



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS - PPCEM

VINÍCIUS DIAS SILVA

Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por *Solution Blow Spinning* para a reação de evolução do oxigênio

João Pessoa – PB

2019

VINÍCIUS DIAS SILVA

Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por *Solution Blow Spinning* para a reação de evolução do oxigênio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE.

Orientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Co-orientador

Prof. Dr. Eliton Souto Medeiros

João Pessoa - PB

2019

S586d Silva, Vinicius Dias.

Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para a reação de evolução do oxigênio / Vinicius Dias Silva. - João Pessoa, 2019.
107 f. : il.

Orientação: Daniel Araujo Macedo.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. nanofibras, SBS, ferritas, H₂, OER, water splitting.
I. Macedo, Daniel Araujo. II. Título.

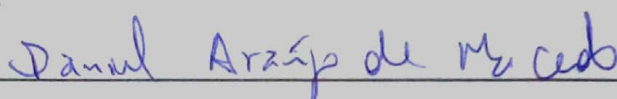
UFPB/BC

VINÍCIUS DIAS SILVA

**Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow
Spinning para a reação de evolução de oxigênio**

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal da Paraíba, em data:

Banca examinadora:



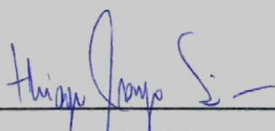
Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Universidade Federal da Paraíba – Orientador



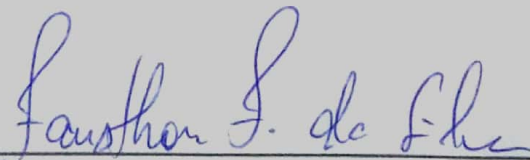
Prof. Dr. Eliton Souto Medeiros

Universidade Federal da Paraíba – Co-orientador



Dr. Thiago Araújo Simões

Universidade Federal da Paraíba – Examinador interno



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva

Universidade Federal da Paraíba – Examinador externo ao PPCEM



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Universidade Federal de Campina Grande – Examinador externo à instituição

*“Desde o começo, sempre tentei criar
coisas que eu queria ver, mas
que nunca tinha visto.”*

Donnie Darko

*Dedico ao meu mais precioso
tesouro: a minha família. Sandra
(mãe), Valdir (pai) e Layana
(irmã), amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, quero render graças a Deus pela reestabilização da minha saúde, pelas bênçãos alcançadas, pelas experiências adquiridas, pelos livramentos, por orientar os meus passos, pela condução neste trabalho, pelo dom da vida e pela oportunidade de agradecê-lo por tudo.

A minha família, pelo incondicional amor, apoio, e por toda ajuda que me permitiu dar cada passo na busca dos meus sonhos e objetivos de vida. Sem vocês, tudo seria infinitamente mais difícil. Obrigado por terem sido a minha base, enquanto eu passava pelo período mais difícil da minha vida. Isso é para vocês.

Ao amor que surge na figura de mulher, a você Cris, minha gratidão pelo seu amor, companheirismo, amizade e pelas palavras positivas que me confortam nas dificuldades.

Ao professor Daniel Macedo, pelos ensinamentos, orientação, discussões, paciência, confiança e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Eliton Medeiros, pelos ensinamentos científicos e conselhos pessoais. Obrigado pela amizade que perdura desde a graduação.

A todos os meus amigos do LAMAB-UFPB e do GPCAC-UFPB.

A Thiago Simões, pela amizade, pelo suporte no laboratório, parceria científica e por compartilhar os seus conhecimentos de eletroquímica comigo.

A toda equipe de técnicos, enfermeiros e médicos do HU-UFPB que foram tão prestativos e solidários.

Ao PPCEM, coordenador, professores e secretários.

À CAPES e o CNPq pelo fomento.

RESUMO

O hidrogênio (H_2) como combustível tem sido considerado como a mais promissora fonte de energia renovável para suprir a crescente demanda global. Entre os métodos de produção do H_2 , a eletrólise da água (*water splitting*, em inglês) é capaz de produzir H_2 de alta pureza e de forma sustentável. Isso ocorre através de duas semi-reações, ou seja, a Reação de Evolução do Hidrogênio (HER) e a Reação de Evolução do Oxigênio (OER). No entanto, a OER é uma reação lenta devido às várias etapas envolvidas no processo. Por esse fato, há um grande apelo para o desenvolvimento de nanocatalisadores à base de metais abundantes na terra (Ni, Cu, Co, Fe, Ca) para a OER. Dentre os mais variados tipos de nanoestruturas, as nanofibras (estruturas unidimensionais, 1D) se apresentam como eficientes suportes para catálise devido a sua elevada área superficial. Neste trabalho, o método *Solution Blow Spinning* (SBS) foi empregado para a produção de nanofibras sólidas e ocas de alguns óxidos metálicos ($Ca_3Co_4O_{9.8}$, NiO, $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$) baseados em metais não-nobres, com potencial para serem usados como eletrocatalisadores da OER em meio alcalino. Uma série de técnicas de caracterização morfológica, estrutural, elemental e eletroquímicas foram realizadas, para fornecer uma compressão detalhada sobre a influência dos parâmetros morfológicos no desempenho de cada catalisador. Fibras ocas com diâmetro médio entre 200 - 257 nm e superfície altamente rugosa foram obtidas. Foi observado que o desempenho para a OER é dependente das características morfológicas desses materiais (diâmetro, tamanho de cristalito, espessura da parede tubular e rugosidade). Com atividade superior a materiais 1D, 2D e 3D de mesma composição reportados na literatura. Dos resultados gerais, quando comparado com nanopartículas, concluiu-se que a estrutura da morfologia fibrilar do óxido de níquel coloca uma regra importante no desempenho global do eletrocatalisador. Influenciando também pela rota de síntese, que contribuiu para a formação de uma maior quantidade de espécies ativas para a OER na superfície do eletrodo, refletindo diretamente na área eletroquimicamente ativa (ECSA).

Palavras chave: nanofibras, SBS, ferritas, H_2 , OER, *water splitting*.

ABSTRACT

Hydrogen (H_2) as fuel has been considered as the most promising source of renewable energy to meet growing global demand. Among H_2 production methods, water splitting can produce high purity H_2 and in a sustainable way. This occurs through two half reactions, that is the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and the Oxygen Evolution Reaction (OER). However, the OER is a slow reaction due to the various steps involved in the process. For this reason, there is a great call for the development of nanocatalysts based on earth-abundant metals (Ni, Cu, Co, Fe, Ca) for the OER. Among the most varied types of nanostructures, nanofibers (one-dimensional structures, 1D) are presented as efficient supports for catalysis due to their high surface area. In this work, Solution Blow Spinning (SBS) method was used to produce solid and hollow nanofibers of some metal oxides ($Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, NiO, $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$) based on non-noble metals with potential to be used as electrocatalysts of the OER in alkaline medium. A series of morphological, structural, elemental and electrochemical characterization techniques were performed to provide detailed compression on the influence of morphological parameters on the performance of each catalyst. Hollow fibers with average diameter on range 200 - 257 nm and highly rough surface were obtained. It was observed that the performance for the OER is dependent on the morphological characteristics of these materials (diameter, crystallite size, tubular wall thickness and roughness). With superior activity to 1D, 2D and 3D materials of the same composition reported in the literature. From general results, when compared with nanoparticles, it was concluded that the structure of the fibrillar morphology of nickel-oxide puts an important rule in the overall performance of the electrocatalyst. Also influenced by route of synthesis, which contributed to the formation of a greater amount of active species for the OER on the surface of electrode, reflecting directly in the electrochemically active area (ECSA).

Keywords: nanofibers, SBS, ferrites, H_2 , OER, water splitting.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1.	Hidrogênio (H ₂) como vetor energético	21
2.1.	Tecnologia do Hidrogênio (H ₂)	22
2.2.	Produção de Hidrogênio (H ₂) via eletrólise da água (<i>walter splitting</i>) ...	25
2.2.1.	Reação de evolução do Oxigênio (OER)	27
2.3.	Óxidos baseados em elementos abundantes na terra como eletrocatalisadores para OER	28
2.3.1.	Cobaltita de cálcio (Ca ₃ Co ₄ O ₉₋₆)	28
2.3.2.	Espinélio do tipo MFe ₂ O ₄ (M= Co, Ni e Cu) – <i>Ferritas</i>	31
2.3.3.	Óxido de níquel (NiO)	34
2.4.	Nanomateriais unidimensionais (1D) como eletrocatalisadores para OER 35	
2.5.	<i>Solution Blow Spinning</i> (SBS)	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1.	Materiais	39
3.2.	Fabricação das nanofibras pela técnica SBS	39
3.3.	Síntese das nanopartículas de NiO (NiO-NP) pelo método do citrato ...	41
3.4.	Caracterização microestrutural	41
3.4.1.	Difração de raios X	41
3.4.2.	Microscopia eletrônica de varredura / transmissão	42
3.4.3.	Análise termogravimétrica (TG)	42
3.4.4.	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	43
3.5.	Caracterização eletroquímica	43
3.5.1.	Medidas eletroquímicas e preparação dos eletrodos	43
3.5.2.	Voltametria de varredura linear (LSV)	45

3.5.3.	Voltametria cíclica (CV)	46
3.5.4.	Área eletroquimicamente ativa (ECSA)	46
3.5.5.	Turnover frequency (TOF)	46
3.5.6.	Cronopotenciometria (CP).....	47
3.5.7.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1.	Caracterização microestrutural	48
4.1.1.	Difração de raios X.....	48
4.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	52
4.1.3.	Análise termogravimétrica (TG)	59
4.1.4.	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	60
4.2.	Caracterização eletroquímica.....	64
4.2.1.	Voltametria de varredura linear (LSV)	64
4.2.2.	Área eletroquimicamente ativa (ECSA)	74
4.2.3.	Turnover frequency (TOF)	77
4.2.4.	Cronopotenciometria (CP).....	80
4.2.5.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	82
5.	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS.....	91
	ANEXO - LISTA DE PUBLICAÇÕES	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo básico da water splitting pela eletrólise da água. Fonte: adaptado de (Roger, Shipman e Symes, 2017).	26
Figura 2 - Classificação dos catalisadores para a OER, com base no seu valor de sobrepotencial (η) para gerar 10 mA cm^{-2} no intervalo de 0 – 10 h de operação. Fonte: adaptada de (Tahir et al., 2017).	28
Figura 3 - Estrutura cristalina da $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$. Fonte: adaptada de (Butt et al., 2014).	29
Figura 4 - Resumo entre as relações para as estruturas, métodos de síntese, estratégias e aplicações dos espinélio. Fonte: adaptada de (Zhao et al., 2017).	32
Figura 5 - Esquema clássico do processo SBS para obtenção de micro e nanofibras: 1 - aparato experimental contendo os bicos por onde ocorre o processo de fiação; 2 – Imagem de microscopia eletrônica do material como fiado obtido direto do coletor. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Silva, et al., 2018).	37
Figura 6 - Configuração do sistema SBS vertical usado neste trabalho. Em maior escala, o sistema de bico concêntricos em detalhes. Fonte: autor.	41
Figura 7 - Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos usada nesse trabalho. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato (acessado em 23/02/19).	44
Figura 8 - Padrão de difração de raios X das nanofibras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, et al., 2018).	49
Figura 9 - Padrão de difração de raios X das nanofibras ocas das ferritas MFe_2O_4 (M = Cu, Co e Ni) obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	50
Figura 10 - Padrão de difração de raios X do NiO para as nanofibras ocas (a) e nanopartículas (b). Fonte: autor.	51
Figura 11 - (a-b) FESEM imagem das nanofibras de C349 obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, et al., 2018).	52
Figura 12 - Mapeamento por EDS mostrando a distribuição uniforme dos elementos Ca, Co e O das nanofibras de C349 obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, et al., 2018).	53
Figura 13 - Imagens de FESEM da morfologia, diâmetro e detalhes das nanofibras ocas dos espinélio de ferritas obtidas por SBS, (a-b) CoFe_2O_4 , (c-d) CuFe_2O_4 , (e-f) NiFe_2O_4 . Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	54

Figura 14 - Mapeamento por EDS mostrando a distribuição uniforme dos elementos Co, Cu e Ni e Fe, das nanofibras dos espinélio de ferritas MFe_2O_4 ($M = Cu, Co$ e Ni) obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).....	55
Figura 15 - Imagens obtidas por FESEM das nanofibras ocas de NiO obtidas por SBS, mostrando (a) fibras calcinadas e distribuição média dos diâmetros; (b-d) detalhes da morfologia da superfície e da parede tubular; (e) STEM (imagem no modo transmissão (campo claro)) revelando os nanocristais de NiO (contornos escuros) na presença de carbono amorfo (regiões claras). Fonte: autor.	56
Figura 16 - Mapeamento por EDS mostrando a distribuição homogênea do elemento Ni ao longo das nanofibras ocas de NiO . Fonte: autor.....	56
Figura 17 - FESEM das nanopartículas de NiO ($NiO-NP$) obtidas pelo método do citrato. Fonte: autor.	57
Figura 18 - Mecanismo de formação das nanofibras ocas obtidas por SBS e pelo controle sistemático da etapa de calcinação. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	58
Figura 19 - Análise termogravimétrica obtida em atmosfera de ar, com isoterma de 1 h a $200\text{ }^{\circ}C$, para as $NiO-HN$. Fonte: autor.....	60
Figura 20 - Análise de XPS da C349 (a), e em (b) alta resolução da região $Co\ 2p_{3/2}$. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, et al., 2018).....	61
Figura 21 - Resultados do XPS e espectros de alta resolução das regiões $C\ 1s$, $O\ 1s$ e $Ni\ 2p$ deconvoluídas para $NiO-HN$ (a, c-e) e $NiO-NP$ (b, f-h), respectivamente. Fonte: autor.	63
Figura 22 - Curva de polarização anódica obtida por LSV (a) e gráfico de Tafel (b) correspondente, em $0,1\ M\ KOH$ para o eletrocatalisador C349-nanofibras. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, et al., 2018).....	65
Figura 23 - Curva de polarização anódica por LSV coletada a $5\ mV\ s^{-1}$ em $1\ M\ KOH$ para as nanofibras ocas de $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, e o substrato em branco (Espuma-Ni, $Ni\ foam$). Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	67
Figura 24 - Inclinações de Tafel correspondente dos resultados das curvas de LSV, para as nanofibras ocas de $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	68
Figura 25 - Curva de polarização anódica por LSV coletada a $5\ mV\ s^{-1}$ em $1\ M\ KOH$ para $NiO-HF$, $NiO-NP$ e Espuma-Ni (branco). Fonte: autor.	69

Figura 26 - Visão ampliada de na escala de log destacando os picos de oxidação do níquel em 1,35 - 1,45 V vs. RHE. Fonte: autor.....	71
Figura 27 - As inclinações Tafel correspondentes dos resultados da polarização por LSV, coletada a 5 mV s^{-1} em 1 M KOH para NiO-HF, NiO-NP e Espuma-Ni (branco). Fonte: autor.....	72
Figura 28 - Voltamogramas dos eletrodos de nanofibras ocas de (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4 ; (d) corrente anódica (i_a) como função da taxa de varredura para determinar o C_{DL} , extraídos dos voltamogramas correspondentes. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).....	75
Figura 29 - Valores de ECSA calculados para as nanofibras de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Fonte: autor.....	76
Figura 30 - Voltamogramas dos eletrodos (a) NiO-HN e (b) NiO-NP. Em (c) corrente anódica (i_a) como função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} . Valores (d) da ECSA calculados para os eletrodos correspondentes. Fonte: autor.....	77
Figura 31 - Log TOF vs. η , com os respectivos valores obtidos para uma densidade de corrente correspondente a um $\eta = 400 \text{ mV vs. RHE}$. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	78
Figura 32 - Resultado do log TOF vs. η , para os eletrocatalisadores NiO-HN e NiO-NP. Fonte: autor.....	79
Figura 33 - Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} em 1 M KOH por um regime de 6 h (sem agitação mecânica), para as nanofibras ocas de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).....	81
Figura 34 - Análise de cronopotenciometria a 25 mA cm^{-2} em 1 M KOH por um regime de 15 h, para as nanofibras ocas de NiO (NiO-HN). Fonte: autor.....	82
Figura 35 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode dos eletrodos obtidos a 1,675 V vs. RHE em 1 M KOH. Inserido em (a) o modelo de circuito de Randles ($R_s(R_{CT}Q_{CPE})$), usado para ajustar os espectros. Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	83
Figura 36 - Gráficos de Nyquist e Bode dos eletrocatalisadores (a) NiO-HF e (b) NiO-NP, com o circuito usado para os ajustes dos espectros. Fonte: autor.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo de algumas das vantagens e desvantagens das técnicas de fiação ES e SBS. Fonte: dados extraídos de (Daristotle et al., 2016; Lee, Yoon e Yarin, 2016; Medeiros et al., 2009; Patil et al., 2017).	38
Tabela 2 - Levantamento bibliográfico sobre o desempenho eletroquímico de catalisadores baseado em óxidos metálicos para OER. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, <i>et al.</i> , 2018).	65
Tabela 3 - Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores à base de Ni para OER. Fonte: autor.	73
Tabela 4 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos sob polarização (1,675 V vs. RHE) das 1D nanofibras ocas de MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni). Fonte: adaptada de (Silva et al., 2019).	84
Tabela 5 - Ajuste dos espectros de impedância da Figura 35 para o circuito equivalente utilizado. Fonte: autor.	87
Tabela 6 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância da Figura 35 para um circuito equivalente consistindo de um resistor (R_{ele}) em série com um ramo $R_{cat} C$ paralelo descrevendo a impedância do catalisador. A capacitância verdadeira C (mF) é obtida dos parâmetros CPE, como $C = R_{cat}^{(1-n)/n} Q^{1/n}$. A frequência de relaxação é dada por $f = (2\pi R_{cat}C)^{-1}$. Fonte: autor.....	87

LISTA DE ABREVIações

A - área do eletrodo [cm^2]
C - concentração de KOH [mol L^{-1}]
 C_{DL} – capacitância da dupla camada elétrica [F]
 C_S – capacitância específica [F cm^{-2}]
E - potencial elétrico máximo entre dois eletrodos [V]
 E_0 - potencial de eletrodo padrão [V]
 E_{cel} - potencial elétrico total da célula eletrolítica [V]
ECSA – área eletroquimicamente ativa [cm^2]
 $E_{Ag/AgCl}$ - potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata [V]
 E_{RHE} - potencial do eletrodo reversível de hidrogênio [V]
F - constante de Faraday [C mol^{-1}]
 ΔG - Energia Livre de Gibbs [kJ mol^{-1}]
 ΔG_0 - Energia Livre de Gibbs padrão [kJ mol^{-1}]
 ΔH - variação da entalpia [kJ mol^{-1}]
 ΔH_0 - Entalpia padrão da reação [kJ mol^{-1}]
i - corrente elétrica [A]
 i_a – corrente anódica [A]
J - densidade de corrente [A cm^{-2}]
k - constante de Boltzmann [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$]
MM - massa molar [g mol^{-1}]
 η – sobrepotencial [V]
n - número de elétrons envolvidos na reação [-]
PC - poder calorífico do hidrogênio [kJ g^{-1}]
 Q_{CPE} – elemento de constante de fase [S s^{-1}]
 R_S – resistência da solução [Ω]
 R_{CT} – resistência do catalisador [Ω]
 T_g – temperatura de transição vítrea [$^{\circ}\text{C}$]
TOF – turnover frequency [$\text{mol O}_2 \text{ s}^{-1}$]

SIGLAS

1D - Estruturas unidimensionais

2D - Estruturas bidimensionais

3D - Estruturas tridimensionais

Ag/AgCl – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

C349 – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ (Cobaltita de cálcio)

CuFe_2O_4 – Ferrita de cobre

CoFe_2O_4 – Ferrita de cobalto

CV – (*Cyclic voltammetry*, Voltametria cíclica)

CP - Cronopotenciometria

DRX – Difração de raios X

EDS – (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, Espectroscopia de raios X por energia dispersiva)

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica

ES – Electrospinning

f – Frequência de relaxação

FESEM – (*Field emission scanning electron microscopy*, Microscopia eletrônica por emissão de campo)

GCE – (*Glassy carbon electrode*, Eletrodo de carbono vítreo)

HER – (*Hydrogen Evolution Reaction*, Reação de evolução do hidrogênio)

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

LSV – (*Linear sweep voltammetry*, Voltametria de varredura linear)

NHE – (*Normal hydrogen electrode*, Eletrodo de hidrogênio normal)

NiFe_2O_4 – Ferrita de níquel

NiO – Óxido de níquel

NiO-HN – (*Hollow nanofibers NiO*, Nanofibras ocas de NiO)

NiO-NP – (*Nanoparticles NiO*, Nanopartículas de NiO)

OER – (*Oxygen Evolution Reaction*, Reação de evolução do oxigênio)

RHE – (*Reversible hydrogen electrode*, Eletrodo de hidrogênio reversível)

SBS – (*Solution Blow Spinning*, Fiação por sopro em solução)

TG – Análise termogravimétrica

XPS – (*X-ray photoelectron spectroscopy*, Espectroscopia de fotoelétrons por raios X)

1. INTRODUÇÃO

A energia é considerada um elemento vital em todas as atividades da sociedade contemporânea. Com o passar dos anos, a demanda por energia em todos os segmentos só tem aumentado por vários fatores, que inclui o aumento da população, o estilo de vida moderno, o avanço tecnológico, a mobilidade e a indústria, só para citar alguns exemplos. Quase todos os domínios da sociedade dependem fortemente da energia proveniente principalmente de fontes de combustíveis fósseis. Existe uma estimativa de que o consumo de energia cresça 56% entre os anos de 2010-2040, com participação de 78% dos combustíveis fósseis e 22% proveniente de fontes renováveis (Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015). Ainda assim, a *International Energy Agency (IEA)*, prevê que o setor energético aumentará as emissões de CO₂ de 50% em 2030 para 80% em 2050, gerando uma inquieta preocupação internacional (Silva Veras, da et al., 2017).

O uso massivo dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e seus derivados, e o gás natural) é uma das causas das mudanças climáticas, poluição das cidades e emissões de gases do efeito estufa (tais como, CO, CO₂, SO_x, NO_x, etc.). Além de gerar grandes prejuízos para a saúde humana. Sendo o setor de transportes, um dos maiores contribuintes para essas causas, uma vez que o setor é o segundo maior consumidor de energia e suas fontes são, praticamente, baseada em combustíveis fósseis (Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015).

Reduzir a dependência e o uso dos combustíveis fósseis para geração de energia é um consenso de toda a comunidade internacional. Mesmo sabendo, que o fornecimento de energia de forma totalmente limpa, eficaz e sustentável é uma das tarefas mais desafiadoras do século. Porém, isso não tem desaminado a pesquisadores, que vêm buscando novas alternativas de produção de energia em grande escala utilizando fontes renováveis (Guo et al., 2018). Dentre as fontes de energia renováveis (solar, eólica, biomassa, geotérmica, etc.), as tecnologias baseadas no hidrogênio (H₂) como vetor de energia é sem dúvida a mais promissora (Guo et al., 2018; Silva Veras, da et al., 2017; Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015).

O gás hidrogênio é considerado por muitos como o combustível do futuro. Com a densidade de energia por massa (39,42 kWh/kg) superior a qualquer outro tipo de combustível, e com uma combustão totalmente limpa (liberando apenas água como produto), o hidrogênio pode ser considerado como o melhor vetor de energia limpa disponível. No entanto, a aplicação de soluções energéticas baseada no H_2 , em grande parte, com relação à economia do hidrogênio, depende muito do desenvolvimento de tecnologias de produção ecologicamente sustentáveis, distribuição, transporte e armazenamento.

Atualmente, o H_2 é produzido em grande escala através da reforma a vapor do gás natural. Porém, esse processo é não renovável, além de ser bastante agressivo ao meio ambiente e produzir grandes quantidades de CO_2 . Dessa forma, dentre outros métodos, a produção de H_2 via eletrólise da água (também conhecida como *water splitting*) oferece uma rota limpa, renovável e potencialmente econômica para a produção de gás hidrogênio de alta pureza (Giménez e Bisquert, 2016). Assim como as demais, essa técnica também oferece algumas barreiras, em particular, o grande consumo de energia elétrica para promover a quebra das moléculas de água e formação de H_2 gasoso, causada por uma semi-reação conhecida como Reação de Evolução do Oxigênio (OER, siga em inglês) (Silva Veras, da *et al.*, 2017; You e Sun, 2018). Por essa razão, esforços tem sido concentrados para o desenvolvimentos de eficientes catalisadores para a OER que possibilite a viabilidade deste processo (You e Sun, 2018).

As nanofibras cerâmicas (óxidos metálicos), estruturas unidimensionais (1D), têm sido consolidadas como estruturas eficientes para várias aplicações em catálise e energia. Sua elevada área específica, permite um contato maior entre os reagentes favorecendo à cinética das reações. Além do mais, o controle sobre os parâmetros de síntese, permite alcançar características desejáveis como dimensão, porosidade e propriedades eletrônicas. Alta estabilidade térmica e química, são outros dos vários atrativos desses materiais (Li e Zheng, 2017). E todas essas propriedades são melhoradas quando nanofibras com estruturas ocas e/ou porosas são obtidas (Prieto *et al.*, 2016). Dentre as tecnologias para a produção de nanofibras cerâmicas, o *Solution Blow Spinning* (SBS, Fiação por sopro em solução) tem emergido como uma técnica rápida na produção, baixo custo e com uma taxa de produtividade muito

superior ao *Electrospinning*, que é a técnica mais antiga para esse objetivo (Medeiros *et al.*, 2009; Santos, A. M. C. *et al.*, 2018).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar nanofibras de óxidos metálicos de diferentes estruturas e composições ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e NiO) pela técnica SBS, e avaliar os seus desempenhos como eletrocatalisadores da reação de evolução do oxigênio (OER).

O objetivo proposto será realizado após o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- Síntese de nanofibras de diferentes composições e estruturas (sólidas e ocas) pela técnica SBS;
- Caracterização estrutural, morfológica e elementar pelas técnicas: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).
- Estudo do comportamento eletrocatalítico para a OER em solução alcalina, através das técnicas eletroquímicas: voltametria de varredura linear (LSV) e cíclica (CV), cronopotenciometria (CP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).
- Estudo comparativo entre as diferentes nanoestruturas (nanofibras ocas e nanopartículas) do NiO , que é reportado como um dos mais ativos catalisadores baseado em metais não-nobres para a OER.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Hidrogênio (H₂) como vetor energético

As atenções globais devido às mudanças climáticas intensificadas pela influência do homem, têm demonstrado uma preocupação crescente pelo desenvolvimento de novas fontes de energias renováveis. É desejável que se alcance, imediatamente, uma drástica redução na dependência dos combustíveis fósseis, que são um dos agentes mais poluidores (Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015). O aumento na demanda por energia é proporcional ao crescimento populacional global, que consome energia na mesma velocidade em que as cidades crescem. O grande prejuízo para o planeta, é que cerca de 81% da energia primária total fornecida, e 66% da geração de eletricidade são originárias dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), o que representa quase 100% de todo o CO₂ emitido no mundo (Baykara, 2018).

Entende-se por “fonte de energia sustentável”, aquela que pode ser utilizada continuamente sem um esgotamento substancial, que não produza emissões significativas de poluentes ou outros problemas ambientais, e que não ofereça riscos para a saúde ou gere desigualdades sociais (Baykara, 2018; Guo *et al.*, 2018). Dentre as opções de energia renovável, a produção de hidrogênio através da água, é a que mais se adequa à esta definição (Baykara, 2018). Portanto, o hidrogênio vem sendo considerado como uma das mais promissoras fontes de energias renováveis para substituir o petróleo (Chen, Bashir e Liu, 2017).

O hidrogênio pode ser considerado um vetor energético; e a produção de eletricidade a partir do H₂ é uma das melhores soluções tecnológicas para a produção de energia limpa e totalmente renovável (Silva César, da *et al.*, 2019). O maior impacto do hidrogênio como vetor de energia na economia global devem ocorrer nos setores de transporte e eletricidade, como substituto dos combustíveis derivados do petróleo (Chen, Bashir e Liu, 2017). Contudo, também há modelos da utilização desse combustível em sistemas eólicos, solar, células a combustível (Silva César, da *et al.*, 2019); como também, em sistemas híbridos de energias renováveis, que são aquelas que combinam múltiplas fontes de energia renovável, de modo a suprir alguma limitação imposta por alguma das fontes (Guo *et al.*, 2018).

O Brasil possui um grande potencial para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. Existem uma grande disponibilidade e variações de insumos capazes de produzir hidrogênio e aplicar seu uso na geração de energia. Porém, isso não tem sido realizado de forma contínua, com vários projetos sendo cancelados, e o país acaba por desperdiçar uma grande capacidade de ampliar o seu setor energético utilizando uma matriz totalmente de fontes renováveis. Uma das grandes justificativas é a falta de investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação. Dessa forma, a utilização do hidrogênio produzido têm sido mais restrito ao uso industrial, como na produção de fertilizantes, na indústria química e no setor petrolífero (hidrocraqueamento e hidroprocessamento) (Silva César, da *et al.*, 2019).

2.1. Tecnologia do Hidrogênio (H₂)

O hidrogênio é conhecido como o elemento mais abundante no universo, correspondendo por cerca de 75% de sua massa conhecida. No planeta, ele não é achado facilmente na sua forma mais pura (H₂), sendo encontrado combinado com outros elementos químicos para formar moléculas como água, hidrocarbonetos, gás natural, e etc.; porém, para ser aproveitado como fonte de energia, ele deve estar na sua forma pura gasosa ou líquida (Chen, Bashir e Liu, 2017). O hidrogênio é o combustível que possui a maior quantidade de energia por unidade de massa, com um poder calorífico (PC) de 142 KJ g⁻¹, o que é cerca de 2 a 3 vezes maior do que a fornecida por outros combustíveis a base de petróleo (gasolina, diesel, biodiesel, metanol, etanol, gás natural e gás liquefeito de petróleo) (Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015). Em sua combustão, o hidrogênio libera água como produto, o que o torna um excelente fonte de energia ambientalmente amigável em todos os sentidos, ou seja, desde a sua obtenção até o seu uso, ele pode apresentar zero ou quase nenhuma emissão de poluentes (Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015). Por essas razões, o hidrogênio é considerado como o combustível do futuro, e a principal fonte de energia para o próximo século (Silva Veras, da *et al.*, 2017).

O gás hidrogênio (H₂) não existe na natureza em quantidade suficiente para atender a demanda como fonte de energia, logo ele pode ser produzido a partir de

qualquer composto (de fonte renovável ou não) que contenha o elemento (H) em sua composição. Essas fontes podem ser: gás natural, etanol, metanol, água, biomassa, algas e bactérias, gasolina e diesel (Silva Veras, *et al.*, 2017). Atualmente, as diferentes tecnologias e processos empregados na produção do H₂, são (Silva Veras, *et al.*, 2017):

- Eletroquímicas: Nesses processos, o hidrogênio pode ser produzido através da decomposição da água nos gases H₂ e O₂, utilizando a passagem de uma corrente elétrica. A principal tecnologia é a eletrólise da água. Algumas vantagens desses processos são: utilização da água como fonte de H₂ de alta pureza, processo inteiramente limpo (sem emissões de poluentes), pode maximizar sua eficiência utilizando luz solar ou temperatura, é considerado como o método mais promissor e renovável para a geração de H₂. As principais desvantagens são: alto consumo de eletricidade, eficiência relativamente baixa e alto custo de produção, necessita do desenvolvimento de catalisadores mais ativos e estáveis.
- Decomposição fotocatalítica da água: Os fotocatalisadores são capazes de produzir, mediante absorção de luz, mudanças químicas nos padrões de reações. A principal tecnologia é a eletrólise fotocatalítica da água, onde as principais fontes são: água e a luz solar. Algumas vantagens desse processo são: produção de H₂ de forma totalmente limpa e renovável e de alta pureza, fonte de energia inesgotável (Sol), e reatores de simples configuração. As principais desvantagens são: baixa eficiência de conversão, eficiência dependente da incidência solar da região geográfica, e também necessita do desenvolvimento de fotocatalisadores mais ativos.
- Fotobiológicas: Nesses processos, a água é convertida em hidrogênio através da ação de microrganismos utilizando a luz solar. As principais tecnologias são: a biofotólise direta, biofotólise indireta, fotofermentação e fermentação escura. Sendo as principais fontes: a água, algas verdes ou cianobactérias, bactérias fotossintéticas, compostos orgânicos, microrganismos anaeróbicos e a luz solar. Algumas vantagens desses processos são: algumas funcionam em baixas condições de luz solar,

operação simples e de baixo custo, e capacidade de consumir substratos orgânicos derivados de resíduos. As principais desvantagens são: a necessidade de luz contínua, presença de CO_2 no gás produzido, baixa eficiência de conversão da energia solar, produz biogás contendo H_2 porém CO_2 , CH_4 , H_2S e CO , baixo rendimento de H_2 e grandes quantidades de produtos secundários formados.

- Termoquímicos: Nesses processos, uma fonte de calor e um catalisador são requeridos para a quebra das moléculas de hidrocarbonetos e formação de H_2 . As principais tecnologias são a reforma a vapor, reforma de CO_2 , oxidação parcial catalítica, reforma autotérmica, conversão direta em condições não oxidativas, e gaseificação. As principais fontes são o gás natural, etanol e biomassas. Algumas vantagens desses processos são tecnologia já estabelecida, alta taxa de produção de H_2 com pureza $> 99,95\%$ e baixo custo de operação. Algumas desvantagens é emissão de CO_2 , elevado consumo de energia, alto custo de operação (reforma a vapor, gaseificação), e desativação rápida de catalisadores por coqueificação.

A reforma a vapor é o processo mais usado para a produção de hidrogênio gasoso, sendo responsável por 48% da produção mundial do H_2 , de um total de 96% baseado em fontes vindas através dos combustíveis fósseis (30% pela indústria do petróleo e 18% da gaseificação do carvão). Enquanto que a eletrólise da água fica responsável por apenas 4% da produção mundial (Silva César, *et al.*, 2019; Suleman, Dincer e Agelin-Chaab, 2015).

O armazenamento do hidrogênio é um dos maiores desafios no desenvolvimento e implementação do H_2 como combustível. As tecnologias de armazenamento de H_2 podem ser classificadas em três categorias principais: (I) métodos físicos, que é o H_2 gasoso comprimido, liquefeito e crio-comprimido; (II) métodos químicos, onde o H_2 interage com o meio de armazenamento através de fortes ligações covalentes/iônicas ou através de ligações de van der Waals; e (III) métodos híbridos, que combinam os métodos físicos e químicos, de modo a superar as deficiências de cada um individualmente (Chen, Bashir e Liu, 2017).

Apesar das barreiras tecnológicas e econômicas ainda existentes para a difusão do H₂ como combustível, a capacidade de ser produzidos através de diversificadas fontes de energia (renováveis ou não), e suas vantagens como eficiência energética na combustão, liberação de água como subproduto, e não poluição do planeta, justificam todas as pesquisas que visam a melhora na eficiência da obtenção do H₂ como combustível. Principalmente, quando comparamos os seus benefícios com as fontes baseadas em combustíveis fósseis.

2.2. Produção de Hidrogênio (H₂) via eletrólise da água (*walter splitting*)

Dentre os meios já citados para a produção de H₂, a rota através da eletrólise da água, por um processo denominado *water splitting* (em inglês), têm se consolidado como o método mais promissor para a obtenção do H₂ como combustível (Baykara, 2018; Khan *et al.*, 2018; Silva César, da *et al.*, 2019). Basicamente, esse processo consiste na quebra da molécula da água e liberação dos gases H₂ (produzido no catodo, eletrodo negativo) e O₂ (produzido no anodo, eletrodo positivo), ocorrendo em eletrólito ácido ou alcalino (pH 0 - 14). O procedimento mais comum ocorre através da eletrólise da água, que tem por base uma reação de oxidação-redução, não espontânea, com o objetivo da quebra das ligações da molécula da água através da passagem de uma corrente elétrica, de acordo com a reação global ($\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$). O alto consumo de energia elétrica durante o processo, acaba elevando o custo de produção final do H₂, e tem sido a grande barreira para a utilização em maior escala dessa tecnologia (Tahir *et al.*, 2017).

A eletrodecomposição da água ocorre através de duas semi-reações, ou seja, a reação de evolução do hidrogênio (HER, sigla para *Hydrogen Evolution Reaction*) e a reação de evolução do oxigênio (OER, sigla para *Oxygen Evolution Reaction*). A HER é a semi-reação catódica ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$), enquanto a OER é a semi-reação anódica e prossegue com a oxidação das espécies OH⁻ para formar água líquida e gás oxigênio ($4\text{OH}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} + 4\text{e}^-$), como ilustrado na Figura 1. No entanto, a OER apresenta uma cinética lenta devido aos multi-passos da reação, o que eleva o consumo de energia para o processo completo (Khan *et al.*, 2018).

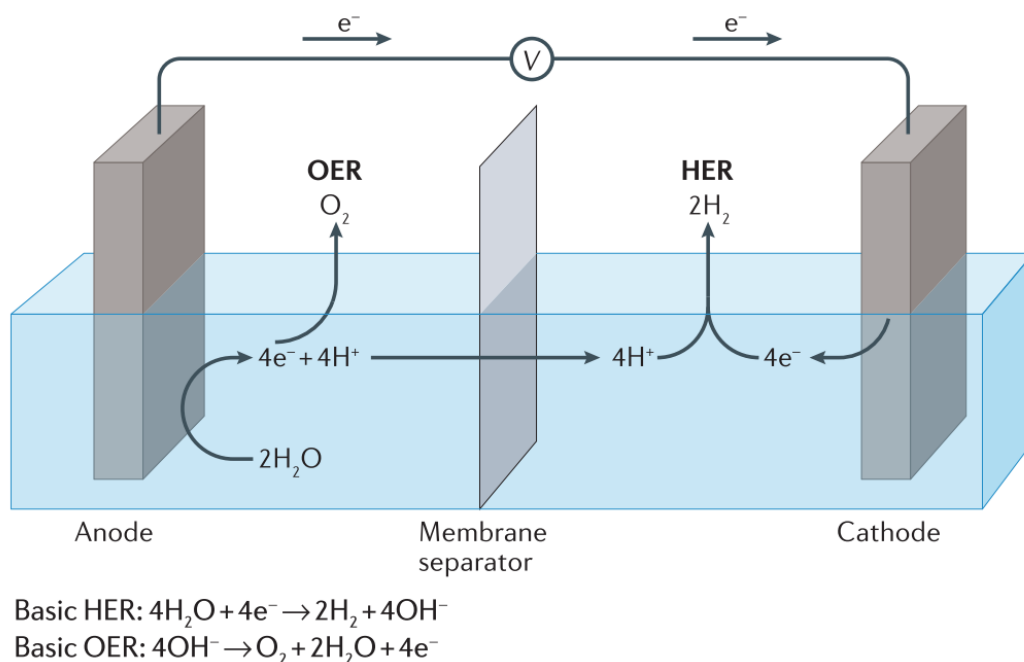


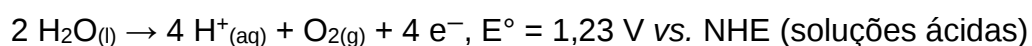
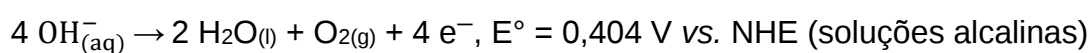
Figura 1 - Mecanismo básico da *walter splitting* pela eletrólise da água. Fonte: adaptado de (Roger, Shipman e Symes, 2017).

Para que os processos de OER e HER ocorram na eletrodecomposição da água, é necessário o fornecimento mínimo de tensão teórica de 1,23 V à temperatura ambiente (25 °C). Essa energia adicional se manifesta como uma energia de ativação para prosseguir com um potencial menor, e é chamada de sobrepotencial (η). O sobrepotencial representa a tensão adicional que deve ser aplicada para obter uma determinada densidade de corrente. Assim, a função dos eletrocatalisadores é então reduzir o sobrepotencial ao máximo possível (Roger, Shipman e Symes, 2017).

O elevado custo de catalisadores baseados em metais nobres (Ir, Ru e Pt), têm possibilitado que catalisadores baseados em metais não-nobres tenham sido largamente estudados para os processos OER e HER, de modo a favorecer a comercialização dessa tecnologia. Além do mais, o processo pleno de entendimento sobre o mecanismo da OER na *water splitting* não é totalmente compreendido dependendo dos materiais que estejam utilizando (Fabbri e Schmidt, 2018). E isso surge como novas oportunidades e desafios no campo da pesquisa de novos materiais catalisadores.

2.2.1. Reação de evolução do Oxigênio (OER)

Na OER, o oxigênio molecular (O_2) é produzido por meio de várias etapas envolvendo prótons e elétrons. A reação é dependente do pH da solução. Em condições ácidas e neutras, duas moléculas de água (H_2O) devem ser oxidadas gerando quatro prótons (H^+) e moléculas de oxigênio (O_2); enquanto em condições alcalinas, os grupos hidroxila (OH^-) são oxidados e convertidos em H_2O e O_2 (Tahir *et al.*, 2017). Os potenciais de meia-célula no equilíbrio (E°) a 1 atm e 25 °C para OER são mostrados a seguir (Tahir *et al.*, 2017):



A produção da molécula de O_2 ocorre por um processo com transferência de quatro elétrons, e o processo da OER cineticamente favorável, ocorre por meio de reações em múltiplos passos com transferência de elétrons únicos em cada etapa. Esse acúmulo de energia em cada etapa é o que torna a cinética da OER muito lenta e resultando no sobrepotencial (Tahir *et al.*, 2017). O mecanismo da OER sobre a superfície de óxidos metálicos foi derivado daquele sobre catalisadores metálicos, onde o principal parâmetro que rege o potencial de reação é a força de ligação de oxigênio (ou espécies intermediárias oxigenados) na superfície do catalisador. Dessa forma, pelo princípio de Sabatier, o melhor catalisador (aquele que apresenta o menor η), forma ligação com o oxigênio em sua superfície de modo nem muito forte e nem muito fraco (Fabbri e Schmidt, 2018).

A OER é uma reação fundamental para vários dispositivos e tecnologias relacionadas à geração e armazenamento de energia, tais como: water splitting, baterias metal-ar, células a combustíveis, células de eletrólise (Zhao *et al.*, 2017). Por essa razão, os catalisadores se tornam os elementos mais importantes para o bom desempenho da reação (Tahir *et al.*, 2017). Estratégias para melhorar a atividade catalítica (redução do sobrepotencial), durabilidade a longo prazo, capacidade de trabalhar em toda a faixa de pH e resistência à corrosão eletroquímica têm sido os principais desafios no desenvolvimento de eficientes eletrodos para OER (Li *et al.*,

2016). Com relação ao sobrepotencial, de acordo com (Tahir *et al.*, 2017), um catalisador pode ser classificado em função da energia gasta (η (mV)) para gerar uma densidade de corrente (j) de 10 mA cm^{-2} durante o mínimo de 10 h de operação. Dessa forma, a classificação se dá como a seguir: catalisadores ideais (200–300 mV), excelentes (300–400 mV), bons (400–500 mV) e satisfatórias (além de 500 mV), como ilustrado na Figura 2.

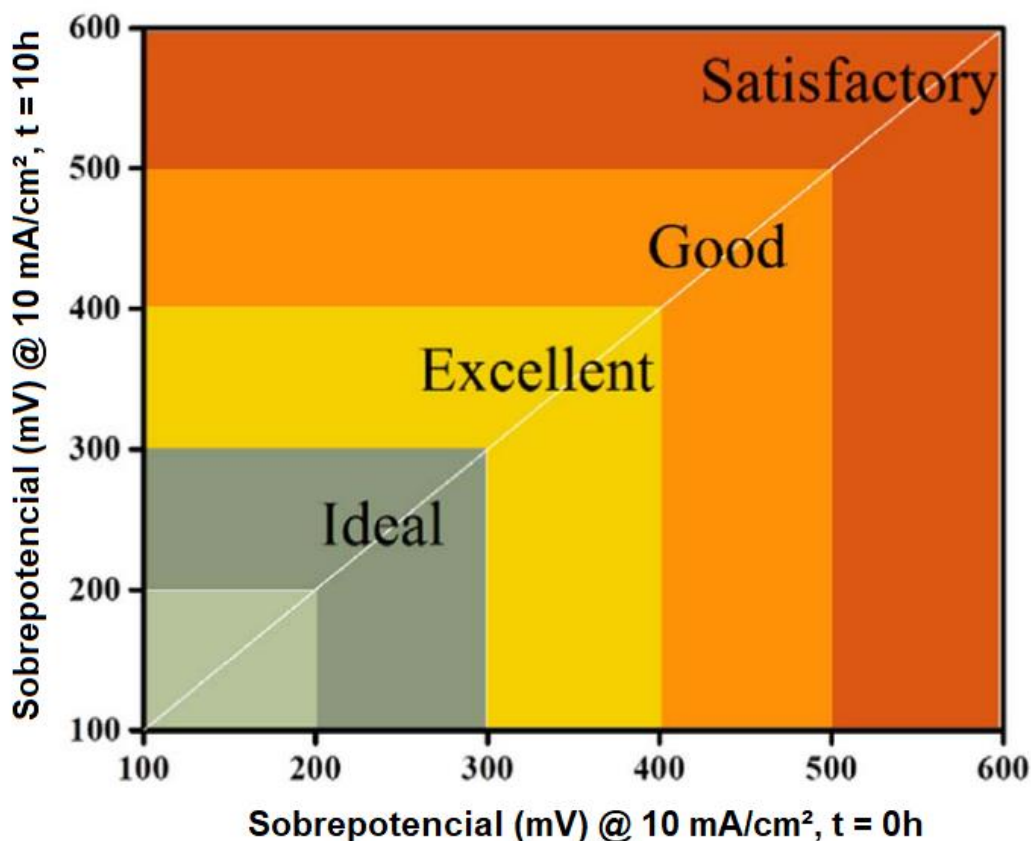


Figura 2 - Classificação dos catalisadores para a OER, com base no seu valor de sobrepotencial (η) para gerar 10 mA cm^{-2} no intervalo de 0 – 10 h de operação. Fonte: adaptada de (Tahir *et al.*, 2017).

2.3. Óxidos baseados em elementos abundantes na terra como eletrocatalisadores para OER

2.3.1. Cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$)

A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$, C349) é um óxido a base dos elementos Ca, Co e O, com potenciais aplicações para tecnologias de geração de energia, além de

possuir boa estabilidade térmica e química quando exposto em ambientes severos (Lin *et al.*, 2007). A sua estrutura cristalina é constituída de camadas desajustadas (*misfit*) formada por um subsistema do tipo “sal rocha” $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0.62}$ e outro subsistema do tipo do “ CdI_2 ” $[\text{CoO}_2]$ orientados ao longo do eixo c em camadas alternadas (Butt *et al.*, 2014), conforme mostra a Figura 3. Os dois subsistemas da estrutura têm em comum os parâmetros a , c e β , mas diferem no parâmetro b . Sendo as camadas de CoO_2 responsáveis pelo transporte de elétrons, enquanto as folhas desajustadas de $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0.62}$ apresentam vacâncias de oxigênio que favorecem o transporte de íons O^{2-} (Nagasawa *et al.*, 2009), essenciais para reações de oxirredução.

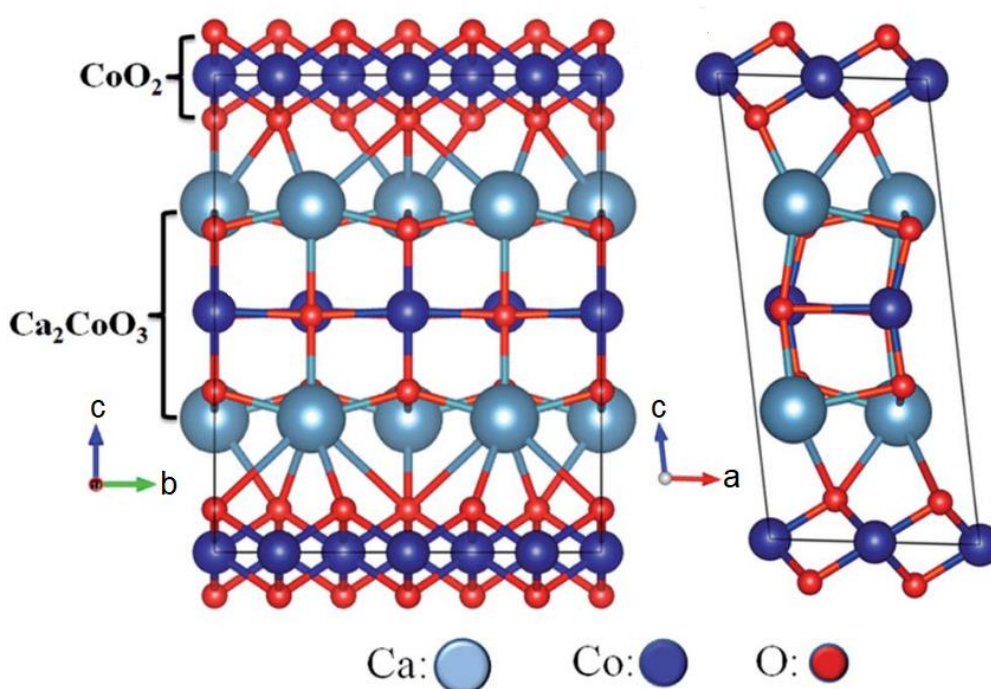


Figura 3 - Estrutura cristalina da $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$. Fonte: adaptada de (Butt *et al.*, 2014).

Suas atraentes propriedades elétricas e magnéticas (Agilandeswari e Ruban Kumar, 2014) têm possibilitado que este material venha sendo bastante aplicado a sistemas termoelétricos para à geração de energia (Madre *et al.*, 2013). Recentemente, encorajado pelas propriedades devido à estrutura peculiar da C349, (Nagasawa *et al.*, 2009) foi o primeiro a investigar esse material como um promissor cátodo para células à combustíveis de óxido sólido. Desde então, outros trabalhos têm

sido realizados para tal aplicação (Lima *et al.*, 2017; Rolle *et al.*, 2016; Silva, V. D., Silva, *et al.*, 2018).

A potencialidade da aplicação do C349 na catálise heterogênea foi demonstrada por Lim *et al.*, (2014). Os pesquisadores avaliaram o desempenho do catalisador com foco na HER e ORR, duas das reações fundamentais para tecnologias na geração de energia limpa, como, por exemplo, na produção de H₂ via eletrólise da água, células à combustíveis e baterias zinco-ar. Muito recente, Mishra *et al.*, (2018) produziram uma série de compostos à base da C349 dopadas com molibdênio (Mo), [Ca₃Co_{4-x}Mo_xO₉, (x= 0; 0,1; 0,2; 0,3 and 0,4)], e estudaram a influência das variadas composições na eletrocatalise das reações HER e OER. O desempenho desses óxidos com relação à OER aumentou de acordo como o incremento da dopagem. Os autores, atribuíram esse fato à grande quantidade de espécies de Mo⁶⁺ (estado altamente oxidado) que substituíam as espécies Co²⁺/Co³⁺ na estrutura da C349, isso favorece à adsorção de espécies intermediárias (OH⁻) da OER. O efeito oposto foi observado no desempenho para a HER, e a mesma justificativa foi empregada para explicar o motivo. Isso porque, as espécies intermediárias da HER (H⁺) teriam grande dificuldade de ligar-se à superfície do catalisador devido à grande concentração de cargas positivas geradas por Mo⁶⁺.

Em um trabalho publicado recentemente, Lin *et al.*, (2018) produziram amostras de C349 pela rota sol-gel, e estudaram a influência da dopagem no sítio do Co usando os metais de transição (Mn, Fe e Cu) no desempenho para OER. As composições estudadas foram selecionadas com base na relação *fase pura/desempenho catalítico*, previamente otimizadas, sendo elas: Ca₃Co₄O₉ (referência), Ca₃Co_{3.2}Mn_{0.8}O₉, Ca₃Co_{3.2}Fe_{0.8}O₉ e Ca₃Co_{3.2}Cu_{0.8}O₉. O melhor desempenho, resultando no menor sobrepotencial (η) para gerar 10 mA cm⁻² para os eletrodos de Ca₃Co₄O₉, Ca₃Co_{3.2}Mn_{0.8}O₉, Ca₃Co_{3.2}Fe_{0.8}O₉ e Ca₃Co_{3.2}Cu_{0.8}O₉, foram de 368, 356, 331 e 335 mV vs. RHE, respectivamente. De acordo com os autores, a explicação para o melhor resultado apresentado pela composição Ca₃Co_{3.2}Fe_{0.8}O₉ está na forte interação entre os átomos de Fe e Co, onde a substituição parcial do Co pelo Fe na estrutura, leva a uma diminuição na concentração das espécies de Co⁴⁺, otimizando a relação entre Co³⁺/Co⁴⁺. Isso porque, a energia de ligação do Co³⁺ ao íon hidroxila (OH⁻) é

relativamente baixa, enquanto que para o Co^{4+} é muito forte, e isso é um ponto crucial na etapa limitadora da taxa da OER, para à formação da espécie subsequente OOH^- .

2.3.2. Espinélio do tipo MFe_2O_4 (M= Co, Ni e Cu) – *Ferritas*

Espinélio ou espinela, são estruturas cúbicas de alguns materiais (óxidos metálicos, sulfeto, seleneto, telureto, nitreto, fluoreto, etc.) que possuem a fórmula geral AB_2X_4 (sendo A e B íons metálicos), onde A representa cátions ocupando posições tetraédricas e B cátions ocupando posições octaédricas, enquanto os ânions de sítio X formam uma estrutura cúbica. Tanto as posições A e B podem ser ocupadas por cátions di, tri e tetravalentes. Enquanto que o sítio X é ocupado por um ânion que, geralmente, adota o estado de oxidação -2, sendo comumente preenchidos pelos elementos (O, S, F, Te, N, Se, etc.). É possível encontrar um grande número de espinélios com diferentes composições, devido as várias possibilidades de combinações diferentes entre os elementos metálicos existentes, o que abrange quase todos do grupo principal incluído os metais de transição (Zhao *et al.*, 2017). Essa particularidade, permite que esses óxidos apresentem propriedades, configurações eletrônicas e estados de valência peculiares, o que os tornam materiais de interesse em vários campos da tecnologia como, por exemplo: magnetismo, óptica, catálise, armazenamento de energia, e na produção de H_2 pela eletrólise da água (HER e OER) (Kim, J. S. *et al.*, 2018; Rao *et al.*, 2015). A Figura 4 resume a relação entre estruturas, métodos de sínteses, estratégias e aplicações de espinélios.

A capacidade de assumir vários estados de oxidação ($\text{A}^{3+}/\text{A}^{2+}$ e $\text{B}^{3+}/\text{B}^{2+}$) têm feito dos espinélios baseado em metais de transição candidatos ideais para catalisadores da OER (Osgood *et al.*, 2016). Nestes materiais, os sítios eletroativos são criados devido a uma não uniformidade dos cátions carregados (Zhao *et al.*, 2017). Isso leva a formação de pares redox e vacâncias de oxigênio na estrutura, que permite a mobilidade eletrônica e transporte dos ânions de oxigênio favorecendo a cinética das reações (Chen *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2017). Esses óxidos podem ser obtidos através de diversas rotas de sínteses, complexas ou não, de baixo ou alto custo, tais como: precipitação, sol-gel, microemulsão, hidrotermal, eletrodeposição, combustão, spray pirólise, deposição química a vapor, electrospinning, etc. Sendo o

método de síntese extremamente importante nas propriedades finais desses materiais, uma vez que, se torna um fator chave para o controle da morfologia, dimensão, estequiometria, pureza e defeitos estruturais nesses compostos (Zhao et al., 2017).

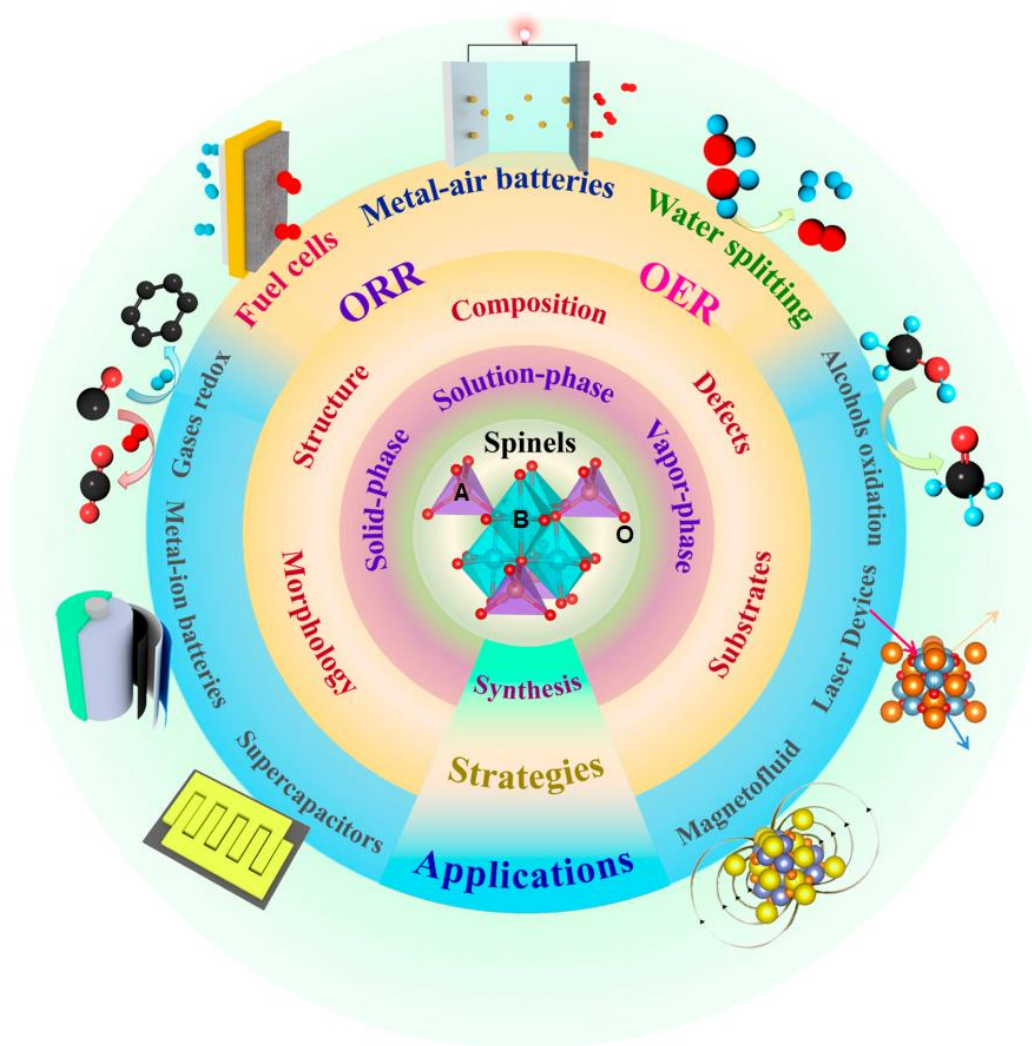


Figura 4 - Resumo entre as relações para as estruturas, métodos de síntese, estratégias e aplicações dos espinelos. Fonte: adaptada de (Zhao et al., 2017).

Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

Dentre os espinelos baseado em ferritas, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é sem dúvida um dos compostos mais estudados como catalisador da OER, devido a sua

condutividade eletrônica e estabilidade química (Li *et al.*, 2017). Sua estrutura, $(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, possui um oitavo dos sítios tetraédricos (sítio A) ocupados por Fe^{3+} e metade dos sítios octaédricos (sítio B) ocupados por Co^{2+} e Fe^{3+} , razão pela qual da sua atraente atividade eletroquímica (Zhao *et al.*, 2017). Recentemente, Alshehri *et al.*, (2018) reportou a síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 embutidas em uma matriz de carbono mesoporoso dopado com nitrogênio, obtido a partir da proteína da clara de ovo. O eletrocatalisador apresentou alta estabilidade e propriedades trifuncional para a eletrólise da água (HER / ORR / OER), com atividade comparável com as dos metais nobres (Pt/C, RuO_2). Especificamente para a OER, o melhor catalisador (N/CF-EC-900) exibiu um sobrepotencial de 380 mV para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} em 0,1 M KOH. O bom desempenho foi atribuído ao efeito sinérgico entre a atividade catalítica das nanopartículas e a matriz condutora de carbono.

Ferrita de níquel (NiFe_2O_4)

O composto NiFe_2O_4 é considerado um dos mais ativos para as reações OER e ORR (*Oxygen Reduction Reaction*, Reação de Redução do oxigênio) devido aos vários estados redox dos elementos Ni e Fe ($\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) que podem ser assumidos, e assim, otimizar a condutividade eletrônica/iônica (Zhao *et al.*, 2017). Nanofibras de NiFe_2O_4 foram preparadas por electrospeining e avaliada como um catalisador para OER. Comparada com nanopartículas de NiFe_2O_4 , as nanofibras apresentaram melhor desempenho geral, com valores inferiores de sobrepotenciais, Tafel e resistência a transferência de cargas. Os autores atribuíram o desempenho a estrutura micro/meso/macroporosa criada pela rede 3D de manta fibrilar, que favorece ao transporte de massa como também aumenta a densidade de sítios eletrocatalíticos ativos (Li *et al.*, 2015). Engenharia de defeitos através da criação de vacâncias de oxigênio foi a estratégia empregada por (Yue *et al.*, 2018) para melhorar a atividade catalítica de NiFe_2O_4 mesoporosa para a OER. Para as amostras ricas em defeitos, os pesquisadores reportaram um sobrepotencial de apenas 350 mV para deliberar 10 mA cm^{-2} , em contrapartida, as amostras altamente ordenadas (isentas de defeitos) exibiram um sobrepotencial de 640 mV para alcançar a mesma densidade de corrente.

Segundo os autores, a alta concentração de vacâncias de oxigênio atua como sítios ativos com elevada capacidade de adsorção de moléculas de H₂O e consequente dissociação em OH⁻ e H⁺, além de melhorar a condutividade do catalisador nos processos de transferência de cargas durante a catálise da OER (Yue *et al.*, 2018).

Ferrita de cobre (CuFe₂O₄)

Eletrodos bifuncionais para a eletrólise da água, baseado no espinélio CuFe₂O₄, tem sido desenvolvidos como catalisadores para as reações OER e HER (Gawande *et al.*, 2016). Embora o número de trabalhos publicados ainda seja bastante inferior, comparado com as suas contrapartes CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄. O elevado estado oxidativo das espécies Cu³⁺ / Cu⁴⁺ que podem ser formadas durante as várias etapas da OER, tem sido explorado para à aplicação nessas tecnologias (Du *et al.*, 2015) devido à sua forte interação com moléculas de H₂O e clivagem da ligação H-O (Feng *et al.*, 2018), etapa essencial para formar O₂ (Mahala, Sharma e Basu, 2018). Além disso, o relativo baixo *band gap* de energia ($E_g \sim 1,9$ eV) da CuFe₂O₄, tem colocado esse material como um promissor candidato a fotoanodo para a produção de hidrogênio através da fotoeletrólise da água (Liu *et al.*, 2019).

2.3.3. Óxido de níquel (NiO)

O NiO e outros compostos a base do metal níquel, são considerados como um dos materiais mais ativos para OER. De fato, suas propriedades eletrônicas de superfície, permitem um efeito sinérgico de modo a otimizar a eletrocatalise. A combinação do Ni com Fe, de forma intencional ou como impureza, tem produzido os melhores catalisadores para OER baseado em metais de transição (Dionigi e Strasser, 2016; Jamesh e Sun, 2018). Além do mais, o baixo custo, elevada abundância e estabilidade em soluções alcalinas, são outros fatores importantes que justificam o uso desse material como um eletrocatalisador para várias reações (OER, ORR e HER) relacionadas às tecnologias de energias (Vij *et al.*, 2017). Dentre os óxidos de metais de transição de primeira linha, foi reportado que a atividade para OER segue à tendência NiO_x > CoO_x > FeO_x > MnO_x (Cheng e Jiang, 2015; Trotochaud *et al.*, 2012).

De acordo com os estudos de (Subbaraman *et al.*, 2012), isso foi atribuído à energia de ligação metal-oxigênio ($M-O^{2+\delta}H$), sendo a atividade catalítica (que ocorre no sentido: $Mn < Fe < Co < Ni$) uma função da força decrescente ($Ni < Co < Fe < Mn$) desta interação.

Há vários trabalhos na literatura sobre a performance de eletrocatalisadores para OER baseados em NiO (Fan *et al.*, 2018; Han *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2016; Vij *et al.*, 2017; Wu, Wang, *et al.*, 2018; Wu, Zou, *et al.*, 2018). Porém, é consenso entre os pesquisadores, que o seu desempenho é fortemente influenciado por fatores, como: morfologia, composição, dopagem, propriedades de superfície e volume, substrato e etc. No entanto, muitas vezes, a performance eletrocatalítica é alcançada em detrimento de alguma outra propriedade, como a estabilidade química a longo prazo, por exemplo. Por essa razão, esforços devem ser mantidos na busca pelo catalisador ideal que combine todas as vantagens apresentadas pelo NiO.

2.4. Nanomateriais unidimensionais (1D) como eletrocatalisadores para OER

Os materiais nanoestruturados, classificados como zero-dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) são de grande importância para as tecnologias relacionadas aos dispositivos eletroquímicos para a conversão e armazenamento de energia. Uma das grandes razões, se deve a sua elevada área específica, que permite um contato maior entre os reagentes favorecendo à cinética das reações (Tiwari, Tiwari e Kim, 2012). Em particular, os nanomateriais 1D, isto é, nanofibras, nanotubos, nanofios, nanoagulhas etc., oferecem várias vantagens sobre os demais 2D e 3D, que os têm colocados sobre intensa pesquisa no campo da eletrocatalise para a produção de hidrogênio (Li e Zheng, 2017; Tiwari, Tiwari e Kim, 2012). Dentre as principais, estão a porosidade e os canais abertos que existem ao longo da estrutura, que facilitam o acesso de reagente químicos e aceleram a liberação de bolhas de O_2 formadas (Li e Zheng, 2017).

As nanofibras de óxidos metálicos têm sido consolidadas como estruturas eficientes para aplicações em catálise (OER e HER) e energia (supercapacitores) (Lu,

Wang e Wei, 2009; Xue *et al.*, 2017). O diâmetro nanométrico (seção transversal) desses materiais pode aumentar a atividade catalítica devido a um aumento na área específica, enquanto a seção longitudinal, que pode ter vários microns de comprimento, contribui para um transporte eficiente de cargas e massa (Li e Zheng, 2017). Essas características têm sido colocadas a prova, e muitas vezes, a eficiência desses materiais têm ignorado propriedades como a área específica. Como exemplo, Choi *et al.*, (2010) usaram essa estratégia com sucesso na produção de H₂ através da eletrólise fotocatalítica da água. Os autores reportaram que nanofibras de TiO₂ com 500 nm de diâmetro mostraram uma produção de H₂ cerca de sete vezes maior que a de nanopartículas com 20 nm de diâmetro. Características já mencionadas, como também a capacidade de otimização da condutividade elétrica através do aumento da cristalinidade e redução dos contornos de grão (que funcionam como espalhadores de cargas), contribui para o aumento do desempenho do catalisador (Li e Zheng, 2017).

2.5. Solution Blow Spinning (SBS)

Electrospinning (ES) é a técnica mais antiga e consolidada para produzir micro e nanofibras aplicadas à sistemas de conversão e/ou armazenamento de energia limpa (Patil *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2016). Mas algumas barreiras técnicas limitam seu uso na indústria (Wang *et al.*, 2018). No entanto, o *Solution Blow Spinning* (SBS) é uma técnica mais recente, desenvolvida por (Medeiros *et al.*, 2009), e que se mostra bastante competente e versátil na produção de micro e nanofibras (1D) de materiais poliméricos (Oliveira *et al.*, 2011); como também de óxidos metálicos de estruturas simples (Costa *et al.*, 2016), complexas (Wang *et al.*, 2018), espinélios (Costa Farias, da *et al.*, 2018) e perovisquitas (Wang, H. *et al.*, 2017). Com um sistema operacional bastante simples (ver Figura 5), baseado em um fluxo de ar pressurizado que arrasta uma solução precursora que é bombeada, e que não requer o uso de campos elétricos elevados, o SBS oferece vantagens sobre o *electrospinning*, como maior segurança, baixo custo e maior produtividade (Costa Farias, da *et al.*, 2018; Daristotle *et al.*, 2016; Lee, Yoon e Yarin, 2016; Medeiros *et al.*, 2009; Santos, A. M. C. *et al.*, 2018; Silva, V. D., Silva, *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018). A Tabela 1 faz um breve comparativo entre algumas vantagens e desvantagens das técnicas de fiação ES e SBS.

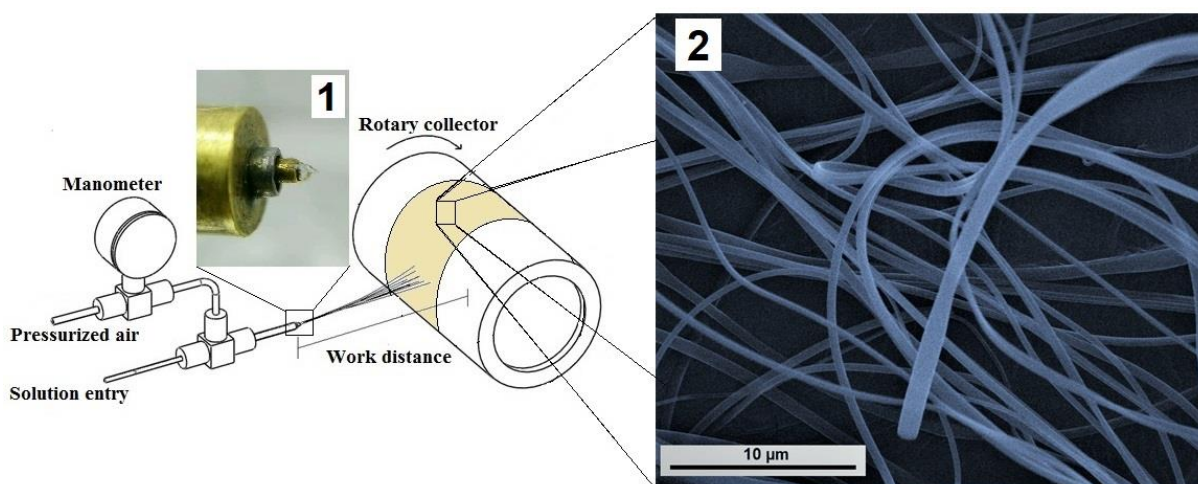


Figura 5 - Esquema clássico do processo SBS para obtenção de micro e nanofibras: 1 - aparato experimental contendo os bicos por onde ocorre o processo de fiação; 2 – Imagem de microscopia eletrônica do material como fiado obtido direto do coletor. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Silva, *et al.*, 2018).

A gama de vantagens e possibilidades que o SBS oferece, permitiu que modelos industriais para à produção de micro e nanofibras fossem elaborados. Mantas de fibras com áreas variando entre 0,1-1 m² puderam ser produzidas em apenas 10 segundos (Kolbasov *et al.*, 2016). O sistema SBS ainda pode ser facilmente adaptado para a produção de nano e microfibras do tipo “*core-shell*” (Lee, Yoon e Yarin, 2016), que demanda várias aplicações importantes. Nesse modelo, os autores reportaram uma taxa de produção cerca de 33 vezes maior que o electrospinning.

Ao contrário do ES, o SBS não apresenta restrições quanto ao uso de solventes polares / não polares, além de ser totalmente produtivo em sistemas que utilizam água como solvente (Santos *et al.*, 2016), oferecendo um caminho ambientalmente amigável para a produção desses materiais. Recentemente, Hofmann *et al.*, (2018) reportou um dispositivo de bico microfluídico para o sistema SBS, que permitiu a produção de microfibras com diâmetro rigorosamente controlado. Segundo os autores, ainda é possível obter fibras com comprimentos praticamente “infinito”, baseado em um processo de alimentação contínua. No mais, os autores ainda sugerem a implementação de uma matriz com vários canais paralelos para alta produtividade.

Apesar dos diversos trabalhos aqui apresentados, relatando a produção de nanofibras pelo método SBS, a síntese de nanofibras ocas para aplicação como eletrocatalisadores ainda não tinha sido relatada, até, recentemente, ter sido feito pelo nosso grupo (Silva *et al.*, 2019).

Tabela 1 - Resumo de algumas das vantagens e desvantagens das técnicas de fiação ES e SBS. Fonte: dados extraídos de (Daristotle *et al.*, 2016; Lee, Yoon e Yarin, 2016; Medeiros *et al.*, 2009; Patil *et al.*, 2017).

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Solution Blow Spinning	- Baixo custo; - Alta produtividade; - Rapidez no processo; - Técnica mais segura; - Sem limitações aos tipos de solventes; - Adaptação para escala industrial; - Sistema <i>core-shell</i>. - Fiação <i>in situ</i> em sistemas biológicos (órgãos).	- Fibras com o diâmetro ligeiramente maiores; - Menor controle na distribuição de diâmetros; - É sensível à variação de umidade; - Instabilidade no bico.
Electrospinning	- Técnica consolidada; - Fibras com diâmetros menores; - Faixa de distribuição de diâmetros mais estreita; - Sistema <i>core-shell</i>.	- Custo mais elevado (alto consumo de energia); - Baixa produção; - Risco à segurança devido as elevadas tensões (kV); - Limitações quanto ao uso de solventes; - Instabilidade do jato. - Fiação <i>in situ</i> não é possível, devido à alta tensão elétrica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Merck), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Merck), nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Merck), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Merck), nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck), polivinilpirrolidona (PVP, $\text{MM} = 1,300,000 \text{ g mol}^{-1}$, Engenharia das Essências - Brasil), *N,N*-dimetilformamida (DMF, 99 %, Vetec), etanol (99 %, Vetec), isopropanol (99 %, Vetec), ácido acético glacial (ACG, 99 %, Vetec), água deionizada, hidróxido de potássio (KOH, > 85 %, Nuclear), espuma de níquel (Nickel Foam, Ni 99,8%, porosidade $\geq 95\%$, China) e Nafion® solução (5 wt.% em álcool e água, Sigma-Aldrich) foram os materiais de partidas. Todos os reagentes foram usados como recebido.

3.2. Fabricação das nanofibras pela técnica SBS

Neste trabalho, foram produzidas fibras de óxidos metálicos de diferentes composições, sendo elas: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$, NiO, CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Para cada amostra, a preparação das soluções precursoras, ocorreu como a seguir:

Cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$) — 0,9 g de PVP foram dissolvidos em 10 mL de etanol. Em seguida, 0,2125 g (0,9 mmol) de nitrato de cálcio, e 0,3492 g (1,2 mmol) de nitrato de cobalto foram dissolvidas em 5 mL de metanol sob agitação constante. Posteriormente, a solução dos nitratos (cor vermelho-rosa) foi lentamente adicionada à solução do PVP e agitada por algumas horas para formar a solução precursora usada no sistema SBS. As fibras foram produzidas utilizando os seguintes parâmetros experimentais: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de $2,5 \text{ mL h}^{-1}$ e distância de trabalho de 60 cm. A manta fiada foi mantida em uma estufa a 60°C por 12 h para remoção completa do solvente, e depois calcinada a 850°C por 2 horas em ar, sob uma taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} .

NiO — 0,53 g de nitrato de níquel foram dissolvidos em 10 mL de etanol e mantidos sob agitação por 2 h. Em seguida, adicionou-se 0,8 g de PVP para ajustar a

viscosidade da solução precursora, que foi mantida sob agitação vigorosa durante 12 h. Foram utilizados os seguintes parâmetros experimentais: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de 2,5 mL h⁻¹ e distância de trabalho de 60 cm. A manta fiada foi colocada em uma estufa a 60 °C por 12 h para remoção do solvente, e então submetidas a calcinação em ar sob duas etapas, para promover a formação da estrutura oca e a cristalização do NiO. Primeiro aquecimento até 200 °C, taxa de 5 °C min⁻¹ e tempo de residência de 2 h; seguido por uma segunda fase de aquecimento até 700 °C, a uma taxa de 2 °C min⁻¹, permanecendo por 2 h.

Ferritas MFe₂O₄ (M = Cu, Co e Ni) — Três soluções precursoras para cada elemento (Cu, Co e Ni / Fe) foram preparadas. Em primeiro lugar, 1 g de PVP foi dissolvido em (8 mL de etanol + 2 mL de DMF + 100 µL de ACG) (Costa *et al.*, 2016; Costa Farias, da *et al.*, 2018), sob agitação vigorosa. Em seguida, quantidades estequiométricas de nitrato de ferro e nitrato de (Cu ou Co ou Ni) foram adicionadas às suas respectivas soluções de polímero dissolvido, mais precisamente, 2 mmol de nitrato de ferro e 1 mmol dos nitratos (Cu ou Co ou Ni). As soluções resultantes permaneceram sob agitação por 24 h. A razão entre as massas do PVP e nitratos foi 1:1. As fibras foram produzidas por SBS usando os seguintes parâmetros experimentais: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de 3 mL h⁻¹ e distância de trabalho de 60 cm. A manta de fibras de todas as amostras foram mantidas a 80 °C por 12 h numa estufa para a remoção completa do solvente, e calcinadas em ar sob duas rampas de aquecimento para promover a estrutura oca: primeiro aquecimento até 200 °C, taxa de 5 °C min⁻¹ e tempo de residência de 2 h; seguido por um segundo aquecimento até 800 °C, a uma taxa de 2 °C min⁻¹, permanecendo por 2 h.

Todas as fibras a verde (antes da calcinação) de todas as amostras foram coletadas utilizando um sistema vertical, onde foram depositadas sobre uma chapa de alumínio (25 x 25 x 0,1 cm) pré-aquecida a 60 °C, conforme ilustrado na Figura 6.

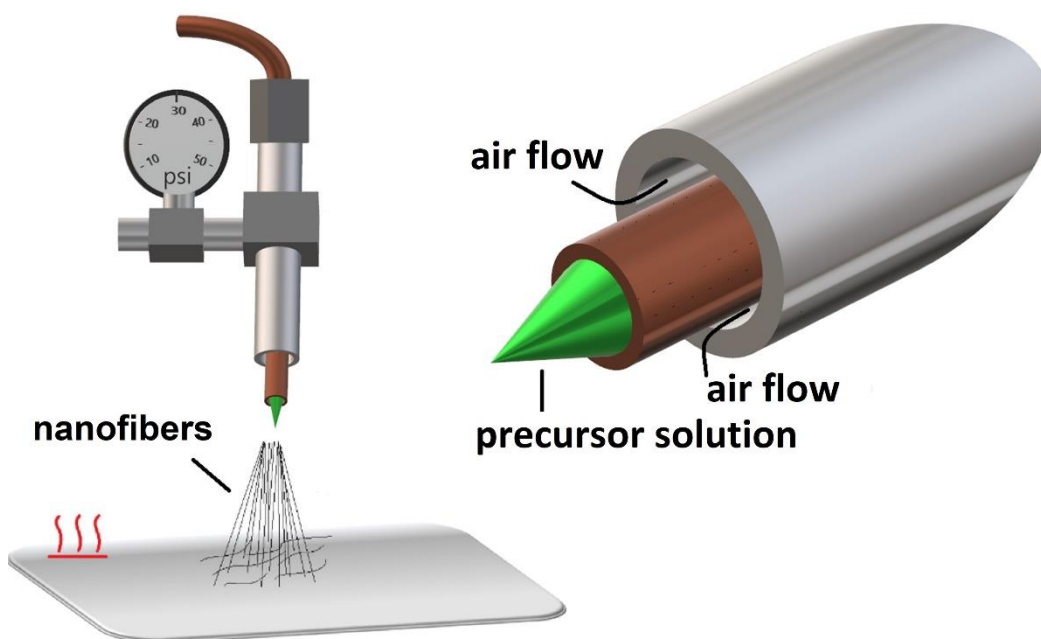


Figura 6 - Configuração do sistema SBS vertical usado neste trabalho. Em maior escala, o sistema de bico concêntricos em detalhes. Fonte: autor.

3.3. Síntese das nanopartículas de NiO (NiO-NP) pelo método do citrato

As nanopartículas de NiO foram sintetizadas pelo método do citrato (Silva, R. M. *et al.*, 2018), e usadas como recebidas. Basicamente, esse método consiste na dissolução inicial do nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ em água destilada, e complexação com ácido cítrico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, numa relação molar (ácido/níquel) de 3,5. A solução é então mantida sob agitação constante entre 80-90 °C por 2 h para permitir a quelação dos íons de níquel. Finalmente, um tratamento térmico é aplicado a 350 °C em atmosfera de ar por 1 h, e taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} para a obtenção do pó final (NiO) (Silva, R. M. *et al.*, 2018).

3.4. Caracterização microestrutural

3.4.1. Difração de raios X

Para a identificação das fases das nanofibras aqui estudadas, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada. As análises foram realizadas usando um equipamento D2PHASER – BRUKER (UFPB), equipado com um detector Lynxeye PSD, utilizando uma placa de silício orientado [100] (zero-background) como porta-amostra, e radiação $K\alpha$ -Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram obtidos dentro do intervalo angular de $10\text{--}80^\circ$ (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 7s por etapa. O refinamento Rietveld (quando aplicável) foi realizado sobre os padrões de difração obtidos para cada amostra, usando o software Total Pattern Analysis Solution (TOPAS, versão 4.2, Bruker).

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura / transmissão

A caracterização morfológica e análise de composição elementar foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (MEVEC/FESEM, Carl Zeiss, modelo Supra 35-V, UFRN) equipado com um detector Bruker EDS (XFlash 410-M), e por um Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão (MEVT/STEM, Hitachi HD2700, Universidade de Aveiro). Os parâmetros do FESEM foram: WD = 9,1 e 8,7 mm, Tensão de 15 kV e aumentos entre 3 – 38 kX; e para o STEM, tensão de 200 kV e aumento de 150 kX. A distribuição do diâmetro médio das fibras (150 fibras), e o tamanho médio das nanopartículas de NiO (100 partículas) foram determinadas usando o software ImageJ (*National Institutes of Health*, USA). Todas as amostras foram metalizadas com ouro.

3.4.3. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando um equipamento SHIMADZU DTG 60 (UFPB), aplicando uma isoterma de aquecimento, para simular as condições próximas da calcinação. O objetivo da isoterma foi de estudar a estabilidade da amostra durante o primeiro estágio de aquecimento aplicado, para a promoção da estrutura oca. O ensaio ocorreu em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} , no intervalo de temperatura de 25 até 750°C , com isoterma de 1 h a 200°C , e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

Os estados químicos da superfície das nanofibras foram estudados usando a técnica Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). A análise foi efetuada com um sistema de vácuo ultra-alto (UHV) com uma pressão de base de 2×10^{-10} mbar, utilizando um equipamento SPECS Phoibos 150 (Universidade de Aveiro), com o raio X monocromático do $K\alpha$ -Al de fonte de alta intensidade (1486,6 eV). Espectros de alta resolução foram registrados no ângulo de decolagem de emissão normal e com uma energia de passagem de 20 eV, o que proporciona um alargamento global do pico instrumental de 0,5 eV. A energia de ligação foi referenciada com base no C 1s (carbono 1s) a 284,5 eV para calibração. Utilizando o software de adaptação CasaXPS, a altura, área e posição dos picos foram determinadas aliando a separação dos espectros de XPS medidos.

3.5. Caracterização eletroquímica

3.5.1. Medidas eletroquímicas e preparação dos eletrodos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com um módulo de impedância FRA32M acoplado (UFPB). Todos os ensaios ocorreram na temperatura ambiente (25 °C) usando 0,1 ou 1 M de KOH como eletrólito. A configuração padrão de três eletrodos da célula eletroquímica foi adotada, Figura 7, sendo platina e Ag/AgCl usados como contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho foram preparados usando os catalisadores depositados sobre um coletor de corrente (espuma de níquel, Espuma-Ni). As peças de Espuma-Ni (Ni 99,8%, porosidade $\geq 95\%$) medindo (1x1 cm) de área útil, de início foram sonificadas durante 10 min em HCl 6 M, acetona e água deionizada, respectivamente, para a remoção das impurezas da superfície.

Para a fabricação dos eletrodos de trabalho, tintas catalíticas foram preparadas misturando 5 mg de cada catalisador (ferritas-nanofibras, NiO-nanofibras e NiO-nanopartículas), em uma solução contendo 20 μ L de Nafion e 500 μ L de isopropanol

(Chauhan *et al.*, 2017). Em seguida, a tinta homogênea foi depositada usando uma pipeta sob o substrato limpo de Espuma-Ni, e seco à temperatura ambiente por 5 h para formar o eletrodo de trabalho. O peso da Espuma-Ni foi medido antes da deposição e após a secagem da tinta catalítica para determinar a carga da massa ativa, que foi de aproximadamente $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

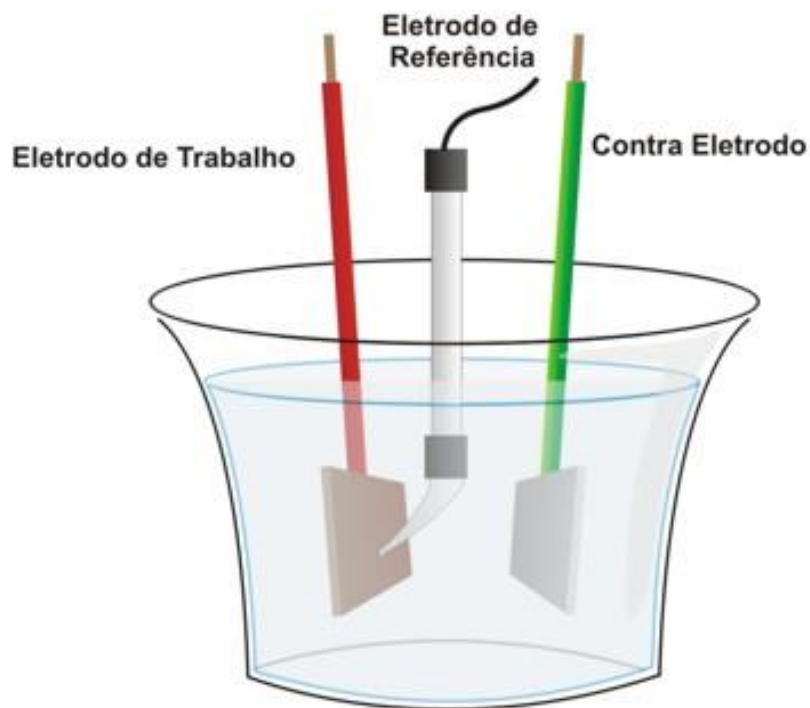


Figura 7 - Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos usada nesse trabalho. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato> (acessado em 23/02/19).

A preparação do eletrodo de trabalho do eletrocatalisador C349-nanofibras foi realizada conforme o procedimento adotado por (Lim *et al.*, 2014). Iniciou-se com a dispersão do material em DMF, utilizando uma relação de 1 mg mL^{-1} . Em seguida, $3 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão foi depositada na superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE, com área útil circular de $0,070 \text{ cm}^2$), e com a evaporação do solvente ocorrendo à temperatura ambiente. Este procedimento foi repetido três vezes, para garantir o revestimento total da superfície do GCE antes das medidas eletroquímicas. A carga de massa ativa foi de $\sim 0,68 \text{ mg}$. Antes de cada experimento, o eletrodo de GCE foi polido com pó de alumina de $0,05 \text{ }\mu\text{m}$.

3.5.2. Voltametria de varredura linear (LSV)

As medidas de polarização anódica para efeitos da avaliação da reação de evolução do oxigênio (OER) foram realizadas através da voltametria de varredura linear (LSV). Antes de cada medida, os eletrodos/catalisadores, passaram por 20 ciclos de voltametria cíclica (CV) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de $0 - 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, para à ativação do catalisador (Chauhan *et al.*, 2017). Como também, a resistência do eletrólito foi determinada antes das medidas por espectroscopia de impedância, para à compensação da queda ôhmica (iR_s), onde R_s é a resistência da solução. Por fim, as medidas de LSV foram realizadas com varredura de 5 mV s^{-1} numa faixa de potencial de $0,2 - 1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Todos os potenciais medidos (com iR_s corrigido) foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Equação 1) (Chauhan *et al.*, 2017):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \text{ pH} + 0,1976 \quad \text{Equação 1}$$

Onde $\text{pH} = 13,6$ para 1M KOH , e $\text{pH} = 12,55$ para $0,1 \text{ M KOH}$.

Os valores de sobrepotencial (η) foram calculados usando a Equação 2:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad \text{Equação 2}$$

A análise de Tafel foi realizada dos resultados das curvas de LSV para o estudo da cinética dos catalisadores, com base na equação de Tafel (Equação 3) (Kwak *et al.*, 2017).

$$\eta = \alpha + b \log(i) \quad \text{Equação 3}$$

Onde η é o sobrepotencial, α é uma constante, $b = \eta / \log(i)$ é o slope de Tafel (mV dec^{-1}), i é a densidade de corrente.

3.5.3. Voltametria cíclica (CV)

A técnica de voltametria cíclica (CV) foi usada para a determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}), que será aplicada no cálculo da área eletroquimicamente ativa. A técnica é empregada para o estudo das reações de oxirredução de espécies eletroativas mediante à aplicação de um potencial variante durante um determinado tempo. As curvas CVs foram obtidas numa região não-faradaica, numa faixa de varreduras entre 5 – 200 mV s⁻¹.

3.5.4. Área eletroquimicamente ativa (ECSA)

A área eletroquimicamente ativa (ECSA) fornece uma medida significativa das propriedades catalíticas inerentes de diferentes tipos de eletrocatalisadores. Ela reflete a área superficial real do material que é verdadeiramente exposta ao eletrólito (Anantharaj *et al.*, 2018). A ECSA foi obtida conforme relatado na literatura (McCrory *et al.*, 2013), baseado na medida da capacitância da dupla camada (C_{DL}). Para isso, a C_{DL} de cada eletrodo foi determinada pela seguinte Equação 4:

$$i_a = v C_{DL} \quad \text{Equação 4}$$

Onde a C_{DL} foi estimada pela relação linear entre o pico de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v) derivada das curvas de voltametria cíclica. Um valor de capacitância específica (C_s) de 0,040 mF cm⁻² foi adotado para os materiais eletrocatalisadores (Liu *et al.*, 2016; Sagu, Mehta e Wijayantha, 2018). Finalmente, calculou-se ECSA usando a Equação 5:

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_s} \quad \text{Equação 5}$$

3.5.5. Turnover frequency (TOF)

O TOF é outro parâmetro significativo para medir a atividade de eletrocatalisadores, sendo uma avaliação direta da cinética da OER desses materiais. Ela representa a taxa de espécies produzidas em mols por átomo de metal da

superfície por unidade de tempo (s) (McCrory *et al.*, 2013), neste caso, mol O² s⁻¹. O TOF pode ser calculado de acordo com a Equação 6:

$$TOF = \frac{j \times A}{4 \times F \times m} \quad \text{Equação 6}$$

Onde j é a densidade de corrente obtida a um determinado sobrepotencial em (A cm⁻²), A é a área da superfície do eletrodo (1 cm²), F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) e m é o número de mols de Fe, Cu, Co e Ni (calculados a partir da massa do catalisador presente no substrato); assumindo que todos os átomos metálicos são locais ativos envolvidos nas reações.

3.5.6. Cronopotenciometria (CP)

A cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica onde o eletrodo de trabalho é submetido a uma determinada densidade de corrente à medida em que o potencial é escalonado (avaliado) e monitorado em função do tempo (BRETT e BRETT, 1994). Assim, essa técnica é bastante útil na avaliação da estabilidade dos eletrodos durante o trabalho, possibilitando o estudo da degradação do mesmo. Aqui, os eletrodos de trabalho (eletrocatalisadores) foram avaliados por períodos de 6 e 15 horas. O ensaio ocorreu em solução alcalina de KOH (C = 1 M), a temperatura ambiente (25 °C), sem agitação mecânica, com densidades de correntes (J) aplicadas de 10 e 25 mA cm⁻².

3.5.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta para o estudo de processos de cinética e catálise, que fornece valiosas informações a respeito dos processos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (Carvalho, Andrade e Bueno, 2006). Aqui, a EIS foi realizada polarizando o eletrodo de trabalho numa faixa de potencial (1,15 - 1,75 V vs. RHE), utilizando uma faixa de frequência de 0,01 Hz - 10 kHz e amplitude de tensão de 10 mV. Os espectros de impedância foram analisados usando um modelo de circuito equivalente e um procedimento não-linear de encaixe por mínimos quadrados implementado no software Z-View®.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização microestrutural

4.1.1. Difração de raios X

A caracterização da estrutura cristalina de todos os eletrocatalisadores (nanofibras, NiO, cobaltita e ferritas) produzidas por SBS, e das nanopartículas de NiO, foram realizadas usando a técnica de DRX; e quando possível, o método de refinamento Rietveld foi aplicado para a determinação dos parâmetros estruturais e quantificação das fases presentes.

Cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$, C349)

O padrão de difração da C349-nanofibras calcinada a 850 °C por 2 h, ilustrado na Figura 8, revela que os picos de difração são pertencentes a fase do composto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$, caracterizando a estrutura que consiste nos subsistemas $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.5}$ (ICSD 151436, monoclinica) e CoO_2 (ICSD 95439, cúbica simples), como esperado para cobaltita de cálcio em camadas desajustadas (Santos, J. R. D. *et al.*, 2018). A ausência de fases secundárias no difratograma, sugere que o SBS seguido por calcinação é uma rota promissora para a obtenção do composto C349 com fase pura.

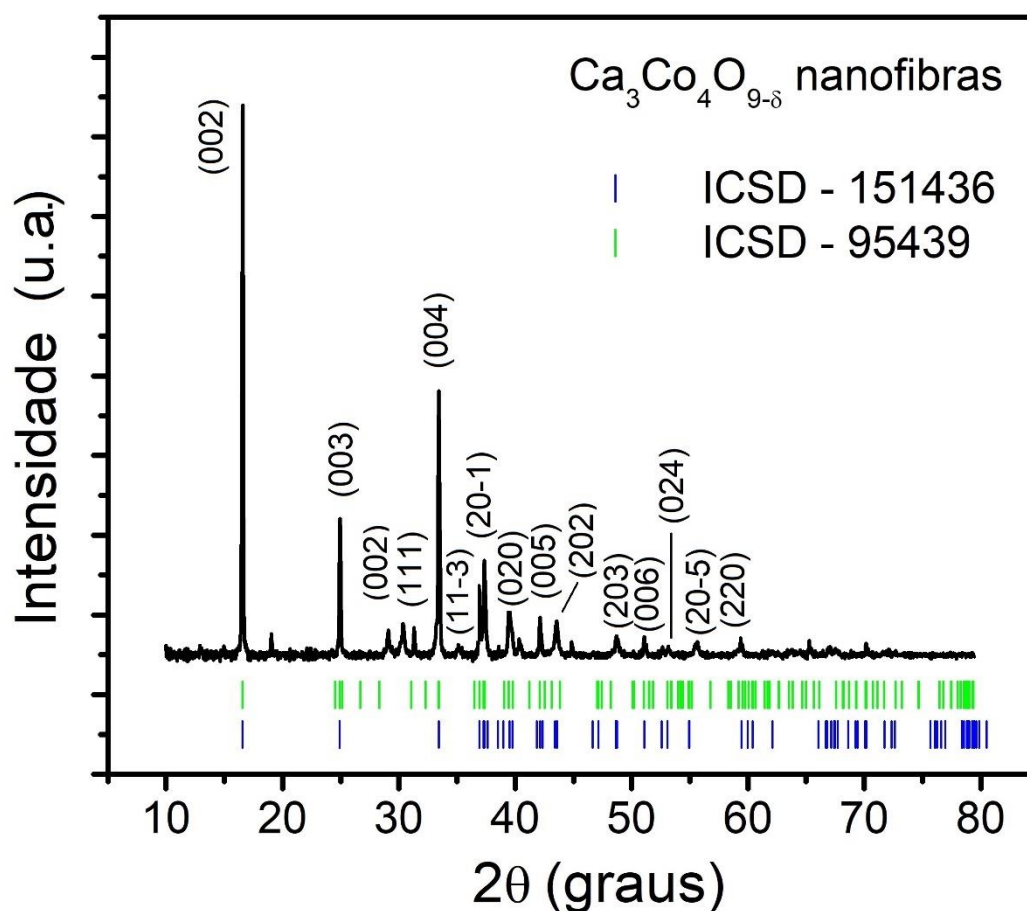


Figura 8 - Padrão de difração de raios X das nanofibras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, *et al.*, 2018).

Ferritas MFe_2O_4 ($M = \text{Cu}$, Co e Ni)

Os padrões de difração de raios X das nanofibras ocas de MFe_2O_4 calcinadas ($M = \text{Cu}$, Co e Ni), mostrados na Figura 9, exibiram os picos característicos do cobalto espinélio cúbico (JCPDS 022-1086) (Rao *et al.*, 2015) e ferritas de níquel (JCPDS 086-2267) (Prabhakaran e Hemalatha, 2014) com o grupo espacial $Fd-3m$ (227), e ferrita de cobre tetragonal (JCPDS 034-0425) (Ponhan e Maensiri, 2009) com o grupo espacial $I41/amd$ (141). Nenhuma fase de impureza foi identificada dentro do limite de detecção do DRX. Análises de refinamento de Rietveld dos dados do DRX foram realizadas para calcular os parâmetros estruturais. Os valores dos parâmetros de rede encontrados para as diferentes ferritas, CuFe_2O_4 ($a = 5.8169 \text{ \AA}$ e $c = 8.6993 \text{ \AA}$), CoFe_2O_4 ($a = 8.3845 \text{ \AA}$) e NiFe_2O_4 ($a = 8.3393 \text{ \AA}$), estão de acordo com os das

respectivas cartas JCPDS, confirmando a obtenção das estruturas cristalinas esperadas. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados foram 62 nm (CuFe_2O_4), 100 nm (CoFe_2O_4) e 128 nm (NiFe_2O_4). As análises do refinamento Rietveld foram racionais uma vez $\text{Sig} < 2$ (Zhao *et al.*, 2015).

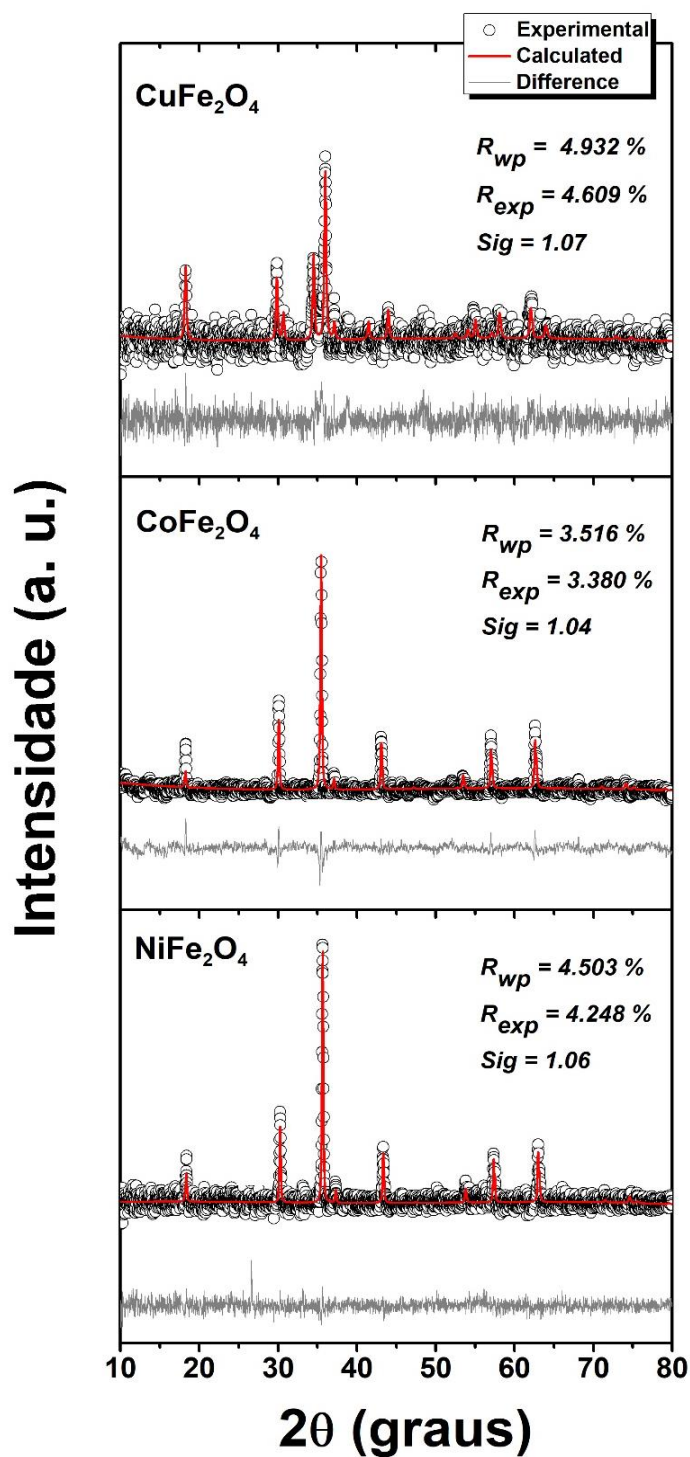


Figura 9 - Padrão de difração de raios X das nanofibras ocas das ferritas MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni) obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

A calcinação a 700 °C ao ar das nanofibras precursoras obtidas por SBS promove a cristalização de uma única fase de NiO, como confirmado pelo padrão de XRD mostrado na Figura 10a. O refinamento Rietveld do padrão de difração, pôde ser indexado no mesmo grupo de espaço cúbico da estrutura do tipo do NaCl (Fm-3m, ICSD-24018), com parâmetro de rede de 4.1793 Å e um tamanho médio de cristalito de 39 nm, indicando que as nanofibras ocas são compostas por aglomerados de nanopartículas de NiO. A análise de DRX das amostras das nanopartículas de NiO obtidas pelo método do citrato (NiO-NP), Figura 10b, revela um parâmetro de rede similar ($a = 4.1701$ Å), e um tamanho de cristalino menor de 17 nm, como esperado dada a sua temperatura de calcinação inferior (500 °C vs. 700 °C).

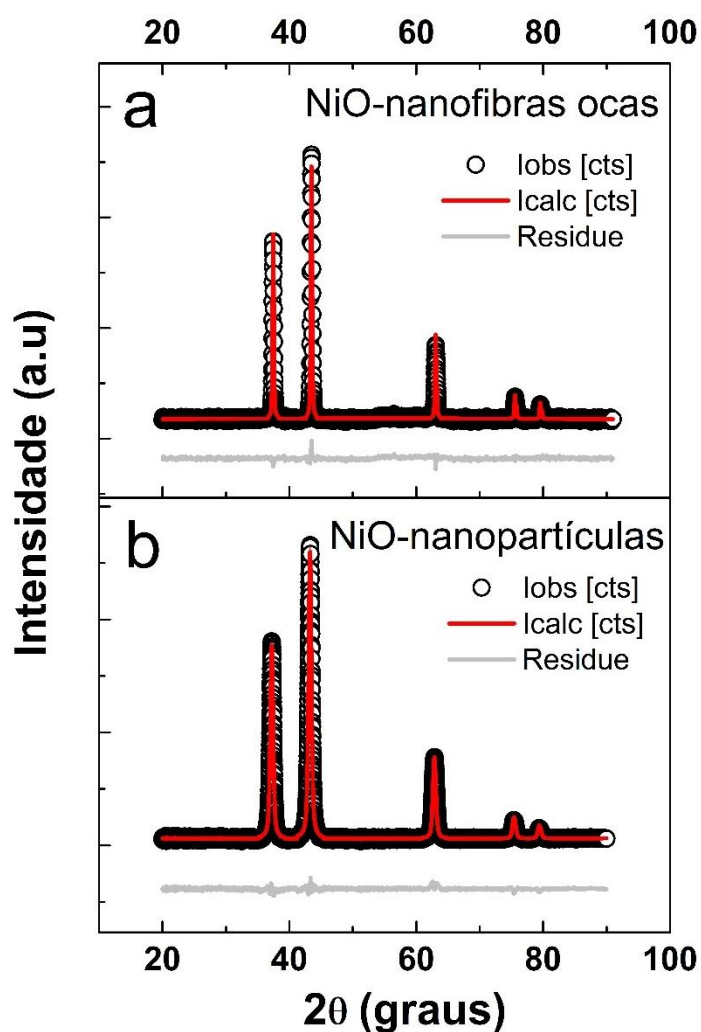


Figura 10 - Padrão de difração de raios X do NiO para as nanofibras ocas (a) e nanopartículas (b).
Fonte: autor.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

Cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$, C349)

A caracterização morfológica (FESEM) das nanofibras de C349 calcinadas a 850 °C, Figura 11a, revela que esse material é constituído por nanoplacas de cristais altamente facetados conectados entre si formando a estrutura fibrilar, como pode ser visto em detalhes na Figura 11b. O diâmetro médio foi calculado como sendo 324 ± 108 nm. Observou-se que essas fibras variam o seu diâmetro ao longo do seu eixo longitudinal, de acordo com a orientação das nanoplacas que as constitui. Essa irregularidade é devido ao crescimento aleatório dos cristais ao longo da sua orientação preferencial [002] (eixo-c). Isso explica os diferentes tamanhos e orientações dessas nanoplacas, e acaba por dificultar a obtenção de uma estrutura fibrilar oca. Essa estrutura sólida fibrilar é semelhante àquelas relatadas para fibras de C349 obtidas por electrospinning (Sekak e Lowe, 2011). A análise composicional obtida do mapeamento por EDS, Figura 12, mostrou a distribuição uniforme dos elementos Ca, Co e O. Nenhuma impureza elementar foi observada.

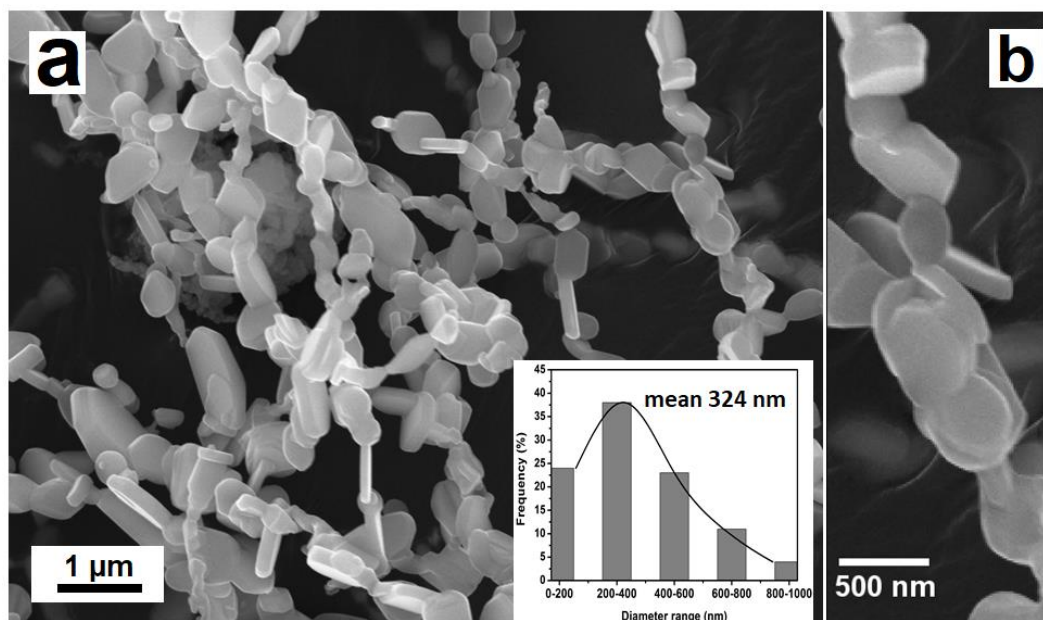


Figura 11 - (a-b) FESEM imagem das nanofibras de C349 obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, *et al.*, 2018).

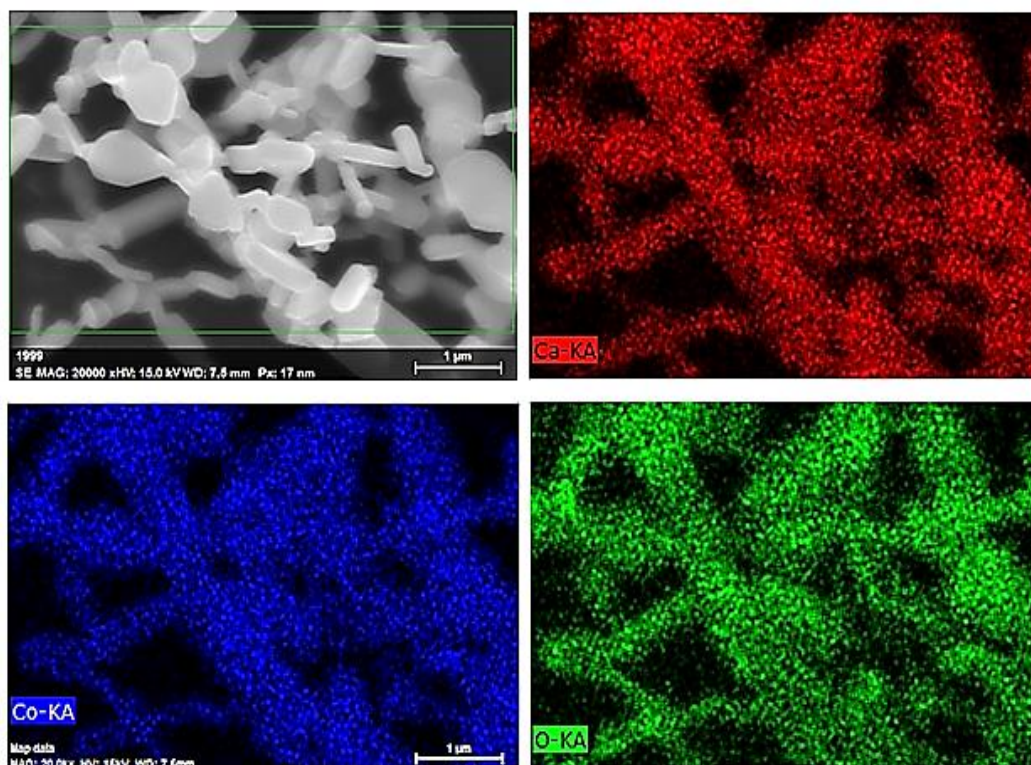


Figura 12 - Mapeamento por EDS mostrando a distribuição uniforme dos elementos Ca, Co e O das nanofibras de C349 obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, *et al.*, 2018).

Ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}$, Co e Ni)

A morfologia das nanofibras dos espinélio de ferritas calcinadas, foram caracterizadas por FESEM. A Figura 13 revela que uma morfologia com estrutura do tipo fibra-oca foi obtida com sucesso para todas as ferritas sintetizadas por SBS aqui. Essas fibras são compostas de nanopartículas interconectadas formando uma estrutura tubular que compreende uma região interna oca. O mecanismo de formação dessas estruturas ocas é discutido mais à frente. Essas nanofibras atingem até vários microns de comprimento (Figura 13a, c, e), o que favorece o contato com o substrato (Espuma-Ni) e facilitar o transporte de portadores de carga (Li *et al.*, 2017). As nanofibras calcinadas foram obtidas com o diâmetro médio de 200 ± 116 , 223 ± 85 e 257 ± 89 nm para CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente. De acordo com as imagens FESEM de alta ampliação (Figura 13b, d, f), as nanofibras ocas CuFe_2O_4 são compostas por uma monocamada de nanopartículas, enquanto as fibras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 possuem paredes mais espessas compostas por várias nanopartículas

compactadas. O que afeta claramente a espessura da parede tubular. Todas as amostras exibiram uma superfície rugosa que é desejável em eletrocatalisadores (Ahn *et al.*, 2013). Além disso, a análise de mapeamento EDS (Figura 14) mostrou uma distribuição homogênea dos respectivos elementos sobre as superfícies das nanofibras.

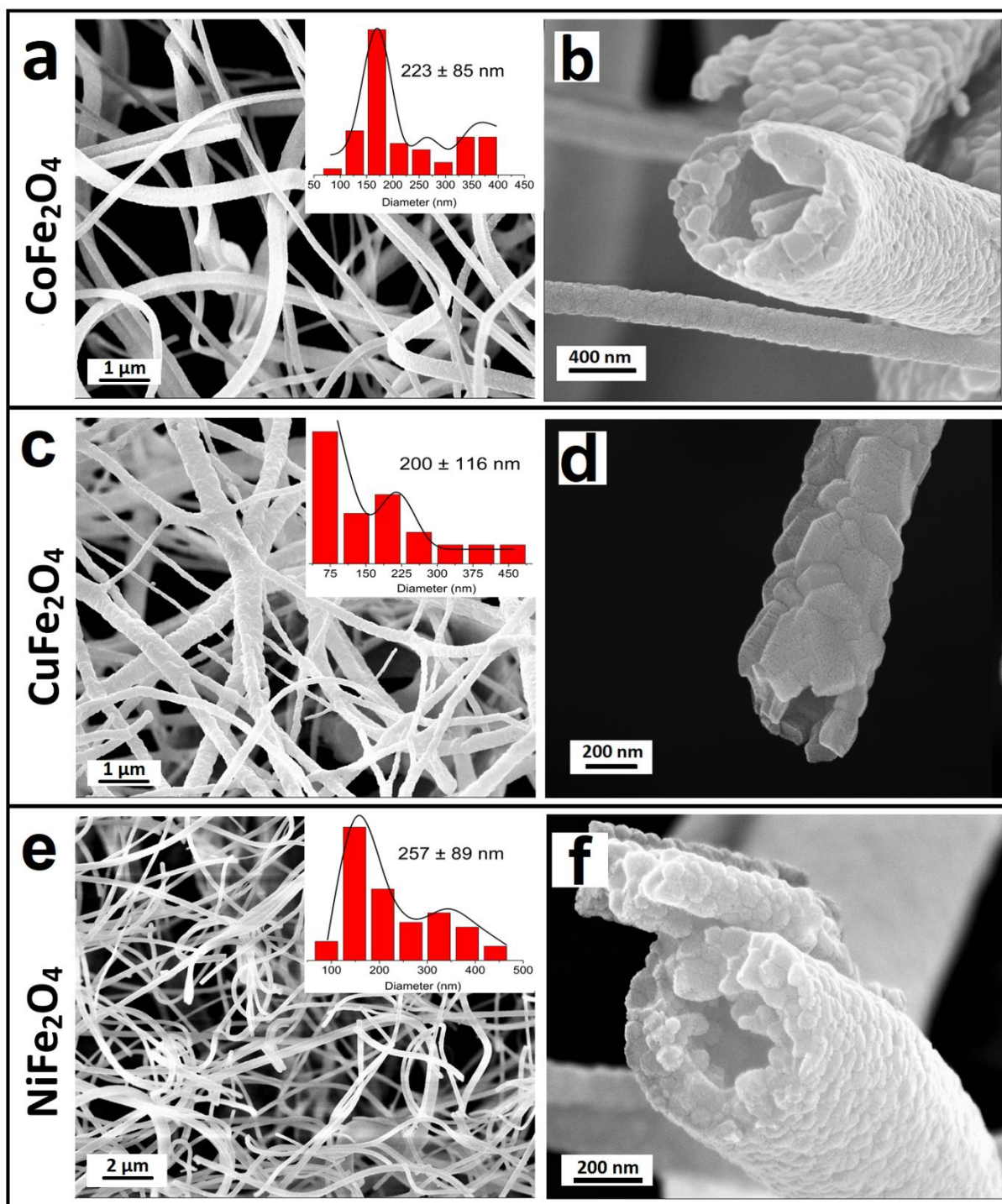


Figura 13 - Imagens de FESEM da morfologia, diâmetro e detalhes das nanofibras ocas dos espinélio de ferritas obtidas por SBS, (a-b) CoFe₂O₄, (c-d) CuFe₂O₄, (e-f) NiFe₂O₄. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

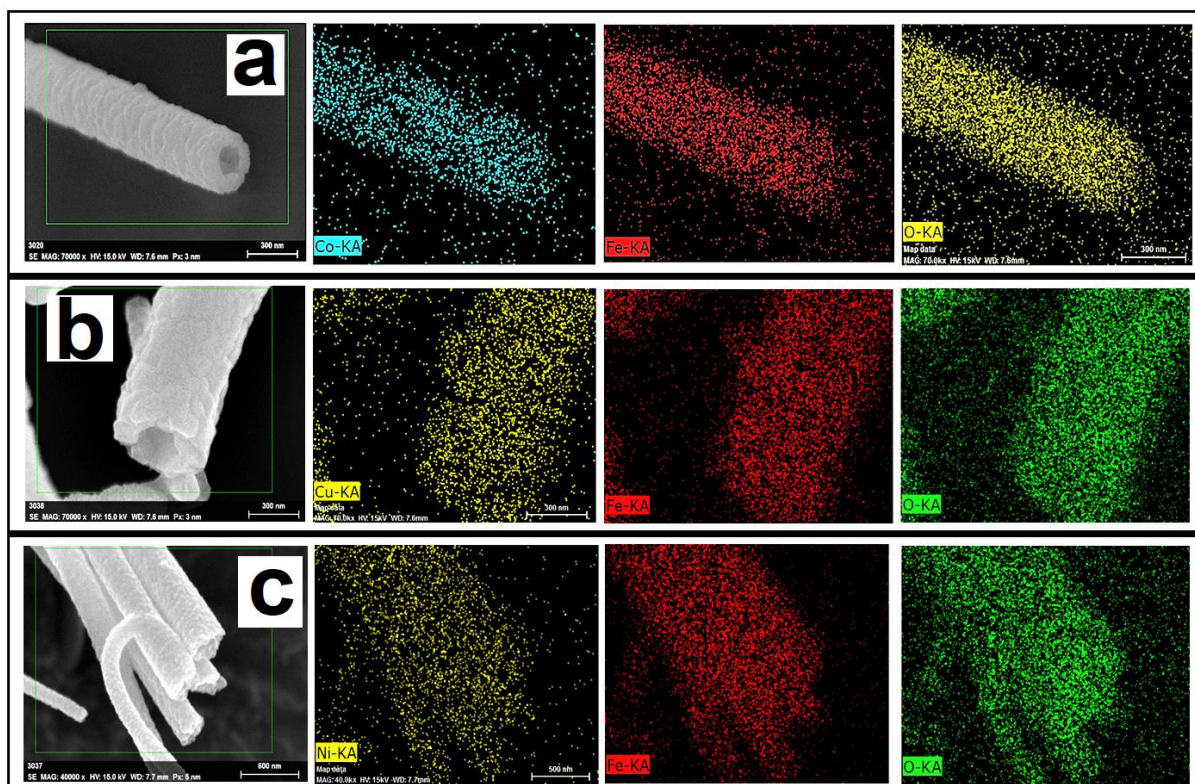


Figura 14 - Mapeamento por EDS mostrando a distribuição uniforme dos elementos Co, Cu e Ni e Fe, das nanofibras dos espinélio de ferritas MFe_2O_4 ($M = Cu, Co$ e Ni) obtidas por SBS. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

As imagens de FESEM das NiO-HN calcinadas na Figura 15a revelam nanofibras ocas com um diâmetro externo médio estimado de 320 nm, com comprimentos da ordem de vários microns. As nanofibras são compostas por uma fina parede tubular e exibem uma superfície granulosa rugosa, devido a serem compostas de nanopartículas de NiO com tamanho próximo a 50 nm (Figura 15b-c), em bom acordo com o tamanho de cristalito calculado dos padrões de DRX. A espessura da parede tubular varia entre 50 a 100 nm, o que significa que algumas nanofibras têm paredes consistindo de uma monocamada de nanopartículas, como mostrado na Figura 15d. A Figura 15e mostra a ponta de uma nanofibra obtida no modo de transmissão (campo claro) destacando os nanocristalitos de NiO de contornos escuros contrastando com as regiões de carbono amorfo que aparecem em tonalidades mais

claras. Finalmente, nota-se a distribuição homogênea de Ni ao longo das nanofibras ocas, como mostra o mapeamento por EDS na Figura 16.

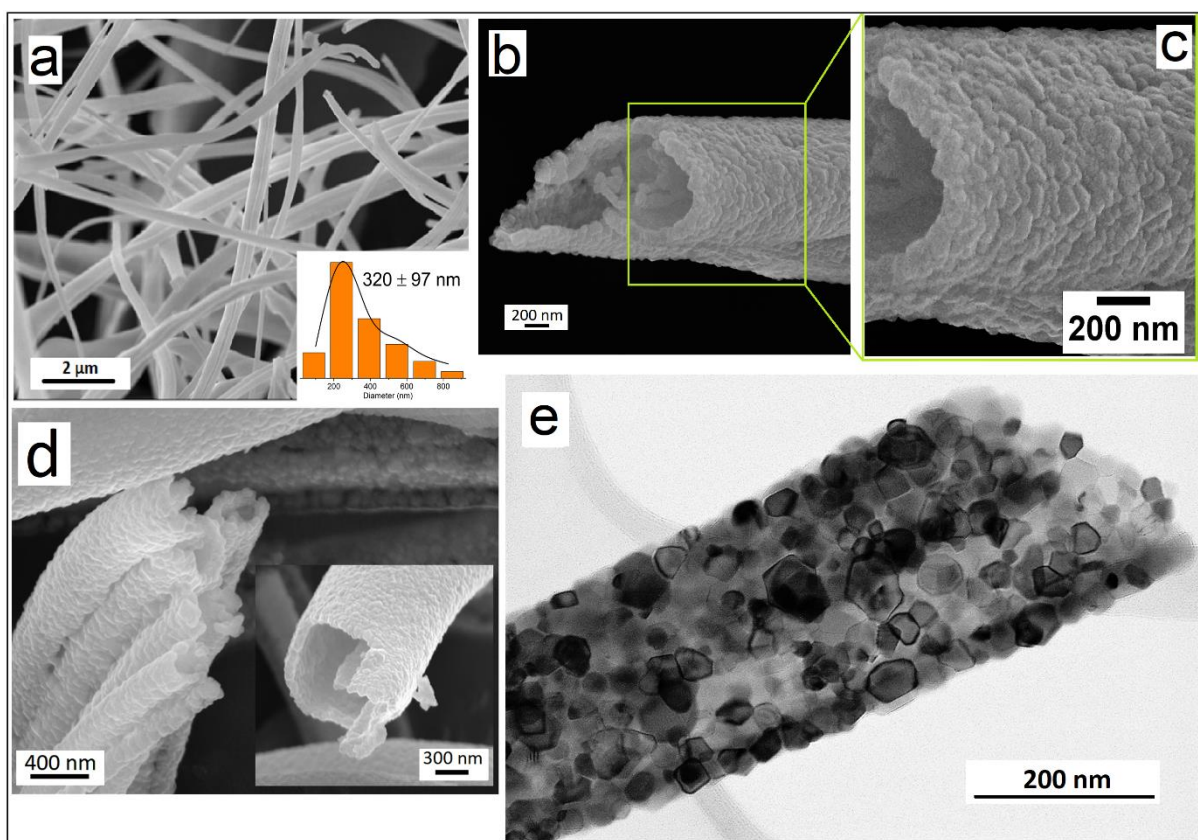


Figura 15 - Imagens obtidas por FESEM das nanofibras ocas de NiO obtidas por SBS, mostrando (a) fibras calcinadas e distribuição média dos diâmetros; (b-d) detalhes da morfologia da superfície e da parede tubular; (e) STEM (imagem no modo transmissão (campo claro)) revelando os nanocristais de NiO (contornos escuros) na presença de carbono amorfo (regiões claras). Fonte: autor.

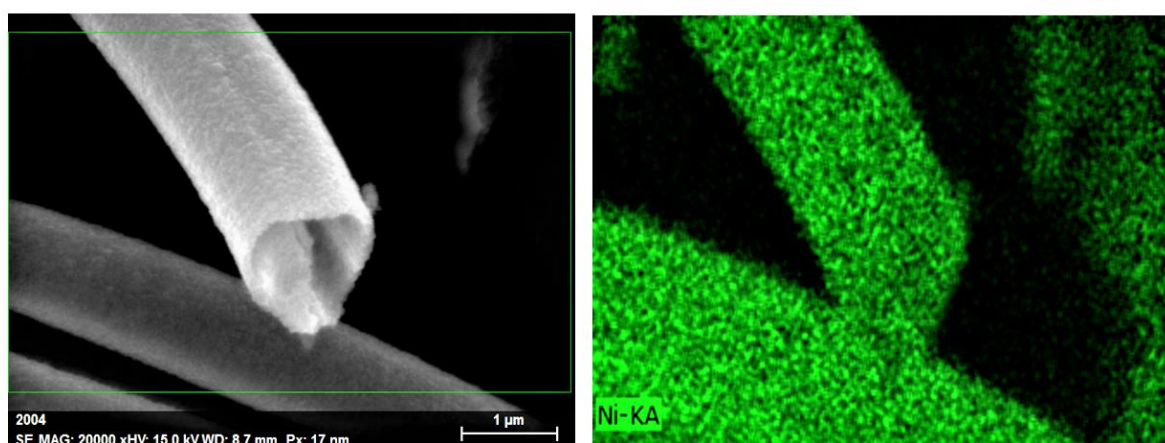


Figura 16 - Mapeamento por EDS mostrando a distribuição homogênea do elemento Ni ao longo das nanofibras ocas de NiO. Fonte: autor.

As imagens de FESEM, Figura 17, do material sintetizado pelo método do citrato, revelam a obtenção de nanopartículas de NiO que possuem a forma ligeiramente esférica, sendo pouco aglomeradas e com um tamanho médio de 23 nm, o que está de acordo com o tamanho de cristalito calculado, baseado nos dados do DRX.

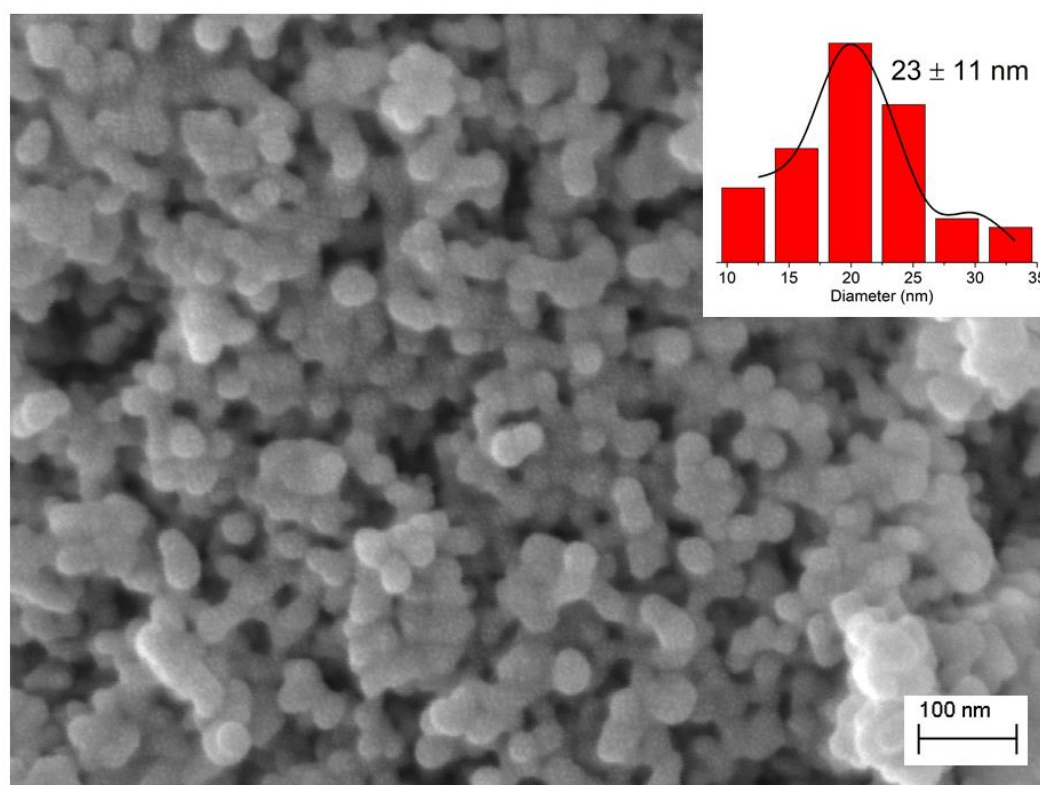


Figura 17 - FESEM das nanopartículas de NiO (NiO-NP) obtidas pelo método do citrato. Fonte: autor.

Mecanismo de formação das nanofibras ocas

O mecanismo de formação das nanofibras ocas induzido pela calcinação ainda é tema de discussão na literatura (Zhao *et al.*, 2016). Alguns autores estabelecem que a formação desse tipo de estrutura pode ser devido ao efeito *Kirkendall* (Miao *et al.*, 2017), ou *Ostwald ripening* (Mou *et al.*, 2010). No entanto, um modelo baseado na formação inicial de uma camada de gel polimérico, com consequente difusão e cristalização dos precursores metálicos tem sido o modelo mais aceito (Wang *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2016).

Este tipo de estrutura fibrilar oca pode ser obtido através de um controle sistemático do processo de calcinação (Miao *et al.*, 2017), como mostrado no mecanismo da Figura 18. A explicação para a formação das nanofibras ocas preparadas por electrospinning tem sido relatada (Miao *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2016), e pode ser aplicada às fibras produzidas pelo método SBS aqui nesse trabalho, uma vez que depende apenas da etapa de queima. Após a etapa de fiação (etapa 1), os precursores de Cu, Co Fe, ou Ni são uniformemente distribuídos ao longo da matriz de PVP para formar as respectivas fibras precursora. A 200 °C (acima da Tg do PVP, aprox. 180 °C) forma-se uma camada gel na superfície das fibras, simultaneamente, em que os precursores metálicos são decompostos, e as primeiras camadas de óxidos são formadas devido ao contato com o oxigênio do forno (etapa 2) (Miao *et al.*, 2017). A estabilização térmica a 200 °C provoca a diminuição da rigidez das cadeias do PVP, e isso serve para auxiliar a difusão das espécies metálicas para as superfícies das fibras. Finalmente, com o aumento da temperatura na etapa final de calcinação até 800 °C, o PVP decompõe-se simultaneamente em que os precursores metálicos restantes se difundem em direção à superfície das fibras para dar continuidade ao crescimento da camada de óxido, deixando a estrutura oca interna das fibras (etapa 3).

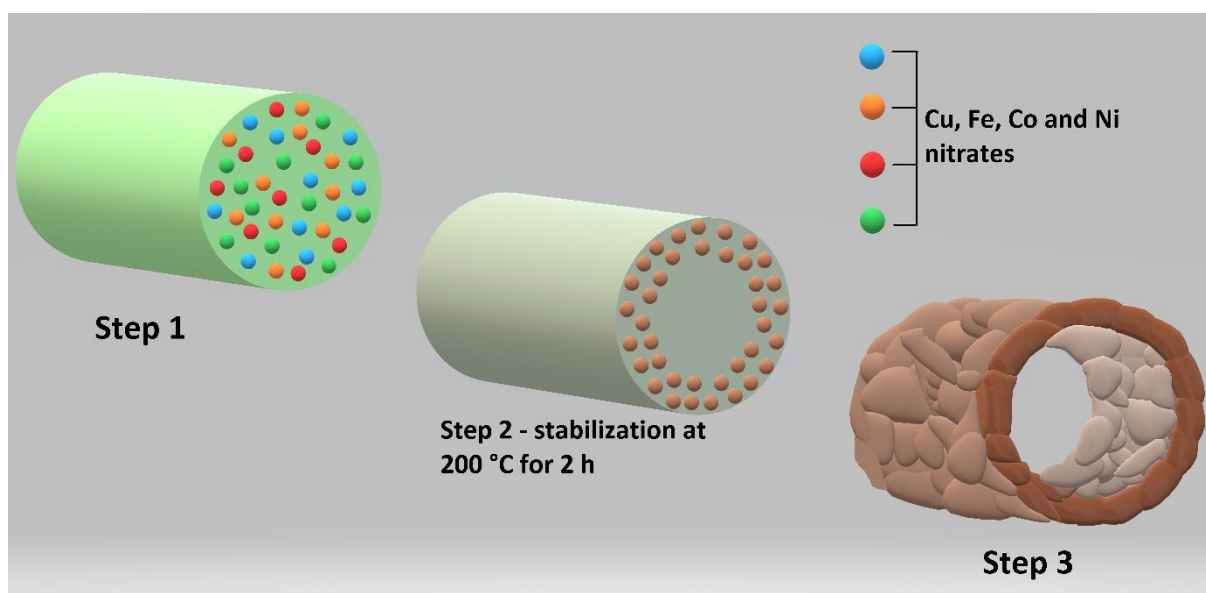


Figura 18 - Mecanismo de formação das nanofibras ocas obtidas por SBS e pelo controle sistemático da etapa de calcinação. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

4.1.3. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica das nanofibras ocas de NiO (NiO-HN), obtidas logo após o processo SBS revela três eventos principais (Figura 19). A perda de massa inicial de cerca de 18% observada até 200 °C corresponde à liberação de água do nitrato na mistura precursora inicial, que é 14,3% H₂O + 25,6% Ni(NO₃)₂ + 60,1% PVP. O segundo estágio de perda de massa de 32% começa em 250 °C e vai até 400 °C, é provavelmente relacionado à decomposição do nitrato em simultâneo com uma decomposição parcial do PVP, que foi relatado como ocorrendo acentuadamente próximo a 400 °C (Peniche *et al.*, 1993). A perda de massa acentuada de cerca de 37,5% observada na faixa de 400 °C a 450 °C significa que o PVP (60,1% da mistura inicial) não está totalmente decomposto. Por outro lado, a fração de resíduo de 12,5% implica que existe mais do que apenas NiO, que deve corresponder a 10,4% da mistura inicial. A explicação mais provável para este resíduo adicional de 2,1% é provavelmente devido à presença de carbono resultante da degradação térmica incompleta do PVP. De fato, o PVP começa a degradar-se, predominantemente, pela liberação do grupo lateral da pirrolidona, seguida pelas sequências poliênicas em temperatura mais alta (Peniche *et al.*, 1993).

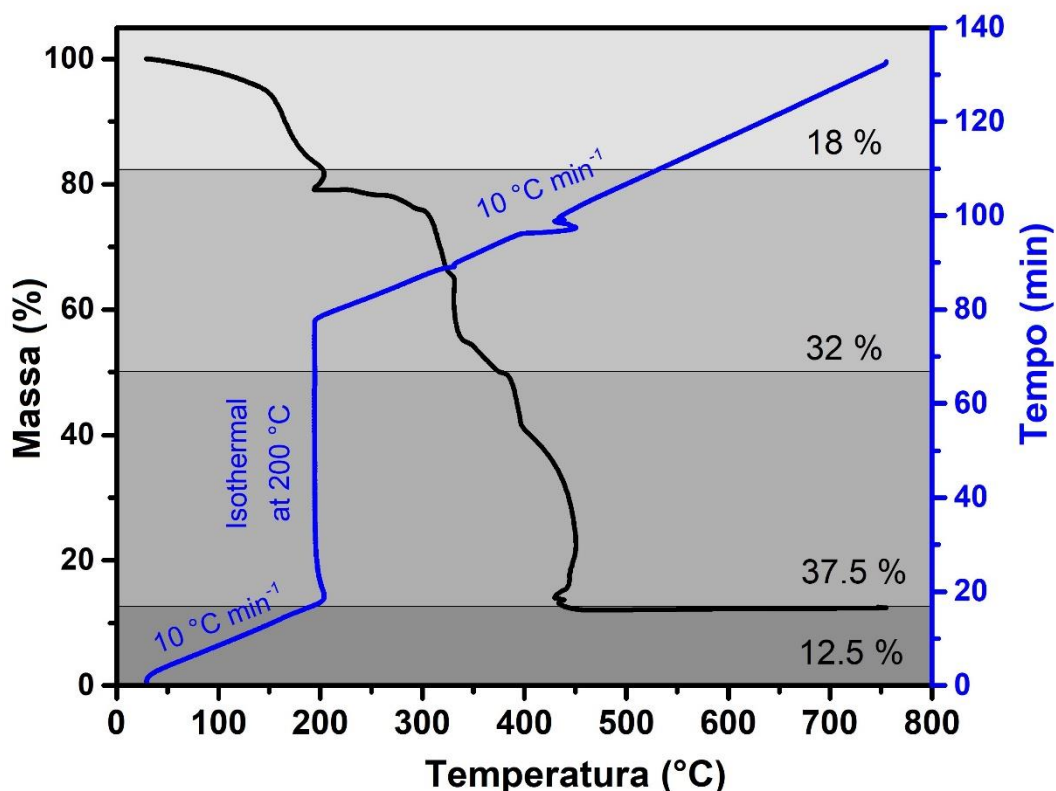


Figura 19 - Análise termogravimétrica obtida em atmosfera de ar, com isoterma de 1 h a 200 °C, para as NiO-HN. Fonte: autor.

4.1.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

Cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$, C349)

Os estados químicos da C349-nanofibras foram estudados por análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A eletroatividade da $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ é atribuída às espécies $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ presentes no subsistema CoO_2 , responsável pela condutividade elétrica do composto (Lim *et al.*, 2014). Os espectros do XPS da C349-nanofibras (Figura 20a) mostraram regiões de energia de ligação de Co 2p, O 1s, C 1s e Ca 2p. A Figura 20b mostra o resultado do espectro do XPS em alta resolução da região Co 2p_{3/2} para as C349-nanofibras, deconvoluída para revelar os estados de oxidação do cobalto Co^{2+} (43%), Co^{3+} (34%) e Co^{4+} (22,1%), em concordância com valores da literatura para a estrutura da C349 (Yu *et al.*, 2015). Particularmente, os íons Co^{3+} e Co^{4+} são responsáveis pelas adsorção de espécies intermediárias (*O, *OH e *OOH), o que promove a atividade catalítica para a OER (Lin *et al.*, 2018).

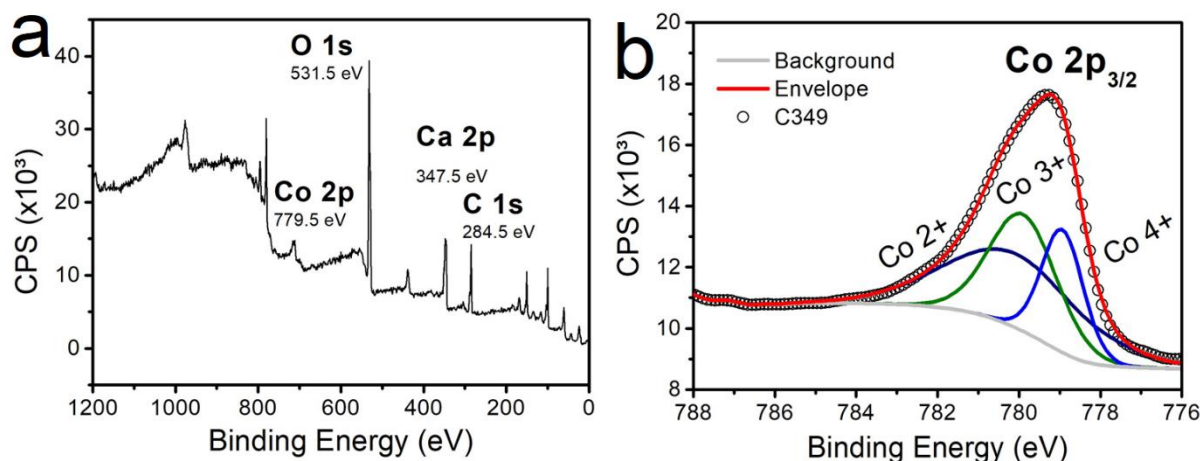


Figura 20 - Análise de XPS da C349 (a), e em (b) alta resolução da região $\text{Co } 2p_{3/2}$. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, et al., 2018).

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

Uma análise detalhada XPS foi realizada para obter uma visão mais aprofundada sobre a composição desses materiais e, para esclarecer a presença do carbono nas NiO-HN. Observa-se que, mesmo se o XPS é geralmente considerado uma técnica de análise de superfície (coleta de informações da superfície até 4 - 10 nm de profundidade), o pequeno tamanho dos cristalitos de NiO (17 - 39 nm) no presente caso, implica que o XPS, pelo menos parcialmente, também fornecerá algumas informações em massa (bulk). Os resultados do XPS para NiO-HF e NiO-NP são apresentados na Figura 20a-b. Os espectros do XPS do NiO-HN na Figura 20a mostram várias estruturas eletrônicas que podem ser atribuídas a fotoelétrons excitados a partir dos níveis de energia do núcleo do Ni (2s, 2p, 3s, 3p), O (1s) e C (1s) e fotoelétrons ejetado dos orbitais da valência do Ni (3d) e O (2s). Também revela picos originados dos processos Ni LMM e O KLL Auger. É importante notar a ausência de qualquer pico relacionado ao nitrogênio (N), o que indica a completa decomposição dos grupos nitratos e pirrolidona após o tratamento de queima.

De fato, o espectro de alta resolução do NiO-HF para o C (1s) confirma a presença de uma quantidade significativa de carbono (Figura 20c), enquanto o NiO-NP exibe apenas os traços de carbono adventícios esperados devido a uma fina camada de material carbonáceo encontrado na maioria das superfícies expostas ao ar (Figura 20f). O intenso pico de carbono da amostra NiO-HF pode ser atribuído às

ligações C-C e C-H, o que suporta a hipótese de um resíduo consistindo essencialmente de carbono grafítico e alguma pequena quantidade de sequência vinílica resultante da degradação térmica incompleta de PVP. Observe que um elevado pico de carbono também foi relatado após a produção de fibras usando PVP por SBS (Wang *et al.*, 2018) e electrospinning (Zhang *et al.*, 2018), concordado com nossas observações. É interessante notar a ausência dos picos de N (1s) no espectro do XPS (Figura 20a). Isto indica que apenas uma fração da sequência poliênica do PVP é retida, enquanto os grupos laterais (pirrolidona) são decompostos. De fato, o resíduo não-NiO, medido pela TG, é de 2,1% em peso, que está bem abaixo da fração inicial de H-C-C-H (15% em peso) estimada tendo em conta a quantidade inicial de PVP (60,1% em peso) e a fração do grupo poliênico da vinil-pirrolidona (monômero) (25%). Este material de carbono é susceptível de desempenhar um papel fundamental na aglomeração das partículas de NiO que moldam as fibras. De fato, a continuidade em estado sólido da estrutura do NiO resultante do tratamento a alta temperatura é excluída, dada a pobre capacidade de sinterização do NiO (Grilo *et al.*, 2017). O carbono residual também deve fornecer um nível hierárquico adicional de transporte de elétrons entre as nanopartículas catalisadoras que compõe a estrutura fibrilar do NiO-HN.

A varredura O1s de alta resolução do NiO-HN e NiO-NP, respectivamente, revelou os espectros O1s com três picos principais: 529,3 eV (NiO), 531,1 eV (O_v) e 532,3 eV (O_{C1}) (Figura 20d e Figura 20g). O pico do NiO é frequentemente associado a ligações de metal-oxigênio (Arciga-Duran *et al.*, 2018; Roberts e Smart, 1984; Zhang *et al.*, 2017). O pico O_v é atribuído a locais defeituosos com baixa coordenação de oxigênio. O terceiro pico (O_{C1}) está associado à absorção de grupos hidroxila, espécies orgânicas e H₂O. A amostra NiO-HN apresenta ainda um quarto pico (O_{C2}, 532,9 eV), relacionado a C-O-C (aromático) (Beamson e Briggs, 1993), possivelmente originado do PVP, e concordando com o C-OH e C-O-C identificados no espectro C (1s).

A formação de defeitos no NiO sob atmosfera de ar geralmente envolve a oxidação do Ni²⁺ a Ni³⁺ (Hauffe, 1995; Hondow *et al.*, 2011). Espectros do XPS de alta resolução do Ni 2p_{3/2} foram usados para entender melhor o estado de oxidação do Ni (Figura 20e e Figura 20h). Uma inspeção mostra a estrutura de pico duplo do NiO e picos satélites. Além disso, a presença do ombro é aparente como um componente

sobreposto. Este segundo componente é atribuído à presença de espécies de Ni^{3+} dentro da matriz de NiO. A deconvolução característica do $\text{Ni } 2p_{3/2}$ foi realizada para especificar o papel de Ni^{2+} e Ni^{3+} de acordo com (Nardi *et al.*, 2015). NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contêm Ni^{2+} , enquanto NiOOH tem Ni^{3+} . A relação $\text{Ni}^{2+} : \text{Ni}^{3+}$ estimada é de 1:1,5 e 1:2 para NiO-NP e NiO-HN, respectivamente. Os resultados são consistentes com a literatura (Biesinger *et al.*, 2009; Hondow *et al.*, 2011; Nardi *et al.*, 2015). A maior fração de Ni^{3+} nas nanofibras ocas (NiO-HN) é consistente com a temperatura mais alta de calcinação em comparação com as nanopartículas (NiO-NP), como observado na literatura (Tyuliev e Sokolova, 1991). É importante ressaltar que a observação do par redox misto $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ no NiO-HN é relatado como um fator potencialmente útil para aumentar as taxas catalíticas da OER (Tahir *et al.*, 2017).

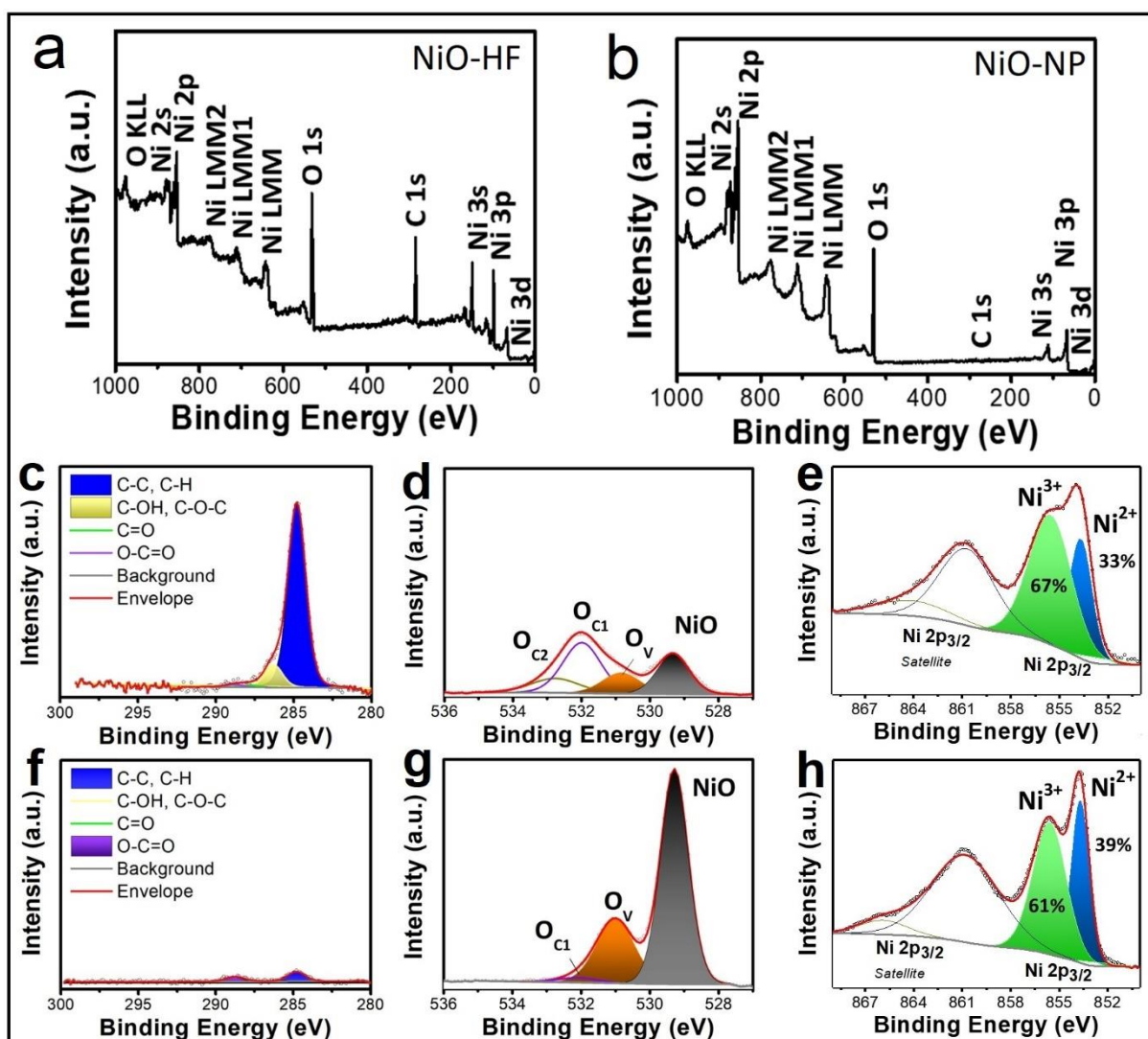


Figura 21 - Resultados do XPS e espectros de alta resolução das regiões C 1s, O 1s e Ni 2p deconvoluídas para NiO-HN (a, c-e) e NiO-NP (b, f-h), respectivamente. Fonte: autor.

4.2. Caracterização eletroquímica

4.2.1. Voltametria de varredura linear (LSV)

As atividades eletrocatalíticas de todos os eletrodos, com relação aos seus desempenhos para a reação de evolução do oxigênio (OER), foram avaliadas por medida de polarização anódica obtidas por LSV com varredura de 5 mV s^{-1} , em solução alcalina de 0,1 ou 1 M KOH.

Cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$, C349)

A atividade para OER da C349-nanofibras foi avaliada por LSV em uma faixa de potencial de 0,3 a 1,7 V vs. Ag/AgCl em 0,1 M KOH a 25 °C. Um fio de platina (Pt-fio) foi usado para fins comparativos. Como mostra a Figura 22a, C349-nanofibras mostrou atividade catalítica superior para OER em comparação ao GCE; e como era de esperar, Pt-fio teve o melhor desempenho entre os eletrodos avaliados. Para gerar uma densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , C349-nanofibras precisou de um potencial de 0,89 V contra 1,48 V para GCE. Esse resultado está em linha ao encontrado para outros eletrocatalisadores reportados na literatura, Tabela 2, sem efeitos diretamente comparativos. Uma vez que a comparação direta sem a padronização dos eletrodos não seja adequada. Pela análise das inclinações das curvas de Tafel, Figura 22b, a Pt com 76 mV dec^{-1} apresentou melhor cinética eletrocatalítica, seguida pela C349-nanofibras com 84 mV dec^{-1} e, por fim, pelo eletrodo de GCE (320 mV dec^{-1}) que é eletroquimicamente inerte.

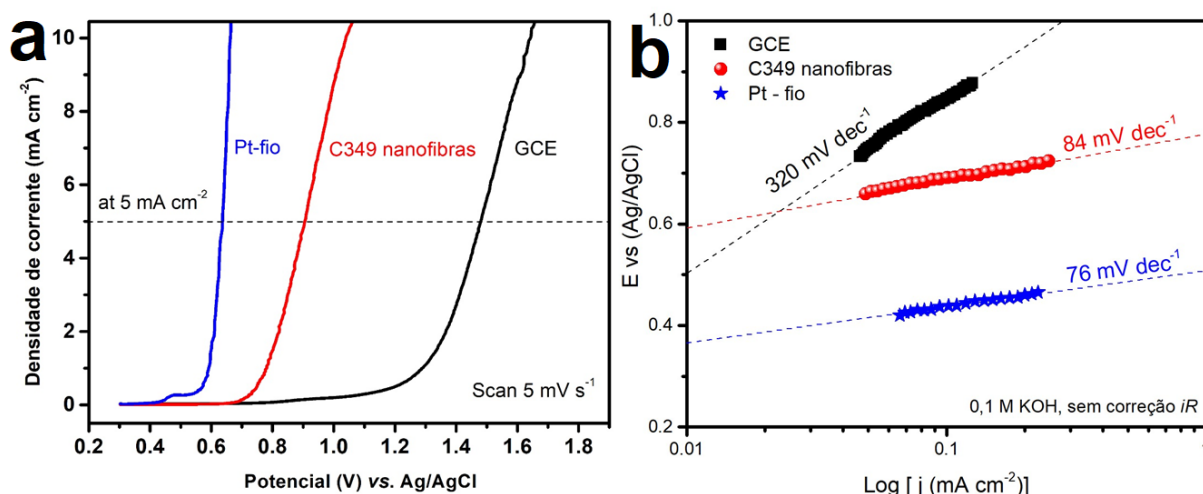


Figura 22 - Curva de polarização anódica obtida por LSV (a) e gráfico de Tafel (b) correspondente, em 0,1 M KOH para o eletrocatalisador C349-nanofibras. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, *et al.*, 2018).

Tabela 2 - Levantamento bibliográfico sobre o desempenho eletroquímico de catalisadores baseado em óxidos metálicos para OER. Fonte: adaptada de (Silva, V. D., Simões, *et al.*, 2018).

Catalisador	Eletrólito	Potencial (V) para OER a 5 mA cm^{-2}	Referência
Grafeno- Co_3O_4	0,1 M KOH	0,73 V vs. SCE	(Sun <i>et al.</i> , 2014)
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-dopado carbono}$	0,1 M KOH @ 1600 rpm	0,93 V vs. Ag/AgCl	(Wang, Q. <i>et al.</i> , 2017)
$\text{LaNiO}_3/\text{N-dopado carbono}$	0,1 M KOH	1,62 V vs. RHE	(Hardin <i>et al.</i> , 2013)
CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4	0,1 M KOH @ 1600 rpm	1,57, 1,57 e 1,65 V vs. RHE @ 10 mA cm^{-2}	(Si <i>et al.</i> , 2017)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_9$ $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_9$ $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_9$ $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_9$	1 M KOH	1,83, 1,73, 1,75, 1,69 e 1,65 V vs. RHE @ 10 mA cm^{-2}	(Mishra <i>et al.</i> , 2018)
CoFe_2O_4 – electropun NiFe_2O_4 – electropun CuFe_2O_4 – electropun MnFe_2O_4 – electropun	0,1 M KOH	1,64, 1,70, 1,68, 1,75 V vs. RHE	(Li <i>et al.</i> , 2015)
C349 - nanofibras	0,1 M KOH	0,89 vs. Ag/AgCl	Neste trabalho (Silva, V. D., Simões, <i>et al.</i> , 2018)

A eletrocatalise das C349-nanofibras é superior ao reportado para $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ com estruturas de folhas em camadas (Lim *et al.*, 2014). Além da participação de espécies ativas (Co^{3+} / Co^{4+}) presente no composto, como já foi discutido, isso também pode estar atribuído as diferentes morfologias apresentadas por esse material. Uma estrutura fibrilar constituída de nanoplacas altamente facetadas interconectadas, favorece o transporte de elétrons ao longo de sua direção longitudinal (Sekak e Lowe, 2011). O que é fundamental para a cinética dos processos faradaicos. Enquanto que outros tipos de nanoestruturas com tendências em aglomerar-se, podem atuar como espalhadores de cargas limitando e/ou reduzindo os processos globais das reações.

Ferritas MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}$, Co e Ni)

O desempenho eletroquímico para OER das nanofibras ocas dos espinélios a base de ferritas, foi estudado primeiramente por polarização anódica por LSV. Os eletrodos feitos com as nanofibras de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 apresentaram valores de sobrepotencial (η) de 367, 414 e 433 mV vs. RHE, respectivamente, para registrar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Enquanto isso, a Espuma-Ni (branco) apresentou um excesso de potencial de 525 mV vs. RHE, como mostrado na Figura 23. Estes resultados superam os relatados anteriormente para nanofibras 1D preparadas por electrospinning ($\eta = 450 \text{ mV vs. RHE}$ a 5 mA cm^{-2} em 0.1 M KOH , para CuFe_2O_4 ; $\eta = 410 \text{ mV vs. RHE}$ a 5 mA cm^{-2} em 0.1 M KOH , para CoFe_2O_4 ; e $\eta = 470 \text{ mV vs. RHE}$ a 5 mA cm^{-2} em 0.1 M KOH , para NiFe_2O_4) (Li *et al.*, 2015); Filmes finos de CoFe_2O_4 ($\eta = 490 \text{ mV vs. RHE}$ a 10 mA cm^{-2} em 1 M NaOH) (Sagu, Mehta e Wijayantha, 2018); Nanocubos 3D de CoFe_2O_4 ($\eta = 450 \text{ mV vs. RHE}$ a 10 mA cm^{-2} em 1 M NaOH) e Nanofolhas 2D de NiFe_2O_4 ($\eta = 460 \text{ mV vs. RHE}$ a 10 mA cm^{-2} em 1 M NaOH) (Mahala, Sharma e Basu, 2018).

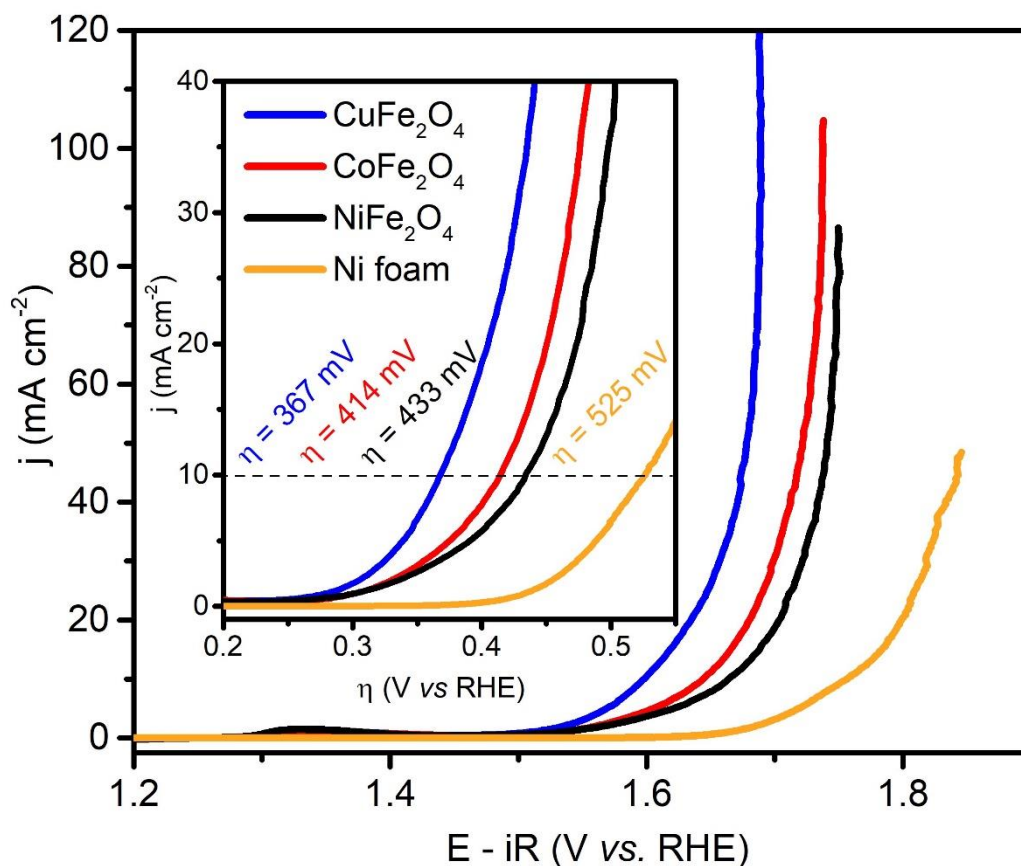


Figura 23 - Curva de polarização anódica por LSV coletada a 5 mV s^{-1} em 1 M KOH para as nanofibras ocas de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , e o substrato em branco (Espuma-Ni, *Ni foam*). Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

Análises das inclinações de Tafel foram realizadas para investigar a cinética eletrocatalítica para OER. Como mostrado na Figura 24, os valores das inclinações de Tafel foram de 82 mV dec^{-1} , 95 mV dec^{-1} e 134 mV dec^{-1} para CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente, confirmando novamente o melhor desempenho para OER das nanofibras ocas de CuFe_2O_4 . Os diferentes valores das inclinações de Tafel sugerem que os catalisadores têm diferentes passos determinantes na velocidade e caminhos de reação (Li *et al.*, 2017; Shinagawa, Garcia-Esparza e Takanabe, 2015). O elevado valor da inclinação de Tafel ($> 120 \text{ mV dec}^{-1}$) apresentado pela nanofibra de NiFe_2O_4 pode estar associado à adsorção de espécies primárias não reativas na superfície do eletrodo (Shinagawa, Garcia-Esparza e Takanabe, 2015).

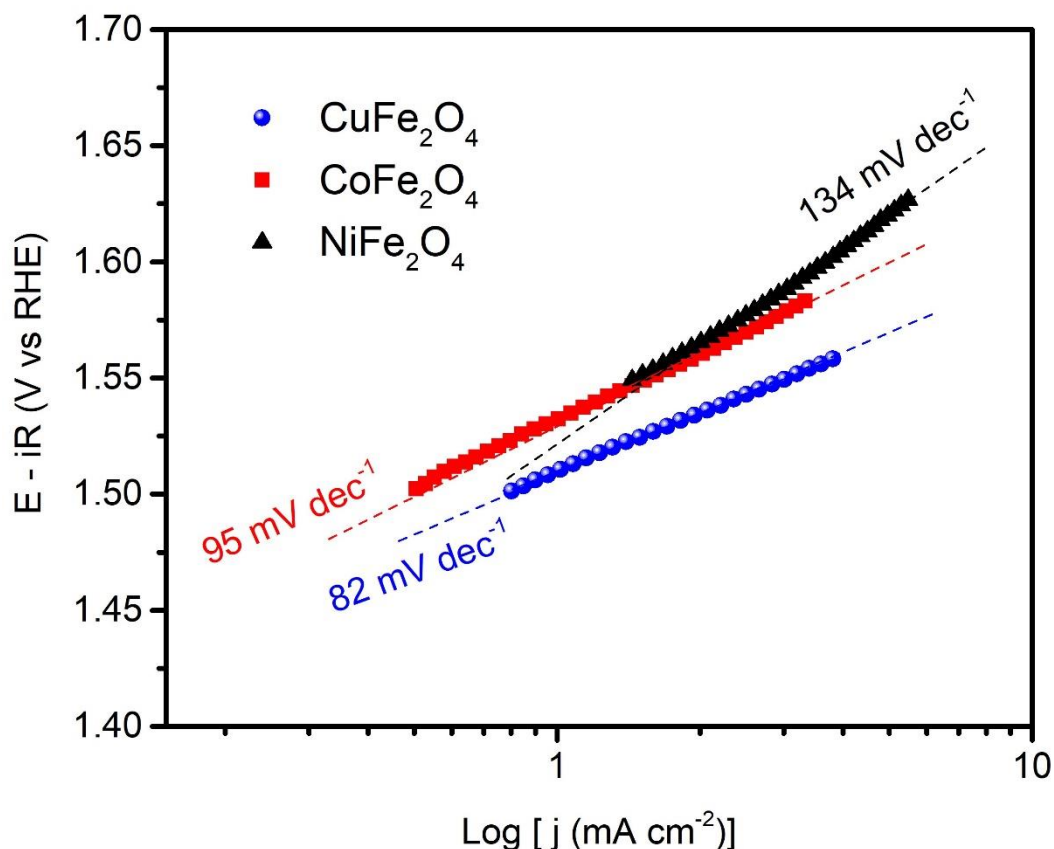


Figura 24 - Inclinações de Tafel correspondente dos resultados das curvas de LSV, para as nanofibras ocas de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 . Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

A curva de polarização para as NiO-HN e NiO-NP coletada a 5 mV s^{-1} em 1 M KOH é mostrada na Figura 25, juntamente com os dados para a Espuma-Ni em branco como referência. O eletrodo de NiO-HF exigiu apenas um sobrepotencial de 340 mV vs. RHE para registrar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , contra 450 mV vs. RHE para NiO-NP e 510 mV vs. RHE para a Espuma-Ni (branco). A Tabela 3 lista uma série de dados da literatura para mostrar que este nível de polarização para OER do NiO-HF é menor do que aquele tipicamente relatado para eletrocatalisadores baseados em NiO, e, comparável ao desempenho de NiO com outros tipos de suporte de carbono (por exemplo, nanotubos de carbono) ou compostos baseados em NiFe. O alto desempenho também é mostrado para densidades de corrente mais altas, exigindo sobrepotenciais de apenas 430 , 460 e 480 mV vs. RHE para densidades de corrente de 100 , 200 e 400 mA cm^{-2} , respectivamente.

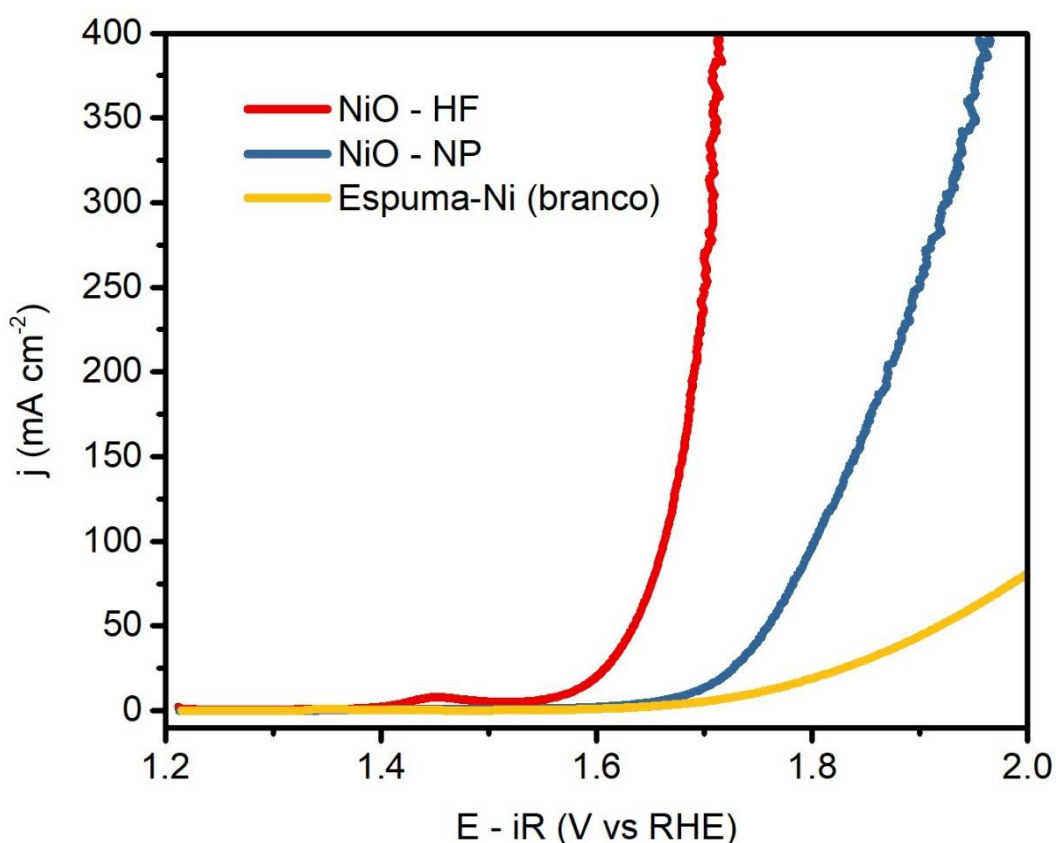


Figura 25 - Curva de polarização anódica por LSV coletada a 5 mV s^{-1} em 1 M KOH para NiO-HF, NiO-NP e Espuma-Ni (branco). Fonte: autor.

O LSV plotado na forma de $\log$ (densidade de corrente (J) vs. potencial) destaca dois picos redox, um em $1,35 \text{ V vs. RHE}$ e outro em $1,44 \text{ V vs. RHE}$ (Figura 26), que pode ser atribuída à eletro-oxidação de Ni(OH)_2 para NiOOH (Nardi *et al.*, 2015; Wu, Zou, *et al.*, 2018), em acordo com a análise de XPS. O Ni(OH)_2 é formado na superfície do NiO ou Ni quando o óxido é imerso na solução alcalina. Essa transição é fortemente dependente das características morfológicas e dos estados químicos da superfície do eletrodo e envolve quatro fases principais, conforme sugerido por (Bode, Dehmelt e Witte, 1966). O $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ hidratado e turbostrático tende a se formar primeiro na superfície do Ni metálico exposto, evoluindo então para um $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ anidro cristalino e estável (isoestrutural com burcita). Ambos os polimorfos podem ser prontamente eletro-oxidados dando origem a diferentes fases de NiOOH : $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \gamma\text{-NiOOH}$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$, o último ocorrendo em potenciais anódicos maiores (Barnard, Randell e Tye, 1981; Bode, Dehmelt e Witte, 1966; Louie e Bell, 2013).

A presença dos dois picos redox na Figura 26 pode, assim, ser atribuída a estas duas reações de oxidação. A intensidade relativa dos picos sugere que $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \gamma\text{-NiOOH}$ é o processo mais importante na Espuma-Ni em branco (de acordo com observações anteriores de que $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é formado primeiramente sobre a superfície do Ni metálico) (Barnard, Randell e Tye, 1981; Bode, Dehmelt e Witte, 1966; Louie e Bell, 2013), enquanto $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ é o processo dominante em ambas as amostras de NiO (HN e NP), particularmente no caso das NiO-HF, onde a corrente de oxidação (9 mA cm^{-2}) é dez vezes maior que a das NiO-NP ($0,9 \text{ mA cm}^{-2}$). Portanto, o número potencialmente maior de locais ativos de NiOOH nas NiO-HF também pode contribuir para a atividade da OER aprimorada.

Além disso, tem sido geralmente aceito que $\beta\text{-NiOOH}$ tem maior atividade para OER do que $\gamma\text{-NiOOH}$ (Lyons e Brandon, 2008; Swierk *et al.*, 2015; Trotochaud *et al.*, 2014). Este último foi questionado recentemente devido ao impacto descontrolado e positivo das impurezas de Fe existentes no eletrólito que tendem a incorporar no $\beta\text{-NiOOH}$ durante o envelhecimento, formando assim o catalisador otimizado (NiFe)OOH (Swierk *et al.*, 2015; Trotochaud *et al.*, 2014; Xiao, Shin e Goddard, 2018). Este efeito não pode ser excluído no nosso caso, mas deve ser semelhante para os três eletrodos, permitindo assim as suas classificações comparativas observadas. Além disso, como as medidas foram realizadas em amostras frescas, sem qualquer tipo de envelhecimento (por exemplo, submetendo os eletrodos a múltiplas varreduras de CV acima da temperatura ambiente) (Swierk *et al.*, 2015; Trotochaud *et al.*, 2014), a magnitude do efeito das impurezas de Fe aqui deve ser baixa ou, praticamente, nula.

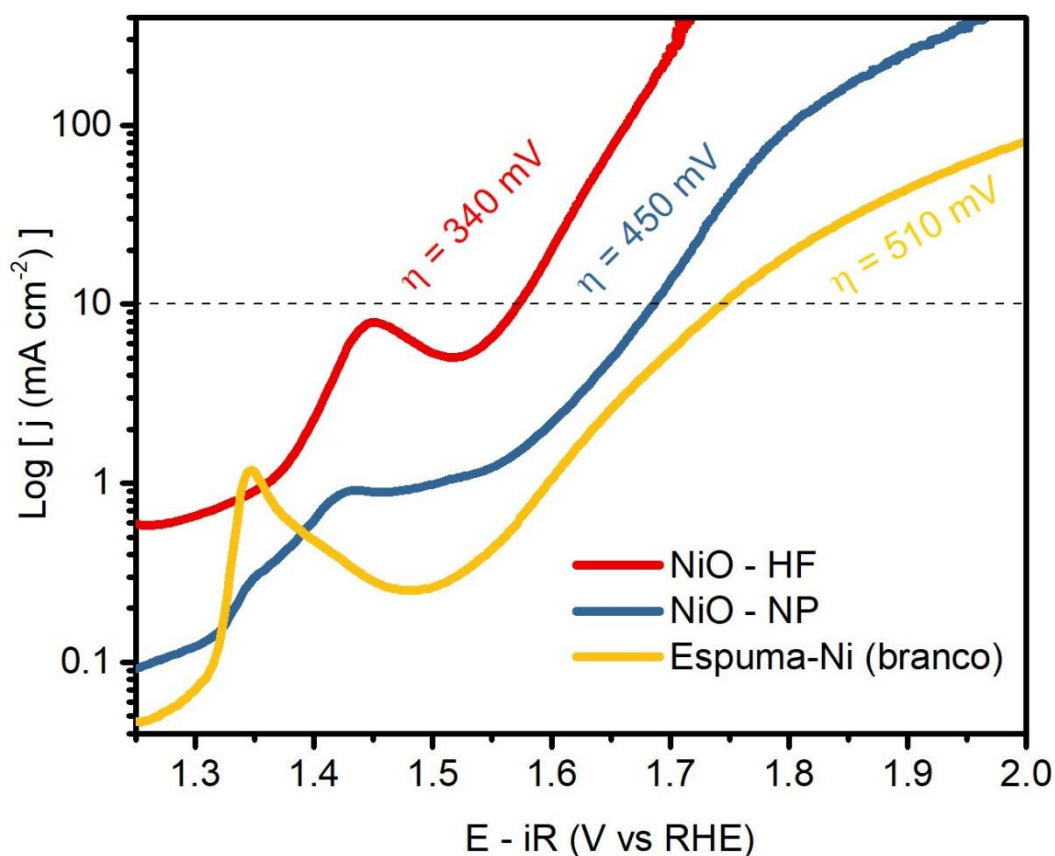


Figura 26 - Visão ampliada de na escala de log destacando os picos de oxidação do níquel em 1,35 - 1,45 V vs. RHE. Fonte: autor.

As inclinações Tafel foram calculadas como mostrado na Figura 27. A menor polarização do eletrodo NiO-HF é refletida pela menor inclinação entre os três eletrodos, equivalente a 84 mV dec^{-1} . Isso aumenta para 111 mV dec^{-1} para NiO-NP e para 126 mV dec^{-1} para a Espuma-Ni em branco. Os valores são obtidos em sobrepotenciais relativamente altos para evitar a contribuição da corrente redox da transição $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiOOH}$ e, portanto, podem ser afetados por limitações de transferência de massa. No entanto, há uma concordância muito boa com a faixa de valores relatados na literatura para composições semelhantes livres de Fe (ver Tabela 3).

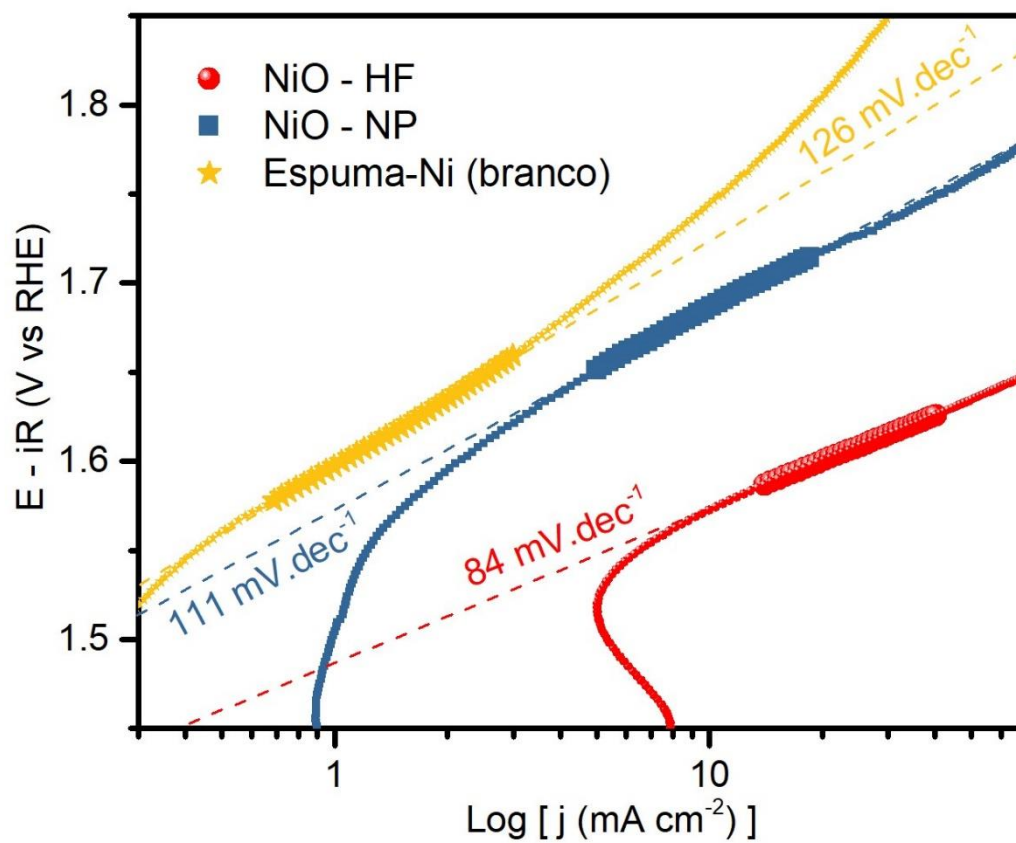


Figura 27 - As inclinações Tafel correspondentes dos resultados da polarização por LSV, coletada a 5 mV s⁻¹ em 1 M KOH para NiO-HF, NiO-NP e Espuma-Ni (branco). Fonte: autor.

Tabela 3 - Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores à base de Ni para OER. Fonte: autor.

Eletrocatalisador	η (mV) vs RHE @ 10 mA cm ⁻²	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Eletrólito	Referências
NiO-HF/Espuma-Ni	340	84	1 M KOH	Neste trabalho
NiO-NP/Espuma-Ni	450	111	1 M KOH	Neste trabalho
Espuma-Ni (branco)	510	126	1 M KOH	Neste trabalho
NiO/Espuma-Ni (300 °C)	504	57	1 M KOH	(Liang <i>et al.</i> , 2016)
NiO/Espuma-Ni (350 °C)	345	53		
NiO/Espuma-Ni (400 °C)	419	55		
NiO/Espuma-Ni (450 °C)	488	60		
3D NiO _x / Espuma-Ni	390	80	1 M KOH	(Han <i>et al.</i> , 2015)
NiCo ₂ O ₄ /NiO Nanofolhas/GCE*	360	61	1 M NaOH	(Mahala e Basu, 2017)
NiFeOOH/nanotubos de carbono	286	58	1 M KOH	(Rong <i>et al.</i> , 2016)
NiO/nanotubos de carbono por ALD/GCE	315	50	1 M KOH	(Fan <i>et al.</i> , 2018)
NiO _x /GCE	420	N/A	1 M NaOH	(McCrorry <i>et al.</i> , 2013)
NiFeOx/CGE	350			
Óxido de grafeno reduzido-NiO/Ni/GCE	530	81	1 M KOH	(Wang, Watanabe e Zhao, 2017)
NiO-nanofolhas/tecido de carbono	422	116	0.1 M KOH	(Cheng <i>et al.</i> , 2015)
NiO-NiFe ₂ O ₄ , Co-dopado/Espuma-Ni	186	38	1 M KOH	(Wu, Wang, <i>et al.</i> , 2018)
NiO-nanofolhas, Fe-dopado / Espuma-Ni	206	49	1 M KOH	(Wu, Zou, <i>et al.</i> , 2018)
Ni _{0.8} Co _{0.1} Fe _{0.1} O _x Hy/ Espuma-Ni	239	45	1 M KOH	(Zhao <i>et al.</i> , 2018)

* GCE (Glassy Carbon Electrode, eletrodo de carbono vítreo).

4.2.2. Área eletroquimicamente ativa (ECSA)

Ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni)

Inicialmente, a voltametria cíclica (CV) foi empregada em uma região não-faradaica (0,15 – 0,25 V vs. Ag/AgCl), com taxas de varreduras de 5 a 200 mV s^{-1} , para determinação da capacitância da dupla camada (C_{DL}) e, conseqüentemente, da área eletroquimicamente ativa (ECSA). As Figura 28a-c mostram os voltamogramas dos eletrodos CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente. Os resultados apresentam curvas com formato retangular sem a presença de picos característicos de processos faradaicos (redox). O aumento na área da curva proporcional com a taxa de varredura observado fica sendo estritamente atribuído à corrente capacitiva da C_{DL} (BRETT e BRETT, 1994).

A partir dos valores da corrente anódica (i_a) extraídos das curvas CV, a C_{DL} foi calculada, como mostrado na Figura 28d. Assim, o valor da ECSA para as nanofibras de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 foram de 225, 107 e 38 cm^2 (Figura 28), respectivamente. Isto significa que as nanofibras ocas de CuFe_2O_4 possuem um número superior de locais ativos expostos a reações superficiais, aumentando seu desempenho para OER. Está bem estabelecido que o desempenho para OER está relacionado com o número de sítios ativos na superfície capazes de interagir com espécies intermediárias (*O, *OH ou *OOH) (Chakrapani *et al.*, 2017). Estudos teóricos e experimentais baseados em várias famílias de óxidos de metais de transição ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), mostraram que as ligações Cu-O ou Cu-M-O, apresentam alta energia de adsorção de intermediários (Calle-Vallejo *et al.*, 2013, 2015). Além disso, o elevado estado oxidativo das espécies $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{4+}$ formadas durante as etapas da OER tem sido explorado para eletrólise da água (Gawande *et al.*, 2016) devido à sua forte interação com moléculas de água e clivagem da ligação H-O (Feng *et al.*, 2018), etapa essencial para formar O_2 (Mahala, Sharma e Basu, 2018). Isso pode explicar o maior valor da ECSA obtido para as nanofibras de CuFe_2O_4 .

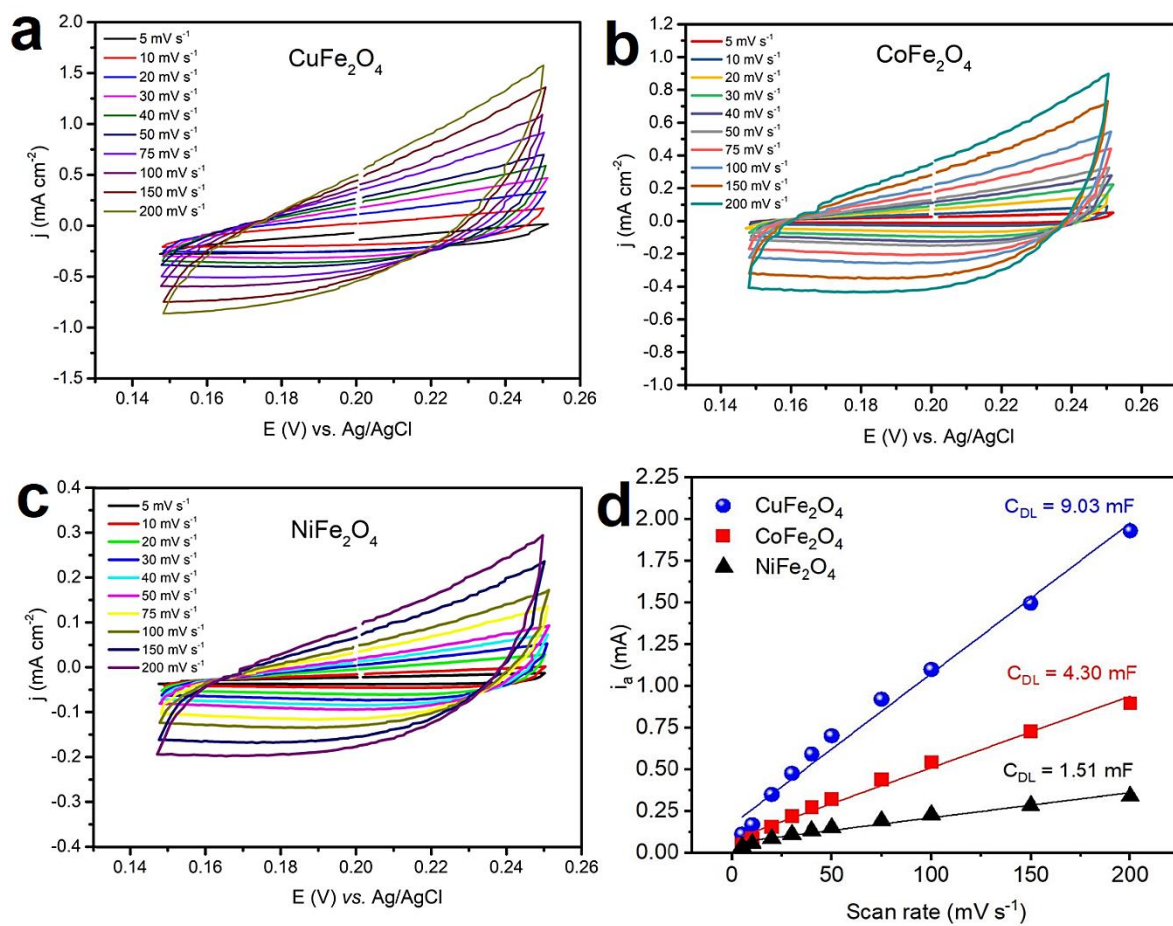


Figura 28 - Voltamogramas dos eletrodos de nanofibras ocas de (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4 ; (d) corrente anódica (i_a) como função da taxa de varredura para determinar o C_{DL} , extraídos dos voltamogramas correspondentes. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

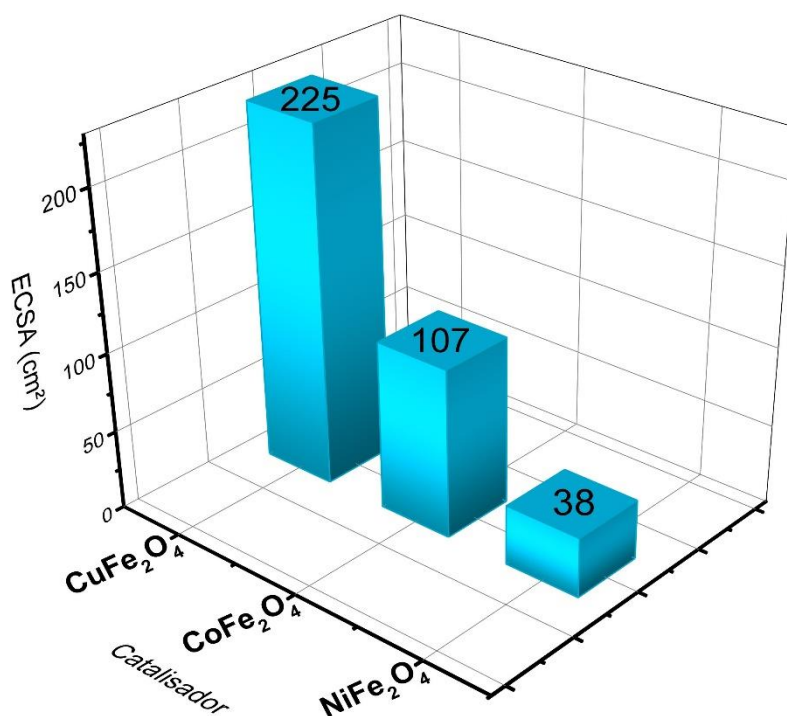


Figura 29 - Valores de ECSA calculados para as nanofibras de CuFe₂O₄, CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄. Fonte: autor.

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

De forma análoga, o cálculo da ECSA para as nanofibras ocas e nanopartículas de NiO, foi realizado partindo da obtenção das curvas de voltametria cíclica (CV), em uma região de potencial (ΔE) não faradaica (0,23 – 0,33 V vs. Ag/AgCl), com taxas de varreduras de 10 - 100 mV s⁻¹, permitindo determinar a capacitância da dupla camada (C_{DL}) dos eletrodos. Os voltamogramas das Figura 30a-b, mostram curvas com formato retangular isentas de picos característicos de reações redox, para ambos os eletrodos de NiO-HN e NiO-NP. A Figura 30c mostra o resultado da inclinação extraída da relação entre a densidade de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v). O eletrodo NiO-HN apresentou maior declividade que o NiO-NP, correspondendo a maiores valores de C_{DL} e, conseqüentemente, maior ECSA (Sun *et al.*, 2017). Os valores da ECSA obtidos, Figura 30d, foram de 204 e 43 cm² para o NiO-HN e NiO-NP, respectivamente. Esses resultados são corroborados pelos dados das análises

de XPS, que mostrou uma maior quantificação de espécies ativas para OER (Ni^{3+}), presentes na superfície das NiO-HN.

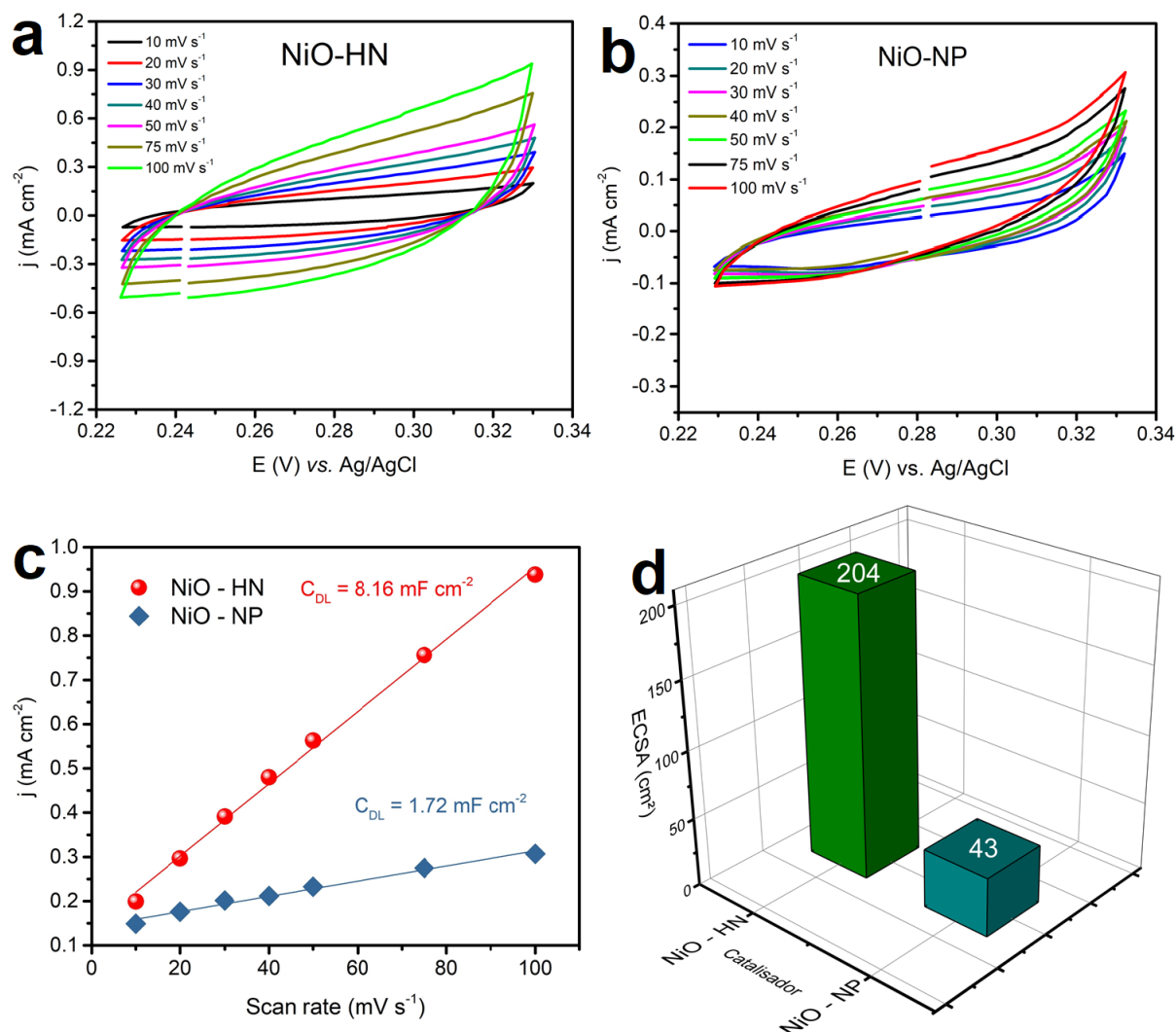


Figura 30 - Voltamogramas dos eletrodos (a) NiO-HN e (b) NiO-NP. Em (c) corrente anódica (i_a) como função da taxa de varredura para determinação da C_{DL} . Valores (d) da ECSA calculados para os eletrodos correspondentes. Fonte: autor.

4.2.3. Turnover frequency (TOF)

Ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni)

O turnover frequency (TOF) é outro parâmetro crítico usado para avaliar o desempenho de eletrocatalisadores. Ela representa a taxa de espécies produzidas em

mol por átomo de metal da superfície por segundo (McCrory *et al.*, 2013), aqui mol O₂ s⁻¹. A Figura 31 mostra a relação linear do log TOF *versus* η durante o regime da OER. A relação entre esses parâmetros eletroanalíticos têm sido estabelecida como estritamente dependente um do outro (Costentin *et al.*, 2012). Observou-se que o melhor desempenho apresentado aqui foi para as nanofibras ocas de CuFe₂O₄, que combina baixo η para valores superiores de TOF. Especificamente a um sobrepotencial de 400 mV vs. RHE, os TOFs calculados foram: CuFe₂O₄ (2×10^{-3} s⁻¹) > CoFe₂O₄ ($1,1 \times 10^{-3}$ s⁻¹) > NiFe₂O₄ ($0,8 \times 10^{-3}$ s⁻¹). Esses resultados mostram que, maiores conversões catalíticas são obtidas devido à alta abundância de sítios ativos dispostos para à reação no eletrocatalisador.

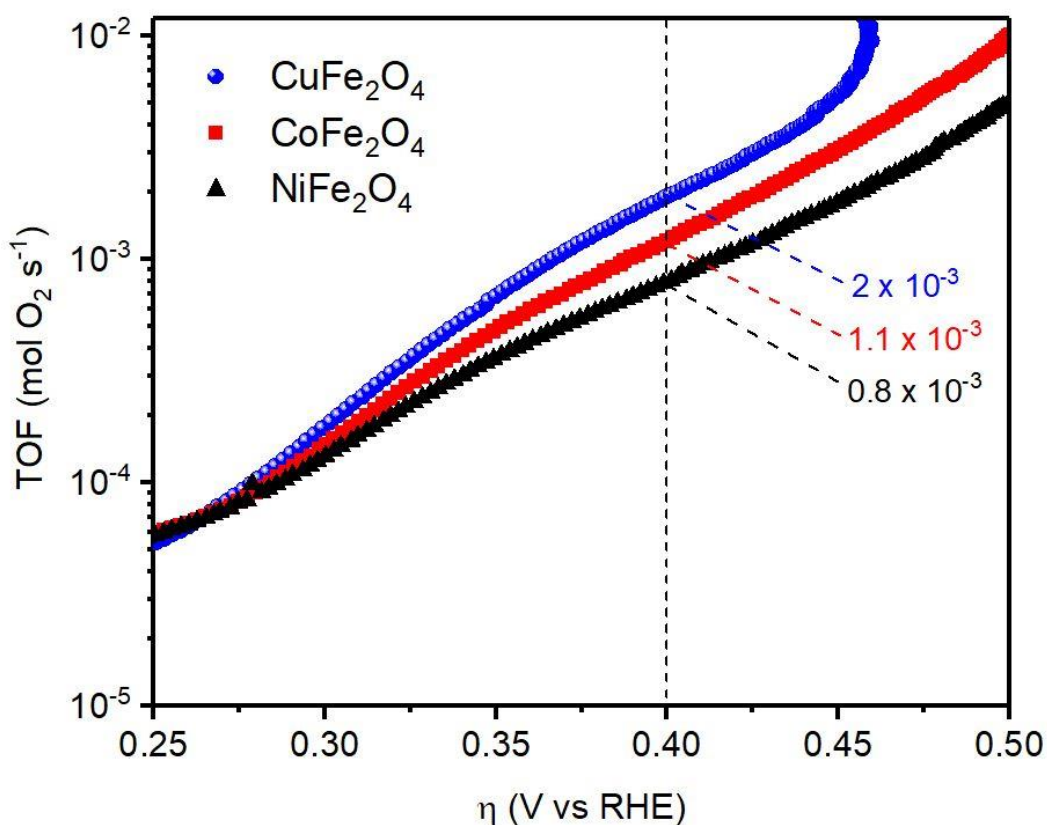


Figura 31 - Log TOF vs. η , com os respectivos valores obtidos para uma densidade de corrente correspondente a um η = 400 mV vs. RHE. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

Para as nanoestruturas de NiO, o TOF também foi utilizado para avaliar o desempenho desses eletrocatalisadores de acordo com suas diferentes morfologias (Mahala e Basu, 2017; McCrory *et al.*, 2013). O valor TOF calculado para um sobrepotencial de 400 mV vs. RHE foi de $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para NiO-NP, enquanto que para o eletrocatalisador NiO-HN foi de $3,9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Isso representa um desempenho 122 vezes superior das nanofibras ocas em comparação com as nanopartículas de NiO. Esse resultado pode ser atribuído à estrutura das nanofibras ocas pelas suas propriedades de transporte (Li e Zheng, 2017), que aumenta o acesso de intermediários (*O, *OH ou *OOH) a locais de Ni ativos, conforme foi verificado pela ECSA; assim como também, pela disponibilidade maior de espécies ativas evidenciadas pela análise de XPS. A Figura 32 mostra a relação entre o log TOF *versus* η , onde é possível observar o desempenho superior do eletrodo NiO-HN durante todo o regime da OER.

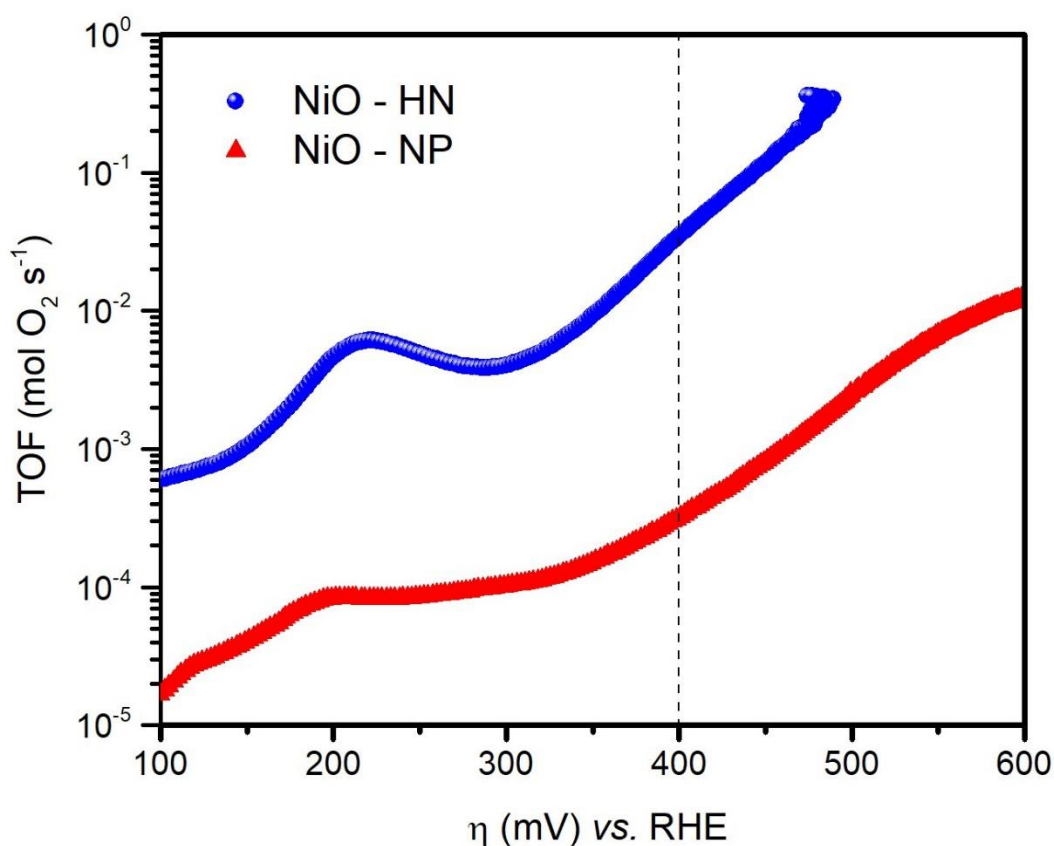


Figura 32 - Resultado do log TOF vs. η , para os eletrocatalisadores NiO-HN e NiO-NP. Fonte: autor.

4.2.4. Cronopotenciometria (CP)

Ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni)

A análise da cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} em 1 M KOH (Figura 33) revelou excelente estabilidade eletroquímica das nanofibras de CuFe_2O_4 durante 21.600 s (6 h) em todo o processo da OER. Nenhuma evidência de degradação foi observada. Esta estabilidade durante o início da OER tem sido atribuída a uma rápida reconstrução da dupla camada elétrica (EDL), essencial para a adsorção de OH^- , e que representa qualitativamente a ECSA disponível para a reação (Li e Chuang, 2018). E, que, provavelmente, têm sido beneficiada pela característica altamente rugosa da superfície das nanofibras de CuFe_2O_4 . Em contraste, as nanofibras de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 mostraram uma estabilização mais lenta durante o estágio inicial do processo catalítico, o que pode estar associado ao bloqueio de sítios ativos devido à formação de bolhas durante o regime da OER (Ahn *et al.*, 2013).

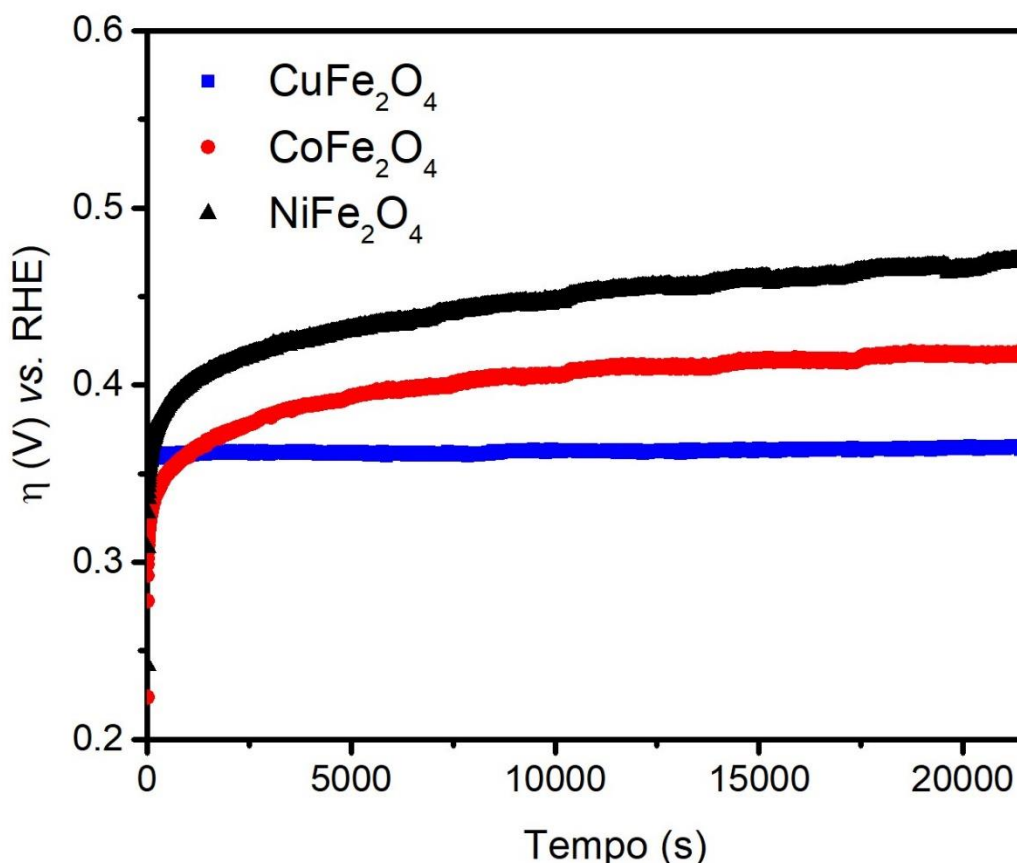


Figura 33 - Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} em 1 M KOH por um regime de 6 h (sem agitação mecânica), para as nanofibras ocas de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

O teste de cronopotenciometria, Figura 34, revelou excelente estabilidade eletroquímica do eletrocatalisador NiO-HF durante seu desempenho por 15 h de operação contínua a uma densidade de corrente constante de 25 mA cm^{-2} . Após uma instabilidade inicial do potencial durante as etapas iniciais da medição, que é atribuída às bolhas de oxigênio formadas na superfície e sua liberação para a atmosfera (Ahn *et al.*, 2013), o valor tende a se estabilizar em $1,6 \text{ V vs. RHE}$ após aproximadamente 6 h. Este nível de polarização é, notavelmente próximo do valor obtido por LSV ($\eta = 370 \text{ mV} / 25 \text{ mA cm}^{-2}$) representado na Figura 25, confirmando assim a excelente estabilidade do material ao longo do tempo, de acordo com relatos de catalisadores de NiO (Fan *et al.*, 2018) ou Ni-Fe (Qiu, Xin e Li, 2014) suportados em carbono. De fato, esse resultado se compara extremamente bem ao relatado para nanopartículas

de NiO suportadas em nanotubos de carbono, que são consideradas muito estáveis com base em um teste cronopotenciométrico similar, mas com uma densidade de corrente menor de 10 mA cm^{-2} (Fan *et al.*, 2018). Estes catalisadores atingem um potencial constante de $0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ao longo de 12 h, o que corresponde a $1,57 \text{ V vs. RHE}$ a $\text{pH} = 14$, aproximadamente o mesmo valor obtido para o nosso eletrodo NiO-HF a uma densidade de corrente duas vezes e meia maior.

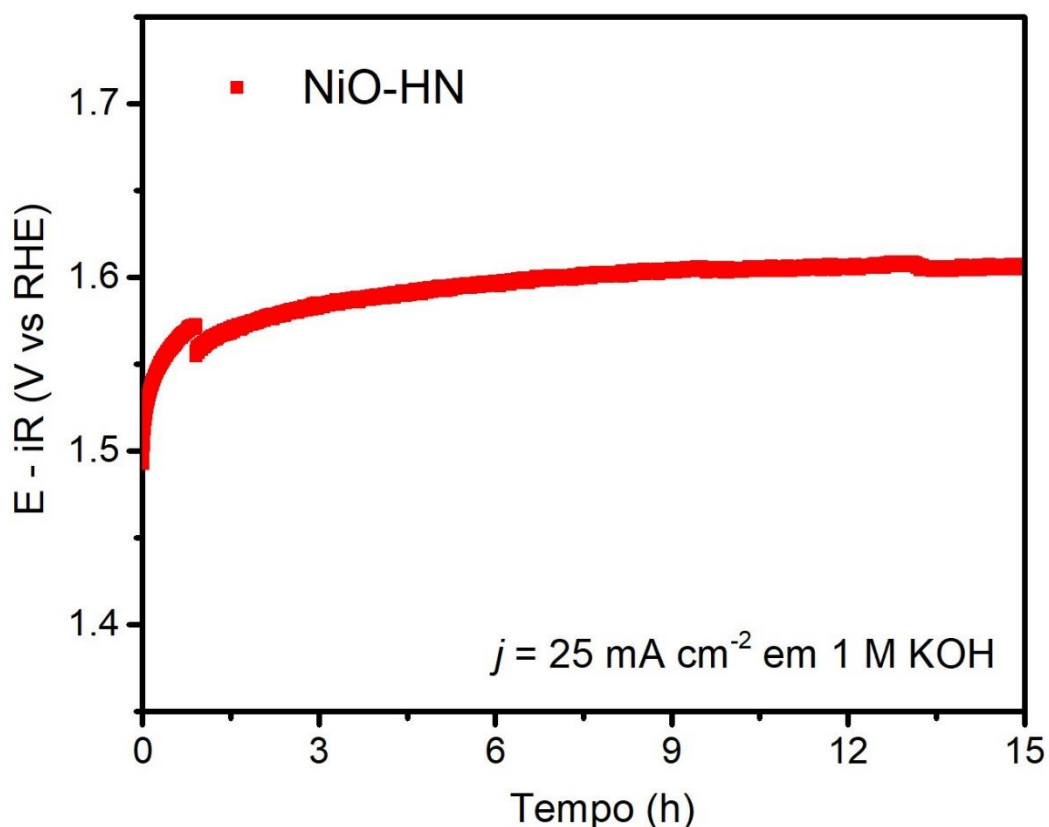


Figura 34 - Análise de cronopotenciometria a 25 mA cm^{-2} em 1 M KOH por um regime de 15 h, para as nanofibras ocas de NiO (NiO-HN). Fonte: autor.

4.2.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada para avaliar a cinética dos eletrocatalisadores. Os dados da EIS foram obtidos no regime OER ($1,675 \text{ V vs. RHE}$). Os gráficos de Nyquist, Figura 35a, mostram que os espectros consistem em um único semicírculo descrevendo a impedância do

catalisador/eletrodo. Embora o modelo de circuito equivalente para descrever a impedância de eletrodos na OER tenha sido proposto na configuração $R(Q(RRQ))$ (Doyle *et al.*, 2013; Lyons e Brandon, 2009), um modelo mais simplificado (circuito de Randles, $(R_s(R_{CT}Q_{CPE}))$), foi adotado nesse trabalho, considerando que todo o processo é regido por uma única constante de tempo ($\tau = RC$) (Chakthranont *et al.*, 2017), como pode ser observado no gráfico de Bode (Figura 35b). Neste circuito, R_s representa a resistência da solução (eletrólito), R_{CT} é a resistência à transferência de carga e Q_{CPE} é um elemento de fase constante. Baseado no intercepto de alta frequência em um valor de Z' sendo correspondente a R_{CT} (Kim, J.-H. *et al.*, 2018), o desempenho dos eletrocatalisadores segue a sequência: $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Os resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos sob polarização a 1,675 V vs. RHE são mostrados na Tabela 4. O baixo valor de R_{CT} encontrado para CuFe_2O_4 confirma novamente seu melhor desempenho em relação a OER. A capacitância de dupla camada (C_{DL}) foi calculada a partir dos parâmetros do Q_{CPE} de acordo com $(C_{DL} = R_{CT}^{(1-n)/n} Q_{CPE}^{1/n})$. A diminuição nos valores de C_{DL} em comparação com aqueles obtidos pela ECSA é atribuída à redução do número de sítios ativos expostos devido à formação de bolhas na superfície do eletrodo durante o regime OER (Swierk *et al.*, 2015). No entanto, o valor superior de C_{DL} do eletrodo de CuFe_2O_4 ainda mostra uma maior adsorção de espécies ativas que os demais, o que é fundamental para o aumento da taxa da OER. Além disso, a frequência de relaxação ($f = (2\pi R_{CT}C_{DL})^{-1}$) mostra que a cinética do processo eletrocatalítico para a OER é maior para o eletrodo de nanofibras ocas de CuFe_2O_4 .

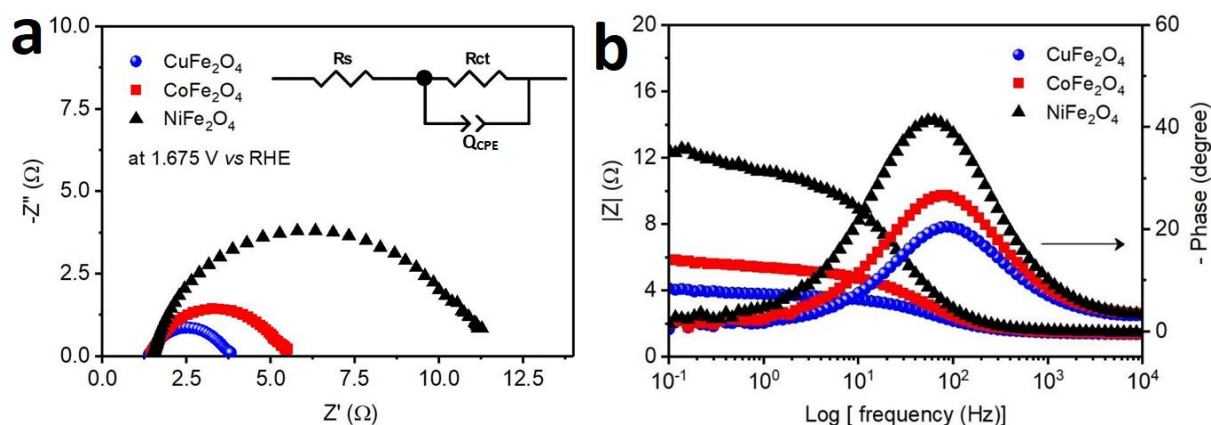


Figura 35 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode dos eletrodos obtidos a 1,675 V vs. RHE em 1 M KOH. Inserido em (a) o modelo de circuito de Randles ($R_s(R_{CT}Q_{CPE})$), usado para ajustar os espectros. Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

Tabela 4 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos sob polarização (1,675 V vs. RHE) das 1D nanofibras ocas de MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni). Fonte: adaptada de (Silva *et al.*, 2019).

Catalisador	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	C_{DL} (mF)	n	f (Hz)
CuFe_2O_4	1,41	2,26	1,39	0,84	50,63
CoFe_2O_4	1,46	3,84	1,17	0,83	35,48
NiFe_2O_4	1,48	9,71	0,90	0,85	18,14

NiO: nanofibras ocas (NiO-HN) e nanopartículas (NiO-NP)

Os gráficos de Nyquist e Bode de dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidos antes e depois do início da OER são mostrados na Figura 36a-b para eletrodos NiO-HF e NiO-NP, respectivamente. Todos os espectros são dominados por um único semicírculo deprimido devido à impedância do catalisador/eletrodo. O intercepto de alta frequência dos semicírculos com o eixo real ocorre com um valor de Z' correspondente à queda ôhmica (resistência da solução eletrolítica). Como esperado, a amplitude do semicírculo diminui com o aumento da polarização e, é claramente menor para o NiO-HF, de acordo com a menor polarização DC observada para este eletrodo.

Todos os espectros podem ser bem ajustados com um circuito equivalente consistindo de um resistor descrevendo a resistência do eletrólito (R_s) em série com uma associação paralela de outro resistor (R_{CT}) e o elemento de fase constante usual (CPE), para descrever a impedância do catalisador. A impedância do CPE é $Z_{CPE} = [Q (i \omega)^n]^{-1}$, onde Q é um parâmetro de pseudocapacitância e n é o expoente ($0 < n \leq 1$) que representa a depressão do semicírculo. Os resultados dos ajustes estão listados na Tabela 5. Os erros de ajuste são inferiores a 1% em todos os casos, exceto para a resistência do eletrólito onde valores levemente mais altos surgem devido à interferência de contribuições capacitivas de dispersão na alta frequência (também explicando as variações na R_s), e para ajustar o espectro incompleto de NiO-NP a 1,15 V vs. RHE a baixas frequências em que a resistência à polarização deve ser

extrapolada. Os pequenos erros obtidos na análise atual, portanto, sublinham a adequação do modelo de circuito equivalente selecionado para descrever os dados. Modelos mais complexos para OER podem incluir, além da resistência do eletrólito, uma contribuição de impedância da etapa de transferência de carga (modelada com uma resistência em paralelo com uma capacitância), elementos resistivos e capacitivos adicionais para contabilizar a adsorção de produtos intermediários e também elementos de difusão do tipo de Warburg para descrever limitações de transporte de massa (Doyle *et al.*, 2013; Doyle e Lyons, 2013; Swierk *et al.*, 2015). De fato, redução significativa dos semicírculos, aparente nos valores de n obtidos entre 0,7 e 0,8 (Tabela 5), pode sugerir uma sequência mais complexa de etapas intermediárias do que um semicírculo simples indicaria. No entanto, a adaptação a modelos mais complexos é incapaz de permitir uma desconstrução inequívoca dessas várias contribuições. Portanto, o modelo mais simples que fornece uma medida da resistência geral e dos componentes capacitivos da impedância do catalisador, e como essas respostas evoluem com a polarização, foi selecionado para posterior análise dos dados. Os parâmetros do CPE devem ser convertidos para uma capacitância verdadeira ($C = R_{CT}^{(1-n)/n} Q^{1/n}$) que é usada para obter a frequência de relaxação por $f = (2\pi R_{CT}C)^{-1}$ (correspondendo aproximadamente à frequência de pico do semicírculo). Esses parâmetros estão listados na Tabela 6.

A impedância de ambas as nanofibras e as nanopartículas de NiO apresentam características de capacitância e de relaxamento semelhantes abaixo do potencial de início da OER a 1,23 V vs. RHE. No entanto, a diminuição da resistência devido à corrente da OER no eletrodo NiO-NP é compensada por um aumento geometricamente proporcional da capacitância, e assim a frequência de relaxação resultante permanece dentro da mesma faixa. Além disso, a alta capacitância (próximo a 20 mF) e a baixa frequência de relaxação (menor que 1 Hz) sugerem que a impedância observada está relacionada principalmente a processos lentos como adsorção ou limitação de transporte de massa (de acordo com a sugestão de corrente limitante observado na LSV da Figura 25 acima de 1,7 V vs. RHE). Do contrário, a frequência de pico do semicírculo de impedância de NiO-HF é aumentada em mais de 3 ordens de grandeza (aproximando-se da faixa dos kHz) à medida que a polarização aumenta de 1,15 V vs. RHE para bem dentro do regime da OER a 1,75 V vs. RHE. Tais frequências altas estão subjacentes uma etapa de limitação de taxa

mais rápida para o NiO-HF em comparação com NiO-NP, provavelmente ligada a um papel crescente de transferência de carga na etapa limitante da taxa, corroborando com a menor inclinação de Tafel obtido para este eletrodo.

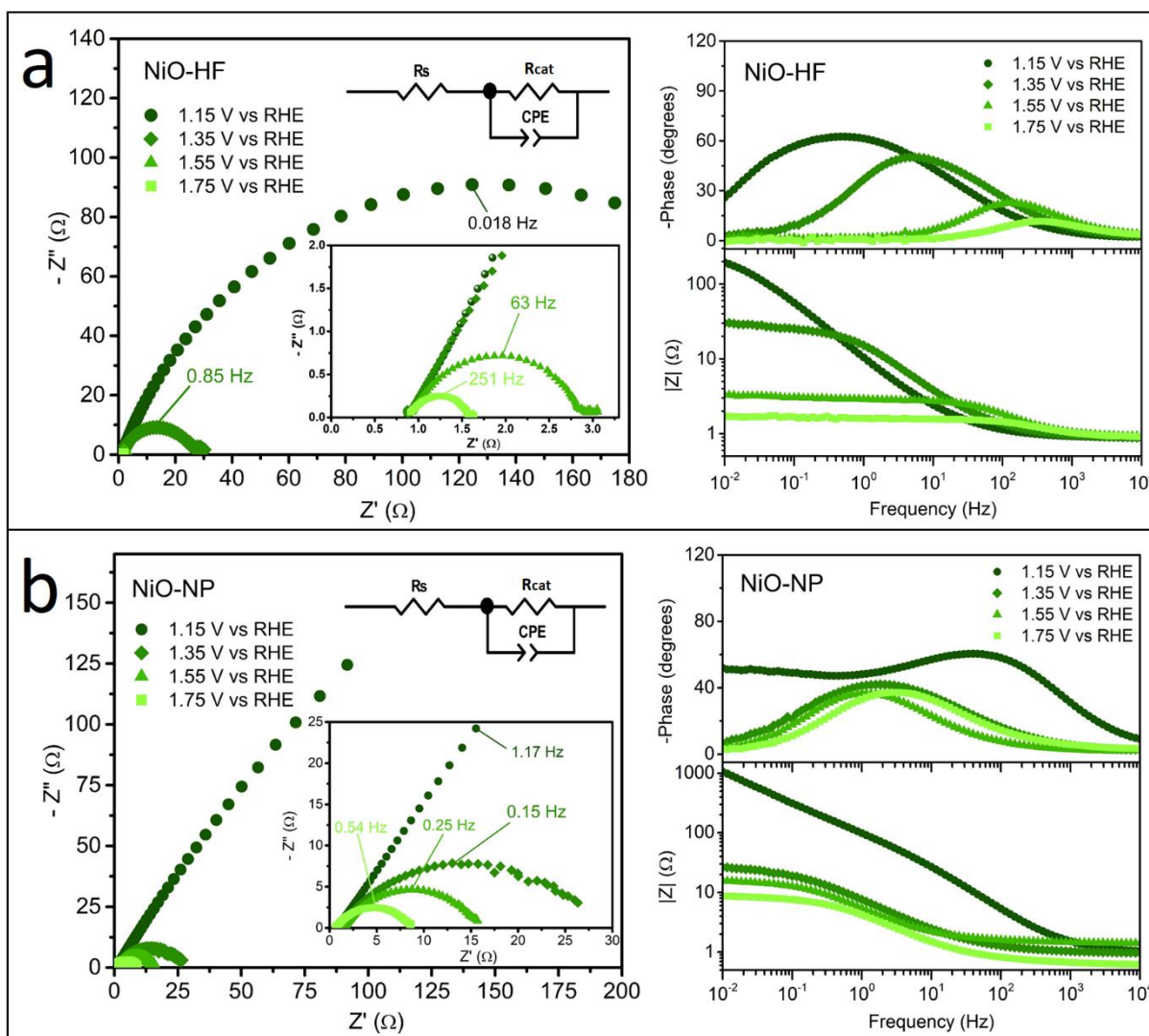


Figura 36 - Gráficos de Nyquist e Bode dos eletrocatalisadores (a) NiO-HF e (b) NiO-NP, com o circuito usado para os ajustes dos espectros. Fonte: autor.

Tabela 5 - Ajuste dos espectros de impedância da Figura 35 para o circuito equivalente utilizado. Fonte: autor.

Potential (V vs. RHE)	R_{ele} (Ω)	R_{ele} - Error (%)	R_{cat} (Ω)	R_{cat} - error (%)	Q ($S.s^{-1}$)	Q -Error (%)	n	n -Error (%)
NiO-HF								
1,15	1,259	6,4373	253,6	0,6194	0,022909	0,33592	0,78887	0,29135
1,35	1,035	1,8587	25,37	0,29744	0,01064	0,53438	0,79764	0,29822
1,55	0,93241	0,49855	1,941	0,43028	0,0036866	2,1946	0,80872	0,48206
1,75	0,90698	0,37562	0,67799	0,65877	0,003693	3,5389	0,80864	0,69968
NiO-NP								
1,15*	1,079	5,8967	828,7	5,09	0,0087079	0,42366	0,68704	0,39191
1,35	1,072	2,6416	26,73	0,42376	0,036041	0,43839	0,6677	0,4294
1,55	1,591	1,0834	14,16	0,36492	0,048523	0,49537	0,74243	0,4106
1,75	0,73919	1,6494	7,909	0,3561	0,051084	0,62857	0,71705	0,44777

* Resultados dos ajustes incertos devido ao semicírculo indefinido $\omega \rightarrow 0$.

Tabela 6 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância da Figura 35 para um circuito equivalente consistindo de um resistor (R_{ele}) em série com um ramo $R_{cat}||C$ paralelo descrevendo a impedância do catalisador. A capacitância verdadeira C (mF) é obtida dos parâmetros CPE, como $C = R_{cat}^{(1-n)/n} Q^{1/n}$. A frequência de relaxação é dada por $f = (2\pi R_{cat}C)^{-1}$. Fonte: autor.

Potential (V vs. RHE)	R_{ele} (Ω)	R_{cat} (Ω)	C (mF)	f (Hz)
NiO-HF				
1,15	1,26	254	8,87	0,07
1,35	1,04	25,4	3,39	1,85
1,55	0,93	1,94	0,96	85,1
1,75	0,91	0,68	0,96	245
NiO-NP				
1,15	1,08	829	1,04	0,18
1,35	1,07	26,7	7,14	0,83
1,55	1,59	14,2	19,9	0,56
1,75	0,74	7,91	14,0	1,44

O desempenho superior para OER mostrado pelas nanofibras ocas de $CuFe_2O_4$ pode ser atribuído às suas características morfológicas. É de conhecimento que o

número de locais ativos na superfície (relacionados com a ECSA) aumenta com a diminuição do tamanho de cristalitos (Xu *et al.*, 2017), e isso pôde ser verificado nesse estudo. Em tese, o menor diâmetro médio apresentado pelas nanofibras de CuFe_2O_4 confere a esse eletrodo uma maior área superficial. Além disso, a análise por FESEM também revelou que a espessura da parede tubular das nanofibras ocas de CuFe_2O_4 é composta por uma monocamada de nanopartículas conectadas. Isso leva a dois benefícios na atividade catalítica, uma vez que a eletrocatalise é um fenômeno de superfície. O primeiro diz respeito a um elevado número de partículas expostas a reações superficiais, tanto na parede externa quanto no interior das fibras ocas. Em contrapartida, as nanopartículas compactadas dentro da parede tubular das fibras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 não participarão dessas reações, limitando o desempenho global desses eletrocatalisadores. O segundo benefício da monocamada de partículas na fibra de CuFe_2O_4 está relacionado com a densidade do limite de grão que se espera que seja menor para este material em específico. Está bem estabelecido que uma alta densidade de contornos de grãos exerce um efeito negativo sobre a OER (Kim, J.-H. *et al.*, 2018), isso porque os limites atuam como espalhadores de portadores de carga, diminuindo a condutividade do eletrocatalisador. Além do mais, as características altamente rugosas da superfície das nanofibras de CuFe_2O_4 , favorece o desprendimento de bolhas de O_2 geradas, minimizando os problemas de queda de potencial anódico (Ahn *et al.*, 2013), como foi verificado pelo teste de cronopotenciometria.

As justificativas da atividade superior para OER das NiO-HF frente as NiO-NP pode estar atribuída à formação do compósito (NiO/C), devido à presença de carbono remanescente da calcinação, como ficou evidenciado pela análise de XPS, e quantificado pela TG. O carbono contribui para a melhora na condutividade eletrônica, mas outros fatores também podem influenciar, como as características morfológicas fibrilares, que são altamente favoráveis aos processos de transporte de carga e massa (Choi *et al.*, 2010; Li e Zheng, 2017). De alguma forma, a atividade catalítica das NiO-NP é limitada por processos difusionais mais lentos das espécies participantes (OH^- , O_2 , etc.), como ficou confirmado pelos resultados da análise de EIS. Isso pode estar relacionado com um dos grandes problemas mais pertinentes a catalisadores de nanopartículas, que é o coalescimento durante as reações (Roy *et al.*, 2018). Além de

diminuir os canais para o acesso dos reagentes, esse fenômeno também diminui o número de sítios ativos devido à redução da área superficial das nanopartículas.

Sendo assim, a morfologia das nanoestruturas coloca uma regra importante no desempenho dos eletrocatalisadores. Tal como é relatado na literatura, a formação de espécies mais ativas para a OER na superfície de eletrodos de Ni (como β -NiOOH), aqui também mostrou ser dependente da morfologia do catalisador (Bode, Dehmelt e Witte, 1966) e da temperatura de calcinação desses materiais (Tyuliev e Sokolova, 1991). Isso é observado nas análises de LSV (Figuras 25 e 26), para os respectivos picos oxidativos e as diferentes densidades de correntes geradas por cada amostra.

No mais, uma rede 3D de manta fibrilar composta de nanofibras ocas 1D, apresenta-se como uma combinação estrutural promissora para o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para OER. A alta área de superfície eletroquimicamente ativa de nanoestruturas 1D, dispostas sobre substratos condutores tridimensionais de espumas de Ni, favorece o fluxo de portadores de carga e massa (Li *et al.*, 2017).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanofibras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ (C349), e nanofibras ocas de MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni) e NiO foram sintetizados com sucesso pela técnica SBS. Sendo o primeiro relato da obtenção desses materiais com essas composições e características morfológicas por esta técnica. As propriedades eletrocatalíticas para as nanofibras de C349 mostraram melhor desempenho, quando comparadas com filmes finos do mesmo composto relatado na literatura. As nanofibras ocas 1D de MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) foram obtidas apenas com base em um processo sistemático na etapa de calcinação. Os diâmetros médios externos ocorreram na faixa de 200 – 257 nm, com fibras apresentando vários microns de comprimento e superfícies rugosas. Foi verificado que o desempenho para a OER mostrou ser altamente dependente das características morfológica das fibras (diâmetro, tamanho de cristalito, espessura da parede tubular e rugosidade), obedecendo a sequência: $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Os resultados são melhores que os apresentados por nanofibras sólidas 1D de MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni) preparadas por electrospinning, e comparáveis àquelas para nanoestruturas baseadas em ferritas 2D e 3D nanoestruturadas relatadas na literatura. Ficou confirmado que a morfologia das nanoestruturas coloca uma regra importante no desempenho dos eletrocatalisadores. Assim, como o processo de síntese também contribui para tal. Para as nanofibras ocas de NiO , o resultado da TG sugere que há uma possível formação de um compósito NiO/C . É observado que esse catalisador compósito nanofibroso com uma microestrutura interpenetrante de carbono exibiu uma atividade catalítica mais elevada do que as nanopartículas (NiO), com um sobrepotencial de 110 mV menor para gerar 10 mA cm^{-2} para a OER. Além disso, uma densidade de corrente estável de 25 mA cm^{-2} durante um período notável de 15 h, coloca as nanofibras ocas de NiO/C como o melhor catalisador desenvolvido neste trabalho, e entre os eletrocatalisadores superiores para OER em meio alcalino. Este trabalho oferece uma nova estratégia eficiente para o desenvolvimento de eletrocatalisadores de óxidos metálicos com estruturas (1D) de nanofibras sólidas/ocas pelo método SBS.

REFERÊNCIAS

AGILANDESWARI, K.; RUBAN KUMAR, A. Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 364, p. 117–124, 2014.

AHN, S. H.; CHOI, I.; PARK, H.-Y.; HWANG, S. J.; YOO, S. J.; CHO, E.; KIM, H.-J.; HENKENSMEIER, D.; NAM, S. W.; KIM, S.-K.; JANG, J. H. Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis. **Chemical Communications**, v. 49, n. 81, p. 9323, 2013.

ALSHEHRI, S. M.; ALHABARAH, A. N.; AHMED, J.; NAUSHAD, M.; AHAMAD, T. An efficient and cost-effective tri-functional electrocatalyst based on cobalt ferrite embedded nitrogen doped carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 514, p. 1–9, 2018.

ANANTHARAJ, S.; EDE, S. R.; KARTHICK, K.; SAM SANKAR, S.; SANGEETHA, K.; KARTHIK, P. E.; KUNDU, S. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 4, p. 744–771, 2018.

ARCIGA-DURAN, E.; MEAS, Y.; PÉREZ-BUENO, J. J.; BALLESTEROS, J. C.; TREJO, G. Effect of oxygen vacancies in electrodeposited NiO towards the oxygen evolution reaction: Role of Ni-Glycine complexes. **Electrochimica Acta**, v. 268, p. 49–58, 2018.

BARNARD, R.; RANDELL, C. F.; TYE, F. L. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. Part III. Reversible potentials at low states of charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 119, n. 1, p. 17–24, 1981.

BAYKARA, S. Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10605–10614, 2018.

BEAMSON, G.; BRIGGS, D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 1, p. A25, 1993.

BIESINGER, M. C.; PAYNE, B. P.; LAU, L. W. M.; GERSON, A.; SMART, R. S. C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. **Surface and Interface Analysis**, v. 41, n. 4, p. 324–332, 2009.

BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 8, p. 1079–1087, 1966.

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

BUTT, S.; XU, W.; HE, W. Q.; TAN, Q.; REN, G. K.; LIN, Y.; NAN, C.-W. Enhancement of thermoelectric performance in Cd-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ via spin entropy, defect chemistry and phonon scattering. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 45, p. 19479–19487, 2014.

CALLE-VALLEJO, F.; DÍAZ-MORALES, O. A.; KOLB, M. J.; KOPER, M. T. M. Why Is Bulk Thermochemistry a Good Descriptor for the Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxides?. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 869–873, 2015.

CALLE-VALLEJO, F.; INOGLU, N. G.; SU, H. Y.; MARTÍNEZ, J. I.; MAN, I. C.; KOPER, M. T. M.; KITCHIN, J. R.; ROSSMEISL, J. Number of outer electrons as descriptor for adsorption processes on transition metals and their oxides. **Chemical Science**, v. 4, n. 3, p. 1245–1249, 2013.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

CHAKRAPANI, K. *et al.* Role of Composition and Size of Cobalt Ferrite Nanocrystals in the Oxygen Evolution Reaction. **ChemCatChem**, v. 9, n. 15, p. 2988–2995, 2017.

CHAKTHRANONT, P.; KIBSGAARD, J.; GALLO, A.; PARK, J.; MITANI, M.; SOKARAS, D.; KROLL, T.; SINCLAIR, R.; MOGENSEN, M. B.; JARAMILLO, T. F.

Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 8, p. 5399–5409, 2017.

CHAUHAN, M.; REDDY, K. P.; GOPINATH, C. S.; DEKA, S. Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 9, p. 5871–5879, 2017.

CHEN, D.; CHEN, C.; BAIYEE, Z. M.; SHAO, Z.; CIUCCI, F. Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 18, p. 9869–9921, 2015.

CHEN, Y.-P.; BASHIR, S.; LIU, J. L. **Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017.

CHENG, N.; LIU, Q.; TIAN, J.; SUN, X.; HE, Y.; ZHAI, S.; ASIRI, A. M. Nickel oxide nanosheets array grown on carbon cloth as a high-performance three-dimensional oxygen evolution electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 9866–9871, 2015.

CHENG, Y.; JIANG, S. P. Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis-from metal oxides to carbon nanotubes. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 6, p. 545–553, 2015.

CHOI, S. K.; KIM, S.; LIM, S. K.; PARK, H. Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: Effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 39, p. 16475–16480, 2010.

COSTA, D. L.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. DE L.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, v. 183, p. 109–113, 2016.

COSTA FARIAS, R. M. DA; SEVERO, L. L.; COSTA, D. L. DA; MEDEIROS, E. S. DE; GLENN, G. M.; LIMA SANTATA, L. N. DE; ARAÚJO NEVES, G. DE; ALIAGA KIMINAMI, R. H. G.; MENEZES, R. R. Solution blow spun spinel ferrite and highly

porous silica nanofibers. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10984–10989, 2018.

COSTENTIN, C.; DROUET, S.; ROBERT, M.; SAVÉANT, J. M. Turnover numbers, turnover frequencies, and overpotential in molecular catalysis of electrochemical reactions. Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 27, p. 11235–11242, 2012.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016.

DIONIGI, F.; STRASSER, P. NiFe-Based (Oxy)hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 23, p. 1600621, 2016.

DOYLE, R. L.; GODWIN, I. J.; BRANDON, M. P.; LYONS, M. E. G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 33, p. 13737, 2013.

DOYLE, R. L.; LYONS, M. E. G. An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 14, p. 5224, 2013.

DU, J.; CHEN, Z.; YE, S.; WILEY, B. J.; MEYER, T. J. Copper as a Robust and Transparent Electrocatalyst for Water Oxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 7, p. 2073–2078, 2015.

FABBRI, E.; SCHMIDT, T. J. Oxygen Evolution Reaction—The Enigma in Water Electrolysis. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 10, p. 9765–9774, 2018.

FAN, Y.; WU, Y.; CLAVEL, G.; RAZA, M. H.; AMSALEM, P.; KOCH, N.; PINNA, N. Optimization of the Activity of Ni-Based Nanostructures for the Oxygen Evolution Reaction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 9, p. 4554–4563, 2018.

FENG, J. X.; WU, J. Q.; TONG, Y. X.; LI, G. R. Efficient Hydrogen Evolution on Cu Nanodots-Decorated Ni₃S₂Nanotubes by Optimizing Atomic Hydrogen Adsorption and Desorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 2, p. 610–

617, 2018.

GAWANDE, M. B.; GOSWAMI, A.; FELPIN, F. X.; ASEFA, T.; HUANG, X.; SILVA, R.; ZOU, X.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 6, p. 3722–3811, 2016.

GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices**. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2016.

GRILO, J. P. F.; MOURA, C. G.; MACEDO, D. A.; RAJESH, S.; FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B.; NASCIMENTO, R. M. Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 8905–8911, 2017.

GUO, S.; LIU, Q.; SUN, J.; JIN, H. A review on the utilization of hybrid renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 1121–1147, 2018.

HAN, G. Q.; LIU, Y. R.; HU, W. H.; DONG, B.; LI, X.; SHANG, X.; CHAI, Y. M.; LIU, Y. Q.; LIU, C. G. Three dimensional nickel oxides/nickel structure by in situ electro-oxidation of nickel foam as robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 172–176, 2015.

HARDIN, W. G.; SLANAC, D. A.; WANG, X.; DAI, S.; JOHNSTON, K. P.; STEVENSON, K. J. Highly active, nonprecious metal perovskite electrocatalysts for bifunctional metal-air battery electrodes. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 8, p. 1254–1259, 2013.

HAUFFE, K. **Oxidation of Metals**. Boston, MA: Springer US, 1995.

HOFMANN, E.; KRÜGER, K.; HAYNL, C.; SCHEIBEL, T.; TREBBIN, M.; FÖRSTER, S. Microfluidic nozzle device for ultrafine fiber solution blow spinning with precise diameter control. **Lab on a Chip**, v. 18, n. 15, p. 2225–2234, 2018.

HONDOW, N. S.; CHOU, Y.-H.; SADER, K.; DOUTHWAITE, R. E.; BRYDSON, R. Electron Microscopy of Cocatalyst Nanostructures on Semiconductor Photocatalysts. **ChemCatChem**, v. 3, n. 6, p. 990–998, 2011.

JAMESH, M.-I.; SUN, X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review. **Journal of Power Sources**, v. 400, p. 31–68, 2018.

KHAN, M. A.; ZHAO, H.; ZOU, W.; CHEN, Z.; CAO, W.; FANG, J.; XU, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n. 4, p. 483–530, 2018.

KIM, J.-H.; YOUN, D. H.; KAWASHIMA, K.; LIN, J.; LIM, H.; MULLINS, C. B. An active nanoporous Ni(Fe) OER electrocatalyst via selective dissolution of Cd in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 1–7, 2018.

KIM, J. S.; KIM, B.; KIM, H.; KANG, K. Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 11, p. 1702774, 2018.

KOLBASOV, A.; SINHA-RAY, S.; JOIJODE, A.; HASSAN, M. A.; BROWN, D.; MAZE, B.; POURDEYHIMI, B.; YARIN, A. L. Industrial-Scale Solution Blowing of Soy Protein Nanofibers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 1, p. 323–333, 2016.

KWAK, I.; KWON, I. S.; KIM, J.; PARK, K.; AHN, J.-P.; YOO, S. J.; KIM, J.-G.; PARK, J. IrO₂–ZnO Hybrid Nanoparticles as Highly Efficient Trifunctional Electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 27, p. 14899–14906, 2017.

LEE, M. W.; YOON, S. S.; YARIN, A. L. Solution-Blown Core–Shell Self-Healing Nano- and Microfibers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 7, p. 4955–4962, 2016.

LI, G.; CHUANG, P. Y. A. Identifying the forefront of electrocatalytic oxygen evolution reaction: Electronic double layer. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 425–432, 2018.

LI, J.; ZHENG, G. One-Dimensional Earth-Abundant Nanomaterials for Water-Splitting Electrocatalysts. **Advanced Science**, v. 4, n. 3, p. 1600380, 2017.

LI, M.; XIONG, Y.; LIU, X.; BO, X.; ZHANG, Y.; HAN, C.; GUO, L. Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent

electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. **Nanoscale**, v. 7, n. 19, p. 8920–8930, 2015.

LI, T.; LV, Y.; SU, J.; WANG, Y.; YANG, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, J.; XU, L.; SUN, D.; TANG, Y. Anchoring CoFe₂O₄ Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanofibers for High-Performance Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Science**, v. 4, n. 11, p. 1700226, 2017.

LI, X.; HAO, X.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, n. 31, p. 11973–12000, 2016.

LIANG, J.; WANG, Y.-Z.; WANG, C.-C.; LU, S.-Y. In situ formation of NiO on Ni foam prepared with a novel leaven dough method as an outstanding electrocatalyst for oxygen evolution reactions. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, n. 25, p. 9797–9806, 2016.

LIM, C. S.; CHUA, C. K.; SOFER, Z.; JANKOVSKY, O.; PUMERA, M. Alternating Misfit Layered Transition/Alkaline Earth Metal Chalcogenide Ca₃Co₄O₉ as a New Class of Chalcogenide Materials for Hydrogen Evolution. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 4130–4136, 2014.

LIMA, C. G. M.; SILVA, R. M.; AQUINO, F. DE M.; RAVEAU, B.; CAIGNAERT, V.; CESARIO, M. R.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 187, p. 177–182, 2017.

LIN, X.; BAO, H.; ZHENG, D.; ZHOU, J.; XIAO, G.; GUAN, C.; ZHANG, L.; WANG, J. An Efficient Family of Misfit-Layered Calcium Cobalt Oxide Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 1801281, 2018.

LIN, Y. H.; NAN, C. W.; LIU, Y.; LI, J.; MIZOKAWA, T.; SHEN, Z. High-temperature electrical transport and thermoelectric power of partially substituted Ca₃Co₄O₉-based ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 132–136, 2007.

LIU, X.; CUI, S.; QIAN, M.; SUN, Z.; DU, P. In situ generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions. **Chemical Communications**, v. 52, n. 32, p. 5546–5549, 2016.

LIU, Y.; FORMAL, F. LE; BOUDOIRE, F.; YAO, L.; SIVULA, K.; GUIJARRO, N. Insights into the interfacial carrier behaviour of copper ferrite (CuFe_2O_4) photoanodes for solar water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 4, p. 1669–1677, 2019.

LOUIE, M. W.; BELL, A. T. An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 33, p. 12329–12337, 2013.

LU, X.; WANG, C.; WEI, Y. One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications. **Small**, v. 5, n. 21, p. 2349–2370, 2009.

LYONS, M. E. G.; BRANDON, M. P. The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous Alkaline Solution. Part 1 - Nickel. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 12, p. 1386–1424, 2008.

LYONS, M. E. G.; BRANDON, M. P. The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 631, n. 1–2, p. 62–70, 2009.

MADRE, M. A.; COSTA, F. M.; FERREIRA, N. M.; SOTELO, A.; TORRES, M. A.; CONSTANTINESCU, G.; RASEKH, S.; DIEZ, J. C. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1747–1754, 2013.

MAHALA, C.; BASU, M. Nanosheets of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ as Efficient and Stable Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **ACS Omega**, v. 2, n. 11, p. 7559–7567, 2017.

MAHALA, C.; SHARMA, M. D.; BASU, M. 2D Nanostructures of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Efficient Oxygen Evolution Catalyst. **Electrochimica Acta**, v. 273, p. 462–473, 2018.

MCCRORY, C. C. L.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning : A New Method to Produce Micro-and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2322–2330, 2009.

MIAO, Y.; LI, F.; ZHOU, Y.; LAI, F.; LU, H.; LIU, T. Engineering a nanotubular mesoporous cobalt phosphide electrocatalyst by the Kirkendall effect towards highly efficient hydrogen evolution reactions. **Nanoscale**, v. 9, p. 16313–16320, 2017.

MISHRA, A.; SAMANTARA, A. K.; KAMILA, S.; KUMAR, B.; MANJU, U.; BHATTACHARJEE, S. Non-precious transition metal oxide calcium cobaltite: Effect of dopant on oxygen/hydrogen evolution reaction and thermoelectric properties. **Materials Today Communications**, v. 15, p. 48–54, 2018.

MOU, F. ZHI; GUAN, J. GUO; SUN, Z. GANG; FAN, X. AN; TONG, G. XIU. In situ generated dense shell-engaged Ostwald ripening: A facile controlled-preparation for BaFe₁₂O₁₉ hierarchical hollow fiber arrays. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 3, p. 736–743, 2010.

NAGASAWA, K.; DAVIERO-MINAUD, S.; PREUX, N.; ROLLE, A.; ROUSSEL, P.; NAKATSUGAWAH.; MENTRÉ, O. Ca₃Co₄O_{9-δ}: A thermoelectric material for SOFC cathode. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 19, p. 4738–4745, 2009.

NARDI, K. L.; YANG, N.; DICKENS, C. F.; STRICKLER, A. L.; BENT, S. F. Creating Highly Active Atomic Layer Deposited NiO Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 17, p. 1500412, 2015.

OLIVEIRA, J. E.; AFONSO, S.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S.; LUIS, W.; UFSCAR, C.; LUIS, R. W. Nano and Submicrometric Fibers of Poly (D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning : Process and Solution Variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3396–3405, 2011.

OSGOOD, H.; DEVAGUPTAPU, S. V.; XU, H.; CHO, J.; WU, G. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. **Nano Today**, v. 11, n. 5, p. 601–625, 2016.

PATIL, J. V.; MALI, S. S.; KAMBLE, A. S.; HONG, C. K.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 641–674, 2017.

PENG, S.; LI, L.; KONG YOONG LEE, J.; TIAN, L.; SRINIVASAN, M.; ADAMS, S.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage. **Nano Energy**, v. 22, p. 361–395, 2016.

PENICHE, C.; ZALDÍVAR, D.; PAZOS, M.; PÁZ, S.; BULAY, A.; ROMÁN, J. S. Study of the thermal degradation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry–FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 3, p. 485–493, 1993.

PONHAN, W.; MAENSIRI, S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe_2O_4) nanofibers. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 479–484, 2009.

PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Chemical control on the size and properties of nano NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel autocombustion method. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3315–3324, 2014.

PRIETO, G.; TÜYSÜZ, H.; DUYCKAERTS, N.; KNOSSALLA, J.; WANG, G. H.; SCHUTH, F. Hollow Nano- and Microstructures as Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 14056–14119, 2016.

QIU, Y.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxygen evolution over supported small amorphous Ni-Fe nanoparticles in alkaline electrolyte. **Langmuir**, v. 30, n. 26, p. 7893–7901, 2014.

RAO, K. S.; CHOUDARY, G. S. V. R. K.; RAO, K. H.; SUJATHA, C. Structural and Magnetic Properties of Ultrafine CoFe_2O_4 Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 19–27, 2015.

ROBERTS, M. W.; SMART, R. S. C. The defect structure of nickel oxide surfaces as revealed by photoelectron spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 11, p. 2957,

1984.

ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 0003, 2017.

ROLLE, A.; MOHAMED, H. A. A.; HUO, D.; CAPOEN, E.; MENTRÉ, O.; VANNIER, R. N.; DAVIERO-MINAUD, S.; BOUKAMP, B. A. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties. **Solid State Ionics**, v. 294, p. 21–30, 2016.

RONG, F.; ZHAO, J.; YANG, Q.; LI, C. Nanostructured hybrid $\text{NiFeOOH}/\text{CNT}$ electrocatalysts for oxygen evolution reaction with low overpotential. **RSC Advances**, v. 6, n. 78, p. 74536–74544, 2016.

ROY, C. *et al.* Impact of nanoparticle size and lattice oxygen on water oxidation on NiFeOxHy . **Nature Catalysis**, v. 1, n. 11, p. 820–829, 2018.

SAGU, J. S.; MEHTA, D.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 87, p. 1–4, 2018.

SANTOS, A. M. C.; MEDEIROS, E. L. G.; BLAKER, J. J.; MEDEIROS, E. S. Aqueous solution blow spinning of poly(vinyl alcohol) micro- and nanofibers. **Materials Letters**, v. 176, p. 122–126, 2016.

SANTOS, A. M. C.; MOTA, M. F.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1681–1689, 2018.

SANTOS, J. R. D.; LOUREIRO, F. J. A.; GRILO, J. P. F.; SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; FAGG, D. P.; MACEDO, D. A. Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_q[\text{CoO}_2]$ ($\text{C}349$) as oxygen electrode for IT-SOFC. **Electrochimica Acta**, v. 285, p. 214–220, 2018.

SEKAK, K. A.; LOWE, A. Structural and thermal characterization of calcium cobaltite

electrospun nanostructured fibers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 2, p. 611–619, 2011.

SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–21, 2015.

SI, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; GAO, H.; MA, W.; LV, L.; ZHANG, Z. Mesoporous nanostructured spinel-type MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 829–838, 2017.

SILVA CÉSAR, A. DA; SILVA VERAS, T. DA; MOZER, T. S.; COSTA RUBIM MESSEDER DOS SANTOS, D. DA; CONEJERO, M. A. Hydrogen productive chain in Brazil: An analysis of the competitiveness' drivers. **Journal of Cleaner Production**, v. 207, p. 751–763, 2019.

SILVA, R. M.; RAIMUNDO, R. A.; FERNANDES, W. V.; TORRES, S. M.; SILVA, V. D.; GRILO, J. P. F.; MORALES, M. A.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6152–6156, 2018.

SILVA, V. D.; FERREIRA, L. S.; SIMÕES, T. A.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. 1D hollow MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 59–65, 2019.

SILVA, V. D.; SILVA, R. M.; GRILO, J. P. F.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. Electrochemical assessment of novel misfit Ca-cobaltite-based composite SOFC cathodes synthesized by solution blow spinning. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 2562–2569, 2018.

SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. Electrochemical assessment of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning. **Materials Letters**, v. 221, p. 81–84, 2018.

SILVA VERAS, T. DA; MOZER, T. S.; COSTA RUBIM MESSEDER DOS SANTOS, D. DA; SILVA CÉSAR, A. DA. Hydrogen: Trends, production and characterization of the

main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017.

SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; CHANG, K. C.; STRMCNIK, D.; PAULIKAS, A. P.; HIRUNSIT, P.; CHAN, M.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. **Nature Materials**, v. 11, n. 6, p. 550–557, 2012.

SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, 2015.

SUN, C.; LI, F.; MA, C.; WANG, Y.; REN, Y.; YANG, W.; MA, Z.; LI, J.; CHEN, Y.; KIM, Y.; CHEN, L. Graphene–Co₃O₄ nanocomposite as an efficient bifunctional catalyst for lithium–air batteries. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 20, p. 7188–7196, 2014.

SUN, H.; XU, X.; YAN, Z.; CHEN, X.; CHENG, F.; WEISS, P. S.; CHEN, J. Porous multishelled Ni₂P hollow microspheres as an active electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 19, p. 8539–8547, 2017.

SWIERK, J. R.; KLAUS, S.; TROTOCHAUD, L.; BELL, A. T.; TILLEY, T. D. Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 33, p. 19022–19029, 2015.

TAHIR, M.; PAN, L.; IDREES, F.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. J.; WANG, Z. L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, 2017.

TIWARI, J. N.; TIWARI, R. N.; KIM, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 724–803, 2012.

TROTOCHAUD, L.; RANNEY, J. K.; WILLIAMS, K. N.; BOETTCHER, S. W. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 41, p. 17253–17261, 2012.

TROTOCHAUD, L.; YOUNG, S. L.; RANNEY, J. K.; BOETTCHER, S. W. Nickel – Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 18, p. 6744–6753, 2014.

TYULIEV, G.; SOKOLOVA, M. Temperature dependence of Ni³⁺ quantity in the surface layer of NiO. **Applied Surface Science**, v. 52, n. 4, p. 343–349, 1991.

VIJ, V.; SULTAN, S.; HARZANDI, A. M.; MEENA, A.; TIWARI, J. N.; LEE, W. G.; YOON, T.; KIM, K. S. Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: Oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 10, p. 7196–7225, 2017.

WANG, D.; WATANABE, F.; ZHAO, W. Reduced Graphene Oxide-NiO/Ni Nanomembranes as Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n. 6, p. M3049–M3054, 2017.

WANG, H. *et al.* Ultralight, scalable, and high-temperature–resilient ceramic nanofiber sponges. **Science Advances**, v. 3, n. (6), p. e1603170, 2017.

____. High-Temperature Particulate Matter Filtration with Resilient Yttria-Stabilized ZrO₂ Nanofiber Sponge. **Small**, v. 14, n. 19, p. 1800258, 2018.

WANG, J.; YANG, G.; WANG, L.; YAN, W. Synthesis of one-dimensional NiFe₂O₄ nanostructures: Tunable morphology and high-performance anode materials for Li ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 22, p. 8620–8629, 2016.

WANG, Q.; QIU, X.; HU, W.; HUANG, Y. Facile synthesis of three-dimensional porous nitrogen doped carbon supported Co₃O₄ for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction. **Materials Letters**, v. 190, p. 169–172, 2017.

WU, Z.; WANG, X.; HUANG, J.; GAO, F. A Co-doped Ni–Fe mixed oxide mesoporous nanosheet array with low overpotential and high stability towards overall water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 1, p. 167–178, 2018.

WU, Z.; ZOU, Z.; HUANG, J.; GAO, F. Fe-doped NiO mesoporous nanosheets array for highly efficient overall water splitting. **Journal of Catalysis**, v. 358, p. 243–252,

2018.

XIAO, H.; SHIN, H.; GODDARD, W. A. Synergy between Fe and Ni in the optimal performance of (Ni,Fe)OOH catalysts for the oxygen evolution reaction. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 23, p. 5872–5877, 2018.

XU, W.; HAARBERG, G. M.; SUNDE, S.; SELAND, F.; RATVIK, A. P.; ZIMMERMAN, E.; SHIMAMUNE, T.; GUSTAVSSON, J.; ÅKRE, T. Calcination Temperature Dependent Catalytic Activity and Stability of IrO₂–Ta₂O₅ Anodes for Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Sulfate Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 9, p. F895–F900, 2017.

XUE, J.; XIE, J.; LIU, W.; XIA, Y. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 8, p. 1976–1987, 2017.

YANG, G.; YAN, W.; WANG, J.; YANG, H. Fabrication and formation mechanism of Mn₂O₃ hollow nanofibers by single-spinneret electrospinning. **CrystEngComm**, v. 16, n. 30, p. 6907–6913, 2014.

YOU, B.; SUN, Y. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 7, p. 1571–1580, 2018.

YU, S.; HE, S.; CHEN, H.; GUO, L. Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 581–587, 2015.

YUE, Q.; LIU, C.; WAN, Y.; WU, X.; ZHANG, X.; DU, P. Defect engineering of mesoporous nickel ferrite and its application for highly enhanced water oxidation catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 358, p. 1–7, 2018.

ZHANG, Y.; PARK, M.; KIM, H. Y.; PARK, S.-J. Moderated surface defects of Ni particles encapsulated with NiO nanofibers as supercapacitor with high capacitance and energy density. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 500, p. 155–163, 2017.

ZHANG, Z.; ZHANG, J.; WANG, T.; LI, Z.; YANG, G.; BIAN, H.; LI, J.; GAO, D. Durable oxygen evolution reaction of one dimensional spinel CoFe₂O₄ nanofibers fabricated

by electrospinning. **RSC Advances**, v. 8, n. 10, p. 5338–5343, 2018.

ZHAO, Q.; YAN, Z.; CHEN, C.; CHEN, J. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 15, p. 10121–10211, 2017.

ZHAO, Q.; YANG, J.; LIU, M.; WANG, R.; ZHANG, G.; WANG, H.; TANG, H.; LIU, C.; MEI, Z.; CHEN, H.; PAN, F. Tuning Electronic Push/Pull of Ni-Based Hydroxides To Enhance Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions for Water Splitting. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 6, p. 5621–5629, 2018.

ZHAO, X.; WANG, Y.; CHEN, H.; XU, Y. Revisiting the calcination-induced multi-layer hollowing of electrospun solid fibers. **CrystEngComm**, v. 18, n. 44, p. 8637–8644, 2016.

ZHAO, Y.; CAI, F.; WANG, C.; CHAI, Z.; ZHU, K.; XU, Z.; JIANG, C. Investigation on the evolution of microstructure and texture of electroplated Ni-Ti composite coating by Rietveld method. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 1023–1030, 2015.

ANEXO - LISTA DE PUBLICAÇÕES

Artigos Publicados da Dissertação

V.D. SILVA, L.S. FERREIRA, T.A. SIMÕES, E.S. MEDEIROS, D.A. MACEDO. 1D hollow MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 59–65, 2019.

V.D. SILVA, T.A. SIMÕES, F.J.A. LOUREIRO, D.P. FAGG, E.S. MEDEIROS, D.A. MACEDO. Electrochemical assessment of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning. **Materials Letters**, v. 221, p. 81–84, 2018.

Artigos Publicados durante o Mestrado

V.D. SILVA, R.M. SILVA, J.P.F. GRILO, F.J.A. LOUREIRO, D.P. FAGG, E.S. MEDEIROS, D.A. MACEDO. Electrochemical assessment of novel misfit Ca-cobaltite-based composite SOFC cathodes synthesized by solution blow spinning. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 2562–2569, 2018.

ARAÚJO, A.J.M.; **SILVA, V.D.**; SOUSA, A.R.O.; GRILO, J.P.F.; SIMÕES, T.A.; MACEDO, D.A.; NASCIMENTO, R.M.; PASKOCIMAS, C.A. Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: synthesis, surface defects and electrochemical assessment. **Ceramics International**, v. 45, p. 553-561, 2019.

J.R.D. SANTOS, F.J.A. LOUREIRO, J.P.F. GRILO, **V.D. SILVA**, T.A. SIMÕES, D.P. FAGG, D.A. MACEDO, Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_q[\text{CoO}_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC, **Electrochimica Acta**, 285 (2018) 214–220.

R.M. SILVA, R.A. RAIMUNDO, W.V. FERNANDES, S.M. TORRES, **V.D. SILVA**, J.P.F. GRILO, M.A. MORALES, D.A. MACEDO, Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders, **Ceramics International**, 44 (2018) 6152–6156.