pura, mas sim a partir de outras fontes como: etanol, metanol, biogás, gás natural, amônia, glicerol, eletrólise da água, biomassa, milho, soja, dendê, girassol, mandioca, palha de arroz, serragem de madeira, dejetos de criação animal. Em condições normais apresenta-se como um gás extremamente inflamável, inodoro, insípido, incolor, insolúvel em água e é mais leve que o ar. A quantidade de energia por unidade de massa que a molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>) possui é superior a qualquer outro combustível conhecido, o que lhe faz ser um potencial combustível (13). A produção de hidrogênio, portanto, aparece como uma alternativa energética e segue sendo estudada fortemente nas últimas décadas por diversos países. Em 2010, a produção mundial de hidrogênio foi estimada em 53 milhões de toneladas. A Ásia e a Oceania foram as principais produtoras com 39% da produção global, cerca de 21 milhões de toneladas, seguida pela Europa, Eurásia e pela América do Norte, com 47% da produção mundial. Os Estados Unidos da América (EUA) são considerados o maior produtor de hidrogênio comercial e a China é o maior consumidor com 22% do consumo mundial de hidrogênio (14).

No Brasil, o uso do hidrogênio para fins de geração de energia ainda é reduzido. Já a produção de hidrogênio para fins industriais tem expressividade no país e no ano de 2002, por exemplo, alcançou 425 mil toneladas. Em 2004, a Petróleo Brasileiro S/A (Petrobras) produziu mais de 180 mil toneladas de hidrogênio. Recentemente vimos o governo brasileiro em cooperação com algumas instituições como a UFC (Universidade Federal de Ceará) darem um passo no projeto de produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis com o intuito de reduzir a emissão de poluentes. O Brasil tem potencialidade de se tornar o maior produtor de hidrogênio do mundo, tendo em conta as fontes renováveis de energia que possui (14).

A expansão do uso de hidrogênio como transportador de energia pode ajudar a resolver as preocupações sobre segurança energética, mudança climática global e qualidade do ar. O hidrogênio pode ser derivado de uma variedade de fontes disponíveis, incluindo fontes renováveis. Num momento em que a preocupação com a preservação do meio ambiente está tão presente, surge também a expressão descarbonização da economia que prega a utilização de combustíveis menos poluentes não vinculados ao carbono (15).



Em geral o hidrogênio é obtido a partir de fontes primárias como petróleo, carvão, metano e gás natural (15). Contudo, o subproduto decorrente da produção de hidrogênio é  $\text{CO}_2$ , então faz-se necessário desenvolver rotas de produção de hidrogênio livres de carbono. Rotas alternativas de geração de hidrogênio tem sido desenvolvidas, dentre as quais temos: fotobiológico (16), gaseificação de biomassa e pirólises (17), vapor reformando o gás natural ou outros hidrocarbonetos (18), fotoeletrólise (19) e eletrólise da água (20, 21), mas nos focaremos somente em eletrólise visto que é um dos focos do nosso estudo.

## 2.2 Eletrólise da Água

A eletrólise da água é um processo eletroquímico na qual as moléculas de água são decompostas nos seus componentes moleculares, isto é, hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ) e oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ). Do ponto de vista termodinâmico a quebra da molécula de água é um processo não espontâneo, sendo, portanto, necessária a aplicação de uma força eletromotriz para induzir a sua dissociação. Desta forma, quando essa corrente elétrica flui através da água, ela rompe a ligação entre os elementos, gerando dois átomos de hidrogênio carregados positivamente e um átomo de oxigênio carregado negativamente (7). Os íons negativos do oxigênio migram para o eletrodo positivo (ânodo) e os íons positivos de hidrogênio migram para o eletrodo negativo (cátodo) como mostra as equações abaixo (7, 19):

Ânodo:



Cátodo:



Reação geral:



Em geral, a eficiência da eletrólise da água depende da natureza do eletrocatalisador (22, 23). Os mais eficientes são materiais a base de metais do grupo da platina (Pt, Pd, Ru) e suas ligas. Entretanto, os depósitos desses suprimentos são limitados. Estima-se que mais de

85% de todo este minério concentra-se na África de Sul, Zimbábwe, Rússia e América do Norte (EUA e Canadá) (24).

O eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como um aceitador ou doador de elétrons, ou seja, o eletrodo é o substrato sobre o qual a reação vai acontecer (25). No eletrocatalisador, a reação global envolve pelo menos uma reação eletroquímica na qual há uma transferência de elétrons. Uma outra forma de se definir o papel de um eletrocatalisador é que a um mesmo sobrepotencial, uma reação eletroquímica catalisada ocorrerá com uma velocidade maior e conseqüentemente com uma densidade de corrente maior do que a mesma reação não catalisada.

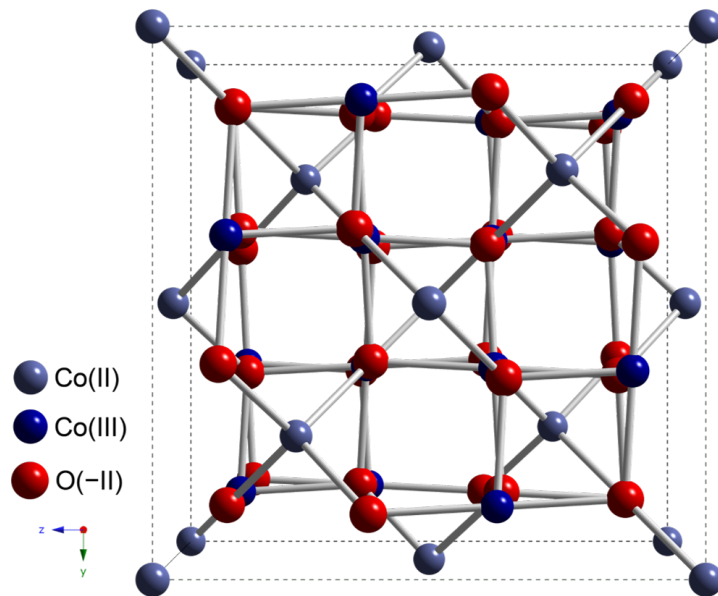
De fato, o material dos eletrodos é muito importante para a REH e um bom eletrodo deve apresentar elevada atividade catalítica, pequeno sobrepotencial catódico e elevada área superficial, além de ser resistente a meios muito corrosivos a fim de minimizar os custos de operação da célula eletrolítica (26).

### 2.3 Tetraóxido de Tricobalto

Na natureza existem duas formas estáveis para o óxido de cobalto: o monóxido de cobalto (CoO) e tetraóxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é considerado a forma mais estável a temperatura ambiente. O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tem sido amplamente explorado devido as suas aplicações nos mais diversos setores de tecnologia, tais como: anodo em baterias recarregáveis de íon de Li (27, 28, 29), capacitores eletroquímicos, células de combustível (28, 29), oxidação do metanol (30), sensores de gás (29), super-capacitores e sensores eletroquímicos (31).

O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é um semicondutor do tipo *p* e apresenta na forma de *bulk* duas transições eletrônicas com valores de *band gap* em torno de 1,25 e 2,0 eV (32). Este semicondutor possui uma estrutura espinélio com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (33). A estrutura espinélio, mostrada na Fig. 1, consiste em uma matriz cúbica de ânions compactada, na qual um oitavo dos interstícios é tetraédrico e metade dos interstícios são octaédricos. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros, e os cátions Co<sup>2+</sup> estão coordenados por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica, estes sítios carregam o momento magnético do composto (34). Por outro lado, os cátions Co<sup>3+</sup> estão coordenados por seis íons de oxigênio, os quais estão localizados nos vértices de um octaedro (34).

Figura 1 – Célula unitária de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os íons de  $\text{Co}^{3+}$  são as bolas de cor de azul escuro e os íons de  $\text{Co}^{2+}$  são as bolas de cor azul claro e as bolas vermelhas indicam íons de  $\text{O}^{2-}$ .



Fonte: ECHA (35).

Recentemente foi demonstrado que o comportamento eletroquímico do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é dependente da morfologia dos seus cristais, bem como do seu regime dimensional (10, 36). Xiao et al. (10) demonstraram que cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia octaédrica apresentaram maior capacidade reversível em relação a cristais com morfologia cúbica em baterias recarregáveis de íon de Li. Os pesquisadores revelaram ainda que a reação redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ocorre mais rapidamente sobre os planos (111), os quais apresentaram maior performance eletroquímica. A fim de controlar a dimensão e morfologia dos cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , diversas técnicas de preparação de materiais tem sido aplicadas, entre elas destacam-se as técnicas baseadas em vácuo: epitaxia de feixe molecular (MBE) (34) e deposição em vapor químico (CVB) (37). Embora essas técnicas resultem em materiais de alta qualidade, processos em alta temperatura e longos tempos de processamentos são necessários, acarretando assim custos adicionais nas linhas de produção, inviabilizando a produção em larga escala. Por outro lado, destacam-se também os métodos hidro-solvotermal, sol-gel e eletroquímico, que são de baixo custo, alta eficiência, versatilidade, escalabilidade e fácil controle.

## 2.4 Método Hidrotermal

As investigações sobre o método hidrotermal tiveram as suas origens em Europa e depois difundiram-se para a América do Norte no século XX e chegaram à Ásia nos anos 1920.

Hoje, o Japão emergiu-se e é o líder neste campo de investigação a par com os EUA. O termo hidrotermal é de origem geológica, foi introduzido primeiramente pelo britânico Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para descrever a ação de água em níveis elevados de temperatura e pressão. O método hidrotermal tem seus alicerces na natureza, nas reações que existem na crosta terrestre, que são responsáveis pela formação de minerais e rochas. Curiosamente, o maior cristal único formado pela natureza é o berílio e o maior cristal criado pelo homem em um experimento é o cristal de quartzo, são ambos de origem hidrotérmica (38).

O processo hidrotérmico pode ser definido como qualquer reação homogênea ou heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizantes sob condições de alta temperatura e pressão para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis sob condições normais (38). Sobre o termo hidrotérmico, alguns químicos preferem usar outros termos como solvotérmico para fazer ênfase no meio em que a reação é realizada ou especificamente considerando o solvente (glicotérmico, alcotérmico, etc). As reações químicas sob estas condições são chamadas de métodos solvotérmico, de forma genérica, ou se o solvente for água, síntese hidrotérmica. O método hidrotérmico apresenta vantagens sobre técnicas convencionais: economia de energia, controle de nucleação, controle da morfologia e dimensão dos cristais, obtenção de fases puras, boa cinética de reação, ambientalmente amigável, além de operar em baixas temperatura (38, 39).

O crescimento de cristais ou processamento de materiais sob condições de aplicações hidrotérmicas requerem vasos de pressão capazes de conter solventes altamente corrosivos em condições de alta temperatura e pressão. Em investigações experimentais onde condições hidrotermais são necessárias, os componentes devem ser fáceis de operar dentro de um determinado intervalo de pressão e temperatura. Operacionalmente a síntese hidrotermal é realizado numa autoclave de aço inox contendo um contêiner de Teflon, onde a reação ocorrerá (38).

Geralmente, a síntese hidrotérmica é altamente preferida para a síntese de nanoestruturas de óxido metálico devido à sua simplicidade (38). Recentemente, mais atenção tem sido dada ao controle da morfologia das nanoestruturas na síntese, visto que as novas funcionalidades das nanoestruturas não dependem apenas em suas composições, mas também em suas formas e tamanhos (40).

Na última década a síntese hidrotermal tem sido amplamente empregada na obtenção de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoestruturado. Wang et al. (36) reportam que a variação na temperatura e no tempo da síntese hidrotermal do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  promoveu mudanças significativas na morfologia do material.

Os autores afirmam que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia mesoporosa do tipo rede apresentou a maior capacitância específica em relação as morfologias do tipo ripa e do tipo colar. Du et al. (9) obtiveram  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hidrotérmicamente e revelaram que nanoheteroestruturas do tipo *core-shell* de nanofolhas com nanoagulhas com elevada área eletroativa, alta estabilidade química e eletrocatalítica para oxidação da água e da ureia. Chen et al. (41) investigaram os efeitos dos aditivos etanolamina, trietilamina e polisorbato 20 na síntese hidrotermal de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com diferentes morfologias (cúbico, hexagonal e semelhante a uma flor). Os pesquisadores observaram que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia tipo flor e placas hexagonais apresentaram desempenho catalítico comparável a de metais nobres (Pd e Pt). Os autores concluíram que essa atividade catalítica foi decorrente da exposição do plano (111). Finalmente, Xiao et al. (10) demonstraram a possibilidade da modificação da morfologia dos cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de cubo para truncado octaédrico e octaédrico, alterando a razão entre o precursor do cobalto e do banho químico.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes químicos

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho encontram-se listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no processo de síntese e na preparação de filmes depositados no eletrodo de carbono Vítreo.

Reagentes	Fórmula molecular	Marca
Nafion (10%Wt)	$C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$	ALDRICH
Ácido clorídrico	HCl	NEON
Álcool isopropílico	$C_3H_8O$	NEON
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica
Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Êxodo Científico

**Fonte:** Autor.

#### 3.2 Síntese do $Co_3O_4$

As amostras de  $Co_3O_4$  foram obtidas segundo a metodologia descrita por Xiao et al. (10). Quantidades estequiométricas de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e de hidróxido de sódio (NaOH) (descritos na Tabela 2) foram dissolvidas em 40 mL de  $H_2O$  sob auxílio da agitação magnética. Posteriormente, o precipitado obtido foi transferido para o reator de Teflon e introduzido no autoclave de aço inoxidável, fechado e colocado numa estufa à temperatura  $180\text{ }^\circ\text{C}$  por diferentes instantes de tempo.

Após decorrido o tempo de síntese, os precipitados obtidos foram centrifugados a rotação de 3.600 rpm e lavados com água e álcool por três vezes cada. O material obtido, o qual chamaremos daqui em diante de precursor, foi seco numa estufa a temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. Por último, o precipitado foi calcinado a temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h num forno do tipo mufla. Para obtenção do  $Co_3O_4$  com as demais morfologias foi seguido o mesmo procedimento descrito anteriormente, todavia com variações em números de mol dos reagentes, como visto na Tabela 2, na qual contém as condições experimentais de cada amostra. Na Figura 2 segue-se a ilustração de cada etapa da síntese do  $Co_3O_4$  até alcançar os processos de caracterizações.

Tabela 2 – Nomenclatura, número de mols dos reagentes, tempo e temperatura de síntese.

Amostras	Concentração dos reagentes	Tempo	Temperatura
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -I	2,0 mol/L Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O e 0,25 mol/L NaOH	1h	180°C
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -II	2,0 mol/L Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O e 0,25 mol/L NaOH	5h	180°C
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -III	1,0 mol/L Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O e 0,25 mol/L NaOH	5h	180°C
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -IV	5,0 mol/L Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O e 1,25 mol/L NaOH	5h	180°C

Fonte: Autor.

Figura 2 – Esquema das etapas de síntese até chegar ao processo de caracterizações.



Fonte: Autor.

### 3.3 Caracterização do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 3.3.1 Análise termogravimétrica

A análise térmica do material obtido após a síntese hidrotérmal, chamado aqui de precursor, foi realizada num equipamento de análise térmica modelo STA 449 F3 Jupiter da fabricante NETZSCH®. A faixa de análise foi compreendida de 50 a 600 °C adotando como gás de análise o ar sintético com a taxa de variação 10°C por minuto.

#### 3.3.2 Difração de raios-X

A determinação da estrutura cristalina do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi realizada pela técnica de difração de raios-X. Para esse fim foi utilizando um difratometro da marca Rigaku modelo DMAXB com

anodo de Cu-K $\alpha$  de ( $\lambda = 0,154$  nm) operando com tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. A identificação de fases do material foram realizadas com o auxílio do programa X'pert highscore plus. Os resultados foram confrontados com as fichas catalográficas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e composição química

A morfologia e a composição do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram investigadas usando um microscópio eletrônico de alta resolução na marca FEI® modelo Quanta 450, tendo acoplado uma sonda de espectroscopia dispersiva de raios-X para a determinação da composição química. A determinação das dimensões das estruturas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidas com o software ImageJ®, onde foi mensurando as dimensões de 100 partículas de cada amostra.

### 3.3.4 Propriedades ópticas

Os espectros de absorção foram registrados na faixa de 200 a 900 nm. Para esta finalidade foi utilizado um espectrofotômetro da marca Shimadzu® modelo UV2600 operando a esfera integradora ISR 2600 Plus no modo de reflectância difusa. O método de Kubelka-Munk (KM) (42) foi usado para converter os dados para absorção, de acordo com a equação:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (3.1)$$

onde  $R$  é a reflectância e  $F(R)$  é a função de KM, a qual é proporcional ao coeficiente de absorção,  $\alpha$ , dado por (43):

$$\alpha = A(E - E_g)^n / hv, \quad (3.2)$$

onde  $A$  é a constante de absorção,  $E_g$  é a energia do *gap* e  $hv$  é a energia dos fótons. O valor de  $n$  depende da transição em questão, ou seja, tem valor igual a 1/2 se a transição for direta e permitida, 2 se a transição for indireta e permitida, 3/2 se a transição for direta e proibida e 3 se a transição for indireta e proibida (44). Portanto, combinando as equações anteriores obtém-se:

$$[F(R)hv]^2 \propto hv - E_g. \quad (3.3)$$

Onde foi usado o valor de  $n$  igual a 1/2. Desta forma, o *band gap* óptico desses materiais semicondutores foi obtido a partir da extrapolação de  $[F(R)hv]^2$  como função  $hv$ . Este procedimento é conhecido como método de Tauc (45).



As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas em pastilha de KBr usando um espectrofotômetro Shimadzu® modelo 8300.

### 3.3.5 Eletrocatalise de hidrogênio

A capacidade de aplicação das amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no campo de geração de energia limpa foi investigado com base na reação de evolução de hidrogênio (REH). Os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente num sistema de três eletrodos sob condições ambientes, utilizado um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB® PGSTAT30, Metrohm-Eco Chemie) controlado pelo software NOVA versão 2.1. Foi utilizado como eletrodo de trabalho um disco de carbono vítreo revestido com as amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$  saturado foi usado como eletrodo de referência. Para fins de comparação com a literatura os valores de potenciais foram convertidos para o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), segundo a equação de Nernst:

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{appl}} + 0,059 \times (\text{pH do meio}) + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \quad (3.4)$$

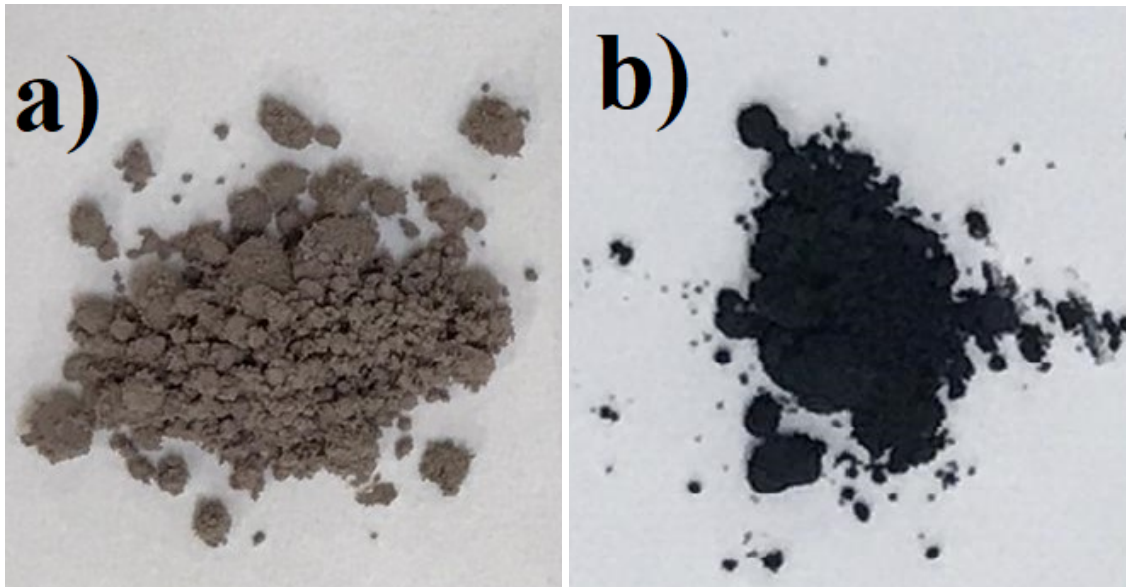
onde  $E_{\text{appl}}$  é o potencial aplicado durante o ensaio de voltametria linear e  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,197$ . Os experimentos de voltametria linear foram realizados no intervalo de potenciais de 0,1 a -0,6 V vs ERH a uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  numa solução de NaOH  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , como sugerido na ref. (8). As curvas de voltametria aqui apresentadas serão apresentadas sem correção de queda ôhmica. Os eletrodos de trabalho foram preparados misturando 0,9 mg de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com 0,1 mg de negro de fumo (*carbon black*) numa solução de 50  $\mu\text{L}$  de Nafion (5 wt%) com 950  $\mu\text{L}$  de etanol, como sugerido por Li et al. (8). A mistura foi colocada no banho e sonicada por 30 min e a dispersão resultante foi depositada por gotejamento (*drop casting*) sobre uma superfície do eletrodo de carbono vítreo e então seca por 30 min sob uma lâmpada incandescente. A superfície do eletrodo foi previamente lixada com uma lixa de 1200 mesh, lavada com água destilada e polida com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  da marca AROTEC, lavada novamente com água destilada e seca sob condições ambientais.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do precursor do $\text{Co}_3\text{O}_4$

Como descrito anteriormente, o produto gerado durante a síntese hidrotermal e não calcinado foi denominado como precursor. Após o período de 5 h de síntese à temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , o produto gerado apresentou duas colorações distintas, (i) rosa-avermelhado e (ii) preto, a depender das condições experimentais, como visto nas fotografias apresentadas na Figura 3. Na Figura 3a é possível ver o produto obtido após a síntese por 5 h da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$ , aqui chamado de precursor-I, ao passo que na figura 3b há uma fotografia desta amostra após calcinação a  $500^\circ\text{C}$ . Para a caracterização dos intermediários da formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi escolhido o precursor da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$ . Portanto, abaixo seguem os resultados de FTIR, DRX, TG/DSC e MEV-EDS desse produto.

Figura 3 – Fotografia da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$  (a) antes da calcinação (precursor-I) e (b) após tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 3h.

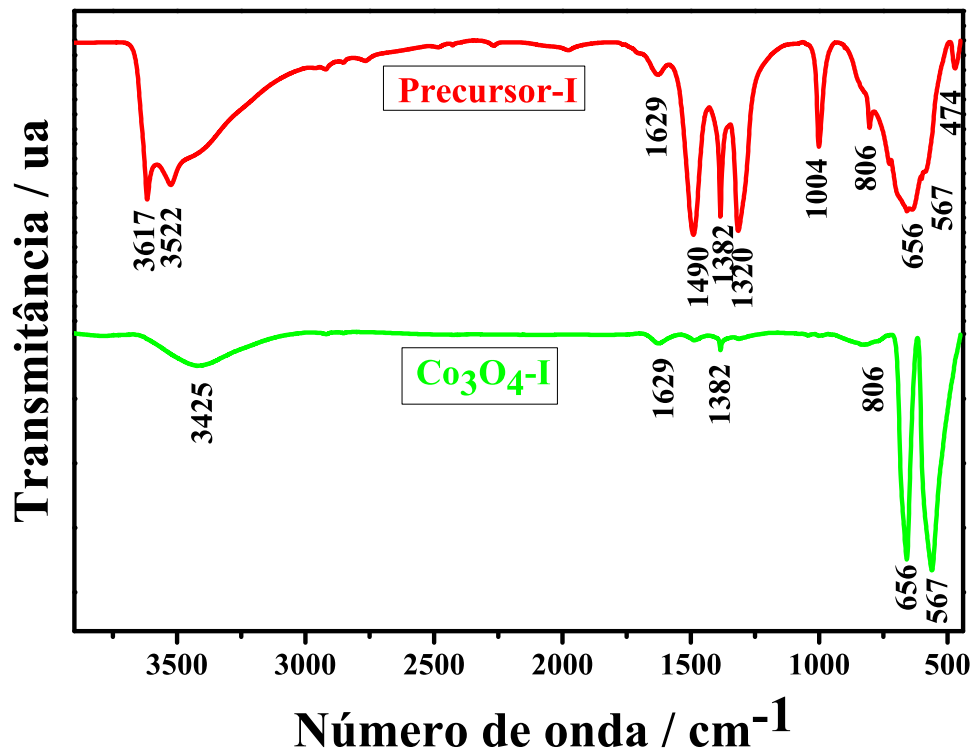


Fonte: Autor.

Os espectros de FT-IR para o precursor-I (espectro em vermelho) e para amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$  (espectro em verde) podem ser vistos na Figura 4. A análise minuciosa desses espectros revela a presença de modos vibracionais referentes a moléculas de água, hidróxido e óxido. Assim, a banda localizada em  $3617\text{ cm}^{-1}$  no espectro de FT-IR do precursor-I está associada a vibração da ligação Co-OH (46, 47), enquanto os modos vibracionais centrados em  $1004$  e  $474\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos a deformação dessa ligação (47, 48). Além do mais, as bandas

vibracionais centradas em  $3522$  e  $1629$   $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento simétrico e ao dobramento do grupo OH (8, 49, 50), indicando a presença de moléculas de água adsorvidas no material. Observa-se ainda que bandas localizadas em torno de  $1490$ ,  $1320$  e  $1382$   $\text{cm}^{-1}$  são devido a estiramentos de íons nitrato  $\text{NO}_3^-$ , ao passo que o pico em  $806$   $\text{cm}^{-1}$  decorre da deformação dessa espécie (49). Finalmente, as bandas localizadas em  $567$  e  $656$   $\text{cm}^{-1}$  são características dos estiramentos da ligação Co-O (47, 48, 51, 52). De acordo com Wang et al. (36) estes dois modos vibracionais são decorrentes das vibrações do  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios octaédricos e  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraédricos, desta forma, sugerindo a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Figura 4 – Espectro de infravermelho do precursor-I e da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I.



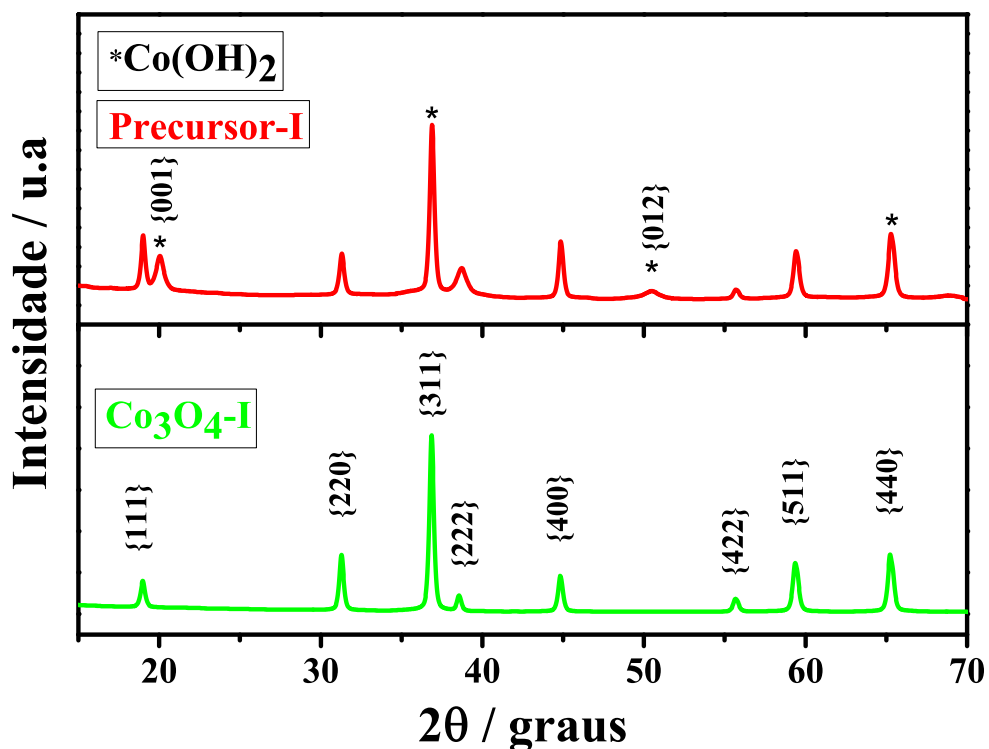
Fonte: Autor.

Por outro lado, o espectro de FT-IR do material tratado termicamente a  $500$   $^{\circ}\text{C}$  por 1 h (espectro em verde claro na Figura 4) revelou somente a presença de moléculas de água adsorvidas no material, haja vista as bandas situadas em  $3425$  e  $1629$   $\text{cm}^{-1}$ , as quais correspondem às vibrações de estiramento e flexão para os grupos hidroxila (8, 50). Além destas, é possível observar que os modos ativos referentes às vibrações da ligação Co-OH desapareceram completamente, sugerindo a conversão do material de hidróxido a óxido de

cobalto. As bandas centradas em torno de  $660$  e  $567\text{ cm}^{-1}$  confirmam a vibração da ligação de Co-O (47, 48, 51, 52). As posições distintas de bandas de ligação de metal de transição com oxigênio devem-se à diferença no comprimento da ligação entre os cátions de metal de transição e ânions de oxigênio presentes em sítios tetraédricos e octaédricos. Contudo, observa-se ainda nesse espectro vibracional a presença das bandas nas regiões de  $1382$  e  $810\text{ cm}^{-1}$ , as quais estão associadas as vibrações de resíduos de íons nitrato  $\text{NO}_3^-$  (53), indicando um resquício de nitrato proveniente da síntese da amostra.

A Figura 5 apresenta os padrões de difração de raios-X do precursor-I (vermelho) e da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (verde). Como pode ser visto, após a síntese hidrotermal o precursor é caracterizado pela presença de duas fases distintas. Os picos de difração localizados nas posições  $2\theta = 21,1^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $52,5^\circ$  e  $65,6^\circ$  foram indexados como os conjuntos de planos cristalinos  $\{001\}$ ,  $\{311\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{440\}$  da estrutura hexagonal (grupo espacial  $P\bar{3}m1$ ) da fase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (ICSD 26-763). O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  existe na natureza na forma  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  que é um sólido que possui uma coloração azul e é instável e na forma  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  que apresenta a coloração rosa-avermelhada e é mais estável (54, 55).

Figura 5 – Difratomogramas de raios-x do precursor-I e da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I.



Fonte: Autor.

Desta forma, é possível inferir que a coloração do precursor-I é uma consequência da presença deste hidróxido de cobalto (II). Este material possui a estrutura conhecida como brucita (estrutura cristalina do iodeto de cádmio -  $\text{MX}_2$ ) que cresce em camadas na forma de lamelas ao longo do plano basal  $\{001\}$ , onde cada camada compartilha octaédricos  $\text{MX}_2$ . Estas camadas, por sua vez, estão ligadas umas às outras por forças de van der Waals (56). Os íons de  $\text{NO}_3^-$  podem se intercalar entre as camadas do tipo hidrocalcita durante a formação do  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (46, 47), o que justifica a presença dos modos vibracionais dessa espécie no espectro vibracional do precursor-I (veja Figura 4).

Além do mais, os picos localizados em  $2\theta = 18,9^\circ, 31,3^\circ, 36,8^\circ, 38,5^\circ, 44,7^\circ, 55,6^\circ, 59,3^\circ, 65,3^\circ$  foram indexados como pertencentes aos planos cristalinos  $\{111\}, \{220\}, \{311\}, \{222\}, \{400\}, \{422\}, \{511\}, \{440\}$  da estrutura cúbica do tipo espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ICSD 69-378). É possível observar que, após tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 1 h (difratograma em verde) há somente a presença de reflexões correspondentes à estrutura cristalina da espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o que corrobora o resultado de FT-IR da Figura 4.

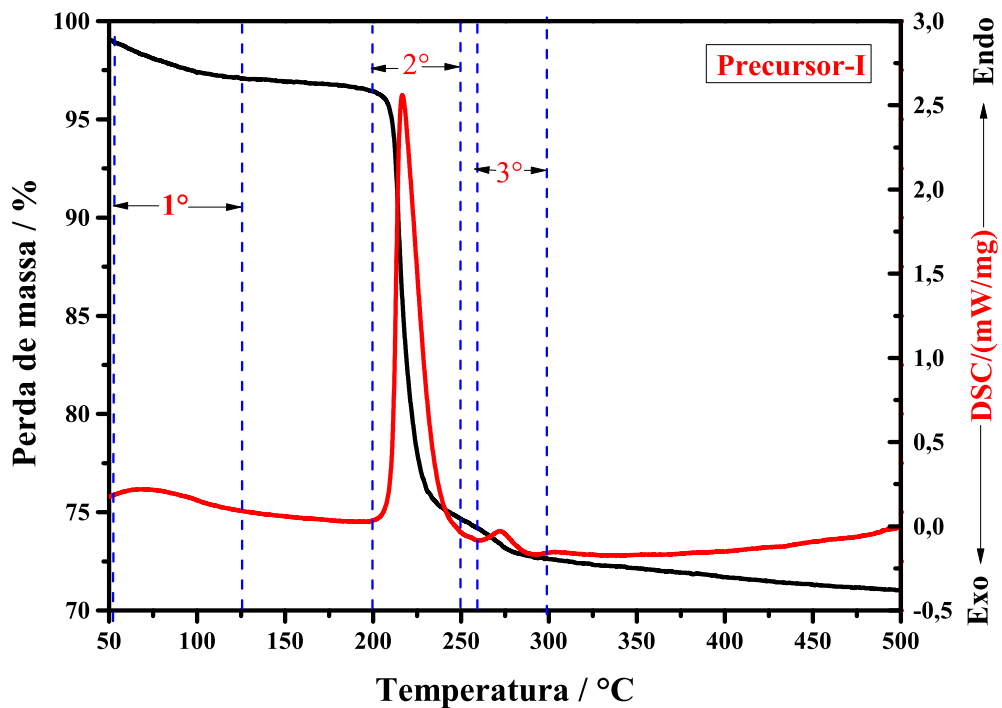
Os resultados de análise térmica (TG e DSC) do precursor-I podem ser vistos na Figura 6. Três eventos distintos podem ser visto na curva de TG (linha preta). O primeiro destas encontra-se na faixa de temperatura compreendida entre  $50$  a  $125^\circ\text{C}$ . Nesta região há uma pequena perda de massa de aproximadamente  $6,31\%$ , atribuída à evaporação da água que se encontra adsorvida sobre a superfície do material. O segundo evento observado encontra-se entre  $200^\circ\text{C}$  a  $240^\circ\text{C}$ , responsável por cerca de  $26,37\%$  em massa da amostra, o qual está relacionado à liberação de nitrato e a decomposição térmica do hidróxido de cobalto (II) para a formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (57). Este evento é caracterizado por um pico endotérmico centrado em aproximadamente  $225^\circ\text{C}$  na curva de DSC (linha vermelha). O terceiro e último evento ocorreu a temperatura acima de  $250^\circ\text{C}$ , o qual pode estar relacionado à contínua decomposição térmica de grupos hidroxila aprisionados internamente (58) e completa formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este evento é evidente em um discreto pico endotérmico localizado em  $275^\circ\text{C}$  na curva de DSC. Com base na investigação realizada até aqui é possível inferir que a formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ocorre de acordo com o seguinte mecanismo: (i) inicialmente os íons  $\text{Co}^{2+}$  reagem com  $\text{OH}^-$  formando o  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  segundo a reação química:



(ii) então ocorre a decomposição térmica acima de 200 °C do  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> em Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de acordo com a equação química:



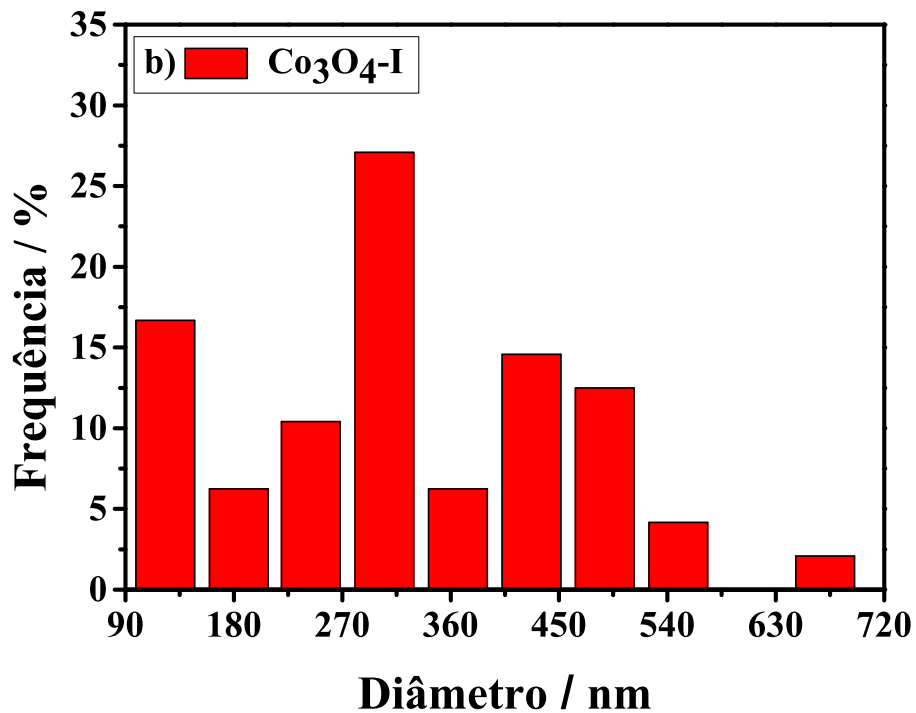
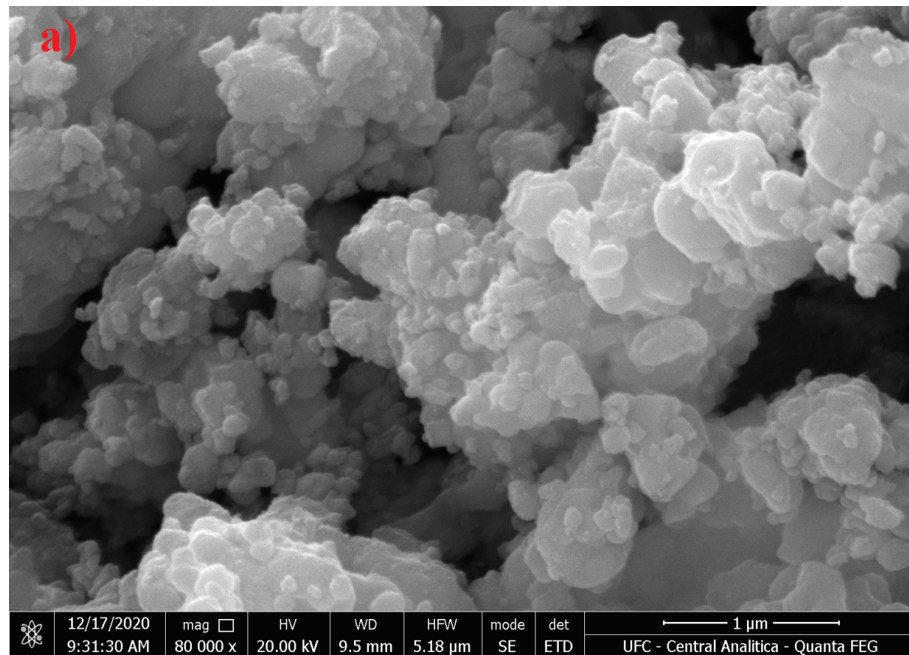
Figura 6 – Curvas de análise térmica (TG e DSC) do precursor-I.



Fonte: Autor.

Na Figura 7a é possível observar a micrografia eletrônica de varredura do precursor-I. O material é formado por estruturas com morfologia similar a flocos/placas que cresceram intercaladas uma sobre as outras formando estruturas lamelares, típicas do  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (54, 59). Liu et al. (54) demonstraram a formação de placas de  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> com vários micrômetros de largura e espessura de cerca de 15 nm a partir da precipitação hidrotérmal a 90 °C. O histograma da Figura 7b apresenta a distribuição da largura dos flocos que compõem o precursor-I. Observa-se a presença de estruturas com larguras variadas compreendidas entre 95,6 e 695,6 nm com média de aproximadamente 396,6 nm.

Figura 7 – (a) Micrografia da microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição da largura das estruturas lamelares obtidas no precursor-I.

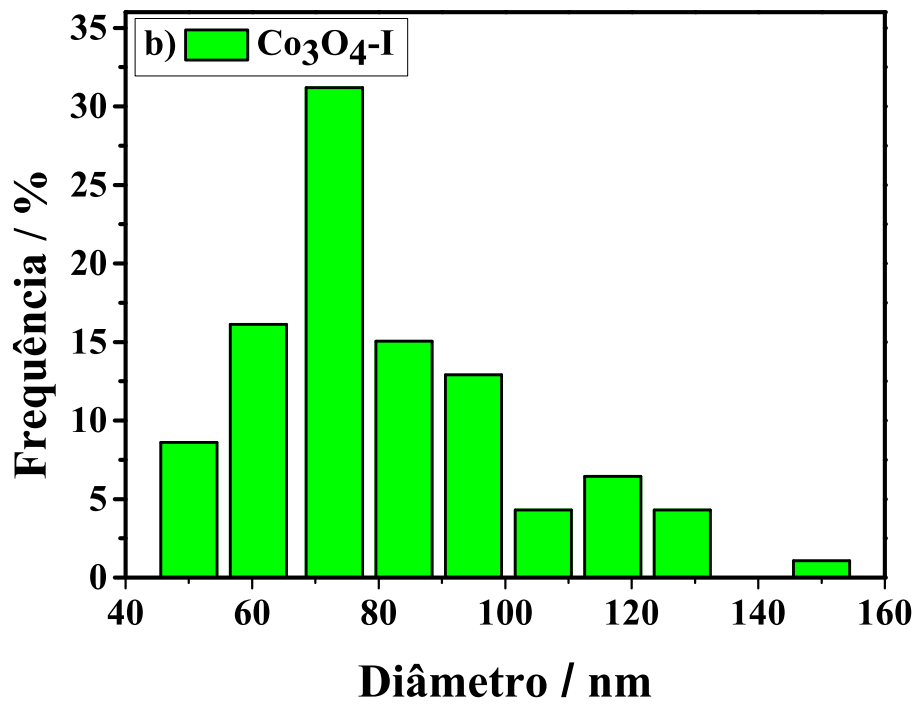
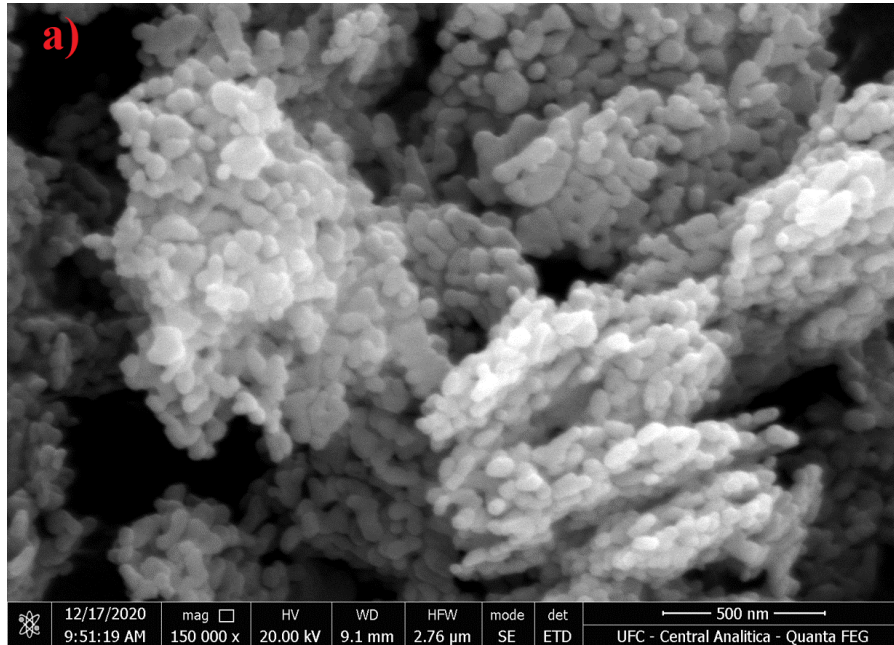


Fonte: Autor.

A micrografia do material tratado termicamente a 500 °C por 1 h (amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-I) pode ser vista na Figura 8a. Nesta micrografia é possível observar que a decomposição térmica do  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> foi acompanhada de uma mudança significativa na morfologia dos cristais. Portanto, após o tratamento térmico foram produzidas nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de diâmetro

médio variando entre 44,7 e 154,4 nm com média de 99,6 nm, como visto no histograma da Figura 8b obtido a partir da Figura 8a.

Figura 8 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das nanopartículas da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$ .

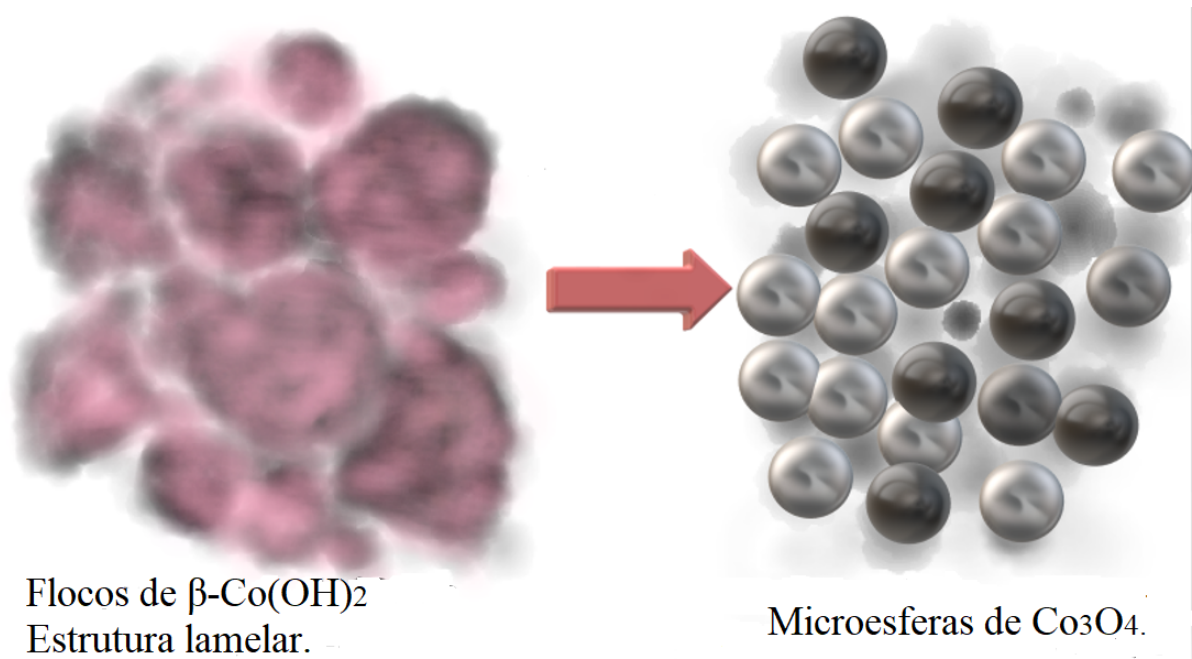


Fonte: Autor.



Como visto até agora, a formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dá-se pela precipitação inicial de flocos de  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ , os quais apresentam uma coloração rosa-avermelhada. Então, por efeito térmico ocorre a decomposição térmica do  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que por sua vez é um sólido de coloração escura. Um desenho esquemático da formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pode ser visto na Figura 9.

Figura 9 – Figura esquemática da formação de nanopartículas/microesferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I a partir da decomposição térmica de flocos de  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  lamelar.



**Fonte:** Autor.

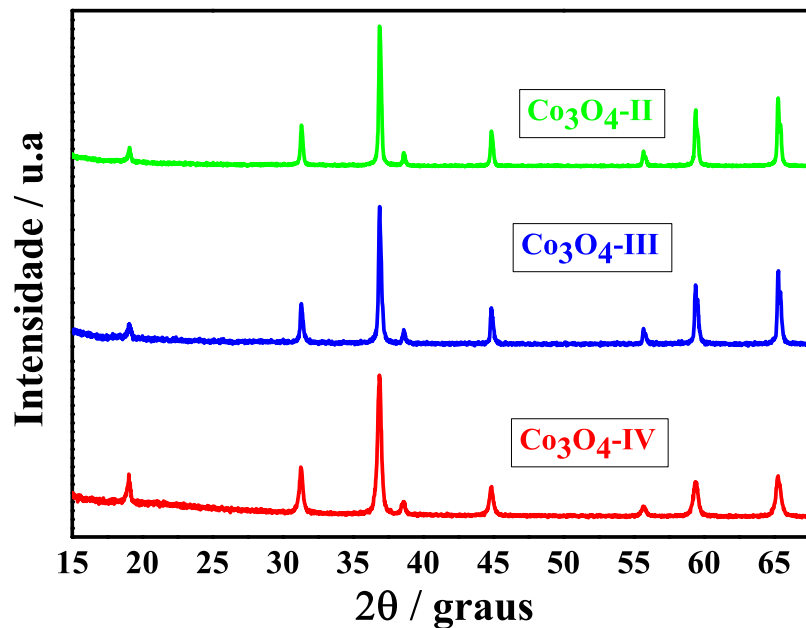
Após a realização deste estudo foi possível determinar a rota de síntese adequada bem como revelar o mecanismo de formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O estudo termogravimétrico revelou que o material pode ser obtido a temperaturas em torno de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Contudo, optou-se por calcinar os precursores a temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pelo intervalo de tempo de 3 h. Esta temperatura foi escolhida com base nos estudos preliminares e à luz da literatura.

#### 4.2 Caracterização física do $\text{Co}_3\text{O}_4$

A Figura 10 apresenta os padrões de difração de raios-X das amostras II, III e IV de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (veja tabela 2), calcinadas a temperatura  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Como esperado, as séries de picos de difração identificadas nas três amostras correspondem com a da estrutura espinélica cúbica (grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ). Os ângulos localizados em  $2\theta = 18,9^\circ, 31,3^\circ, 36,8^\circ, 38,5^\circ, 44,7^\circ, 55,6^\circ, 59,3^\circ, 65,3^\circ$  são respectivamente os picos característicos pertencentes a

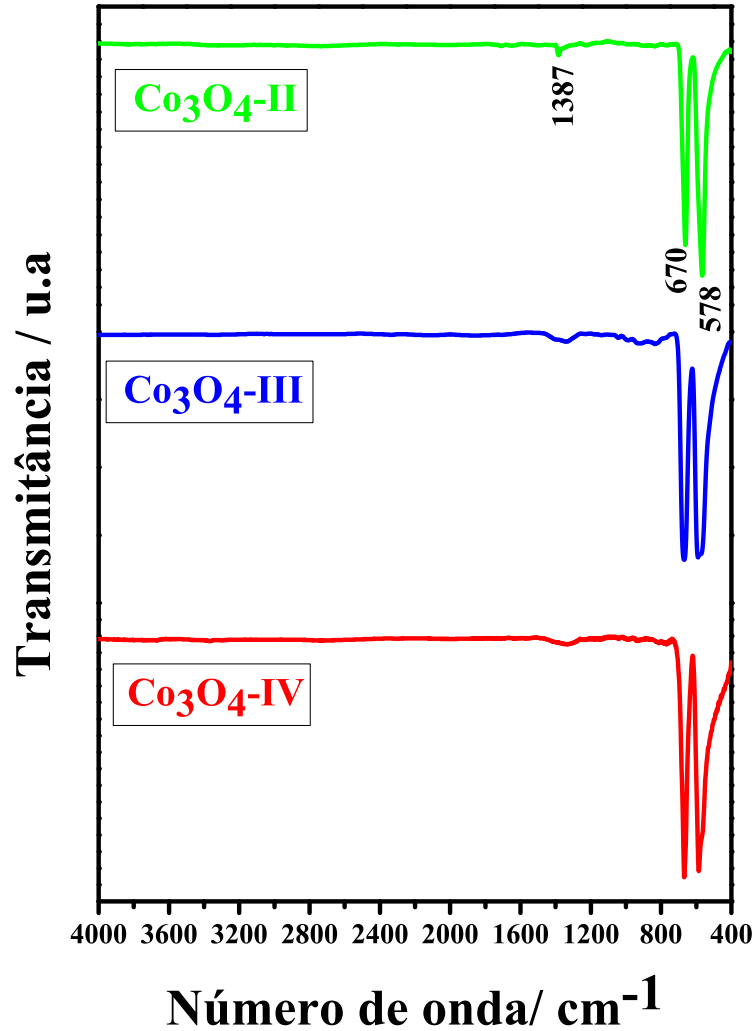
família de planos {111}, {220}, {311}, {222}, {400}, {422}, {511}, {440}. Esses padrões são similares àquele obtido da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$  (Figura 5) e coerentes com os apontamentos reportados na literatura (36, 60). Nota-se também que não foi constatado nenhum outro pico de impureza. Sendo assim, entende-se que os picos detectados indicam que o material resultante possui alto grau de pureza.

Figura 10 – Difrátogramas de raios-x das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-II}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-III}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IV}$ .



Fonte: Autor.

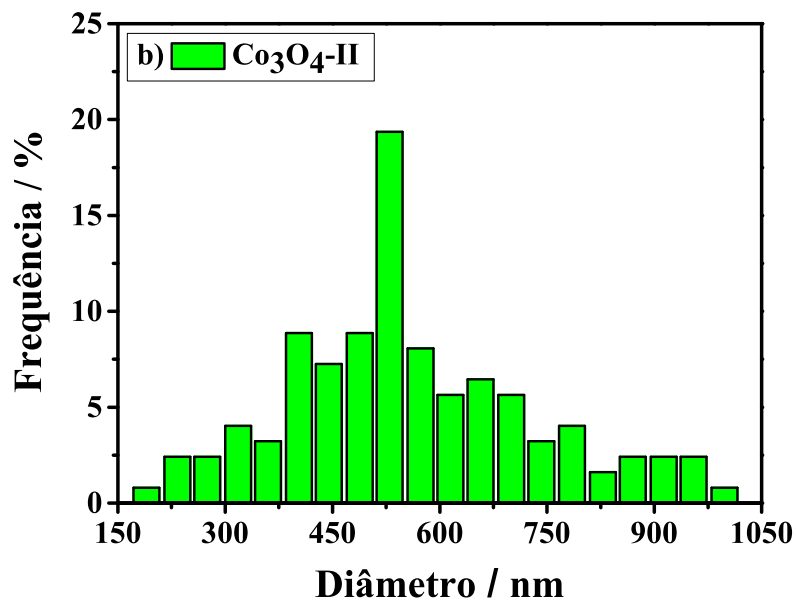
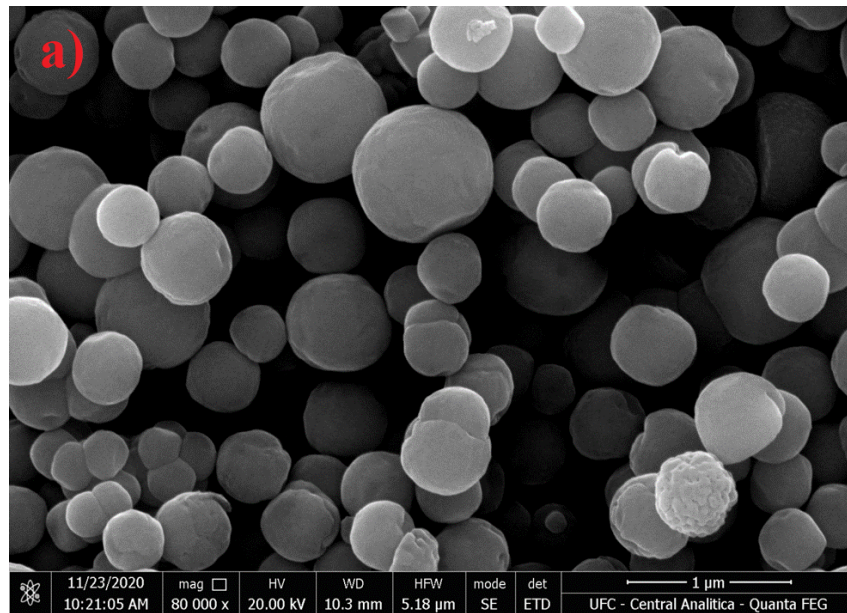
Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras II, III e IV de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estão ilustrados na Figura 11. Fica claro nesses espectros os modos vibracionais referente ao alongamento vibracional da ligação Co-O pertencente ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (8), como visto nas duas bandas díspares localizadas em  $671$  e  $578\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, uma banda discreta em torno de  $1387\text{ cm}^{-1}$  indica algum resquício de nitrato, uma vez que modos vibracionais relativo a essa espécie se localizam nessa região (49, 50).

Figura 11 – Espectros de infravermelho das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV.

Fonte: Autor.

A Figura 12a mostra a micrografia eletrônica da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II, obtida após 5 h de síntese hidrotermal e tratada a 500 °C por 3 h. Nesta micrografia é possível observar partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia esférica uniformemente distribuídas, seguindo o desenho esquemático da Figura 9 e similar à morfologia da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I, mostrada na Figura 8a, embora com dimensões superiores, como visto no histograma da Figura 12b. O histograma obtido a partir desta micrografia revelou partículas com diâmetro entre 169,8 a 1010,1 nm e a média em torno de 597,1 nm.

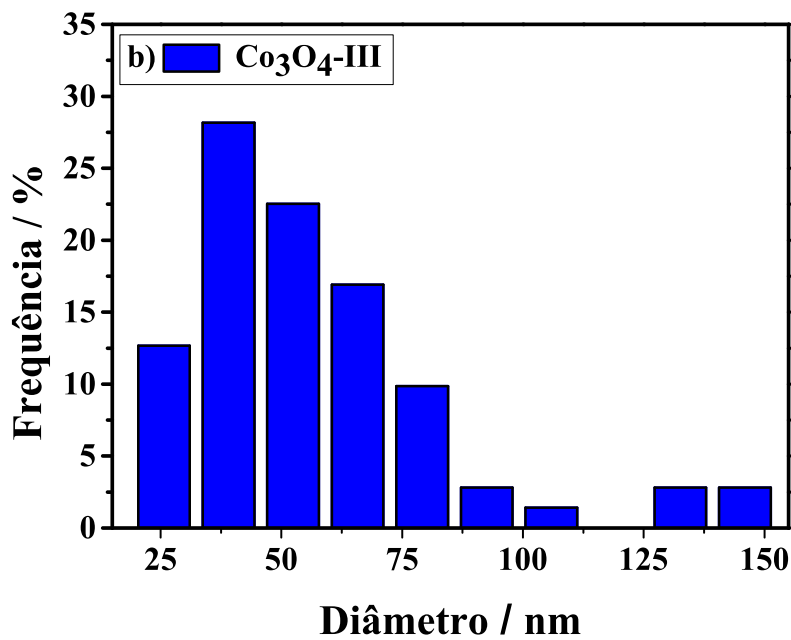
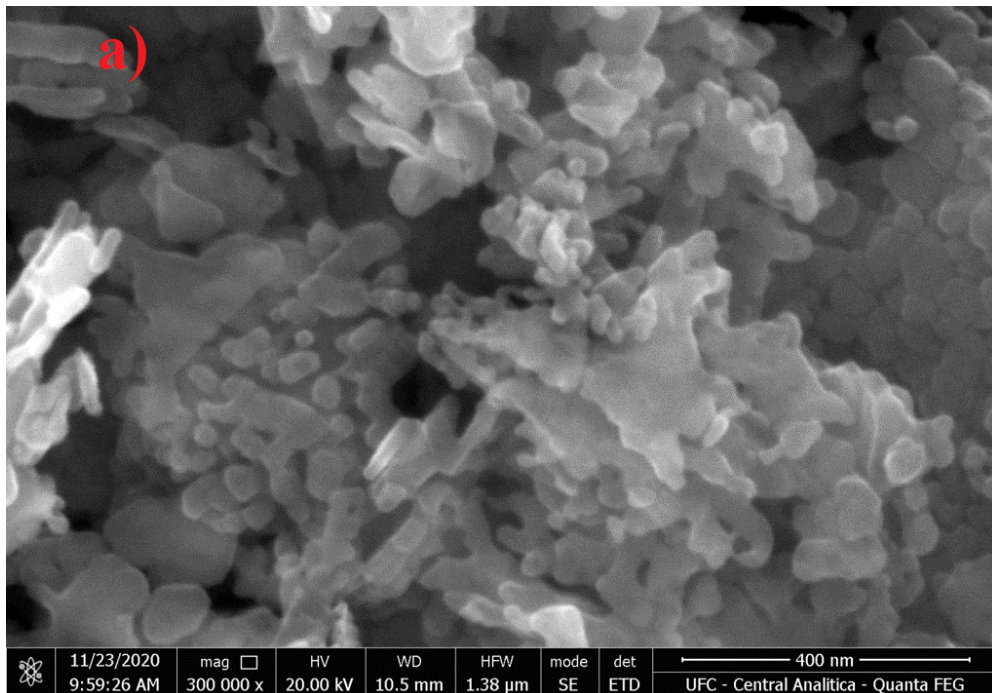
Figura 12 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das partículas da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-II}$ .



Fonte: Autor.

Já a Figura 13a apresenta a micrografia da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-III}$ . Pode-se observar que o material mostra partículas com morfologia mais próxima da forma revelada pela amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$  (veja a Figura 8a). Este material apresenta dimensões nanométricas, como revelado pelo histograma da Figura 13b. As partículas apresentam dimensões que variam de 20,5 a 150,52 nm e média na ordem de 85 nm.

Figura 13 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das partículas da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-III}$ .

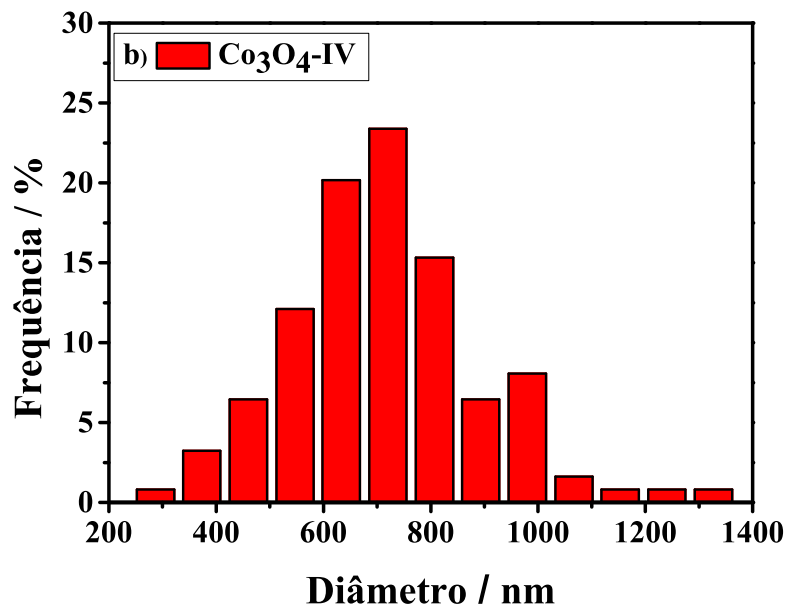
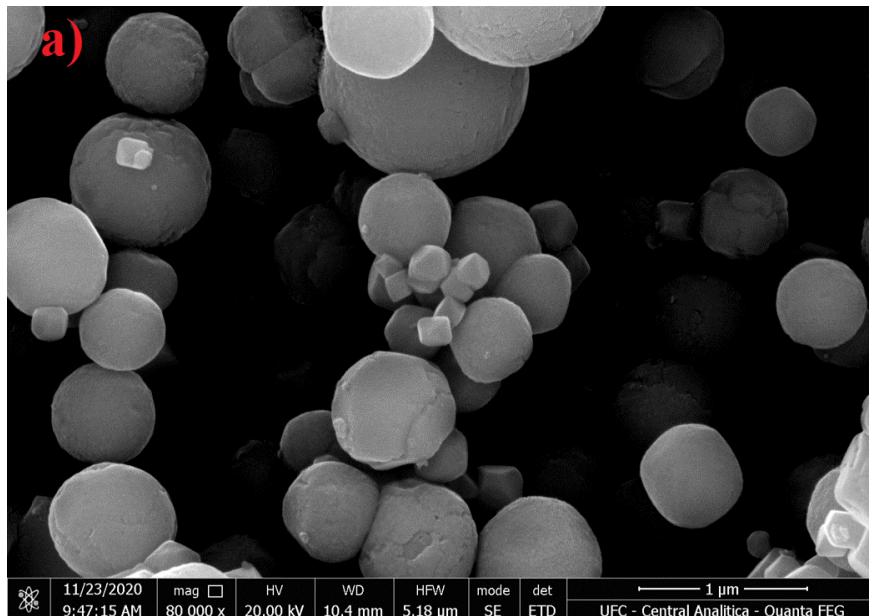


Fonte: Autor.

Finalmente, a morfologia da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IV}$  é mostrada na Figura 14a. Esta figura revela que as partículas que compõem o material possuem, majoritariamente, uma morfologia perfeitamente esférica, como observado anteriormente na amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-III}$  (Figura 12a), bem como estruturas com formas poligonais, análogas a um octaédrico com dimensões na ordem de 248 nm. No histograma apresentado na Figura 14b pode-se observar a distribuição dos diâmetros

médios destas partículas. Vê-se portanto, partículas com dimensões entre 247,9 e 1365,8 nm e média em torno de 801,9 nm.

Figura 14 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (b) distribuição do diâmetro das partículas da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IV}$ .



Fonte: Autor.

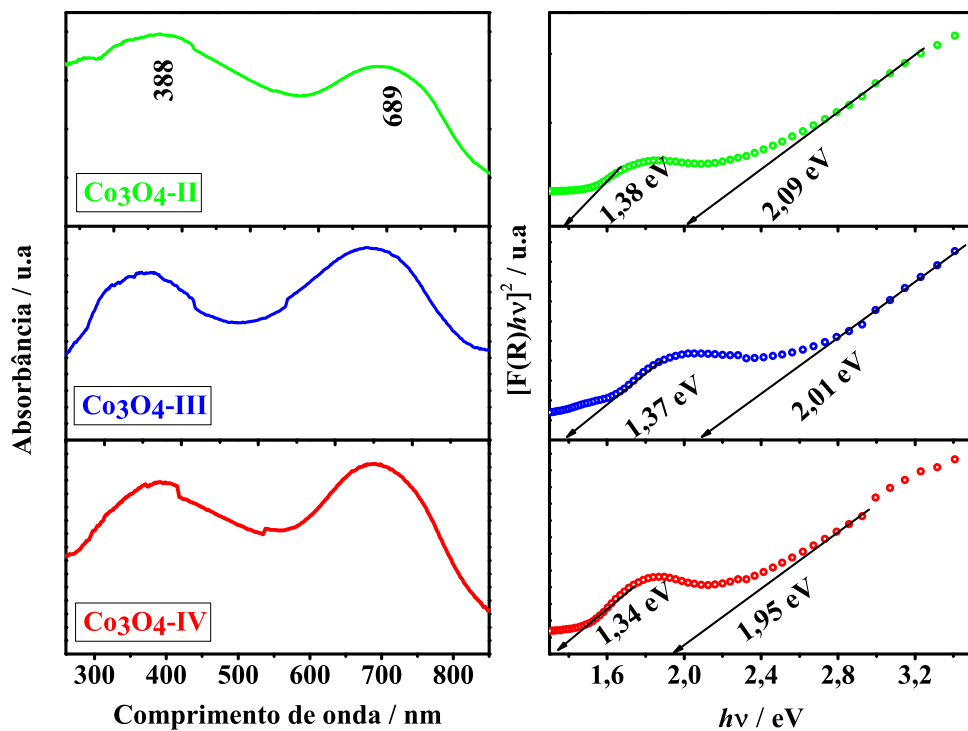
Como visto até aqui as dimensões das partículas que formam  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram sensíveis ao tempo de síntese e à concentração de  $\text{Co}^{2+}$  no banho. Assim, o aumento no tempo de 1 h para 5 h na síntese hidrotérmica promoveu o aumento do diâmetro médio dos cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de cerca de 100 nm para 600 nm. Por outro lado, o aumento na concentração de  $\text{Co}^{2+}$  no banho



implicou em mudança no diâmetro médio dessas partículas, variando de regime nanométrico para microestruturado.

O comportamento óptico das amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram estudadas por UV-vis. Os espectros de absorção das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV estão exibidos na Figura 15. Os espectros apresentam duas absorções centradas em aproximadamente 388 e 689 nm. Ambas as bandas de absorção são devidas à transferência de carga do ligante para o metal (LMCT - *ligand to metal charge transfer*) (53, 61, 62, 60).

Figura 15 – Espectros de UV-Vis das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV.



Fonte: Autor.

De acordo com Feng et al. (60), transições eletrônicas em cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  são permitidas e diretas e ocorrem em duas regiões distintas, de tal maneira que transições localizadas em regiões menores do 500 nm são devido a processo de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ , enquanto que transições eletrônicas para valores superiores próximos de 700 nm são consequência do processo de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ . A banda de valência desse óxido tem um forte caráter  $\text{O}_{2p}$ , ao passo que a banda de condução do material tem um forte caráter dos

orbitais 3d do  $\text{Co}^{2+}$  (60). Portanto, a banda de absorção de comprimento de onda igual a 388 nm pode ser atribuída a transição eletrônica do  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  (63), enquanto a banda de absorção de comprimento de onda 689 nm é devido ao processo de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ .

A energia do *gap* óptico  $E_g$  das amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram determinadas pelo método de Tauc, como descrito na seção de procedimento experimental (seção 3.3.4). Como dito nesta seção o  $E_g$  foi determinado pela extrapolação de  $[F(R)hv]^2$  como função de  $hv$ . Os gráficos de Tauc para cada amostra podem ser vistos também na Figura 15. As energias dos dois *gaps* ópticos para as três amostras encontram-se na mesma ordem, a citar: 1,38, 1,37 e 1,34 eV para a primeira absorção óptica das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II, III e IV, respectivamente. Já a segunda absorção óptica dessas amostras possui valores iguais a 2,01, 2,09 e 1,95 eV. Estes valores de energia de *gap* obtidos corroboram com valores descritos na literatura (60, 51, 64). A destacar os valores de 1,25 e 2,0 eV obtidos por Feng et al. (60) para microesferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de diâmetro na ordem de 500 nm.

### 4.3 Aplicação do $\text{Co}_3\text{O}_4$ para reação de desprendimento de hidrogênio

O desempenho do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amostras I, II, III e IV) na eletrocatalise para a reação de evolução de hidrogênio (REH) foi avaliado com base no experimento eletroquímico de voltametria linear a temperatura ambiente como visto na Figura 16. Para esta aplicação foram testadas as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I, II, III e IV. A avaliação do desempenho de um eletrocatalisador para REH é realizada com base no sobrepotencial requerido para à densidade de corrente no eletrodo de trabalho atingir o valor de  $-10 \text{ mA/cm}^2$  (65, 66). Portanto, para fins de comparação a voltametria linear do eletrodo liso (linha em preta), ou seja, o eletrodo de carbono vítreo sem o revestimento de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , também pode ser vista na Figura 16.

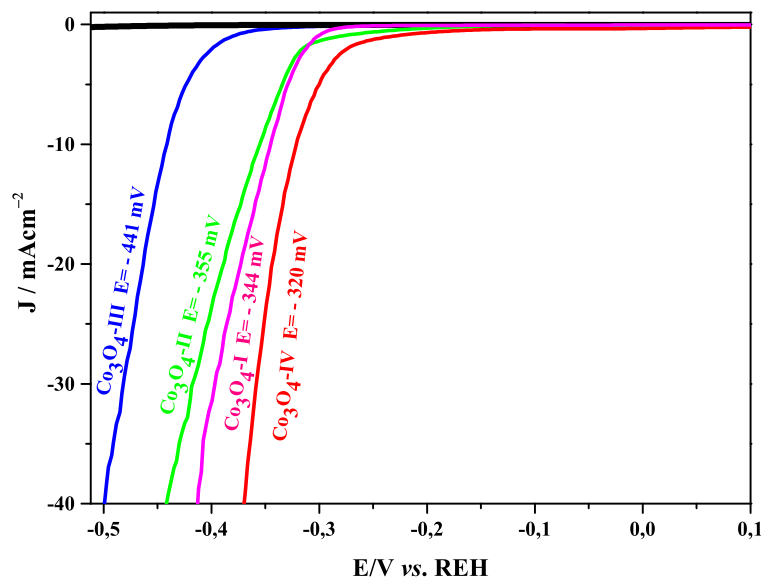
É observado que o eletrodo liso não apresenta nenhuma atividade eletrocatalítica para REH dentro da faixa de potencial investigada. Contudo, as quatro amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se mostraram altamente eletrocatalíticas para esta reação. Como visto na Figura 16, a amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha em azul) exibiu o início do processo de evolução de hidrogênio em cerca de  $-96 \text{ mV}$  e atingiu a densidade de corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$  em  $-441 \text{ mV}$ . Na amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha em verde) a reação de desprendimento de hidrogênio teve início aproximadamente  $-94 \text{ mV}$  e atingiu  $-10 \text{ mA/cm}^2$  em  $-355 \text{ mV}$ . Na amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha em cor de rosa) a reação de desprendimento de hidrogênio teve início aproximadamente  $-91 \text{ mV}$  e atingiu  $-10 \text{ mA/cm}^2$  em  $-344 \text{ mV}$ . Finalmente, a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV apresentou o potencial de  $-84 \text{ mV}$  para o início da evolução de



gás e atingiu a densidade de corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$  no potencial de  $-320 \text{ mV}$ , estabelecendo-se como o material mais eletrocatalítico para REH.

Estes dados estão resumidos na Tabela 3. A Tabela ainda traz-nos parâmetros eletroquímicos de diversos materiais a base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  encontrados na literatura. Destarte, os valores obtidos nesta investigação científica são comparáveis e em alguns casos superiores a outros materiais baseados em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Figura 16 – Curvas de voltametria linear registrada a velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  numa solução de  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  para os eletrocatalisadores  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha cor de rosa),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha verde),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha azul) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV (linha vermelha).



Fonte: Autor.

Tabela 3 – Comparação da atividade eletrocatalítica das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV e de vários materiais a base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reportados na literatura.

Eletrocatalisador	$\eta_0 / \text{mV}$	$\eta / \text{mV}$	$-J / \text{mA cm}^{-2}$	$b / \text{mV dec}^{-1}$	$J_0 / \text{mA cm}^{-2}$	Referências
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -I	91	344	10	40	0,42	Autor.
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -II	94	355	10	92	0,47	Autor.
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -III	96	441	10	61	3,44	Autor.
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV	84	320	10	75	1,13	Autor.
N-Co@G	70	265	10	98	—	(67)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ @Ni	130	225	10	53	—	(8)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ NPs	130	300	10	68	—	(8)
$\text{Co}_2\text{P}@ \text{Co}_3\text{O}_4$	92	159	10	78	—	(68)
$\text{Co}_2\text{S}@ \text{Co}_3\text{O}_4$	—	320	10	42	—	(69)
Core/shell Co/ $\text{Co}_3\text{O}_4$	30	129	20	44	—	(70)
Nanocristais de $\text{Co}_3\text{O}_4$	50	380	50	116	—	(71)

Fonte: Autor.

É bem estabelecido que em meio básico a reação de evolução de hidrogênio ocorre segundo a reação abaixo (68, 69, 72):



Nesta reação, há a adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do eletrocatalisador ( $\text{H}_a$ ) (72). Então o processo de evolução de hidrogênio segue via reação de Heyrovsky e/ou reação de Tafel:



Estas últimas duas reações ocorrem simultaneamente ou separadamente. Caso a reação de Volmer seja seguida pela combinação de prótons (em meio alcalino as moléculas de água atuam como fonte de prótons) com elétrons, então o processo da REH segue o mecanismo da reação de Heyrovsky. Por outro lado, se acontece a combinação de átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do material, diz-se que a REH segue pelo mecanismo da reação de Tafel. Assim, o processo da REH em meio básico pode ser descrito por Volmer, Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel. Estas reações estão relacionadas com a equação de Tafel (70, 72):

$$\eta = a + b \cdot \log |j| \quad (4.6)$$

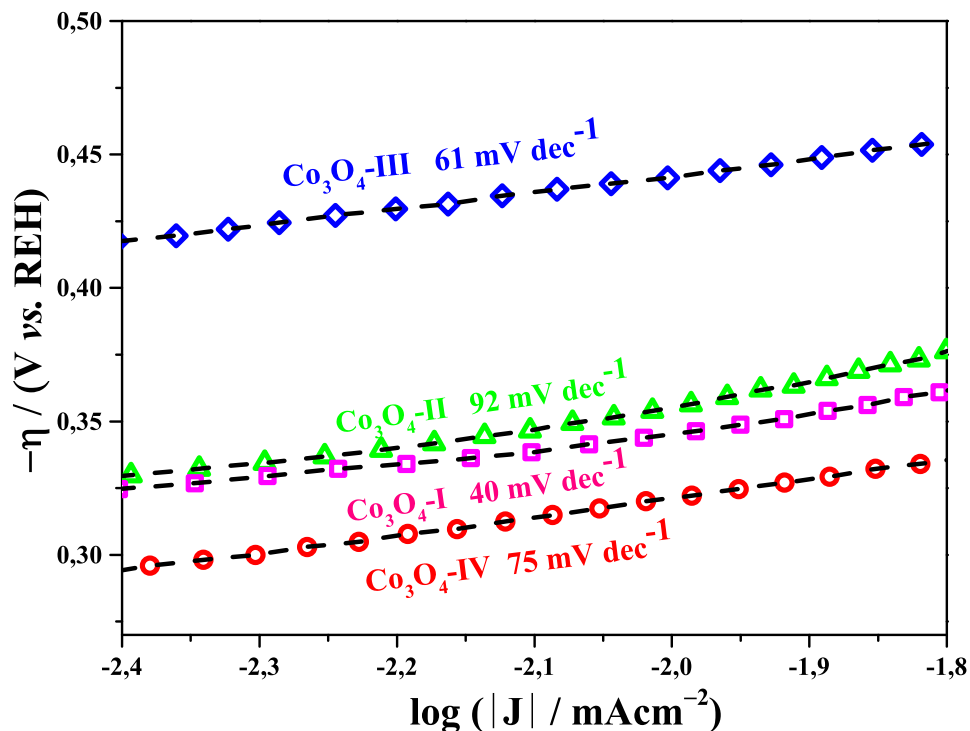
onde  $\eta$  é o sobrepotencial (em V),  $j$  é a densidade de corrente (em  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $a$  é o intercepto (em V) que está relacionado com a densidade de corrente de troca  $j_0$  e  $b$  é a inclinação de Tafel (em  $\text{mV}/\text{dec}$ ).

Em meio básico e à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , as reações de Volmer, Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel são caracterizadas pelo valores 120, 40 e 30  $\text{mV}/\text{dec}$  na inclinação de Tafel, respectivamente (72). Desta forma, os parâmetros cinéticos da REH podem ser determinados a partir do ajuste pela equação de Tafel (eq. 4.6) da parte linear das curvas de polarização catódica obtida na voltametria linear mostradas na Figura 16.

As inclinações de Tafel para as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-II}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-III}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IV}$  estão mostradas na Figura 17 e os dados resumidos na Tabela 3. Os valores obtidos foram 40,92, 61 e 75  $\text{mV}/\text{dec}$ , respectivamente, indicando que a REH sobre a superfície desses materiais seguiu o mecanismo da reação de Volmer-Heyrovsky. No caso da REH da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-I}$

a etapa determinante do processo foi a reação de Heyrovsky, corroborando com os resultados observados por Li et al. (8) que estudaram a eletrocatalise de hidrogênio em esferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com morfologia tipo ouriço crescido sobre substrato de Ni e com Yan et al. (70) ao investigar a REH em nanofolhas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e estruturas do tipo caroço-casca de  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ . Por outro lado, a reação de Volmer foi a etapa determinante do processo de REH para amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II. As amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II e IV compartilham uma morfologia de microesferas bem características, ressaltando a presença de octaédricos bem definidos na amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV. Apesar da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III apresentar maiores valores de sobrepotencial para o início e para atingir a densidade corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$  em relação as outras amostras estudadas, a amostra apresentou o maior valor de densidade de corrente de troca (veja Tabela 3), sugerindo que este material possui uma cinética de transferência de carga superior as demais amostras.

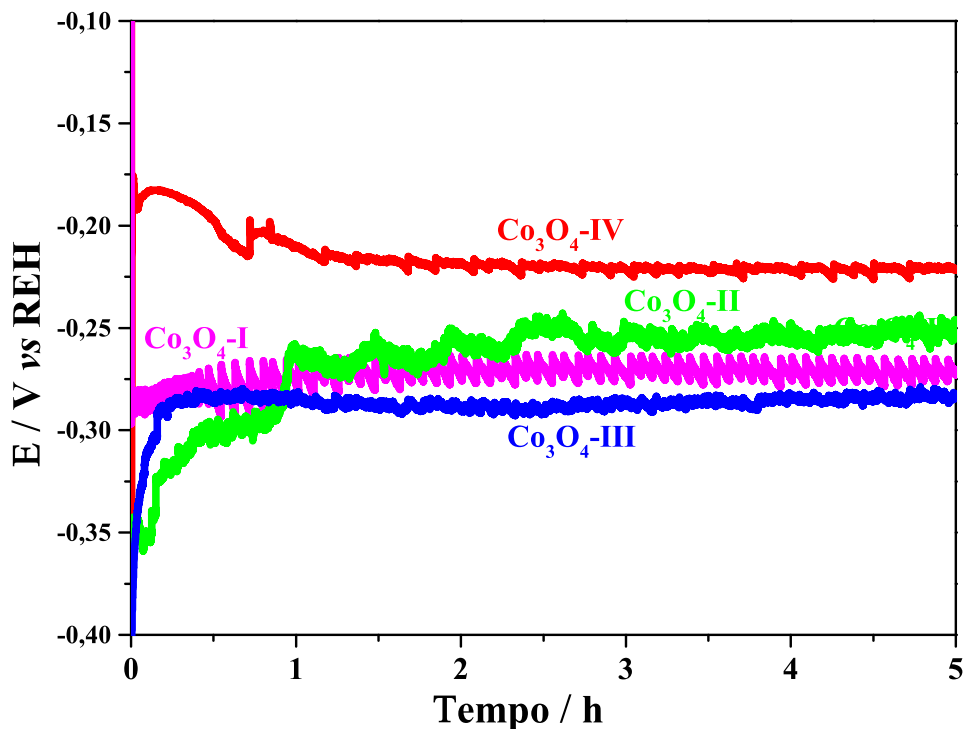
Figura 17 – Inclinação de Tafel com seu respectivo ajuste linear para os eletrocatalisadores  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha cor de rosa)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha verde),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha azul) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV (linha vermelha).



Fonte: Autor.

Além do mais, o ciclo de estabilidade é um parâmetro importante para avaliar a atividade do eletrocatalisador. Esta avaliação pode ser realizada via voltametria cíclica, ou seja, a realização de sucessivos ciclos voltamétricos (67) ou via cronoamperimetria, onde um potencial é imposto ao eletrodo de trabalho e a corrente que passa no eletrodo é registrada (70), ou ainda pela técnica de cronopotenciometria, na qual uma densidade de corrente é aplicada ao eletrodo de trabalho e o potencial do eletrodo é registrado em função do tempo (73, 74).

Figura 18 – Curvas de estabilidade para as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -I (linha cor de rosa)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -II (linha verde),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -III (linha azul) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -IV (linha vermelha) registrada após 5 h a uma densidade de corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$ .



Fonte: Autor.

Tendo em vista a aplicação industrial, optamos pelo teste cronopotenciometria aplicando a densidade de corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$  (65, 66) por 5 h. Foram realizadas testes de estabilidade para todas as quatro amostras e ambas mostraram-se estáveis por 5h como pode ser vista Figura 18. A uma densidade de corrente de  $-10 \text{ mA/cm}^2$  há uma vigorosa evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho, isto é refletido no ruído observado na curva de cronopotenciométrica. O decaimento observado na primeira horas de teste dá-se pelo acúmulo de

bolhas de H<sub>2</sub> sobre a superfície do eletrodo. Contudo, após este intervalo de tempo o potencial do eletrodo se estabiliza em torno de 0,22 V, sugerindo que o material aderiu bem a superfície do eletrodo após o *drop-casting*.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho dissertativo investigou-se a obtenção de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e sua aplicação para a reação de evolução de hidrogênio. A seguir podem ser vista as conclusões desta investigação.

- Microesferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram obtidas com sucesso em meio alcalino via método hidrotermal sem a adição de surfactantes;
- A formação das microesferas do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  seguiram a partir da decomposição térmica do  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  acima de temperatura de 300 °C;
- O aumento no tempo de síntese e o aumento da concentração de  $\text{Co}^{2+}$  no banho químico promoveu a formação de microesferas  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;
- As microesferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram caracterizadas pela estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio ( $Fd\bar{3}m$ ), possuindo modos vibracionais próprios da ligação Co-O no espectro de infravermelho. O comportamento óptico do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na região do ultravioleta-visível foi caracterizado por duas transferências de carga do ligante para o metal devido às transições eletrônicas do  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  e processo de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ;
- As microesferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram aplicadas com sucesso para a eletrocatalise de hidrogênio. O material mostrou desempenho similar a outros materiais a base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reportados na literatura. Além disso, as microesferas se mostraram estáveis após 5 h de geração vigorosa de hidrogênio a densidade de corrente  $-10 \text{ mA/cm}^2$ ;
- A microesferas da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IV}$  apresentaram a melhor atividade catalítica.

## REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, M. A. C. **Factores de sustentabilidade em energias renováveis**. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Mecânica - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.
- 2 GIELEN, D.; BOSHELL, F.; SAYGIN, D.; BAZILIAN, M. D.; WAGNER, N.; GORINI, R. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, Elsevier, v. 24, p. 38–50, 2019.
- 3 Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA. **Agenda 2030: ODS - Metas Nacionais dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2018. <<https://bit.ly/3w6h8I1>>. Acessado: 10-04-2021.
- 4 BP p.l.c. **BP Statistical Review of World Energy**. 2018. <<https://bit.ly/2RcTHxM>>. Acessado: 11-04-2021.
- 5 Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. **Special Report: Global Warming of 1.5 °C - Summary for Policymakers**. 2018. <<https://bit.ly/3tEe0kY>>. Acessado: 09-04-2021.
- 6 The European Wind Energy Association - EWEA. **WindForce 12 - A Blueprint to Achieve 12% of the World's Electricity From Wind Power by 2020**. 2004. <<https://bit.ly/3fgy2wH>>. Acessado: 10-04-2021.
- 7 HOLLADAY, J. D. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244–260, 2009.
- 8 LI, R.; ZHOU, D.; LUO, J.; XU, W.; LI, J.; LI, S.; CHENG, P.; YUAN, D. The urchin-like sphere arrays  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as a bifunctional catalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 341, p. 250–256, 2017.
- 9 DU, X.; HUANG, C.; ZHANG, X.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  arrays with tailored morphology as robust water oxidation and urea splitting catalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 809, p. 151821, 2019.
- 10 XIAO, X.; LIU, X.; ZHAO, H.; CHEN, D.; LIU, F.; XIANG, J.; HU, Z.; LI, Y. Facile shape control of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and the effect of the crystal plane on electrochemical performance. **Advanced Materials**, v. 24, n. 42, p. 5762–5766, 2012.
- 11 LUBITZ, W.; TUMAS, W. Hydrogen: An overview. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 107, n. 10, p. 3900–3903, 2007.
- 12 CHANG, H. **Is water  $\text{H}_2\text{O}$ ?** [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 293.
- 13 ESTEVAO, T. E. R. **O Hidrogênio como combustível**. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2008.
- 14 SCHULTZ, E. L.; SOARES, I. P.; ROCHA, J. D.; DAMASO, M. C. T.; GAMBETTA, R. **Comunicado Técnico Embrapa: Hidrogênio**. 2015. <<https://bit.ly/3hlQIO0>>. Acessado: 11-04-2021.
- 15 United States Department of Energy - DOE. **National Hydrogen Energy Roadmap**. 2002. <<https://bit.ly/2SBQZIG>>. Acessado: 09-04-2021.

- 16 GHIRARDI, M. L.; DUBINI, A.; YU, J. Photobiological hydrogen-producing systems. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, p. 52–61, 2009.
- 17 SHEN, Y.; YOSHIKAWA, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 21, p. 371–392, 2013.
- 18 MING, Q.; HEALEY, T.; ALLEN, L.; IRVING, P. Steam reforming of hydrocarbon fuels. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 77, n. 1-2, p. 51–64, 2002.
- 19 WANG, Y.; LEI, Y.; LI, J.; GU, L.; YUAN, H.; XIAO, D. Synthesis of 3D-nanonet hollow structured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for high capacity supercapacitor. **ACS Applied Materials & interfaces**, ACS Publications, v. 6, n. 9, p. 6739—6747, 2014.
- 20 URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. **Proceedings of the IEEE**, IEEE, v. 100, n. 2, p. 410–426, 2011.
- 21 CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 2013.
- 22 ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 307–326, 2010.
- 23 HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2007.
- 24 HAGELUKEN, C. Markets for the catalyst metals platinum, palladium and rhodium. **Metall-Berlin-**, Verlagsgruppe Huthig, v. 60, n. 12, p. 31, 2006.
- 25 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 28, n. 4, p. 664–669, 2005.
- 26 LIMA, D. W. **Materiais Eletródicos À Base De Carbono Para Produção De Hidrogênio A Partir Da Eletrólise Da Água Em Meio Do Líquido Iônico Tea-Ps.Bf<sub>4</sub>**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2017.
- 27 LI, Y.; TAN, B.; WU, Y. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 265–270, 2008.
- 28 HU, L.; PENG, Q.; LI, Y. (selective synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 130, n. 48, p. 16136–16137, 2008.
- 29 LI, W.-Y.; XU, L.-N.; CHEN, J.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors. advanced functional materials. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 15, n. 5, p. 851–857, 2005.
- 30 SHAHID, M. M.; PANDIKUMAR, A.; GOLSHEIKH, A. M.; HUANG, N. M.; LIM, H. N. Enhanced electrocatalytic performance of cobalt oxide nanocubes incorporating reduced graphene oxide as a modified platinum electrode for methanol oxidation. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 107, p. 62793–62801, 2014.



- 31 SONG, F.; BAI, L.; MOYSIADOU, A.; LEE, S.; HU, C.; LIARDET, L.; HU, X. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: An application-inspired renaissance. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 140, n. 25, p. 7748–7759, 2018.
- 32 FANG, Z.; YUAN, C.; LU, X.; ZHANG, L.; CHE, Q.; ZHANG, X. Facile growth of mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 203, p. 250–256, 2012.
- 33 HILL, R. J. Systematics of the spinel structure type. **Physics and Chemistry of Minerals**, Springer, v. 4, n. 4, p. 317–339, 1979.
- 34 KORMONDY, K. J.; POSADAS, A. B.; SLEPKO, A.; DHAMDHERE, A.; SMITH, D. J.; MITCHELL, K. N.; WILLETT-GIES, T. I.; ZOLLNER, S.; MARSHALL, L. G.; ZHOU, J. *et al.* Epitaxy of polar semiconductor  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (110): Growth, structure, and characterization. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 115, n. 24, p. 243708, 2014.
- 35 European Chemicals Agency - ECHA. **Tricobalt tetraoxide**. <<https://bit.ly/3fgynzt>>. Acessado: 04-05-2021.
- 36 WANG, H.; ZHANG, L.; TAN, X.; HOLT, C. M.; ZAHIRI, B.; OLSEN, B. C.; MITLIN, D. Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 35, p. 17599–17605, 2011.
- 37 BAHLAWANE, N.; RIVERA, E. F.; KOHSE-HÖINGHAUS, K.; BRECHLING, A.; KLEINEBERG, U. Characterization and tests of planar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  model catalysts prepared by chemical vapor deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 53, n. 4, p. 245–255, 2004.
- 38 SHAHID, M. **Synthesis and characterizations of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  based nanocomposite for electrochemical sensor applications**. Tese (Doutorado) — University of Malasya, 2018.
- 39 FARHADI, S.; POURZARE, K.; BAZGIR, S.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoplates: Synthesis, characterization and study of optical and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 587, p. 632–637, 2014.
- 40 GUO, T.; SHUI, M. A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. **CrystEngComm**, v. 17, n. 19, p. 3551–3585, 2015.
- 41 ZHIPING, C.; WANG, S.; LIU, W.; GAO, X.; GAO, D.; WANG, M.; WANG, S. Morphology-dependent performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via facile and controllable synthesis for methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 525, p. 94–102, 2016.
- 42 KUBELKA, P. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (contribution to the optic of paint). **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593–601, 1931.
- 43 PEREIRA, M. S.; RIBEIRO, T. S.; LIMA, F. A. S.; SANTOS, L. P. M.; SILVA, C. B.; FREIRE, P. T. C.; VASCONCELOS, I. F. Synthesis and properties of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  nanoparticles obtained by a proteic sol-gel method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, p. 1–10, 2018.
- 44 DAVIS, E.; MOTT, N. Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, 1970.

- 45 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- 46 XIA, X.-h. Self-supported hydrothermal synthesized hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays with high supercapacitor capacitance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 25, p. 9319–9325, 2011.
- 47 ZHANG, F.; TU, J. P.; MAI, Y. J.; WANG, X. L.; GU, C. D.; ZHAO, X. B. Facile growth of mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 203, p. 250–256, 2012.
- 48 WANG, X.; ANDREWS, L. Infrared spectra of  $\text{M}(\text{OH})_2$  (M= Mn, Fe, Co, Ni) molecules in solid argon and the character of first row transition metal hydroxide bonding. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 110, n. 33, p. 10035–10045, 2006.
- 49 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Handbook of vibrational spectroscopy**. [S.l.: s.n.], 2006.
- 50 PEREIRA, D.  $\text{Cu}^{II}$  hydroxy salts: characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 17, n. 8, p. 1651–1657, 2006.
- 51 LETSHOLATHEBE, D.; THEMA, F.; MPHALE, K.; MOHAMED, H.; HOLONGA, K.; KETLHWAAFETSE, R.; CHIMIDZA, S. Optical and structural stability of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles for photocatalytic applications. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 36, p. 499–503, 2021.
- 52 SRIVASTAVA, M.; UDDIN, M. E.; SINGH, J.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Preparation and characterization of self-assembled layer by layer  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -reduced graphene oxide nanocomposite with improved electrocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 590, p. 266–276, 2014.
- 53 ZHOU, K.; LIU, J.; WEN, P.; HU, Y.; GUI, Z. Morphology-controlled synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by one step template-free hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 67, p. 87–93, 2015.
- 54 LIU, Z.; MA, R.; OSADA, M.; TAKADA, K.; SASAKI, T. Selective and controlled synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 127, n. 40, p. 13869–13874, 2005.
- 55 CUI, H.; ZHAO, Y.; REN, W.; WANG, M.; LIU, Y. Large scale selective synthesis of  $\alpha$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanosheets through a fluoride ions mediated phase transformation process. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 562, n. 33-37, 2013.
- 56 LI, Y.; WU, Y. Critical role of screw dislocation in the growth of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanowires as intermediates for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire growth. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 22, n. 19, p. 5537–5542, 2010.
- 57 IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica / Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara, São Paulo: Giz Editorial, 2004.

- 58 ZHANG, S.; ZENG, H. C. Self-assembled hollow spheres of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and their derived nanomaterials. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 21, n. 5, p. 871–883, 2009.
- 59 LIU, X.; YI, R.; ZHANG, N.; SHI, R.; LI, X.; QIU, G. Cobalt hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to cobalt oxide nanorings. **Chemistry–An Asian Journal**, Wiley Online Library, v. 3, n. 4, p. 732–738, 2008.
- 60 FENG, C.; ZHANG, J.; DENG, Y.; ZHONG, C.; LIU, L.; HU, W. One-pot fabrication of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres via hydrothermal method at low temperature for high capacity supercapacitor. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 199, p. 15–21, 2015.
- 61 COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M.; GRIMES, R. **Advanced Inorganic Chemistry**. [S.l.]: Wiley New York, 1988. v. 6.
- 62 HE, T.; CHEN, D.; JIAO, X.; WANG, Y.; DUAN, Y. Solubility-controlled synthesis of high-quality Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 17, n. 15, p. 4023–4030, 2005.
- 63 DEORI, K.; UJJAIN, S. K.; SHARMA, R. K.; DEKA, S. Morphology controlled synthesis of nanoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures and their charge storage characteristics in supercapacitors. **ACS Applied Materials & interfaces**, ACS Publications, v. 5, n. 21, p. 10665–10672, 2013.
- 64 MAKHLOUF, S. A.; BAKR, Z. H.; ALY, K. I.; MOUSTAFA, M.
- 65 MA, J.; WEI, H.; LIU, Y.; REN, X.; LI, Y.; WANG, F.; HAN, X.; XU, E.; CAO, X.; WANG, G. *et al.* Application of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based materials in electrocatalytic hydrogen evolution reaction: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, 2020.
- 66 JIAO, Y.; ZHENG, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 8, p. 2060–2086, 2015.
- 67 FEI, H.; YANG, Y.; PENG, Z.; RUAN, G.; ZHONG, Q.; LI, L.; SAMUEL, E. L.; TOUR, J. M. Cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon for the hydrogen evolution reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 7, n. 15, p. 8083–8087, 2015.
- 68 YAO, L.; ZHANG, N.; WANG, Y.; NI, Y.; YAN, D.; HU, C. Facile formation of Co<sub>2</sub>P@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres through in-situ topotactic conversion and surface corrosion: bifunctional electrocatalysts towards overall water splitting. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 374, p. 142–148, 2018.
- 69 AFTAB, U.; TAHIRA, A.; SAMO, A. H.; ABRO, M. I.; BALOCH, M. M.; KUMAR, M.; IBUPOTO, Z. H. *et al.* Mixed Co<sub>2</sub>S@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite material: An efficient nonprecious electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 45, n. 27, p. 13805–13813, 2020.
- 70 YAN, X.; TIAN, L.; HE, M.; CHEN, X. Three-dimensional crystalline/amorphous Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanosheets as efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 6015–6021, 2015.
- 71 DU, S.; REN, Z.; ZHANG, J.; WU, J.; XI, W.; ZHU, J.; FU, H. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal ink printed on carbon fiber paper as a large-area electrode for electrochemical water splitting. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 38, p. 8066–8069, 2015.

- 72 YU, P.; WANG, F.; SHIFA, T. A.; ZHAN, X.; LOU, X.; XIA, F.; HE, J. Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**, Elsevier, v. 58, p. 244–276, 2019.
- 73 MASA, J.; WEIDE, P.; PEETERS, D.; SINEV, I.; XIA, W.; SUN, Z.; SOMSEN, C.; MUHLER, M.; SCHUHMANN, W. Amorphous cobalt boride (Co<sub>2</sub>B) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: oxygen and hydrogen evolution. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 6, n. 6, p. 1502313, 2016.
- 74 YANG, Y.; FEI, H.; RUAN, G.; TOUR, J. M. Porous cobalt-based thin film as a bifunctional catalyst for hydrogen generation and oxygen generation. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 27, n. 20, p. 3175–3180, 2015.