



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE-CES
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA-UABQ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

VERÔNICA DE MELO ANDRADE

**SÍNTESE, MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
COMPOSTOS A BASE DE NÍQUEL E COBALTO PARA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO
DE OXIGÊNIO**

CUITÉ-PB
2024

VERÔNICA DE MELO ANDRADE

**SÍNTESE, MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
COMPOSTOS A BASE DE NÍQUEL E COBALTO PARA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO
DE OXIGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientadora: Dr^a. Glageane da Silva Souza

Co-orientador: Dr. Rafael Alexandre Raimundo

**CUITÉ-PB
2024**

A553s Andrade, Verônica de Melo.

Síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica de compostos a base de níquel e cobalto para reação de evolução de oxigênio. / Verônica de Melo Andrade. - Cuité, 2024.
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Glageane da Silva Souza; Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo".

Referências.

1. Agar-Agar. 2. Método sol-gel proteico. 3. Nanopartículas. 4. Eletrocatalisadores de óxidos à base de Ni e Co. 5. Propriedades eletroquímicas. 6. Eletroquímica. 7. Centro de Educação e Saúde. I. Souza, Glageane da Silva. II. Raimundo, Rafael Alexandre. III. Título.

CDU 541.13(043)

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos.”

Provérbio 16:3

AGRADECIMENTOS

Com imensa gratidão em meu coração, expresso meus agradecimentos a Deus, cujo amor e graça foram minha força durante toda essa jornada. Enfrentei muitos obstáculos, mas as misericórdias do Senhor sempre me sustentaram, nunca me desamparando.

À minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*), as palavras não são suficientes para expressar o sentimento de gratidão e reconhecimento que nutro por vocês. À minha mãe, agradeço por todo amor, paciência e apoio ao longo de toda a trajetória acadêmica, tornando cada passo mais significativo. À memória eterna do meu pai, deixo registrado o apreço por tudo que representa em minha vida; seus ensinamentos foram cruciais para o meu desenvolvimento pessoal.

Aos meus queridos filhos, Helena Sofia e Francisco Neto, expresso minha profunda gratidão por cada demonstração de amor e carinho. Vocês foram minha maior fonte de inspiração e força, impulsionando-me a lutar por dias melhores. São os gestos afetuosos de vocês que iluminam meus dias e me ensinam constantemente sobre o verdadeiro significado do amor. Aos meus irmãos, especialmente a Suziane, Cristiane e Cristiano, agradeço por estarem sempre ao meu lado, incentivando meu crescimento pessoal e profissional. Suas presenças têm sido um apoio inestimável em minha jornada. Aos meus sobrinhos, agradeço por cada demonstração de carinho que compartilham comigo diariamente. Suas alegrias e sorrisos são verdadeiras bênçãos em minha vida. A minha cunhada Izabela, expresso minha gratidão pelas palavras de incentivo constantes que me motivam a buscar o melhor em mim.

Aos meus amigos de sempre Renata Luana, Dayane, Aparecida, Vanessa, Fernanda, Rafael, agradeço por todo companheirismo, por estarem ao meu lado tornando os desafios mais leves, por cada momento proporcionando boas risadas. Sou grata pelo suporte e amor. Que possamos continuar construindo memórias e enfrentando juntos os altos e baixos que a vida nos reserva. As amizades que a UFCG me proporcionou, transformando o período da graduação em

um ciclo marcante de afeto, trocas e aprendizados: Isadora, Thayse, Vivian, Raiane, Renata, João Pedro. Seu apoio e amizade foram inestimáveis. Aos que compartilharam comigo esses anos de jornada acadêmica, e àqueles que cruzaram brevemente o meu caminho, agradeço por tornarem aos dias na Universidade mais leves e significativas.

Quero expressar minha gratidão à minha orientadora, Profa. Dra. Glageane da Silva Souza, pelo apoio, sua disposição em auxiliar nas inúmeras vezes em que recorri a ela, sem hesitar em dedicar tempo e esforço para esclarecer minhas dúvidas. Sou imensamente grata por essa colaboração enriquecedora. Agradeço também pela confiança depositada em mim.

Agradeço aos professores Prof^o. Dr. Daniel Araújo de Macedo e Prof^o. Dr. Rafael Alexandre Raimundo, pelo apoio, pela paciência diante das minhas dúvidas ao longo deste trabalho, e por todo incentivo, que foi fundamental. Além disso, agradeço ao professor Prof^o. Dr. Jussie Ubaldo da Silva, por aceitar o convite para integrar a banca examinadora deste trabalho. A colaboração de vocês foi de extrema importância para o sucesso deste projeto.

Agradeço a todos os professores, que fizeram parte da minha formação, por cada ensinamento e por terem dedicado tempo e esforço, contribuindo para o meu crescimento tanto profissional quanto pessoal. Por fim, agradeço à Universidade Federal de Campina Grande (CES) e a toda a equipe de profissionais envolvidos. Durante minha trajetória nessa instituição, vivenciei momentos incríveis e desafiadores de muito crescimento e desenvolvimento.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores óxidos à base de Ni e Co para a Reação de Evolução de Oxigênio, bem como, busca por alternativas sustentáveis na produção de materiais nanoparticulados, considerando a demanda crescente por energias renováveis. Portanto, aqui, a síntese e caracterização microestrutural/eletroquímica de nanopartículas à base de Níquel e Cobalto, empregando o método sol-gel proteico, com Agar-Agar como agente polimerizante foi estudada. A análise microestrutural foi realizada por técnicas de difração de raios-X (incluindo o refinamento Rietveld), Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e Espectroscopia Raman. O desempenho eletroquímico dos compostos sintetizados foi avaliado por meio de técnicas de voltametria linear de varredura, voltametria cíclica e Espectroscopia de impedância eletroquímica. As análises eletroquímicas indicam uma melhoria no desempenho eletrocatalítico, especialmente quando o teor de cobalto é aumentado, favorecendo assim o processo de Reação de Evolução do Oxigênio. De fato, (Ni,Co)O-Co₃O₄ mostra um baixo sobrepotencial de 356 mV *vs.* RHE em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e um TOF de $0.009978 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ em apenas 500 mV *vs.* RHE. Além disso, as nanopartículas preparadas apresentam excelente estabilidade química, revelada pela análise cronopotenciométrica ao longo de 15 h.

Palavras-chave: Agar-Agar; método sol-gel proteico; Nanopartículas; Eletrocatalisadores de óxidos à base de Ni e Co; Propriedades eletroquímicas.

ABSTRACT

This work presents the development of new oxide electrocatalysts based on Ni and Co for the Oxygen Evolution Reaction, as well as the search for sustainable alternatives in the production of nanoparticle materials, considering the growing demand for renewable energy. Therefore, here, the synthesis and microstructural/electrochemical characterization of Nickel and Cobalt-based nanoparticles, employing the proteic sol-gel method, with Agar-Agar as polymerizing agent was studied. Microstructural analysis was performed using X-ray diffraction techniques (including Rietveld refinement), Scanning Electron Microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman Spectroscopy. The electrochemical performance of the synthesized compounds was evaluated using linear scanning voltammetry, cyclic voltammetry, and Electrochemical impedance spectroscopy. Electrochemical analyzes indicate an improvement in electrocatalytic performance, especially when the cobalt content is increased, thus favoring the Oxygen Evolution Reaction process. In fact, (Ni,Co)O-Co₃O₄ shows a low overpotential of 356 mV vs. RHE at $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ and a TOF of $0.009978 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ at just 500 mV vs. RHE. Furthermore, the prepared nanoparticles present excellent chemical stability, revealed by chronopotentiometric analysis over 15 h.

Keywords: Agar-Agar; proteic sol-gel method; Nanoparticles, Oxides electrocatalysts based on Ni and Co; Electrochemical properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12-13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14-17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18-19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20-30
6. CONCLUSÕES	31
8. REFERÊNCIAS	32-36

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1: Passos do procedimento experimental.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Padrões de DRX refinados das amostras sintetizadas pelo método sol-gel proteico: (a) NiO, (b) Ni₉₀Co₁₀O, (c) (Ni,Co)O-Co₃O₄ e (d) ampliação do pico (200) para mostrar detalhes de deslocamento angular e cristalinidade.

Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas obtidas pelo método sol-gel proteico com Agar-Agar: (a, d, d1-d3) NiO, (b, e, e1-e4) Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (c, f, f1-f4) (Ni,Co)O-Co₃O₄.

Figura 3: Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄.

Figura 4: Espectros Raman de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄.

Figura 5: Medidas eletroquímicas e parâmetros eletroquímicos de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ obtidos pelo método de sol-gel proteico com Agar-Agar: (a) Voltametria de Varredura Linear, (b) Sobrepotenciais em diversas densidade de corrente, (c) Inclinações de Tafel, (d-f) Curvas de voltametria de varredura linear, (g) Capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}), (h) Área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) e (i) atividade específica (SA).

Figura 6: Outros parâmetros eletroquímicos de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ obtidos pelo método de sol-gel proteico com Agar-Agar: (a) atividade de massa (J_m), (b) TOF vs. η , (c) teste de cronopotenciometria em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 h, (d-e) Espectroscopia de impedância eletroquímica acompanhada dos valores de R_{CT} (f) e gráfico radar com os principais parâmetros eletroquímicos analisados.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura usada para as amostras preparadas.

Tabela 2: Parâmetros de rede (a em Å), tamanhos de cristalito (D_{DRX} em nm) e fatores de concordância para NiO, $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$ e $(Ni,Co)O-Co_3O_4$. Valores entre parênteses indicam o percentual em peso de cada fase.

Tabela 3: Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em Ni e Co para reação de Evolução de Oxigênio relatados na literatura.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No decorrer do tempo, temos testemunhado um aumento na demanda por energia não renovável em diversos setores da sociedade, motivado por diversos aspectos, com o aumento populacional, o avanço tecnológico e o desenvolvimento industrial. Uma parte considerável dessa demanda é suprida por fontes de combustíveis fósseis, tais como petróleo, carvão e gás natural [1,2]. Contudo, o uso desses combustíveis tem acarretado graves consequências ambientais, contribuindo para o aquecimento global, a poluição do ar e a degradação dos ecossistemas.

A síntese verde é reconhecida como uma alternativa sustentável para a produção de nanopartículas, e baseia-se no método sol-gel proteico sendo denominada assim devido à sua capacidade de minimizar impactos ambientais adversos. Além disso, as nanopartículas produzidas por esses métodos geralmente exibem biocompatibilidade e biodegradabilidade e é possível obter um alto rendimento do produto desejado [3]. Neste estudo, o agente polimerizante utilizado é produzido na AGARGEL, localizada em João Pessoa, Paraíba. O Agar-Agar, derivado da proteína de colágeno de macroalgas vermelhas (*Rhodophyta*), é extraído de duas espécies, *Gracilaria* e *Gelidium*.

As nanopartículas (NPs) têm despertado um interesse significativo devido às suas propriedades únicas, seja no âmbito físico, químico ou biológico, em comparação com estruturas macroscópicas. O fato de possuírem dimensões nanométricas resulta em uma proporção elevada entre a área de superfície e o volume das NPs, conferindo-lhes uma maior reatividade. Além disso, tais partículas podem apresentar comportamentos eletrônicos e ópticos peculiares, resultantes do fenômeno de confinamento eletrônico, o qual é particularmente evidente nas nanopartículas metálicas (NPMs) [3]. Esse aspecto contribui para uma gama diversificada de aplicações em diversos campos, incluindo medicina, eletrônica e materiais.

As propriedades Microestruturais das nanopartículas óxidas à base de Níquel e Cobalto (NiO , $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ e $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$) foram minuciosamente estudadas utilizando uma variedade de técnicas de caracterização de materiais, incluindo Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman. Somado a isso, os óxidos preparados foram avaliados como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio em meio alcalino.

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a microestrutura de compostos a base níquel e cobalto produzidos pela síntese sol-gel proteica com Agar-Agar, além de investigar o desempenho eletroquímico destes compostos.

Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- Estudar os efeitos de adições de cobalto na estrutura cristalina de materiais a base de óxido de níquel;
- Estudar a microestrutura dos compostos a base de níquel e cobalto através da Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier;
- Avaliar o impacto do teor de cobalto na performance eletroquímica, em particular, para Reação de Evolução de Oxigênio;

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As nanopartículas, definidas como estruturas em que pelo menos metade de seus constituintes (em termos de quantidade) possui dimensões variando de 1 a 100 nanômetros, exibem propriedades microestruturais distintas das observadas em objetos macroscópicos, devido ao seu tamanho extremamente reduzido. A síntese inicial dessas nanopartículas remonta a 1857, quando o físico e químico Michael Faraday produziu intencionalmente nanopartículas de ouro (AuNPs) dispersas em uma suspensão coloidal (*European Comission, 2011*) [4].

Além disso, Faraday demonstrou a correlação entre as propriedades óticas dessas suspensões com o tamanho do metal finamente dividido. Ainda que academicamente conhecido, a popularização do conceito Nanomateriais (NMs) ocorreu apenas um século depois, resultado do trabalho de *Eric Drexler*, um engenheiro estadunidense que em 1986 introduziu o termo “nanotecnologia” em seu livro *Engines of Creation* [5].

Nos últimos anos, observou-se um notável aumento no volume de pesquisas na área da síntese de nanomateriais (NMs), abrangendo uma ampla gama de técnicas de síntese. Estas incluem moagem mecânica, ablação a laser, pulverização catódica, pirólise a laser, deposição química em fase de vapor, eletrodeposição, métodos solvotérmicos e o uso de agentes ou reagentes redutores. As últimas três têm sido particularmente proeminentes, juntamente com os líquidos iônicos modificados (LIMs), que são solventes similares aos líquidos iônicos, caracterizados por serem altamente degradáveis e possuírem baixa toxicidade [6].

De acordo com *Ponnusamy et al.* [7], a técnica química é um método simplificado no qual é possível controlar facilmente o tamanho, sendo empregado no presente estudo para a síntese das nanopartículas de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄. Além disso, em seu trabalho ele mostra que:

O método químico é adequado para melhorar a propriedade das nanopartículas. Há alguns parâmetros como tamanho de partícula, morfologia, composição, pureza e cristalinidade que determina as propriedades das Nanopartículas de NiO e nanopartículas de NiO dopadas com cobalto [7].

Muitos métodos de processamento desses óxidos têm sido desenvolvidos nas últimas décadas de forma a atender a demanda desses materiais com propriedades aprimoradas [8]. Além das abordagens mencionadas anteriormente, um outro método que tem despertado considerável interesse entre os pesquisadores é o método sol-gel proteico, fundamentado na abordagem da síntese sustentável.

No entanto, outro método que tem despertado interesse entre muitos pesquisadores é a síntese verde, utilizando o método sol-gel protéico. Este é caracterizado como um processo mais sustentável e eficaz, pois emprega recursos orgânicos, como o Agar-Agar. Esse método abrange as seguintes fases: hidrólise, policondensação, envelhecimento, secagem e calcinação [9,10].

Esse processo apresenta diversas vantagens em comparação com o método convencional, incluindo simplicidade, custo reduzido, homogeneidade satisfatória e menor impacto ambiental devido à geração de menos resíduos [11,12]. A abordagem do sol-gel proteico oferece diversas vantagens em comparação com outras rotas tradicionais de sol-gel, tais como facilidade de controle estequiométrico, utilização de solventes seguros, coordenação iônica para controle do processo, homogeneidade química satisfatória e ajuste do tamanho de partícula [10,13].

Existem dois tipos de métodos sol-gel: o convencional e o baseado em proteínas. As principais distinções entre eles estão no tempo de reação, na quantidade de reagentes químicos empregados e no uso de precursores orgânicos como fontes de proteína. Dessa maneira, esses precursores desempenham um papel crucial, servindo não apenas como substitutos aos reagentes químicos, mas também como direcionadores eficazes da reação [14].

Diante disso, este método torna o processo de síntese mais simples, com boa homogeneidade, com controle da composição química, além de ser um método de síntese versátil de baixo custo, gerando menos subprodutos tóxicos, caracterizando como um processo verde, sustentável, minimizando os resíduos gerados durante a síntese de nanopartículas de óxidos metálicos [12,14–17].

O processo inclui a criação de misturas de gelatina e íons metálicos dispersos, os quais são posteriormente aquecidos para diminuir o volume até a formação de um gel. Em seguida, o gel é sujeito à calcinação a uma temperatura determinada para sua transformação em um óxido inorgânico [12].

As algas vermelhas são ricas em hidrocolóides de alto valor, como o Agar-Agar e a carragenina, que desempenham papéis essenciais em alimentos, fármacos e várias aplicações biotecnológicas, graças às suas propriedades físico-químicas únicas e à habilidade de formar gel. Através de interações de ligação de hidrogênio entre as moléculas, tanto as carrageninas

quanto o Agar-Agar têm a capacidade de criar géis em soluções aquosas, mediante a organização helicoidal e agregação das cadeias de polissacarídeos. Esses processos têm sido destacados por *Morris* [18] e *Schafer e Stevens* [19].

Além disso, o Agar-Agar é um biopolímero, hidrocolóide e fonte de polissacarídeo, que quando entram em contato com a água formam um gel, chamado de mucilagem. E devido as suas propriedades gelificantes, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não-toxicidade; é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, bebidas, farmacêuticas entre outras [20–25].

Na investigação sobre a utilização e obtenção do Agar-Agar no Brasil, sobretudo na região Nordeste, tem-se observado um notável progresso na elaboração de estudos voltados para o cultivo sustentável. Um exemplo disso é a presença da empresa Argagel em João Pessoa-PB, que está constantemente investindo na capacitação das comunidades locais para a prática sustentável de cultivo e colheita de algas vermelhas. O objetivo é preservar o meio ambiente e estabelecer a coleta de algas como uma fonte de renda confiável. O propósito é assegurar e fomentar a sustentabilidade da atividade extrativista em comunidades costeiras, com destaque nos Estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco e Paraíba [26].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A rota de síntese adotada neste estudo foi o método sol-gel proteico com Agar-Agar, conforme descrito em trabalhos anteriores [3,9,10,13,27]. Neste processo, a gelatina foi adicionada a um béquer contendo 50 ml de água deionizada e aquecida a 50 °C, sob agitação constante. A quantidade de Agar-Agar utilizada foi calculada de 2 g para sintetizar os óxidos estudados. Após a completa dissolução da gelatina Agar-Agar na água, foram incorporados os nitratos de níquel e cobalto à solução. As composições dos óxidos produzidos são mostradas na **Tabela 1**. A dispersão foi mantida a uma temperatura de 90 °C até que ocorresse a formação de um gel consistente. Por fim, os géis obtidos foram pré-calcinados e calcinados a 300 °C e 600 °C (2 h e 2 °C min⁻¹), respectivamente.

Tabela 1: Nomenclatura usada para as amostras preparadas.

Amostras – Composições	Nomenclatura
NiO	NiO
Ni ₉₀ Co ₁₀ O	Ni _{0,9} Co _{0,1} O
Ni ₈₀ Co ₂₀ O	(Ni,Co)O-Co ₃ O ₄

Fonte: Autoria própria (2024).

Para um melhor entendimento do passo a passo do procedimento experimental, foi criado o seguinte fluxograma (**Fluxograma 1**).

Fluxograma 1: Passos do procedimento experimental.



Fonte: Autoria própria (2024).

A microestrutura dos compostos de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O- foram analisadas através das técnicas de caracterização: Difração de Raios-X realizadas à temperatura ambiente em um difratômetro Miniflex II da Rigaku. A varredura angular utilizada foi de 2 θ entre 10 e 90°, passo de 0.02° e tempo de contagem de 1 s por passo usando radiação monocromática K α do Cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Após os resultados obtidos, foi realizado um refinamento através do método Rietveld, que é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Os padrões de difração obtidos foram comparados com cartões do bando de dados ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*), obtendo assim a identificação das fases cristalinas formadas. Neste trabalho, o refinamento Rietveld dos dados de difração foi feito usando o software TOPAS (Versão 4.2, Bruker) [28]. A caracterização morfológica de pós calcinados foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os pós foram metalizados com ouro e as imagens foram obtidas usando um equipamento da marca Carl Zeiss (modelo supra 35-VP) equipado com detector Bruker EDS (XFlash 410-M). Os espectros de FT-IR foram realizados em espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige21 entre 400 e 4000 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrômetro Renishaw inVia Raman, com laser de excitação $\lambda = 532 \text{ nm}$, potência do laser de 1% e 5 acumulações, e com tempo de aquisição de 1s.

As análises eletroquímicas foram realizadas por Voltametria de Varredura Linear e Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com o módulo PGSTAT204 FRA em soluções aquosas de KOH, na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz usando uma perturbação senoidal de amplitude 10 mV no potencial aplicado. Ag/AgCl e fio de Platina foram usados como eletrodo de referência e contador. Para mais detalhes sobre as medidas e preparação dos eletrodos, conferir os trabalhos [29–34].

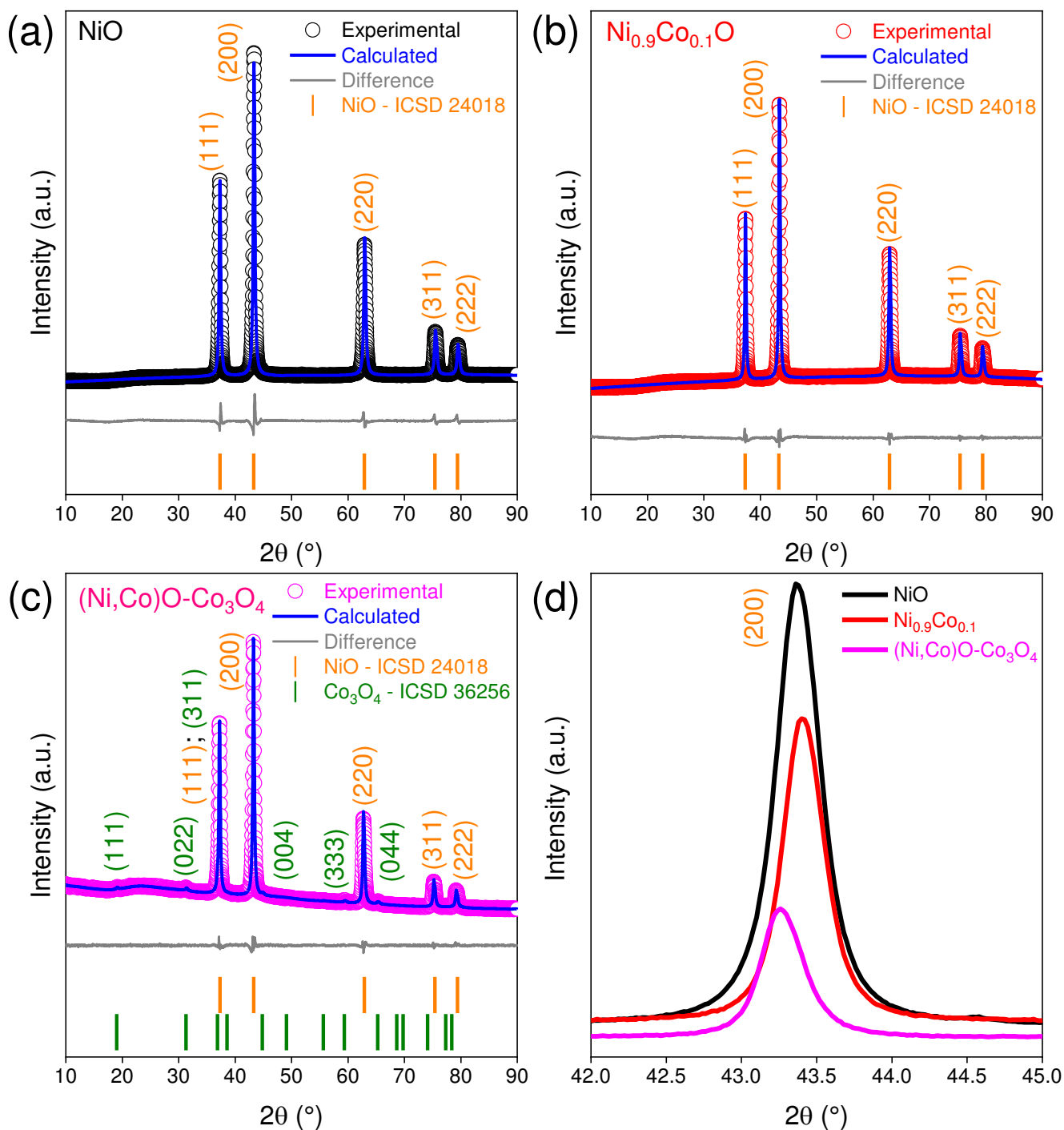
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios-x refinados (experimental, calculado e diferença) das amostras de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ preparadas pela rota sol-gel proteico são apresentados na **Figura 1**. Conforme observado, para as amostras NiO e Ni_{0.9}Co_{0.1}O, apenas picos referentes ao NiO (NaCl-type structure, with lattice parameter $a = b = 4.18(1)$ Å, ICSD n° 24018, space group Fm-3m (225)) [35] são observados, indicando que Co⁺² (0.74 Å) substituiu Ni⁺² (0.69 Å), gerando assim, desordem estrutural. No entanto, aumentando o teor de cobalto (Ni_{0.9}Co_{0.2}O, aqui chamada (Ni,Co)O-Co₃O₄), foi possível observar a presença da fase Co₃O₄ (Spinel#MgAl₂O₄ type structure, with lattice parameter $a = 8.072(3)$ Å, ICSD n° 36256, space group Fd-3mS (227)) [36], indicando que foi atingido o limite de solubilidade sólida do Co⁺² no NiO. A fase de Co₃O₄ apresenta variados estados de oxidação (Co²⁺ e Co³⁺). A quantificação de Co₃O₄ na amostra (Ni,Co)O-Co₃O₄ atingiu 6.8 % em peso. Independentemente do teor de cobalto, existe cinco picos de difração localizados em todas as amostras referentes a fase NiO [(hkl) = {(111), (200), (220), (311) e (222)}], enquanto na amostra (Ni,Co)O-Co₃O₄, a fase Co₃O₄ apresenta picos pouco intensos [(hkl) = { (111), (022), (311), (004), (333) e (044)}]. Todos os parâmetros cristalográficos (tamanho do cristalito, quantificação de fases, parâmetros de rede e fatores de concordância (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) obtidos pelo refinamento de Rietveld são mostrados na **Tabela 2**. Como pode ser observado, o tamanho de cristalito de todas as fases não excede 40 nm, revelando assim, a característica nanocristalina dos óxidos produzidos. No entanto, mudanças significativas podem ser observadas no parâmetro de rede e na cristalinidade da fase NiO quando o cobalto é adicionado (veja **Figura 1d** e **Tabela 2**). Apesar das mudanças observadas, os parâmetros de rede determinados via Rietveld estão em estreita concordância com as cartas ICSD n° 24018 e ICSD n° 36256. Observe ainda que na **Figura 1d**, o aumento do teor de cobalto reduz a natureza cristalina das amostras de óxidos produzidas, estando de

acordo com relatórios anteriores [7]. Os valores máximos de R_{wp} e R_{exp} são 2.00 % e 0.69 %.

$\chi^2 \leq 3.72$ indica boa concordância entre os dados experimentais e calculados.

Figura 1: Padrões de DRX refinados das amostras sintetizadas pelo método sol-gel proteico: (a) NiO, (b) $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$, (c) $(Ni,Co)O-Co_3O_4$ e (d) ampliação do pico (200) para mostrar detalhes de deslocamento angular e cristalinidade.



Fonte: Da Pesquisa (2024).

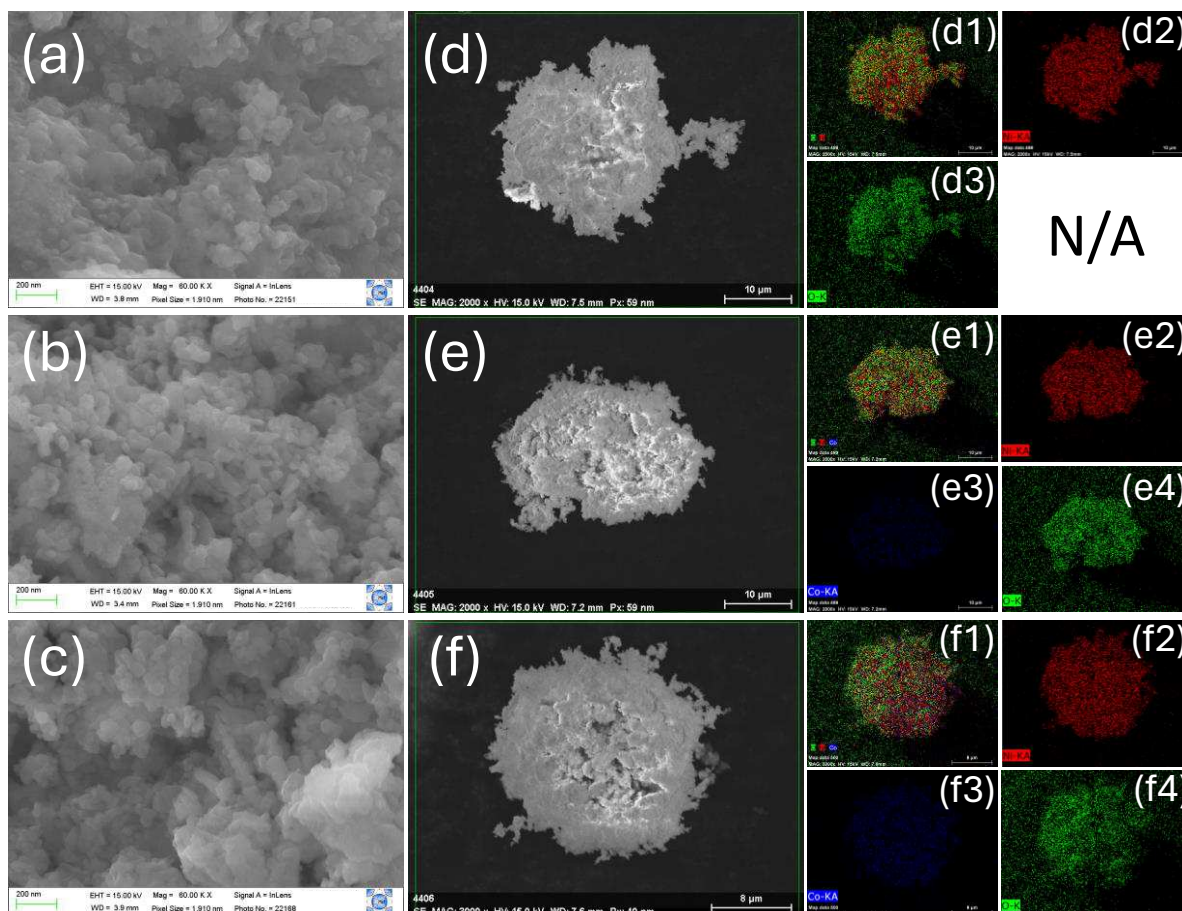
Tabela 2: Parâmetros de rede (a em Å), tamanhos de cristalito (D_{DRX} em nm) e fatores de concordância para NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄. Valores entre parênteses indicam o percentual em peso de cada fase.

<i>Amostra</i>	<i>NiO</i>		<i>Co₃O₄</i>		<i>Fatores de Concordância</i>		
	<i>D_{DRX} (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>D_{DRX} (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>R_{wp} (%)</i>	<i>R_{exp} (%)</i>	<i>χ²</i>
<i>NiO</i>	30 [100 %]	4.1736(4)	---	---	1.67	0.54	3.09
<i>Ni_{0.9}Co_{0.1}O</i>	37 [100 %]	4.1720(7)	---	---	2.00	0.54	3.72
<i>(Ni,Co)O-Co₃O₄</i>	34 [93.2 %]	4.1834(8)	20 [6.8 %]	8.0770(8)	1.40	0.69	2.02

Fonte: Da Pesquisa (2024).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ são mostradas na **Figura 2**. As imagens possuem escala de 200 nm, 8 μm e 10 μm. Conforme observado, as nanopartículas de NiO (**Figuras 2a, d, d1-d3**), Ni_{0.9}Co_{0.1}O (**Figuras 2b, e, e1-e3**) e (Ni,Co)O-Co₃O₄ (**Figuras 2c, f, f1-f4**) exibem morfologia tipicamente esférica e são aglomeradas. A distribuição de Níquel, Cobalto e Oxigênio nas nanopartículas foram adquiridas por medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). O mapeamento químico foi realizado sobre as imagens de microscopias apresentadas nas **Figuras 2d, e, f**. Os elementos Níquel, Cobalto e Oxigênio são representados nas cores vermelho, azul e verde. As **Figuras 2 d1-d3, e1-e4, f1-f4** mostram a distribuição de Ni, Co e O. Como pode ser observado, há maior número de manchas em vermelho (Ni) e verde (O) em comparação com a azul (Co), resultado que está em estreita concordância com o baixo teor de cobalto nas amostras estudadas. Esses elementos estão homogeneamente dispersos nos aglomerados compostos por nanopartículas, revelando que a técnica de síntese sol-gel proteico permite a fabricação de nanoestruturas homogêneas.

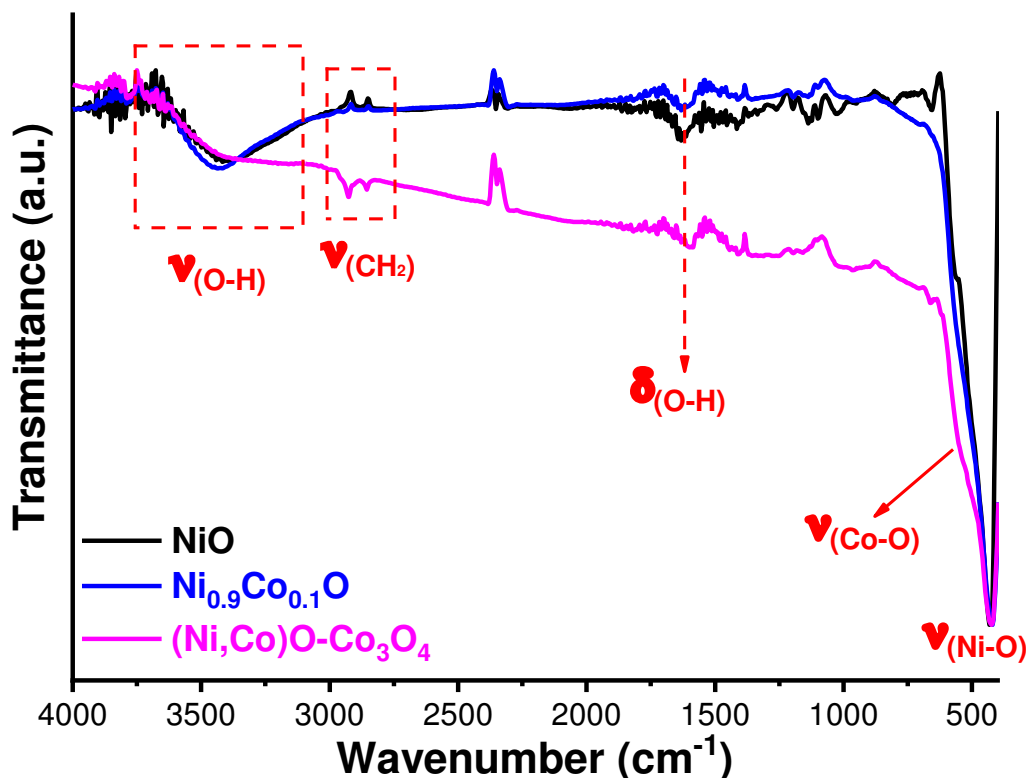
Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas obtidas pelos método sol-gel proteico com Agar-Agar: (a, d, d1-d3) NiO, (b, e, e1-e4) Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (c, f, f1-f4) (Ni,Co)O-Co₃O₄.



Fonte: Da Pesquisa (2024).

Os espectros de infravermelho das amostras de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ (**Figura 3**) apresentam sinais próximos a 3446 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} relacionados aos modos de estiramento e flexão assimétricos dos grupos hidroxila nas superfícies de óxido metálico, respectivamente. Também foram observados sinais relacionados aos grupos orgânicos metileno, devido ao processo de síntese. Os picos mais intensos próximos a 430 cm^{-1} correspondem às ligações Ni-O e Co-O [37,38]. No caso de amostras de NiO esses sinais estão relacionados ao fônon óptico transversal (ω_T), devido ao movimento da sub-rede de íons Ni^{2+} em um ângulo de 180° oposto à sub-rede de íons O^{2-} [38].

Figura 3: Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄.

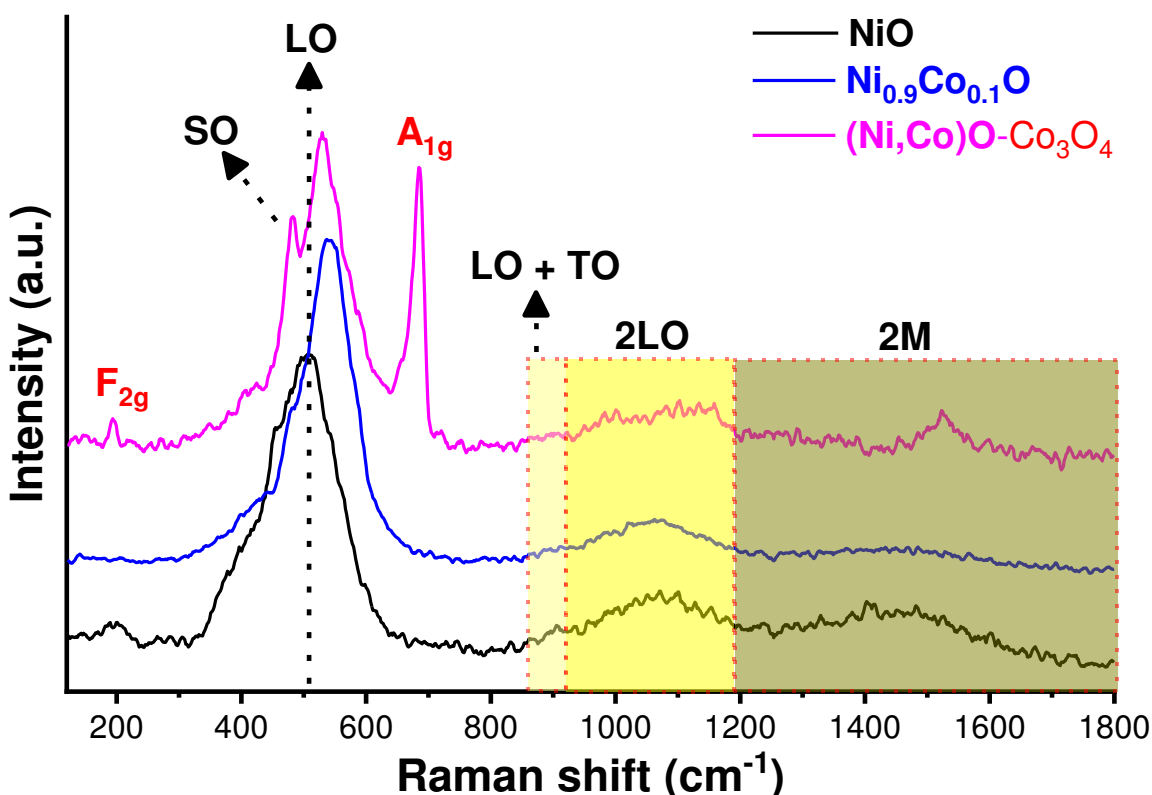


Fonte: Da Pesquisa (2024).

Os espectros vibracionais de espalhamento Raman (**Figura 4**) de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ mostram picos devido aos modos monofônicos (modos SO, TO, LO) e dois fônons (TO + LO, 2LO), relacionados à estrutura cristalina de NiO, conforme esperado na literatura [39–42]. A óptica longitudinal de primeira ordem (LO) é o sinal mais intenso em todas as amostras, indicando uma forte presença de elementos de quebra de simetria, como vacâncias de oxigênio, não estequiometria e imperfeições estruturais [43,44]. Este sinal intenso é desviado para o vermelho nas amostras Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄, devido à presença de íons Co²⁺ nos sítios Ni²⁺, confirmando a substituição isomórfica [45]. Para a amostra de (Ni,Co)O-Co₃O₄, também foram observados picos em 686cm⁻¹ e 192cm⁻¹, típicos da estrutura do espinélio Co₃O₄ [46]. Em todas as amostras também foi observada a presença da banda de dois mágnons (2M) próxima a 1300-1600 cm⁻¹, relacionada às interações de

supertroca $Ni^{2+} - O_2 - Ni^{2+}$ entre a radiação e os graus de liberdade de spin na vizinhança do íon Ni^{2+} [44].

Figura 4: Espectros Raman de NiO, $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$ e $(Ni,Co)O-Co_3O_4$.



Fonte: Da Pesquisa (2024).

Os óxidos à base de Ni e Co foram aplicados como eletrocatalisadores na reação de evolução de oxigênio. O desempenho eletroquímico de NiO, $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$ e $(Ni,Co)O-Co_3O_4$ foi avaliado por diversas técnicas eletroquímicas, incluindo voltametria de varredura linear, voltametria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. É interessante notar que a atividade eletrocatalítica reação de evolução de oxigênio seguiu uma tendência crescente quando a quantidade de cobalto foi aumentada. NiO, $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$ e $(Ni,Co)O-Co_3O_4$ apresentaram sobrepotenciais de 370 mV vs. RHE, 365 mV vs. RHE e 356 mV vs. RHE, respectivamente (veja **Figura 5a**). $(Ni,Co)O-Co_3O_4$ apresentou menor sobrepotencial

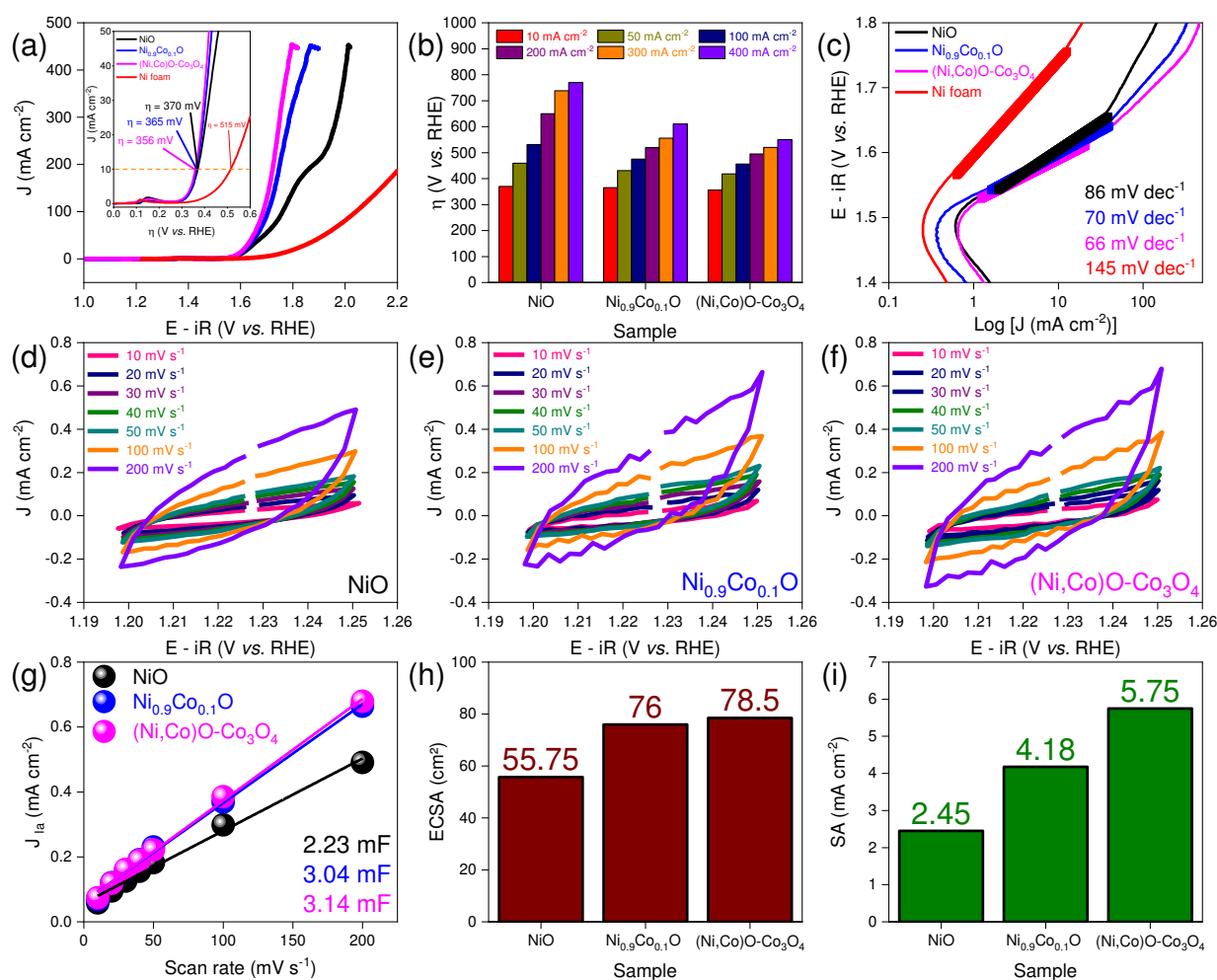
em todas as faixas de densidade de corrente estudadas (veja **Figura 5b**). Para avaliar a cinética electrocatalítica, gráficos de Tafel (**Figura 5c**) foram obtidos a partir das curvas de voltametria de varredura linear. As inclinações Tafel de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ foram determinadas como 86 mV dec⁻¹, 70 mV dec⁻¹ e 66 mV dec⁻¹, respectivamente. A inclinação mínima de Tafel 66 mV dec⁻¹ para (Ni,Co)O-Co₃O₄ implica que o electrocatalisador tem uma velocidade de cinética de reação mais rápida. O baixo valor de sobrepotencial apresentado por NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ estão alinhados com alguns dos melhores electrocatalisadores à base de óxidos de Ni e Co relatados na literatura, como pode ser visto na **Tabela 3**.

As curvas de voltametria cíclica dos electrocatalisadores de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ foram adquiridos numa região não-faradaica na faixa de sobrepotencial de 1.19 V vs. RHE a 1.25 V vs. RHE, com diferentes taxas de varredura (veja **Figuras 5d-f**). A capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}) foi extraída da relação linear entre a densidade de corrente anódica (J_{ia}) e a taxa de varredura (v), conforme (J_{ia} = v x C_{DL}) [30,47,48]. A **Figura 5g** mostra o resultado gráfico de J_{ia} versus v, onde a C_{DL} de 2.23 mF, 3.04 e 3.14 mF foram determinadas para os electrocatalisadores de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄. A área de superfície electroquímica (ECSA) foi determinado através da equação (ECSA = C_{DL}/C_S) [33,49,50], onde C_S é a capacitância específica. Para eletrodos à base de metais de transição, um valor típico de C_S = 0,040 mF cm⁻² [33,51] foi utilizado, resultando em ECSA de 55.75 cm², 76 cm² e 78.5 cm² para NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ (veja **Figura 5h**), respectivamente.

Um estudo em altas densidades de corrente foi realizado para determinar dois parâmetros importantes, a atividade específica (SA, mA cm⁻²) e a atividade de massa (J_m, A g⁻¹). SA e J_m foram determinados através das equações SA = J/ECSA e J_m = J/m [52–54], onde J e m são a densidade de corrente (em η = 570 mV (1.8 V vs. RHE)) e a massa ativa dos

eletrocatalisadores, respectivamente. A densidade de corrente em $\eta = 570$ mV (1.8 V vs. RHE) e a massa ativa dos eletrocatalisadores foram determinadas como sendo 137 mA, 318 mA e 451 mA e 6.52 mg, 4.24 mg, e 3.99 mg para NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄, respectivamente. A atividade específica (normalizada por ECSA, **Figura 5i**) e a atividade de massa (normalizada pela massa ativa dos catalisadores, **Figura 6a**) de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ foram determinadas como sendo 2.45 mA cm⁻², 4.18 mA cm⁻² e 5.75 mA cm⁻² e 21 A g⁻¹, 75 A g⁻¹ e 113 A g⁻¹, respectivamente.

Figura 5: Medidas eletroquímicas e parâmetros eletroquímicos de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ obtidos pelo método de sol-gel proteico com Agar-Agar: (a) Voltametria de Varredura Linear, (b) Sobrepotenciais em diversas densidade de corrente, (c) Inclinações de Tafel, (d-f) Curvas de voltametria de varredura linear, (g) Capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}), (h) Área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) e (i) atividade específica (SA).



Fonte: Da Pesquisa (2024).

Tabela 3: Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em Ni e Co para reação de Evolução de Oxigênio relatados na literatura.

Catalisador	η (mV) @10 mA cm ⁻²	Tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
NiO	370	86	Este trabalho
Ni _{0,9} Co _{0,1} O	365	70	
(Ni,Co)O-Co ₃ O ₄	356	66	
NiO	660	131	[55]
Ni _{0,9} Co _{0,1} O	570	120	
Ni _{0,8} Co _{0,2} O	460	96	
Ni _{0,7} Co _{0,3} O	450	86	
Ni _{0,6} Co _{0,4} O	370	96	
Ni _{0,5} Co _{0,5} O	380	85	
5 % Co-NiO	450	89	[56]
Ni _{0,3} Co _{0,7} O	450	66.8	[57]
Ni _{0,82} Co _{0,18} O/NF	372	90	[58]
Ni-Co oxide	340	51	[59]

O número de mols de oxigênio evoluídos (TOF (mol O₂ s⁻¹), **Figura 6b**) foi estimado através da equação (TOF = $jA/4Fn$) [31,34], onde j é a densidade de corrente em um sobrepotencial determinado (no entanto, aqui foi calculado sobre uma faixa de sobrepotenciais), A é a área de superfície do eletrodo (1 cm²), 4 é o número de elétrons envolvidos na reação de evolução de oxigênio, F é a constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹), e n é o número de moles de Ni e Co, assumindo que todos os locais estão envolvidos na reação. O número de mols de NiO, Ni_{0,9}Co_{0,1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ foi determinado como sendo 0.0001110857 mol, 0.0000722104 mol e 0.0001155496 mol, respectivamente. A **Figura 6b** mostra TOF vs. η (na faixa de 200–800 mV vs. RHE). No sobrepotencial de 500 mV vs RHE, o TOF de NiO, Ni_{0,9}Co_{0,1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ foi de 0.001751 mol O₂ s⁻¹, 0.005386 mol O₂ s⁻¹ e 0.009978 mol O₂ s⁻¹, respectivamente. Além disso, vale salientar que o TOF na faixa de 200–800 mV vs. RHE é superior para (Ni,Co)O-Co₃O₄ (veja **Figura 6b**).

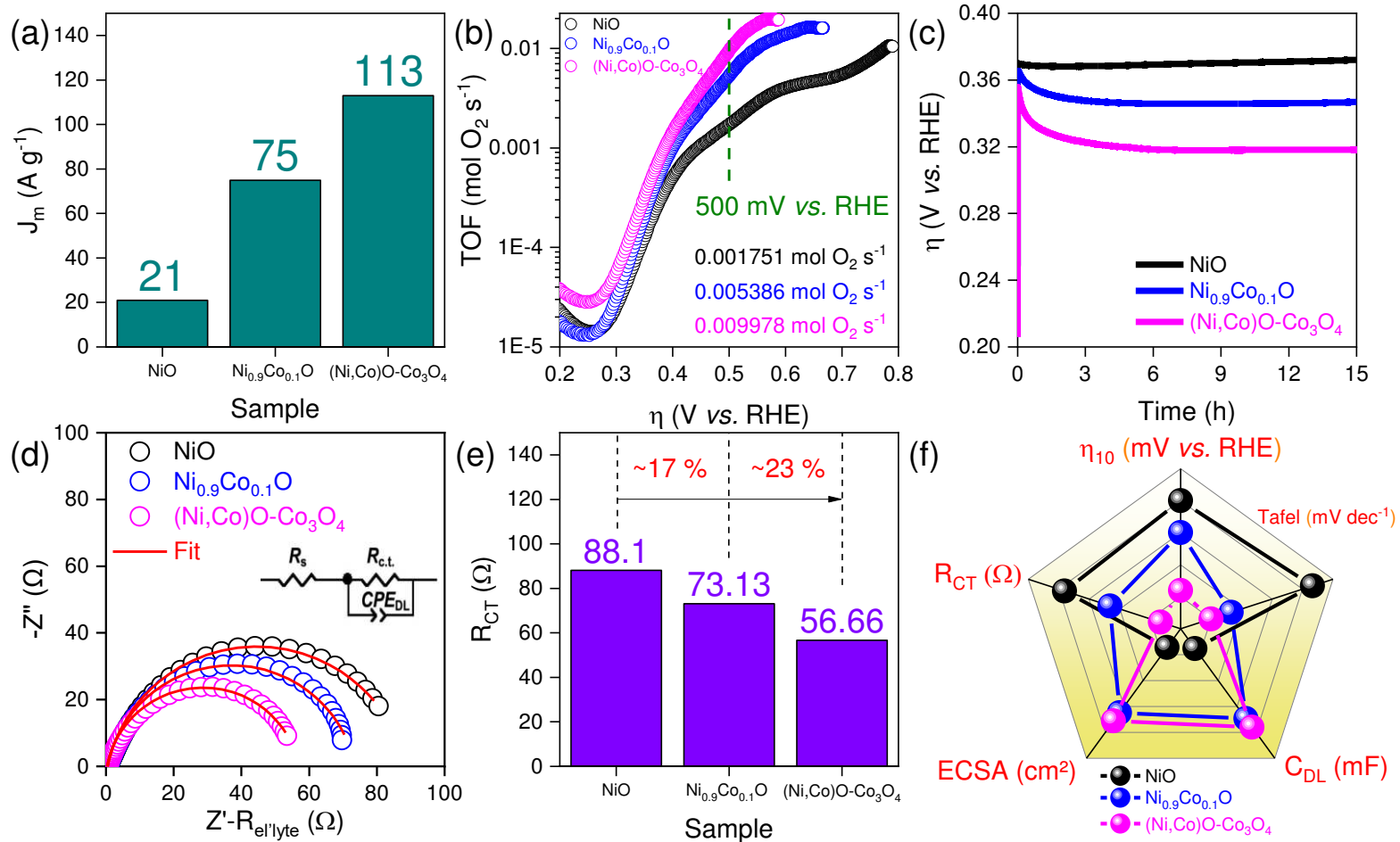
Outro parâmetro importante, é a estabilidade dos eletrocatalisadores, que foi determinado por ensaio de cronopotenciometria. O teste de estabilidade foi realizado a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² por um período de 15 h, em solução alcalina de KOH (1 M). A **Figura 6c** mostra a boa estabilidade eletrocatalítica de NiO, Ni_{0,9}Co_{0,1}O e (Ni,Co)O-

Co₃O₄. No entanto, oscilações no intervalo de 0-3 h é devida ao aprisionamento/liberação de bolhas na superfície do eletrodo causando uma variação no sobrepotencial.

A análise de espectroscopia de impedância dos materiais dos eletrocatalisadores de NiO, Ni_{0,9}Co_{0,1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ forneceu detalhes significativos sobre a influência do cobalto em suas propriedades eletroquímicas, especialmente na cinética, através do R_{CT} (veja **Figuras 6d-e**). Esta discussão concentra-se principalmente nas mudanças observadas na resistência à transferência de carga (R_{CT}) e suas implicações para a cinética da Reação de Evolução do Oxigênio dos óxidos de metais de transição estudados. O circuito equivalente consiste em um resistor representando a resistência do eletrólito (R_{eletrólito}) em série com outro resistor (R_{CT}) em paralelo com um Elemento de Fase Constante (Q_{dl}): R_{eletrólito}(R_{CT}Q_{dl}).

A diminuição observada no R_{CT} com a adição de cobalto sugere uma melhoria no desempenho eletroquímico (veja **Figura 6e**), indicando uma atividade eletrocatalítica potencialmente maior para (Ni,Co)O-Co₃O₄. A presença de cobalto pode impactar a química superficial dos materiais, afetando conseqüentemente a cinética dos processos de transferência de carga. Além disso, o óxido de cobalto, apresentando estados de oxidação variáveis de cobalto (2+ e 3+), possui a capacidade de introduzir defeitos e modificar a estrutura eletrônica do eletrocatalisador. Essa alteração resulta na criação de vias adicionais para transporte de elétrons dentro do material, influenciando conseqüentemente seu comportamento eletroquímico. A superioridade da performance eletroquímica de (Ni,Co)O-Co₃O₄ é mostrada através do gráfico radar (**Figura 6f**), onde estão reunidos os principais parâmetros eletroquímicos.

Figura 6: Outros parâmetros eletroquímicos de NiO, Ni_{0.9}Co_{0.1}O e (Ni,Co)O-Co₃O₄ obtidos pelo método de sol-gel proteico com Agar-Agar: (a) atividade de massa (J_m), (b) TOF vs. η , (c) teste de cronopotenciometria em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 h, (d-e) Espectroscopia de impedância eletroquímica acompanhada dos valores de R_{CT} (f) e gráfico radar com os principais parâmetros eletroquímicos analisados.



Fonte: Da Pesquisa (2024).

5. CONCLUSÕES

A análise detalhada das propriedades microestruturais e eletroquímicas de compostos óxidos à base de Ni e Co revela avanços significativos para o desenvolvimento de materiais com aplicações voltadas para energia, em particular, para a reação de Evolução de Oxigênio. É a produção desses compósitos que é eficiente, particularmente utilizando o método sol-gel proteico, rota promissora na produção de materiais de elevada pureza e morfologia controlada.

A introdução controlada de cobalto na estrutura demonstra influenciar as propriedades dos materiais, afetando sua microestrutura/cristalinidade e desempenho eletroquímico. Os resultados da Difração de Raios-X e da Microscopia Eletrônica de Varredura destacam as mudanças estruturais que ocorrem com a dopagem de cobalto e confirmam a morfologia tipicamente esférica das nanopartículas produzidas, respectivamente, enquanto as análises eletroquímicas indicam uma melhoria no desempenho catalítico, especialmente com a presença do espinélio Co_3O_4 em $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$, que favorece a Reação de Evolução do Oxigênio.

Os resultados obtidos reforçam a importância da caracterização detalhada no desenvolvimento de materiais para diversas aplicações tecnológicas, incluindo catálise e armazenamento de energia. Além disso, fornecem uma base sólida para futuras pesquisas visando melhorar ainda mais as propriedades desses materiais, buscando atender às demandas crescentes por materiais funcionais e eficientes em uma variedade de setores industriais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F.G. Torres, G.E. De-la-Torre, Algal-based polysaccharides as polymer electrolytes in modern electrochemical energy conversion and storage systems: A review, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2 (2021) 100023. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100023>.
- [2] F.G. Torres, G.E. De-la-Torre, Green algae as a sustainable source for energy generation and storage technologies, *Sustain. Energy Technol. Assessments.* 53 (2022) 102658. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102658>.
- [3] V.L. Albernaz, Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização físicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico, 2014. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/16467>.
- [4] Comisión Europea, Recomendación de la Comisión de 18 de Octubre de 2011 relativa a la definición de nanomaterial, D. Of. La Unión Eur. 696/EU (2011) 275/38-275/40.
- [5] K.E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, (1986) 298. http://e-drexler.com/p/06/00/EOC_Cover.html.
- [6] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [7] P.M. Ponnusamy, S. Agilan, N. Muthukumarasamy, M. Raja, D. Velauthapillai, Studies on cobalt doped NiO nanoparticles prepared by simple chemical method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 399–406. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3767-8>.
- [8] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10121–10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>.
- [9] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 300 (2022) 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [10] P.A.K. Nair, W.L. Vasconcelos, K. Paine, J. Calabria-Holley, A review on applications of sol-gel science in cement, *Constr. Build. Mater.* 291 (2021) 123065. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123065>.
- [11] V. Maíra, H. V Fajardo, T.S. Rodrigues, A. Felipe, V.S. Bergamaschi, A. Dias, K.P.F. Siqueira, Synthesis of NiMoO₄ ceramics by proteic sol-gel method and investigation of their catalytic properties in hydrogen production, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021) 124301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124301>.
- [12] P.M. Pimentel, S.V.M. Lima, A.F. Costa, M.S.C. Câmara, J.D.C. Carregosa, R.M.P.B. Oliveira, Gelatin synthesis and color properties of (La, Pr, Nd) lanthanide aluminates, *Ceram. Int.* 43 (2017) 6592–6596. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.134>.
- [13] S. Pilban Jahromi, N.M. Huang, M.R. Muhamad, H.N. Lim, Green gelatine-assisted sol-gel synthesis of ultrasmall nickel oxide nanoparticles, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3909–3914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.237>.
- [14] J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, T.R. Silva, V.D. Silva, D.A. Macedo, F.J.A. Loureiro, M.A.M. Torres, D. Tonelli, U.U. Gomes, Nanoparticles of Mixed-Valence Oxides MnXCO₃-XO₄ (0 ≤ X ≤ 1) Obtained with Agar-Agar from Red Algae (Rhodophyta) for Oxygen Evolution Reaction, *Nanomaterials.* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12183170>.
- [15] L.S. FERREIRA, J.R.D. SANTOS, T.R. SILVA, D.A. MACEDO, Processo de produção de nanopartículas de óxidos metálicos via método sol-gel proteico utilizando ágar-ágar como agente polimerizante, BR1020180115006, 2018.
- [16] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A.

- Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121847. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.
- [17] L.S. Ferreira, T.R. Silva, V.D. Silva, T.A. Simões, A.J.M. Araújo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni), *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 604–613. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.015>.
- [18] E.R. Morris, Molecular Interactions in Polysaccharide Gelation, *Br. Polym. J.* 18 (1986) 14–21. <https://doi.org/10.1002/pi.4980180105>.
- [19] S.E. Schafer, E.S. Stevens, A reexamination of the double-helix model for agarose gels using optical rotation, *Biopolymers.* 36 (1995) 103–108. <https://doi.org/10.1002/bip.360360109>.
- [20] D.A. Rees, Structure, Conformation, and Mechanism in the Formation of Polysaccharide Gels and Networks, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 24 (1969) 267–332. [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(08\)60352-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(08)60352-2).
- [21] N. Rhein-Knudsen, M.T. Ale, F. Ajallouei, L. Yu, A.S. Meyer, Rheological properties of agar and carrageenan from Ghanaian red seaweeds, *Food Hydrocoll.* 63 (2017) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.023>.
- [22] A. Kartik, D. Akhil, D. Lakshmi, K. Panchamoorthy Gopinath, J. Arun, R. Sivaramakrishnan, A. Pugazhendhi, A critical review on production of biopolymers from algae biomass and their applications, *Bioresour. Technol.* 329 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124868>.
- [23] S. Arnott, A. Fulmer, W.E. Scott, I.C.M. Dea, R. Moorhouse, D.A. Rees, The Agarose Double Helix and Its Function in Agarose Gel Structure, 1974. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(74\)90372-6](https://doi.org/10.1016/0022-2836(74)90372-6).
- [24] J. Liu, Z. Xue, W. Zhang, M. Yan, Y. Xia, Preparation and properties of wet-spun agar fibers, *Carbohydr. Polym.* 181 (2018) 760–767. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.081>.
- [25] B. Pradhan, P.P. Bhuyan, S. Patra, R. Nayak, P.K. Behera, C. Behera, A.K. Behera, J.-S. Ki, M. Jena, Beneficial effects of seaweeds and seaweed-derived bioactive compounds: Current evidence and future prospective, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 39 (2022) 102242. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102242>.
- [26] M.A. Simões, Dissertação, Estudo de cultivo e de biomoléculas da macroalga *Gracilaria birdiae* (Rhodophyta, Gracilariales), *Bibl. Digit. Teses e Diss.* (2009) 54.
- [27] H.V.S.B. Azevêdo, R.A. Raimundo, L.S. Ferreira, M.M.S. Silva, M.A. Morales, D.A. Macedo, U.U. Gomes, D.G.L. Cavalcante, Green synthesis of CoWO₄ powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): Structure, magnetic properties and battery-like behavior, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122544. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122544>.
- [28] A.X.S. Bruker, TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. - User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, (n.d.), (2009) 72.
- [29] L.S. Ferreira, T.R. Silva, V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, Spinel ferrite MFe₂O₄ (M = Ni, Co, or Cu) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction, *Adv. Powder Technol.* 33 (2022) 103391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.12.010>.
- [30] R.A. Raimundo, J.N. Silva, T.R. Silva, A.J.M. Araújo, J.F.G.A. Oliveira, L.C. De Lima, M.A. Morales, M.M. Soares, D.A. Macedo, Green chemistry synthesis of Co₃O₄-CoO nanocomposite and electrochemical assessment for oxygen evolution reaction, 341 (2023) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134196>.

- [31] V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 3798–3810. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.156>.
- [32] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, T.R. Silva, J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* (2019) 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.
- [33] R.A. Raimundo, V.D. Silva, T.R. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, U.U. Gomes, R.M. Gomes, M.A. Morales, Synthesis and characterization of NiFe-carbon fibers by solution blow spinning and application for the oxygen evolution reaction, *J. Phys. Chem. Solids*. 160 (2021) 110311. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110311>.
- [34] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *J. Phys. Chem. Solids*. 139 (2020) 109325. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109325>.
- [35] N. Smith, The Structure of Thin Films of Metallic Oxides and Hydrates, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 173–179. <https://doi.org/10.1021/ja01292a050>.
- [36] J.P. Picard, G. Baud, J.P. Besse, R. Chevalier, Croissance cristalline et étude structurale de Co₃O₄, *J. Less-Common Met.* 75 (1980) 99–104. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90373-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90373-2).
- [37] Y. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Thermochim. Acta*. 437 (2005) 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.027>.
- [38] V. Biju, M. Abdul Khadar, Fourier transform infrared spectroscopy study of nanostructured nickel oxide, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 121–134. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00120-8).
- [39] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, M. Pärs, Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide, *Cent. Eur. J. Phys.* 9 (2011) 1096–1099. <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0130-9>.
- [40] D. Caso, A. Serrano, M. Jaafar, P. Prieto, A. Kamra, C. González-Ruano, F.G. Aliev, Microwave Field-Induced Changes in Raman Modes and Magnetic Force Images of Antiferromagnetic NiO Films, *Condens. Matter*. 9 (2024) 1–14. <https://doi.org/10.3390/condmat9010007>.
- [41] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *J. Phys. Conf. Ser.* 93 (2007) 0–5. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012039>.
- [42] W.J. Duan, S.H. Lu, Z.L. Wu, Y.S. Wang, Size effects on properties of NiO nanoparticles grown in alkalisalts, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 26043–26051. <https://doi.org/10.1021/jp308073c>.
- [43] D. Wang, S. Xu, L. Wu, Z. Li, P. Zhu, D. Wang, Spin-phonon coupling in NiO nanoparticle, *J. Appl. Phys.* 128 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0022668>.
- [44] J. Al Boukhari, M. Noun, R. Awad, Raman spectroscopic investigations of pure, (Mg, Cu), and (Mg, Ru) codoped NiO nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 836 (2024) 141038. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.141038>.
- [45] K.R. Sharma, N.S. Negi, Doping Effect of Cobalt on Various Properties of Nickel Oxide Prepared by Solution Combustion Method, *J. Supercond. Nov. Magn.* 34 (2021) 633–645. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05753-2>.
- [46] A.A. Lourenço, V.D. Silva, R.B. Silva, U.C. Silva, C. Chesman, C. Salvador, T.A.

- Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, D.A. Macedo, F.F. da Silva, Tuning chemical and surface composition of nickel cobaltite-based nanocomposites through solvent and its impact on electrocatalytic activity for oxygen evolution, (2022). <https://doi.org/10.1007/s10853-022-06941-2>.
- [47] F.A. Medeiros, R.A. Raimundo, C.S. Lourenço, T.R. Silva, N.T. Câmara, A.J.M. Araújo, M.A. Morales, D.A. Macedo, U.U. Gomes, F.A. Costa, Mo–Ag nanocomposite catalysts for the oxygen evolution reaction, *J. Phys. Chem. Solids.* 172 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2022.111041>.
- [48] A.J.M. Lima, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, Fe-doped calcium cobaltites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Ceram. Int.* 47 (2021) 26109–26118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.017>.
- [49] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 14877–14888. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.073>.
- [50] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [51] T.R. Silva, R.A. Raimundo, V.D. Silva, J.R.D. Santos, L.S. Ferreira, A.J.M. Araújo, F.J.A. Loureiro, F.F. da Silva, D.P. Fagg, D.A. Macedo, Green synthesis of MnCo₂O₄ nanoparticles grown on 3D nickel foam as a self-supported electrode for oxygen evolution reaction, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 672 (2023) 131626. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131626>.
- [52] R.A. Raimundo, C.S. Lourenço, N.T. Câmara, T.R. Silva, J.R.D. Santos, A.J.M. Araújo, M.M.S. Silva, J.F.G.D.A. Oliveira, D.A. Macedo, U.U. Gomes, M.A. Morales, M.M. Soares, Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles using psyllium husk (*Plantago Ovata*) and application as electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem.* 932 (2023) 117218. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117218>.
- [53] G. Liu, M. Wang, Y. Wu, N. Li, F. Zhao, Q. Zhao, J. Li, 3D porous network heterostructure NiCe@NiFe electrocatalyst for efficient oxygen evolution reaction at large current densities, *Appl. Catal. B Environ.* 260 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118199>.
- [54] M.A.S. Lima, R.A. Raimundo, A.J.M. Araújo, J.F.G. d. A. Oliveira, F.J.A. Loureiro, D.A. Macedo, M.A. Morales, Nickel-Copper-Carbon based electrocatalysts for oxygen evolution reaction: Sol-gel synthesis using chitosan, *Int. J. Hydrogen Energy.* 51 (2024) 663–675. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.287>.
- [55] A. Vazhayil, S. Ashok C, J. Thomas, N. Thomas, Synergistic modulation of active site of NiO via cobalt doping by solution combustion for improving oxygen evolution reaction, *Mater. Chem. Phys.* 300 (2023) 127540. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127540>.
- [56] N.D. Cuong, T.D. Tran, Q.T. Nguyen, H. Van Minh Hai, T.T. Hoa, D.T. Quang, W. Klysubun, P.D. Tran, Highly porous Co-doped NiO nanorods: Facile hydrothermal synthesis and electrocatalytic oxygen evolution properties, *R. Soc. Open Sci.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1098/rsos.202352>.
- [57] R. Mondal, H. Ratnawat, S. Kumar, A. Kumar, P. Singh, Ni stabilized rock-salt structured CoO; Co_{1-x}Ni_xO: Tuning of eg electrons to develop a novel OER catalyst, *RSC Adv.* 10 (2020) 17845–17853. <https://doi.org/10.1039/d0ra03050c>.
- [58] H. Yang, Z. Chen, W. Hao, H. Xu, Y. Guo, R. Wu, Catalyzing overall water splitting at

- an ultralow cell voltage of 1.42 V via coupled Co-doped NiO nanosheets with carbon, *Appl. Catal. B Environ.* 252 (2019) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.021>.
- [59] H.Y. Wang, Y.Y. Hsu, R. Chen, T.S. Chan, H.M. Chen, B. Liu, Ni³⁺-induced formation of active NiOOH on the spinel Ni-Co oxide surface for efficient oxygen evolution reaction, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500091>.