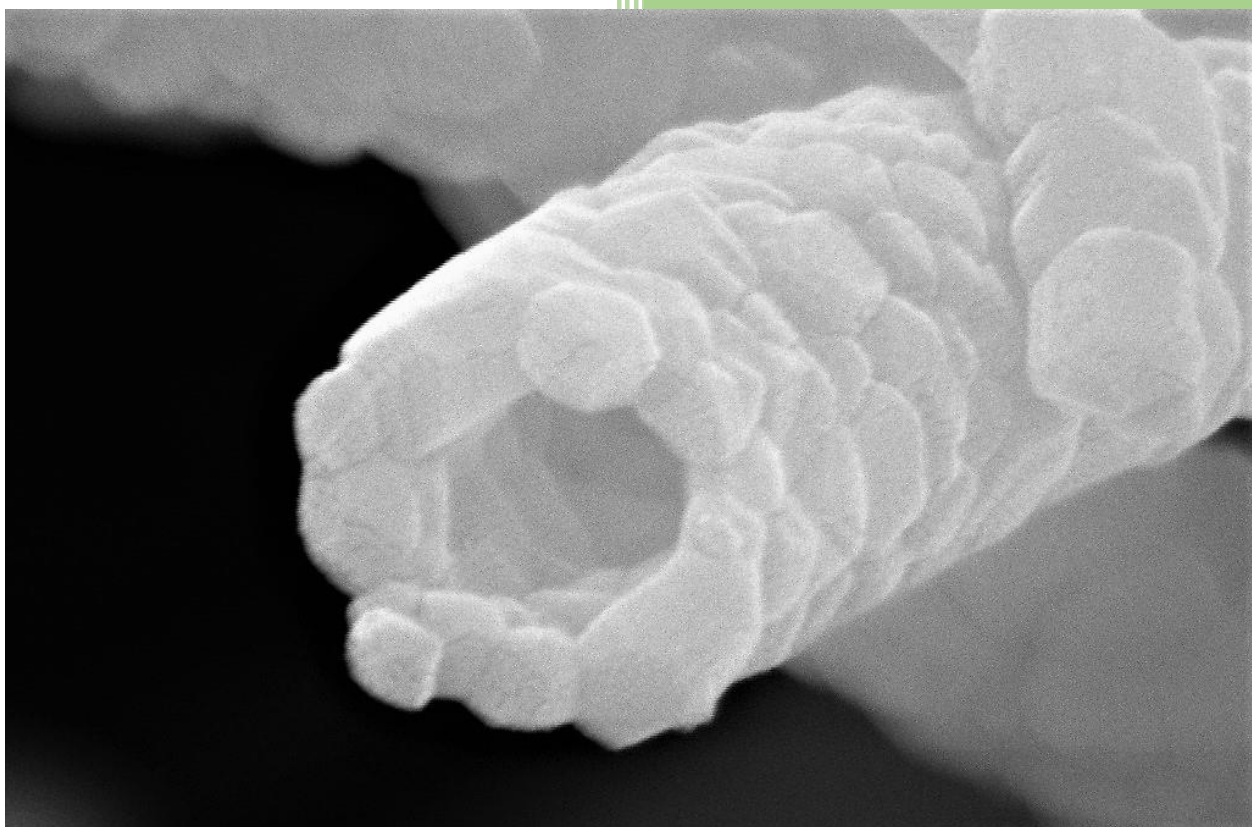


VINÍCIUS DIAS SILVA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA



TESE DE DOUTORADO

2023



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM)

Produção de nanofibras pelas técnicas de *Solution Blow Spinning (SBS)* e *Supersonic Solution Blowing (SSB)* e suas aplicações para conversão e armazenamento de energia

VINÍCIUS DIAS SILVA

João Pessoa - PB

Fevereiro de 2023

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM)

VINÍCIUS DIAS SILVA

Produção de nanofibras pelas técnicas de *Solution Blow Spinning (SBS)* e *Supersonic Solution Blowing (SSB)* e suas aplicações para conversão e armazenamento de energia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como um dos requisitos para obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Vinícius Dias.

Produção de nanofibras pelas técnicas de Solution Blow Spinning (SBS) e Supersonic Solution Blowing (SSB) e suas aplicações para conversão e armazenamento de energia / Vinícius Dias Silva. - João Pessoa, 2023.
292 f. : il.

Orientação: Eliton Souto de Medeiros.

Coorientação: Daniel Macedo de Araújo.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Nanofibras de carbono. 2. Baterias de íons de lítio. 3. Hidrogênio verde. 4. Solution Blow Spinning - SBS. 5. Eletrocatalise. I. Medeiros, Eliton Souto de. II. Araújo, Daniel Macedo de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM)

BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO

Aluno: VINÍCIUS DIAS SILVA

Orientador: ELITON SOUTO DE MEDEIROS

Co-orientador: DANIEL MACEDO DE ARAÚJO

Membros:

1 – Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes (Externo à instituição e ao PPCEM)

2 - Dr. Rosiane Maria da Costa Farias (Externo à instituição e ao PPCEM)

3 - Prof. Dr. Fauston Fred da Silva (Externo ao PPCEM)

4 - Prof. Dr. Ramon Alves Torquato (Interno ao PPCEM)

Data: 14/02/2023



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

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pelo aluno
VINÍCIUS DIAS SILVA, no dia 14 de fevereiro de 2023.

Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS- UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientador)

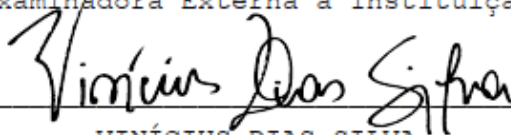
Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO
(Examinador Interno do Programa)

Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO
(Examinador Interno do Programa)

Prof. Dr. FAUSTHON FRED DA SILVA
(Examinador Externo ao Programa)
Documento assinado digitalmente
 ROMUALDO RODRIGUES MENEZES
Data: 14/02/2023 12:25:41-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES
(Examinador Externo à Instituição)
Documento assinado digitalmente
 ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS
Data: 14/02/2023 12:33:42-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS
(Examinadora Externa à Instituição)


VINÍCIUS DIAS SILVA

Discente

Emitido em 15/02/2023

DECLARAÇÃO N° 01/2023 - PPCEM (11.01.17.35)

(N° do Documento: 1)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 15/02/2023 11:20)

ELITON SOUTO DE MEDEIROS
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
1717727

(Assinado digitalmente em 15/02/2023 09:56)

RAMON ALVES TORQUATO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
2890742

(Assinado digitalmente em 15/02/2023 11:21)

DANIEL ARAUJO DE MACEDO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
2043334

(Assinado digitalmente em 15/02/2023 10:36)

FAUSTHON FRED DA SILVA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
1726817

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número: 1, ano: 2023, documento (espécie): **DECLARAÇÃO**, data de emissão: 15/02/2023 e o código de verificação: **1b6b41cd60**

SILVA, V. D., Produção de nanofibras pelas técnicas de *Solution Blow Spinning (SBS)* e *Supersonic Solution Blowing (SSB)* e suas aplicações para conversão e armazenamento de energia. 2023. 292 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, quero render graças a Deus pela capacitação, 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 (Mãe, Pai e Irmã), 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. Isso é para vocês. Também agradeço a todos os meus parentes que torceram e vibraram com esta conquista que me fez o primeiro doutor das famílias Dias e Silva.

Ao Prof. Dr. Eliton S. Medeiros, pela sua orientação neste e em outros trabalhos, pelos ensinamentos científicos e conselhos pessoais e profissionais. Obrigado pela amizade que perdura desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Daniel A. Macedo, pela sua orientação neste e em outros trabalhos, pelo suporte técnico, pelos ensinamentos, discussões, paciência, confiança e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexander L. Yarin (UIC-EUA) pela orientação e suporte durante o meu doutorado-sanduíche.

A todos os meus amigos do LAMAB-UFPB e do GIME-UFPB, e em especial, ao Prof. Dr. Thiago Simões pela amizade, assistência no laboratório e parceria na pesquisa.

À UFPB e ao PPCEM pelo suporte técnico e financeiro durante, coordenador, professores e secretários.

Um agradecimento em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (Natal-RN) que deram um suporte crucial nas análises de microscopia eletrônica (FESEM), em especial à técnica Carla e o técnico Igor.

A University of Illinois at Chicago (UIC) pelo suporte durante o meu doutorado-sanduíche.

Por último, e não menos importante, à CAPES e ao CNPq (doutorado sanduíche nos EUA) pelo suporte financeiro, sem o qual seria quase impossível à execução deste doutorado.

*♪ Pode ser que ninguém me compreenda
Quando digo que sou visionário
Pode a bíblia ser um dicionário
Pode tudo ser uma refazenda
Mas a mente talvez não me atenda
Se eu quiser novamente retornar
Para o mundo de leis me obrigar
A lutar pelo erro do engano
Eu prefiro um galope soberano
À loucura do mundo me entregar. ♪ – Zé
Ramalho*

*À minha família: Sandra (Mãe),
Valdir (Pai) e Layana (irmã).*

Resumo

Uma rápida transição energética para fontes menos poluidoras, como demanda a urgência global, não será impulsionada por uma única tecnologia em particular. É preciso que todas as tecnologias disponíveis evoluam para satisfazer a necessidade de cada demanda do ecossistema energético, isto é, da conversão, armazenamento, e distribuição de energia. Dessa forma, é imprescindível que meios intermitentes de conversão de energia como a eólica e a solar, estejam trabalhando de forma integrada com sistemas de redes avançadas de armazenamento, tais como supercapacitores e baterias. Na outra linha ação, o hidrogênio (H_2) verde tem sido considerado como uma das mais promissoras fontes de combustível renovável para atender à crescente demanda global. Entre os métodos de produção do H_2 verde, a rota através da eletrólise da água é capaz de produzir H_2 de alta pureza e de forma totalmente sustentável. Nesta tese, nós desenvolvemos um estudo utilizando duas técnicas o *Solution Blow Spinning* (SBS) e o *Supersonic Solution Blowing* (SSB) na produção de nanofibras para serem aplicadas como materiais de eletrodos na catálise heterogênea e, como eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica (supercapacitores, eletrodos tipo bateria, anodos de íons de lítio). Focando na possível aplicação em larga escala, as razões e os momentos em que as técnicas devem ser aplicadas foram discutidas. Assim como também, foi sintetizado nanofibras à base de materiais abundantes e de baixo custo com boas propriedades eletroquímicas, tais como, carbono e metais de transição, que possam vir a substituir os metais nobres, que encarecem as tecnologias atuais. Como resultados, foi introduzido com sucesso um estudo inédito para a obtenção de nanofibras ocas, e quando aplicado na produção de nanofibras de óxidos à base de Ni/Ce, possibilitou obter eletrodos do tipo-bateria com capacidade superior à de outros trabalhos reportados. E, nanofibras de óxidos de alta entropia produzidas pela primeira vez pela técnica SBS, foram usadas diretamente como eletrocatalisadores, revelando desempenho catalítico global (atividade e estabilidade) aplicáveis. Aqui, foi demonstrado que nanofibras de carbono como suporte para nanopartículas atuam como centros ativos catalítico, é uma estratégia altamente racional para o desenvolvimento de eletrodos autossuportados duráveis, uma vez que impede a desativação e degradação por coalescência. Nanofibras de carbono (micro e mesoporosas) com ultra-alta área superficial acima de $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ também foram obtidas, revelando alto desempenho como supercapacitores de dupla camada elétrica. E, foi proposto pela primeira vez na literatura, um coeficiente fundamental de área-diâmetro do eletrodo fibrilar [FEADC, em $\text{m}^2/(\text{g nm})$], que unifica os parâmetros diâmetro das nanofibras e área superficial, onde foi argumentado e sugerido que este coeficiente seja implementado na análise de eletrodos de supercapacitores nanofibrosos. Quando essas mesmas nanofibras de ultra-alta área superficial

foram aplicadas como anodo para baterias de íons de lítio, apresentaram valores de capacidade superior à teórica do grafite, que é o material de eletrodo usado nas baterias de íons de lítio comerciais. Em suma, a aplicação das técnicas SBS e SSB foram exploradas com sucesso no design de eletrodos nanofibrosos autossuportados para dispositivos de conversão e armazenamento de energia eletroquímica.

Palavras-chave: nanofibras, SBS, baterias, hidrogênio verde, eletrocatalise.

Abstract

A rapid energy transition to less polluting sources, as the global urgency demands, will not be driven by a single technology. It is necessary that all available technologies evolve to meet the needs of each demand of the energy ecosystem, that is, the conversion, storage, and distribution of energy. Thus, it is imperative that intermittent means of energy conversion, such as wind and solar, are working in an integrated manner with advanced storage network systems, such as supercapacitors and batteries. In the other line of action, green hydrogen (H₂) has been considered as one of the most promising sources of renewable fuel to meet the growing global demand. Among the green H₂ production methods, the route through water electrolysis can produce high purity H₂ in a completely sustainable way. In this thesis, we developed a study using two techniques the *solution blow spinning (SBS)* and *supersonic solution blowing (SSB)* in the production of nanofibers to be applied as electrode materials in heterogeneous catalysis and as electrodes in electrochemical energy storage devices (supercapacitors, battery-type electrodes, lithium-ion anodes). Focusing on the possible large-scale application, the reasons, and moments in which the techniques should be applied were discussed. As well as nanofibers were synthesized based on abundant materials and with good electrochemical properties, such as carbon and transition metals, which may replace the noble metals that make current technologies more expensive. As a result, an unprecedented study was successfully introduced to obtain hollow nanofibers, and when applied to the production of oxide nanofibers based on Ni/Ce, it made it possible to obtain battery-type electrodes with a capacity superior to that of other reported works. And high entropy oxide nanofibers produced for the first time by the SBS technique, were used directly as electrocatalysts, revealing global catalytic performance (activity and stability) applicable. Here, it was demonstrated that using carbon nanofibers as a support for nanoparticles to act as active catalytic centers is a highly rational strategy for the development of durable self-supporting electrodes, as it prevents deactivation and degradation by coalescence. Carbon nanofibers (micro and mesoporous) with ultra-high surface area above 4000 m²/g were also obtained, revealing high performance as electrical double layer supercapacitors. And, for the first time in the literature, a fundamental area-diameter coefficient of the fibrillar electrode [FEADC, in m²/(g nm)] was proposed, which unifies the parameters diameter of the nanofibers and surface area, where it was argued and suggested that this coefficient is implemented in the analysis of nanofibrous supercapacitors electrodes. When these same ultra-high surface area nanofibers were applied as an anode for lithium-ion batteries, they showed capacity values superior to the theoretical graphite, which is the electrode material used in commercial lithium-ion batteries. In

short, the application of SBS and SSB techniques have been successfully explored in the design of self-supporting nanofibrous electrodes for electrochemical energy conversion and storage devices.

Keywords: nanofibers, SBS, batteries, green hydrogen, electrocatalysis.

LISTA DE PUBLICAÇÕES DESTA TESE

- 1- **V. D. Silva**, L.S. Ferreira, A.J.M. Araújo, T.A. Simões, J.P.F. Grilo, M. Tahir, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Ni and Ce oxide-based hollow fibers as battery-like electrodes, **Journal of Alloys and Compounds** **830** (2020) 154633, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154633>.
- 2- **V. D. Silva**, T. A. Simões, J. P. F. Grilo, E. S. Medeiros, Daniel A. Macedo, Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis, **Journal of Materials Science** (2020) 55:6648–6659, <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04481-1>.
- 3- **V. D. Silva**, E.P. Nascimento, J.P.F. Grilo, T.A. Simões, R.R. Menezes, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Effect of two-step calcination on the formation of nickel oxide hollow nanofibers, **Open Ceramics** **5** (2021) 100087, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100087>.
- 4- **V. D. Silva**, D. A. Macedo, T. A. Simões, E. S. Medeiros, Comments on “A facile two-step synthesis of Ag/CuCo₂O₄ supported on nickel foam as a high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. Materials Letters 275 (2020) 128094.”, **Materials Letters** **283** (2021) 128951, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128951>.
- 5- **V. D. Silva**, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, **Int. J. Hydrogen Energy**. **46** (2021) 3798–3810. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.156>.
- 6- **V. D. Silva**, F.E.F. da Silva, E. Souto de Medeiros, T.A. Simões, Catalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions (HER/OER) in cells, in: **Heterog. Catal., Elsevier, 2022: pp. 457–470**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85612-6.00016-4>.
- 7- **V. D. Silva**, Eliton S. Medeiros, Daniel A. Macedo, Thiago A. Simões, Engineering of Nb₂O₅ sub-micrometric fibers from metal oxide precursor nanoparticles by Solution Blow Spinning, **Ceramics International** (2023), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.156>.
- 8- **V. D. Silva**, Y. J. Dias, D. A. Macedo, E. S. Medeiros, A. L. Yarin, Freestanding, flexible, ultrahigh-surface area carbon nanofibers by supersonic solution blowing: promising electrodes for supercapacitors, **Applied Materials Today** **31** (2023) 101776. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101776>.
- 9- **V. D. Silva**, J. M. Gonçalves, Y. J. Dias, T. A. Simões, D. A. Macedo, R. Shahbazian-Yassar, A. L. Yarin, E. S. Medeiros, Self-supporting carbon@SiO₂ nanofibers by Supersonic Solution Blowing as anode for lithium-ion batteries, **ACS Applied Energy Materials** (Em revisão).
- 10- **V. D. Silva**, R. A. Raimundo, T. R. Silva, T. A. Simões, D. A. Macedo, E. S. Medeiros, High entropy oxide nanofibers by Solution Blow Spinning as electrocatalysts to oxygen evolution reaction, **Int. J. Hydrogen Energy**. (Em revisão).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Custo nivelado da produção de hidrogênio verde a partir de eletricidade renovável em 2050. Extraído de .	6
Figura 2 - Esquema do processo <i>water splitting</i> . Fonte: [34].	8
Figura 3 - (a) Esquema representativo do princípio Sabatier (ref. [40]); (b) gráfico do tipo “vulcão” da densidade de corrente <i>versus</i> a energia livre calculada de adsorção de H (ΔG_{H^*}), onde os melhores eletrocatalisadores para a HER estão no topo do gráfico pelo princípio de Sabatier. Fonte: [41].	9
Figura 4 - Breve resumo das diferenças entre supercapacitores e baterias. Os reservatórios despejando um líquido é uma metáfora para exemplificar a diferença na liberação de energia pela bateria (processo lento), e na liberação de potência (processo rápido) de um supercapacitor. Fonte: [54].	13
Figura 5 - Gráfico de Ragone (<i>plot</i> Ragone) que relaciona os valores de energia específica <i>versus</i> potência específica de vários dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Fonte: [57].	15
Figura 6 - Representação esquemática de sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia com base em seus diferentes mecanismos de armazenamento de carga e respostas nas análises eletroquímicas. Tem-se o capacitor elétrico de dupla camada (EDLC), pseudocapacitor (redox, ou de intercalação), e eletrodos do tipo bateria (reações faradaicas). Fonte: [58].	16
Figura 7 - Esquema representativo relacionando as categorias dos nanomateriais (0d, 1D, 2D), suas respectivas técnicas de processamento e suas possíveis aplicações nas tecnologias de energias na mobilidade. Fonte: [72].	19
Figura 8 - a) Comparativo geral da escala de comprimento de vários objetos e posicionamento dos nanomateriais. Adaptado de: [77]. b) Classificação dos nanomateriais zero-dimensionais (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Adaptado de: [72].	21
Figura 9 - Algumas das modificações possíveis na superfície/estrutura das nanofibras com o objetivo de incrementar suas propriedades. Adaptado de [85].	23
Figura 10 - Imagens de FESEM de eletrodos à base de nanopartículas (a-b), e nanofibras (c-d) de NiO, antes depois da reação (OER). Em destaque em b) é possível ver claramente a estrutura degradada das nanopartículas depois da OER. Fonte: [100].	25
Figura 11 – a) Configuração do Electrospinning. Adaptado de [102]. b) Configuração do sistema de fiação SBS. Inserido em b) uma fotografia mostrando a possibilidade de depositar fibras	

diretamente em tecidos vivos, comprovando a segurança da técnica. Fonte: [16]. c) Configuração do <i>Supersonic Solution Blowing</i> (SSB). Adaptado de [22].	28
Figura 12 - (a) Configuração do SBS: 1) fonte de ar comprimido, 2) bomba de injeção da solução polimérica, 3) sistema de bico de concêntricos, 4) coletor permeável ao ar. Os acessórios estão fora de escala. (b) Esquema de calcinação em duas etapas empregado neste trabalho. Fonte: [124].	36
Figura 13 - (a) Espectro FTIR das fibras a verde e calcinadas. Fonte: [124].	39
Figura 14 - Análise termogravimétrica (TG) com isotérmica a 200 °C por 180 min da fibra a verde, destacando as perdas de massa ao longo do esquema de calcinação adotado. Fonte: [124].	40
Figura 15 - DRX <i>ex-situ</i> realizado nas amostras tratadas termicamente a 200 °C de 30 a 180 min (A30, A60, A120 e A180), que correspondem à primeira etapa de calcinação, e após a segunda etapa de calcinação a 700 °C (B30, B60, B120 e B180). Fonte: [124].	41
Figura 16 - FESEM e distribuição de diâmetro médio após calcinação das nanofibras ocas (a–c) NiO-30, (d–f) NiO-60, (g–i) NiO-120 e (j–k) NiO-180. Fonte: [124].	43
Figura 17 - Análise estatística da influência da calcinação no diâmetro da fibra por (a) Análise de Variância (ANOVA) e (b) Teste de Tukey. Fonte: [124].	44
Figura 18 - Imagens de STEM em campo claro e campo escuro das amostras (a–c) NiO-30, (d–f) NiO-60, (g–i) NiO-120 e (j–l) NiO-180. Fonte: [124].	46
Figura 19 - Esquema do mecanismo de formação de nanofibras ocas. Nanofibra como fiada com distribuição espacial de nitrato dentro da nanofibra PVP (etapa I); estabilização térmica a 200 °C (etapa II); e decomposição completa do PVP e formação da estrutura oca do óxido. Fonte: [124].	47
Figura 20 - Configuração do sistema SBS utilizado neste trabalho: (1) compressor como fonte de ar comprimido, (2) bomba de seringa para controlar a taxa de injeção das soluções poliméricas, (3) sistema de bico concêntrico com regulador de pressão, (4) em detalhe o sistema de bicos concêntricos com putrusão de 15 mm para à fiação de soluções aquosas, (5) coletor rotativo com velocidade de rotação controlável. Fonte: [158].	53
Figura 21 - Padrões DRX das nanofibras Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B. Fonte: [158]	56
Figura 22 - Imagens SEM para Ni-NiO/C_B (a) e Ni-NiO/C_A (b). Imagens TEM e HRTEM para Ni-NiO/C_B (c-e) e Ni-NiO/C_A (f-h). Padrões SAED estão inseridos em (e, h). Fonte: [158].	58
Figura 23 - Espectros de alta resolução do XPS (a-b) e regiões deconvoluídas do C 1s (c), O 1s (d), e Ni 2p (e) para Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B. Fonte: [158].	60

Figura 24 - Curvas LSV (a), inclinações Tafel (b), corrente anódica (i_a) em função da taxa de varredura para determinar C_{DL} (c), log TOF vs. η durante o regime OER (d). Fonte: [158].	62
Figura 25 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para a OER em 1,45 e 1,65 V vs. RHE. A inserção em (a) é o modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros. Teste de cronopotenciometria realizado por 24 h a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. O gradiente de cores é para auxiliar na observação do comportamento da curva em intervalos de 4 horas. Fonte: [158].	65
Figura 26 - Etapa da preparação da solução precursora e fiação pela técnica SBS. Inserida está uma fotografia digital das fibras como preparada (as-spun) antes da etapa de calcinação.	74
Figura 27 - (a) Padrão de DRX e refinamento Rietveld das amostras de fibras de HEO. (b) destaque para o deslocamento do plano (200) a $\approx 42.7^\circ$.	77
Figura 28 - FESEM de nanofibras de HEO-9 após calcinação com ampliação de (a) 1.000x, (b) 10.000x e (c) 100.000x. (d) distribuição média dos diâmetros. (e) FESEM para mapeamento de EDS correspondente, e (f) os mapas de EDS individuais mostrando a distribuição uniforme dos elementos O, Ni, Cu, Zn, Co e Mg.	79
Figura 29 - Análise eletroquímica dos HEO fibrosos (HEO-2, HEO-5 e HEO-9) produzidos neste trabalho. (a) Curva de polarização obtida do LSV; (b) sobrepotencial na densidade de corrente de 10 e 100 mA cm^{-2} ; (c) Inclinação de Tafel.	81
Figura 30 - (a) J_{ia} versus v para determinar a C_{DL} . (b) Gráfico de Nyquist e de (c) Bode como resultado da análise de EIS. (d) Relação entre os três parâmetros fundamentais para análise do catalisador na atividade para OER.	84
Figura 31 - Análise de CP a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas, e curvas de CV antes e após o teste de CP para o eletrocatalisador HEO-9.	85
Figura 32 - Padrão de DRX e refinamento Rietveld para as fibras ocas de (a) NiO, (b) CeO ₂ e (c) NiO-CeO ₂ . Fonte: [122].	94
Figura 33 - Imagens FESEM e mapeamento por EDS das fibras ocas (a,d,g) NiO, (b,e,h) CeO ₂ e (c,f,i) NiO-CeO ₂ . Fonte: [122].	96
Figura 34 - STEM da superfície da fibra oca compósito NiO-CeO ₂ em (a) campo claro e (b) mapeamento por EDS mostrando a distribuição dos elementos Ni e Ce. Fonte: [122].	97
Figura 35 - Curvas CV de (a) NiO, (b) CeO ₂ e (c) eletrodos à base de NiO-CeO ₂ medidos em diferentes taxas de varredura em 3 M KOH, e (d) Comparação de curvas CV registradas a 100 mV s^{-1} . Fonte: [122].	99
Figura 36 - Gráficos de correntes de pico (i_p) versus raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) com taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} . Fonte: [122].	100

Figura 37 - Curvas de GCD de (a) NiO, (b) CeO ₂ e (c) NiO-CeO ₂ , e (d) capacidade específica medida em correntes específicas variando de 1 - 10 A g ⁻¹ . Fonte: [122].	101
Figura 38 - Espectros de impedância eletroquímica registrados em 3 M KOH. Gráficos de Nyquist (a) e gráficos de Bode (b). Nos gráficos de Nyquist, as setas nos espectros indicam baixa (0,1 Hz) e alta frequência (10 kHz), e as frequências de relaxamento (30,9, 2,5 e 0,77 Hz). Fonte: [122].	103
Figura 39 - Vista esquemática mostrando a interface eletrólito/material ativo (fibra oca)/substrato e o modelo de circuito equivalente (ECM) usado para ajustar os espectros de impedância. Fonte: [122].	104
Figura 40 - (a) tamanho de partícula determinado por DLS do Nb ₂ O ₅ , (b) padrão de DRX do Nb ₂ O ₅ recebido e (c) espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) dos pós de Nb ₂ O ₅ recebidos. Fonte: [274].	112
Figura 41 - (a) Esquema do bico usado para fiar os diferentes polímeros. Imagens FESEM das sub-microfibras preparadas após processo de calcinação com as formulações: (b) X1-PVA, (c) X1-PVP, (d) X2-PVA, (e) X2-PVP, (f) X3-PVA, e (g) X3-PVP. Fonte: [274].	115
Figura 42 - Distribuição média dos diâmetros da amostra X2-PVP. Fonte: [274].	116
Figura 43 - (a) Resultados do DSC para PVA e PVP; (b) Simulações quantificadas pela Equação 38 do tempo característico de sinterização (τ) para nanopartículas Nb1 e Nb2 na faixa de temperatura de 300 - 900 °C; (c) Esquema proposto de um possível mecanismo responsável pela consolidação da estrutura fibrilar baseado no processo de sinterização. Fonte: [274].	119
Figura 44 - Etapas usadas para formar nanofibras de carbono e montagem dos supercapacitores usando as nanofibras como eletrodos. (a) Processo SSB com definição dos parâmetros e tamanhos, onde d_t é o diâmetro da garganta do bocal, d_e é o diâmetro de saída do bocal. Um esboço do canal do bocal de Laval é representado com sua visão geral. Além disso, é mostrada uma fotografia da manta fibrilar produzida usando o coletor rotatório. (b) Carbonização de mantas fibrosas usadas para obter mantas de nanofibras de carbono, primeiro por oxidação ao ar a 260 °C por 3 h e, em seguida, por carbonização em N ₂ a 800 – 1000 °C por 2 h. (c) Imagens de membranas de nanofibras de carbono flexíveis e autossuportadas, e preparação dos eletrodos para supercapacitores em células tipo moeda CR032. Fonte: [302].	129
Figura 45 – Imagens de FESEM e distribuições de tamanho de nanofibras carbonizadas a 1000 °C: (a-c) PAN-Carb, (d-f) PAN-CB, (g-i) PAN-PhR, (j-l) PAN-FFA_coated e (m-o) PAN-PhR_coated. A barra de escala é de 1 μ m nas imagens (a, d, g, j, m) e 500 nm nas imagens (b, e, h, k, n). Fonte: [302].	135

Figura 46 - Efeito do pré-tratamento da superfície no diâmetro da nanofibra de carbono avaliado por: (a) Análise de Variância (ANOVA) e (b) teste de faixa de Tukey. Fonte: [302].	136
Figura 47 - Imagens TEM e HRTEM de espécimes PAN-Carb (a, b) e PAN-CB (c, d). Fonte: [302].	138
Figura 48 - Espectros Raman para as amostras. (a) Faixa de espectro usada para deconvolução. Deconvolução dos espectros Raman em cinco picos das amostras: (b) PAN-Carb, (c) PAN-CB, (d) PAN-PhR, (e) PAN-PhR_coated e (f) PAN-FFA_coated. As posições, áreas e larguras de pico exatas são relatadas nas Tabela Suplementar 3-7. Fonte: [302].	141
Figura 49 - (a) Isotermas de adsorção de N ₂ e os valores de SSA medidos usando BET para as amostras listadas no painel. As curvas de distribuição de tamanho de poro correspondentes obtidas usando NLDTF, são: (b) PAN-CB, (c) PAN-Carb, (d) PAN-PhR, (e) PAN-FFA_coated e (f) PAN-PhR_coated. A área cinza abaixo das curvas nos painéis (b, c, d) corresponde ao domínio dos microporos. Fonte: [302].	144
Figura 50 - Curvas CV usadas para determinar a janela de tensão de trabalho (WVW) em eletrólito NaClO ₄ 17 M a uma taxa de varredura de 10 mV/s para diferentes faixas de tensão de operação de 0 a 1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2 e 2,2 V. (a) PAN-Carb, (b) PAN-CB, (c) PAN-PhR, (d) PAN-FFA_coated e (e) PAN-PhR_coated. Fonte: [302].	145
Figura 51 - Desempenho eletroquímico ilustrado pelas curvas CV medidas em diferentes taxas de varredura (5 – 100 mV/s) a 1,8 V em eletrólito NaClO ₄ 17 M. (a) PAN-CB, (b) PAN-Carb, (c) PAN-PhR, (d) PAN-FFA_coated, (e) PAN-PhR_coated e (f) capacitância específica versus taxa de varredura. Fonte: [302].	147
Figura 52 - (a) Capacitância específica calculada a 5 mV/s <i>versus</i> SSA para cada amostra. (b) Capacitância normalizada pela área de superfície específica (C _{SSA}) <i>versus</i> tamanho de poro. Fonte: [302].	148
Figura 53 - Estabilidade de ciclo (curto prazo) de supercapacitores autossuportados à base de nanofibras de carbono após 1000 ciclos de CV e taxa de 50 mV/s: (a) PAN-CB, (b) PAN-Carb, (c) PAN-PhR; observe que este painel mostra que após 1000 ciclos de CV, a área cercada pela curva aumenta apenas 0,3% (para PAN-PhR), o que está bem dentro da margem de erro do cálculo. (d) PAN-PhR_coated, (e) PAN-FFA_coated. (f) Gráfico de Nyquist e (g) Gráfico de Bode da EIS para célula à base de PAN-CB a 1,8 V. (h) Gráfico de Ragone. (i) Estabilidade de ciclagem (longo prazo) e a imagem de FESEM inserida da célula baseada em PAN-CB após 5000 ciclos CV a 100 mV/s. A barra de escala neste painel é de apenas 20 nm. Fonte: [302].	151

Figura 54 - Características de eletrodos fibrilares carbonizados para supercapacitores. (a) FEADC versus SSA, diâmetro da fibra e capacitância específica. (b) Capacitância específica versus FEADC. Fonte: [302].	154
Figura 55 - (a) Configuração do SSB, e fotografia digital dos principais componentes do sistema SSB real. Em destaque é possível observar a curvatura do jato de fibras induzido pelo golpe supersônico. (b) Processo de carbonização de mantas fibrosas usadas para obter mantas compostas de nanofibras de carbono-dióxido de silício. Fotografia digital de um exemplar da manta fibrilar carbonizada produzida com 60 x 60 mm, mostra que é possível montar até 16 células do tipo moedas com 14 mm de diâmetro cada. (c) Preparação das baterias de íon-lítio com amostras das mantas de nanofibras de carbono/SiO ₂ autossuportadas usando uma célula tipo moeda CR032.	177
Figura 56 - FESEM das amostras obtidas. Em linhas horizontais: (a) CNF, (b) CS1, (c) CS2.5, (d) CS5, (e) CS10 e (f) CS20. As ampliações e a barra de escala são, respectivamente, 10 000x (1 µm), 60 000x (200 nm) e 100 000x (100 nm).	181
Figura 57 - (a) isotermas de adsorção de N ₂ , e (b) as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas por NLDFT para todas as amostras. (c) SSA e diâmetro médio em função da concentração de nanopartículas de SiO ₂ . Em (a) os símbolos cheios referem-se à adsorção, enquanto os símbolos abertos referem-se ao processo de dessorção.	184
Figura 58 – (a) XPS da amostra CS20, e espectros de alta resolução para (b) O 1s, (c) C 1s e (d) Si 2p. (e) padrões de espalhamento Raman. (f) padrões de DRX das amostras CNF e CS20.	186
Figura 59 - (a) Curvas de descarga do anodo CNF e CS2.5 a 100 mA g ⁻¹ . (b) Desempenho de ciclagem e eficiência Coulômbica medidos sob a densidade de corrente aplicada de 100 mA g ⁻¹ para os protótipos à base de CNF e CS2.5. (c) Curvas de CV dos dois primeiros ciclos do ânodo CNF e CS2.5 entre 0,01 e 3,0 V. Taxa de varredura potencial de 0,1 mV s ⁻¹ em eletrólito de 1 M LiPF ₆ /EC:EMC. (d) Perfis de voltagem de carga/descarga galvanostática para CNF e CS2.5. (e) Capacidade de taxa em várias densidades de corrente de 100 – 2000 mA g ⁻¹ . (f) EIS para as amostras CNF e CS2.5.	188

LISTA DE FIGURAS SUPLEMENTARES

Figura Suplementar 1 - Espectros de FTIR das fibras como fiadas e carbonizadas com ampliação na região das ligações C=C. Fonte: [158].	69
Figura Suplementar 2 - Medida de voltametria cíclica para capacitância de camada dupla (CDL).Fonte: [158].	69
Figura Suplementar 3 - Esquema da técnica SSB semelhante ao da referência [22], onde dt é o tamanho da garganta do bocal e d é o tamanho da saída do bocal.	156
Figura Suplementar 4 - Imagens das mantas coletadas usando diferentes tipos de coletores: (a) um coletor fixo reportado por [22]; (b) um coletor rotativo cilíndrico (adotado aqui). O rendimento da membrana de fibras com o coletor rotativo é muito maior quando comparado ao coletor fixo. As membranas nanofibrilares foram obtidas com 5 mL de solução de PAN.	157
Figura Suplementar 5 - Características das mantas de nanofibras PAN as-spun. (a) e (b) Nanofibras de PAN puras fiadas com 5wt.% em DMF a uma taxa de fluxo de 0,3 mL/h; (c) distribuição do diâmetro médio de 50 fibras. A barra de escala é de 2 μ m no painel (a) e 500 nm no painel (b).	158
Figura Suplementar 6 - Imagem dos principais componentes do sistema SSB. Uma gota de solução de polímero na ponta da agulha (círculo branco).	159
Figura Suplementar 7 - Características de Nanofibras carbonizadas (a-c) a 1000 °C. A amostra foi obtida com os seguintes parâmetros operacionais: $S_1 = 2,5$ cm e $S_2 = 2$ cm, e a vazão da solução = 0,75 mL/h, ou seja, com uma taxa de alimentação maior que a usual neste trabalho. A barra de escala é de 2 μ m no painel (a) e 500 nm no painel (b).	160
Figura Suplementar 8 - Nanofibras de PAN puras fiadas obtidas com os seguintes parâmetros: a taxa de fluxo de 0,3 mL/h, a voltagem aplicada de 6 kV e a concentração de PAN de 6% em peso em DMF. A inserção mostra a distribuição do diâmetro médio. A barra de escala é de 1 μ m. ..	161
Figura Suplementar 9 - Imagens SEM (baixa e alta ampliação) e as distribuições de tamanho de nanofibras de fibras carbonizadas a 800 °C.	162
Figura Suplementar 10 - Imagem de FESEM (baixa ampliação) da amostra PAN-PhR carbonizada a 1000 °C.	163
Figura Suplementar 11 - Faixa completa do espectro Raman.	163
Figura Suplementar 12 - A relação I_{D1}/I_G calculada por meio da intensidade e área de pico. .	166
Figura Suplementar 13 - Caracterização da porosidade do pó de CB comercial, como recebido. (a) Adsorção de N ₂ . (b) NLDFT revela a distribuição do tamanho dos poros. Para esta amostra,	

poros de forma cilíndrica foram usados para calcular o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos poros por NLDFT conforme referência [326].	167
Figura Suplementar 14 - Imagem de TEM da amostra e PAN-CB, revela o CB (região escura) incorporado na nanofibra.	168
Figura Suplementar 15 - Isoterma de adsorção da amostra PAN-PhR.	168
Figura Suplementar 16 - Caracterização da porosidade da amostra PAN-Carb-800. (a) isoterma de adsorção N ₂ , e (b) distribuição de tamanho de poros para nanofibras de carbono carbonizadas a 800 °C.	169
Figura Suplementar 17 - Destaque na região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,01$) onde ocorre a rápida adsorção de gás.	170
Figura Suplementar 18 - Imagem de FESEM da amostra PAN-CB após o teste de ciclagem de 5000 ciclos de CV a 100 mV/s. As partículas sobre as nanofibras é o sal do eletrólito cristalizado (NaClO ₄) que fica após a lavagem da amostra para o preparo da análise.	171
Figura Suplementar 19 - Análise de Variância (ANOVA).	190
Figura Suplementar 20 - Teste de Tukey.	191
Figura Suplementar 21 - Fotografia digital do compósito CNF/SiO ₂ preparado por deposição de TEOS; (b) e (c) imagens de FESEM da membrana CNF/SiO ₂ por deposição TEOS.	191
Figura Suplementar 22 - Região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,01$).	192
Figura Suplementar 23 - Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros correspondente para SiO ₂ comercial (Sigma Aldrich – EUA, produto 637238, lote MKBZ9437V).	193
Figura Suplementar 24 - Espectro geral (a) e de alta resolução (b) do XPS para o Si 2p da amostra CS2.5.	194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns dos principais investimentos em plantas de produção de hidrogênio verde no mundo que estão em andamento. (Dados de Setembro de 2021).....	5
Tabela 2 - Tamanho do cristalito e parâmetros de rede estimados pelo método de refinamento de Rietveld usando os padrões DRX das fibras ocas calcinadas.	41
Tabela 3 - Análise de variância dos diâmetros de fibras medidos para as amostras NiO 30, 60, 120 e 180.	44
Tabela 4 - Comparações pareadas de Tukey para determinar se há uma diferença entre os diâmetros médios de todas as amostras usando uma distribuição de intervalo estudantil.	44
Tabela 5 - Valores de resistências e capacitâncias estimados a partir dos ajustes dos EIS. Fonte: [158]	65
Tabela 6 - Comparativo de alguns eletrocatalisadores para OER em 1 M KOH com diferentes estruturas e composições à base de Ni, bem como com metais nobres, usado (Ni ou Ti ou Cu)-espuma como substrato. Fonte: [158].	66
Tabela 7 - Quantificação de fases e parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld.	78
Tabela 8 - Resultados do ajuste dos espectros de impedância para as amostras de nanofibras de óxidos de alta entropia (HEO).....	83
Tabela 9 - Comparativo da atividade para a OER das nanofibras de HEO reportados nesse trabalho com outras morfologias de HEO relatadas na literatura.	86
Tabela 10 - Análise quantitativa de fase, parâmetro de rede (a) e tamanho de cristalito (D_{DRX}) estimado pelo refinamento de Rietveld. Fonte: [122].	94
Tabela 11 - Resultados do ajuste dos espectros de impedância obtidos sob potencial de circuito aberto. Fonte: [122].	104
Tabela 12 - Análise de EDS dos pós recebidos de Nb ₂ O ₅ . Fonte: [274].....	113
Tabela 13 - Composições preparadas com diferentes proporções entre os pós de Nb1 e Nb2 e observações do processo de fiação (estabilidade do jato) para cada composição com o respectivo polímero. Fonte: [274].....	113
Tabela 14 - Comparação do diâmetro médio obtido para fibras de vários óxidos por <i>Electrospinning</i> e SBS usando diferentes precursores. Fonte: [274].	116
Tabela 15 - Nanofibras formadas a partir de 6 wt.% de PAN em DMF na tensão aplicada de 6 kV em diferentes vazões. A temperatura e a umidade relativa durante o processo de fiação estavam nas faixas de 21 – 23 °C e 16 – 30 %, respectivamente. Aqui cada símbolo “+” corresponde a um	

grau de satisfação equivalente a 1/3 (33,3%), enquanto os símbolos “-“ significam a ausência dessa satisfação. Fonte: [302]. 130

Tabela 16 - Formação de nanofibras a partir de solução de PAN a 6wt.% em DMF e taxa de fluxo de $Q = 0,3$ mL/h em diferentes valores da tensão aplicada. Cada símbolo “+” ou “-“ representa 5 minutos de observação de um processo robusto. Aqui, cada símbolo “+” corresponde a 1/3 (33,3%) da satisfação, enquanto os símbolos “-“ significam a ausência dessa satisfação. A temperatura e a umidade relativa durante o processo de fiação das fibras eram de 21 – 23 °C e 16 – 30%, respectivamente. Fonte: [302]. 130

Tabela 17 - Resultados obtidos por meio da Análise de Variância (ANOVA). *DF - Graus de liberdade, Adj SS - Soma ajustada de quadrados, Adj MS - Média quadrada ajustada. Fonte: [302]. 136

Tabela 18 - Teste de Tukey. Fonte: [302]. 137

Tabela 19 - Desempenho físico-químico e eletroquímico das amostras exploradas neste trabalho, apresentados na ordem por desempenho (o melhor primeiro). Os diâmetros das nanofibras foram obtidos da FESEM. Os valores de SSA foram medidos por BET, o tamanho e o volume médios dos poros foram medidos por NLDFT. A relação I_{D1}/I_G (calculada pela intensidade do pico) foi obtida por espectroscopia Raman. Fonte: [302]. 149

Tabela 20 - Comparação com outros eletrodos autoportantes de carbono EDLC descritos na literatura. Devido à escassez de publicações relacionadas a supercapacitores à base de nanofibras de carbono usando eletrólitos do tipo WiSE, uma comparação com vários outros eletrólitos é incluída. Fonte: [302]. 152

LISTA DE TABELA SUPLEMENTAR

Tabela Suplementar 1 - Rendimento de carbono. Peso da amostra (PAN-Carb) antes e depois da carbonização. As medidas foram realizadas com uma Balança Analítica Série TX modelo W3002A-120, com precisão de 5 casas decimais. Cinco medições foram realizadas para cada amostra, e o valor médio e o desvio padrão são apresentados aqui. Foi utilizado um pedaço pequeno, com peso original $M_0 = 0,00168$ g.....	159
Tabela Suplementar 2 - Valores para F1, F2, F3 e F4 representando a quantidade de cristais de grafite, o teor de carbono nas bordas dos cristais de grafite, o grau de defeito dos cristais de grafite e o teor de cristalito de carbono desordenado, respectivamente.	164
Tabela Suplementar 3 - Informações de deconvolução de pico para PAN-Carb.	164
Tabela Suplementar 4 - Informações de deconvolução de pico para PAN-CB.....	164
Tabela Suplementar 5 - Informações de deconvolução de pico para PAN-PhR_coated.....	165
Tabela Suplementar 6 - Informações de deconvolução de pico para PAN-FFA_coated.	165
Tabela Suplementar 7 - Informações de deconvolução de pico para PAN-PhR.	165
Tabela Suplementar 8 - A relação I_{D1}/I_G calculada por meio da intensidade e da área do pico e, respectivamente, o tamanho da BSU.....	166
Tabela Suplementar 9 - Capacitâncias específicas de supercapacitores produzidos usando nanofibras de carbono independentes encapsuladas em uma célula tipo moeda compreendendo um sistema de dois eletrodos. A retenção da capacitância foi verificada após 1000 ciclos sobre as curvas de CV conduzidas na taxa de varredura de 50 mV/s.	170
Tabela Suplementar 10 - Resultados obtidos por meio da Análise de Variância (ANOVA)...	190
Tabela Suplementar 11 - Resultados do teste de Tukey.....	190
Tabela Suplementar 12 - Resultados da relação I_D/I_G calculados a partir da intensidade do pico de defeito de grafite do espectro Raman.	193

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	7
Equação 2	7
Equação 3	7
Equação 4	9
Equação 5	9
Equação 6	10
Equação 7	10
Equação 8	10
Equação 9	10
Equação 10	10
Equação 11	10
Equação 12	11
Equação 13	11
Equação 14	11
Equação 15	11
Equação 16	11
Equação 17	11
Equação 18	17
Equação 19	18
Equação 20	18
Equação 21	18
Equação 22	50
Equação 23	50
Equação 24	54
Equação 25	61
Equação 26	61
Equação 27	62
Equação 28	63
Equação 29	64
Equação 30	64
Equação 31	75
Equação 32	82

Equação 33	98
Equação 34	98
Equação 35	100
Equação 36	104
Equação 37	104
Equação 38	110
Equação 39	138
Equação 40	139
Equação 41	139
Equação 42	139
Equação 43	140
Equação 44	146
Equação 45	150
Equação 46	150
Equação 47	150
Equação 48	153

LISTA DE ABREVIACÕES

α – constante de concentração

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}]

ε – Constante dielétrica

ε_0 – Constante de permissividade do vácuo

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]

$E_{Hg/HgO}$ – Potencial do eletrodo de mercúrio/óxido de mercúrio [V]

E_{RHE} – Potencial do eletrodo reversível de hidrogênio [V]

E_L – Energy Delivery [W h]

E_{max} – *Maximum Energy*, Energia máxima [W h]

E_s – *Specific Energy Density*, Densidade de energia específica [Wh kg^{-1}]

f – frequência de relaxação [Hz]

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 [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$]

MCE – Modelo de Circuito Equivalente

MM – Massa molar [g mol⁻¹]

η – Sobrepotencial [V]

n – Número de elétrons envolvidos na reação [-]

P_{max} – Maximum Power, Potência máxima [W]

P_S – *Specific Maximum Power*, Potência máxima específica [W kg⁻¹]

Q_{CPE} – Elemento constante de fase [S s⁻¹]

R – Constante dos gases [8,314, J·K⁻¹·mol⁻¹]

R_{ESR} – *Equivalent Series Resistance*, Resistência em série equivalente [Ω]

R_S – Resistência da solução [Ω]

R_P – Resistência de polarização [Ω]

SSA – *Specific Surface Area*, Área superficial específica [m² g⁻¹]

T – Temperatura [K ou C°]

T_g – *Glassy Transition Temperature*, Temperatura de transição vítrea [K ou °C]

TOF – *Turnover Frequency* [mol O₂ s⁻¹]

SIGLAS

0D – Estruturas zerodimensionais

1D – Estruturas unidimensionais

2D – Estruturas bidimensionais

3D – Estruturas tridimensionais

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

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*

CV – (*Cyclic voltammetry*, Voltametria cíclica)

CP – Cronopotenciometria

CB – *Carbon Black*

DRX – (Difração de raios-X)

ECSA (*Electrochemically active surface area*, área eletroquimicamente ativa)

EDLC – (*Electric double-layer capacitor*, capacitor de dupla camada elétrica)

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

EIS – (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Espectroscopia de impedância eletroquímica)

ES – Electrospinning

ESR – (*Equivalent Series Resistance*, Resistência equivalente em série)

FESEM – (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, Microscopia eletrônica por emissão de campo)

FFA – (*Furfuryl alcohol*, Álcool furfurílico)

FTIR – (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

GCE – (*Glassy Carbon Electrode*, Eletrodo de carbono vítreo)

HEO – (*High Entropy Oxides*, Óxidos de Alta Entropia)

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

Hg/HgO – Eletrodo de referência de mercúrio óxido de mercúrio

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

LSV – (*Linear Sweep Voltammetry*, Voltametria de varredura linear)

NaClO₄ - Perclorato de sódio

Nb₂O₅ – Pentóxido de nióbio

NHE – (*Normal Hydrogen Electrode*, Eletrodo de hidrogênio normal)

NiO – Óxido de níquel

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

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

NLDFT – *Non-Local Density Functional Theory*

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

PAN – (*Poly(acrylonitrile)*, Poli(acrilonitrila))

PVA – (*Polyvinyl alcohol*, Poli(álcool vinílico))

pH – Potencial de hidrogênio

PhR – (*Phenolic Resin*, Resina fenólica)

RHE – (*Reversible Hydrogen Electrode*, Eletrodo reversível de hidrogênio)

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

SC – Supercapacitor

SEM – (*Scanning Electron Microscopy*, Microscopia eletrônica de varredura)

SSB – *Supersonic Solution Blowing*

TG – Análise termogravimétrica

τ – Constante de tempo de relaxação

WVW – (*Working Voltage Window*, Janela de tensão de trabalho)

XPS – (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Espectroscopia de fotoelétrons por raios X)

XRD – (*X-Ray diffraction*, Difração de raios-X)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. TRANSIÇÃO ENERGÉTICA PARA SISTEMAS RENOVÁVEIS	4
2.2. ECONOMIA E PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO (H ₂) VERDE	4
2.2.1. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO (H ₂) VIA ELETRÓLISE.....	7
2.2.1.1. FUNDAMENTOS DA HER.....	8
2.2.1.2. FUNDAMENTOS DA OER.....	10
2.3. SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	13
2.3.1. SUPERCAPACITORES	14
2.3.2. BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	17
2.4. NANOTECNOLOGIA PARA SISTEMAS DE GERAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	19
2.4.1. NANOFIBRAS.....	21
2.4.2. <i>ELECTROSPINNING</i> (ES), <i>SOLUTION BLOW SPINNING</i> (SBS) e <i>S SUPERSONIC SOLUTION BLOWN</i> (SSB)	25
3. OBJETIVOS	29
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4. METODOLOGIA	30
4.1. OTIMIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS PARA A FIAÇÃO	30
4.2. PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS NANOFIBROSAS PELAS TÉCNICAS SBS E SSB.....	30
4.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELETROQUÍMICA	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. EFEITO DA CALCINAÇÃO EM DUAS ETAPAS NA FORMAÇÃO DE NANOFIBRAS OCAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL.....	33
5.1.1. INTRODUÇÃO.....	34
5.1.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
5.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1.4. CONCLUSÕES	48
5.2. FIBRAS NÃO-TECIDAS DE Ni-NiO/CARBONO PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DA ÁGUA.....	49
5.2.1. INTRODUÇÃO.....	50
5.2.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
5.2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.2.4. CONCLUSÕES	68

5.2.5. INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR	69
5.3. NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE ALTA ENTROPIA POR <i>SOLUTION BLOW SPINNING</i> COMO ELETROCATALISADOR DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO	70
5.3.1. INTRODUÇÃO.....	71
5.3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
5.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.3.4. CONCLUSÕES	86
5.4. FIBRAS OCAS À BASE DE ÓXIDO DE NÍQUEL (Ni) E CÉRIO (Ce) COMO ELETRODOS DO TIPO-BATERIA	88
5.4.1. INTRODUÇÃO.....	89
5.4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	91
5.4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
5.4.4. CONCLUSÕES	105
5.5. ENGENHARIA DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE Nb ₂ O ₅ A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS PRECURSORAS DE ÓXIDO METÁLICO POR <i>SOLUTION BLOW SPINNING</i>	107
5.5.1. INTRODUÇÃO.....	108
5.5.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	108
5.5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
5.5.4. CONCLUSÕES	119
5.6. NANOFIBRAS DE CARBONO AUTOSSUPOORTADAS, FLEXÍVEIS E COM ÁREA DE SUPERFÍCIE ULTRA-ALTA POR <i>SUPERSONIC SOLUTION BLOWING</i> : ELETRODOS PROMISSORES PARA SUPERCAPACITORES	121
5.6.1. INTRODUÇÃO.....	122
5.6.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	124
5.6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	128
5.6.4. CONCLUSÕES	155
5.6.5. INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR.....	156
5.7. NANOFIBRAS DE CARBONO@SiO ₂ AUTOSSUPOORTADAS POR <i>SUPERSONIC SOLUTION BLOWING</i> COMO ANODO PARA BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO.....	172
5.7.1. INTRODUÇÃO.....	173
5.7.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	175
5.7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	179
5.7.4. CONCLUSÕES	189
5.7.5. INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR	190
6. CONCLUSÕES FINAIS	195
7. REFERÊNCIAS.....	197

Apêndice A – Lista de publicações da tese (arquivos em PDF)	237
Apêndice B – Lista de publicações no tema da tese em colaborações durante o doutorado (arquivos em PDF)	245

1. INTRODUÇÃO

A energia é primordial em todas as atividades contemporânea. E, muito se deve ao avanço tecnológico, o aumento da população, expansão da indústria, e mais recentemente a eletrificação dos transportes. Dada a estimativa de que o consumo de energia cresça 56% até o ano de 2040 [1], a *International Energy Agency (IEA)* ainda prevê com desânimo que o setor energético será responsável pelo aumento das emissões de dióxido de carbono (CO_2) de 50% em 2030 para 80% em 2050 [2]. As implicações imediatas disto são o impacto nas mudanças climáticas, e o agravamento da poluição das cidades com consequências para a saúde humana. Como contrapartida, foi estipulado na COP21, e reafirmado na COP26, uma ambiciosa meta para atingir a neutralidade de carbono até 2050, que pode vir a ser alcançada caso as principais economias coloquem em prática alguns protocolos políticos, sociais e tecnológicos que foram estabelecidos. Dentre eles, está a pesquisa pelo desenvolvimento de novas fontes de energias renováveis, o que inclui os sistemas de conversão e armazenamento, e o aprimoramento das já existentes [3].

Sistemas armazenadores (ou acumuladores) de energia tais como as baterias e supercapacitores são um dos pilares fundamentais na transição energética. Esses dispositivos no ecossistema energético podem trabalhar em aplicações isoladas, ou em conjunto com fontes de energias. Matrizes geradoras de energia como a solar e a eólica são fontes intermitentes, assim, os sistemas armazenadores podem entrar em ação na distribuição da energia que foi acumulada durante o pico de produção dessas fontes [4]. Dada a crescente expansão das matrizes solar e eólica ao redor do globo, o surgimento de novos dispositivos eletrônicos individuais, e a eletrificação dos transportes torna-se urgente o desenvolvimento de células e módulos de baterias capazes de atender a toda essa demanda. Para isso, são cruciais eletrodos que apresentem alta densidade de energia por massa, carregamento rápido, estabilidade eletroquímica e custo de produção acessível.

O hidrogênio gasoso (H_2) é considerado por muitos como o combustível do futuro, dada a capacidade de seu uso direto em motores à combustão, ou na conversão direta de energia química em energia elétrica (ou vice-versa). Possui uma densidade de energia por massa equivalente a 39,42 kWh/kg, o que é superior a qualquer outro tipo de combustível, além de oferecer uma combustão totalmente limpa (liberando apenas água como subproduto), o hidrogênio atualmente pode ser considerado como o melhor vetor na conversão de energia química em elétrica de forma totalmente limpa. No entanto, a aplicação de soluções energéticas baseada no H_2 , em grande parte,

com relação à sua economia, depende muito do desenvolvimento de tecnologias de produção ecologicamente sustentáveis, distribuição, transporte e armazenamento [2,5].

O H_2 não existe na natureza em quantidade suficiente para atender a demanda global como fonte de energia. Assim, é necessário produzi-lo a partir de qualquer composto (de fonte renovável ou não) que contenha o elemento H em sua composição. 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 emitir grandes quantidades de CO_2 . Dessa forma, dentre outros métodos, a produção de H_2 via eletrólise da água oferece uma rota limpa, renovável e potencialmente econômica para a produção do hidrogênio molecular de alta pureza [6]. Assim como as demais, essa técnica também oferece algumas barreiras, em particular, está o uso de catalisadores de alto custo à base de metais preciosos, para tentar reduzir o grande consumo de energia gasta pelas células de eletrólise. Por essa razão, esforços tem sido concentrados para o desenvolvimentos de catalisadores eficientes e de baixo custo que possibilitem a viabilidade deste processo [7].

Materiais nanoestruturados, com zero (0D), uni (1D), bi (2D) e tridimensionais (3D), são relatados como estruturas altamente eficientes para aplicações em catálise na geração e armazenamento de energia limpa [8–10]. Entre essas estruturas, os nanomateriais 1D, em particular as nanofibras, apresentam vantagens superiores, como alta condutividade eletrônica e iônica ao longo de seu eixo longitudinal, que pode ter vários micrometros de comprimento [9,11], enquanto o eixo transversal, na escala nanométrica, oferece a mesmas vantagens em termos de atividade que as nanoestruturas 0D [8]. Além de que, a elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro, L/D), providencia excelentes propriedades mecânicas, o que possibilita à formação de uma rede tridimensional auto-suportada, dispensando outras etapas subsequentes na preparação de eletrodos, por exemplo. No mais, todos esses efeitos ainda podem ser aprimorados quando estruturas ocas e/ou porosas são obtidas [12]. Isso porque os poros favorecem o transporte mais eficiente de reagentes, além de oferecer novas superfícies que são expostas durante as reações [13]. Dessa forma, as nanoestruturas 1D ocas e/ou porosas, são altamente interessantes para compor eletrodos em dispositivos de produção e armazenamento de energia por rotas eletroquímicas.

A eletrofiação (*Electrospinning*, ES) é a técnica de produção mais antiga usada na obtenção de micro e nanofibras [14]. Sendo a mais amplamente utilizada para produzir nanofibras aplicadas em sistemas de armazenamento e conversão de energia química e/ou elétrica [9,15]. Contudo, desvantagens como lentidão do processo, riscos devido as altas tensões elétricas e baixa

produtividade limitaram seu uso em larga escala [15]. Por outro lado, o *Solution Blow Spinning* (SBS), ou Fiação Por Sopros em Solução, provou ser o método com bom custo/benefício para produzir micro e nanofibras, devido ao seu aparato mais simplificado e seguro, que dispensa o uso de tensões elétricas [16]. Nele, é utilizado um fluxo de ar pressurizado para estirar a solução precursora que sai de um sistema de bicos concêntricos, produzindo as fibras que são lançadas em direção a um coletor [17]. Isso permite que um grande volume de fibras seja produzido em pouco tempo, com taxas de produção muito superior à ES, como demonstrado pelo grupo do Professor Yarin [18], que desenvolveu um modelo do SBS em escala industrial capaz de produzir mantas de nanofibras de até 1 m² em apenas 10 s. Essas vantagens permitiram que o SBS se tornasse atualmente uma das técnicas mais eficientes, seguras e econômicas para a produção de micro e nanofibras em escala de laboratório [19] e industrial [20,21].

Combinando as técnicas ES e SBS, Yarin e coautores [22,23] reportou outra técnica chamada de *Supersonic Solution Blowing* (SSB), onde sob a ação simultânea de um campo elétrico e um jato supersônico, foi possível a produção de nanofibras de elevada área superficial e diâmetro médio abaixo de 50 nm. Devido à possibilidade do incremento nas propriedades físico-químicas pela redução do diâmetro das nanofibras, esses materiais se tornam promissores para aplicações em sistemas eletroquímicos na geração e armazenamento de energia. Logo, o principal objetivo desta proposta de tese foi o desenvolvimento de membranas de nanofibras porosas e/ou ocas autossuportadas com diâmetro médio abaixo de 100 nm e elevada área superficial para estudos como eletrodos na catálise heterogênea e nos dispositivos de armazenamento de energia. Os eletrodos nanofibrosos autossuportados foram produzidos pelas técnicas SBS e SSB, de modo a comparar o custo-benefício que cada uma poderia trazer aos materiais produzidos. Assim, como ambas as técnicas apresentam taxas de produtividades distintas, o principal parâmetro para determinar em qual situação (aplicação) cada técnica poderá ser empregada da melhor forma individualmente, ou de modo complementar, foram os resultados experimentais de cada aplicação final alcançados pelos eletrodos produzidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. TRANSIÇÃO ENERGÉTICA PARA SISTEMAS RENOVÁVEIS

Diminuir a dependência e o consumo dos combustíveis fósseis para geração de energia elétrica e química é um consenso de toda a comunidade internacional. Embora tenhamos a consciência 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 [24], para atingir a ambiciosa meta de neutralidade de carbono até o ano de 2050 [3].

No contexto da transição energética para sistemas renováveis existe uma extensa pesquisa por novas tecnologias alternativas aos combustíveis fósseis, para mitigar os efeitos causados pelos altos índices de emissão de CO₂, que só poderá ser alcançada por meio da integração de tecnologias alternativas de energia, ou seja: sistema de geração, armazenamento e distribuição [25]. Assim, é essencial que os meios de geração de energia, como hidrelétrica, eólica e solar, trabalhem em conjunto com redes avançadas de armazenamento de energia. No centro da busca pelo alcance da sustentabilidade energética, estão as pesquisas pelo desenvolvimento e integração de sistemas de geração de energia limpa, como a produção de hidrogênio verde através da eletrólise da água, e dos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, como supercapacitores e baterias [26].

2.2.ECONOMIA E PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO (H₂) VERDE

Dentre as fontes de energias renováveis (solar, eólica, biomassa, geotérmica, etc.), as tecnologias baseadas no hidrogênio (H₂) como vetor de energia é sem dúvida a mais promissora [1,2,24]. A geração de eletricidade a partir do H₂ é uma das melhores soluções tecnológicas para a produção de energia limpa e totalmente sustentável [5]. O maior impacto do hidrogênio como vetor de energia na economia global devem ocorrer nos setores elétrico e de transporte, como substituto dos combustíveis derivados do petróleo [27]. Apesar disso, também há modelos da utilização desse combustível em sistemas eólicos, energia solar, células a combustível [5]; como também, em sistemas híbridos de energias renováveis, onde ocorrem a combinação de múltiplas fontes de energia renovável, de modo a suprir alguma limitação imposta por alguma delas [24].

As principais fontes para a produção do H₂ são: o gás natural, etanol, metanol, água, biomassa, e os combustíveis fósseis [2]. A classificação e o tipo de H₂ produzido dependem da tecnologia e do processo empregado na sua produção refletindo diretamente no impacto ambiental que tais processos geram. Assim, a indústria convencionou-se a classificar três categorias de hidrogênio: o cinza, o azul e o verde [28]:

- **Hidrogênio Cinza:** produzido diretamente de hidrocarbonetos, onde há emissão de CO₂ durante todo o processo. Atualmente, representa a maior parte da produção global de H₂.
- **Hidrogênio Azul:** Hidrogênio produzido a partir de hidrocarbonetos, no entanto, o CO₂ gerado é capturado e/ou reutilizado para outras finalidades.
- **Hidrogênio verde:** produzidos de fontes renováveis como a água, em vez de hidrocarbonetos ou combustíveis fósseis. Também emprega o uso de fontes de energias renováveis como a solar ou eólica no processo da eletrólise.

Por oferecer zero emissões de carbono na sua produção, o hidrogênio verde ocupa a posição de principal fonte de energia num futuro próximo para suprir a vários setores da indústria, e como combustível nos veículos de transportes como caminhões, navios e aviões. Com um mercado global estimado em US\$ 11 trilhões até 2050¹, o hidrogênio verde tem provocado uma corrida de investimentos entre os principais produtores de hidrogênio no mundo, que querem rapidamente abrir mãos da produção dos hidrogênios cinza e azul. A Tabela 1 apresenta alguns dos projetos mais adiantados ao redor do globo.

Tabela 1 - Alguns dos principais investimentos em plantas de produção de hidrogênio verde no mundo que estão em andamento². (Dados de Setembro de 2021)

Local	Investimento (US\$)	Previsão de operação
União Europeia (UE)	430 bilhões	até 2030
Austrália	36 bilhões	2027-28
Arábia Saudita	5 bilhões	2025
China	3 bilhões	2021

¹ <https://www.cnnbrasil.com.br/business/o-hidrogenio-verde-pode-ser-o-combustivel-do-futuro-mas-ainda-nao-deve-resolver-todos-os-problemas/>

² <https://www.bbc.com/portuguese/geral-56604972>

Na América do Sul, o Chile desponta como o pioneiro na região por ter apresentado uma estratégia nacional de hidrogênio verde em 2020, e possui atualmente dois projetos em desenvolvimento em parcerias com empresas europeias. Não por menos, o Nordeste Brasileiro por possui um vasto litoral com ventos e sol em abundância, predominantemente o ano todo, tem despertado o interesse de investimentos externos e se encaminha para entrar na vanguarda como um dos principais produtores de hidrogênio verde do mundo. Recentemente, o estado do Ceará fechou um acordo com uma empresa australiana para a instalação de uma usina de hidrogênio verde com investimento de US\$ 6 bilhões e previsão de operação para 2025³.

De acordo com o relatório da Organização não Governamental (ONG) alemã Fundação Heinrich Böll publicado em maio 2021⁴, devido à abundância em fontes de energia elétrica renováveis (vento e solar), estima-se que o preço em \$/kg de hidrogênio verde produzido no Brasil seja o menor entre os principais produtores mundiais até 2050 (Figura 1), o que torna o país extremamente atraente para à inserção de novas empresas e investimentos.

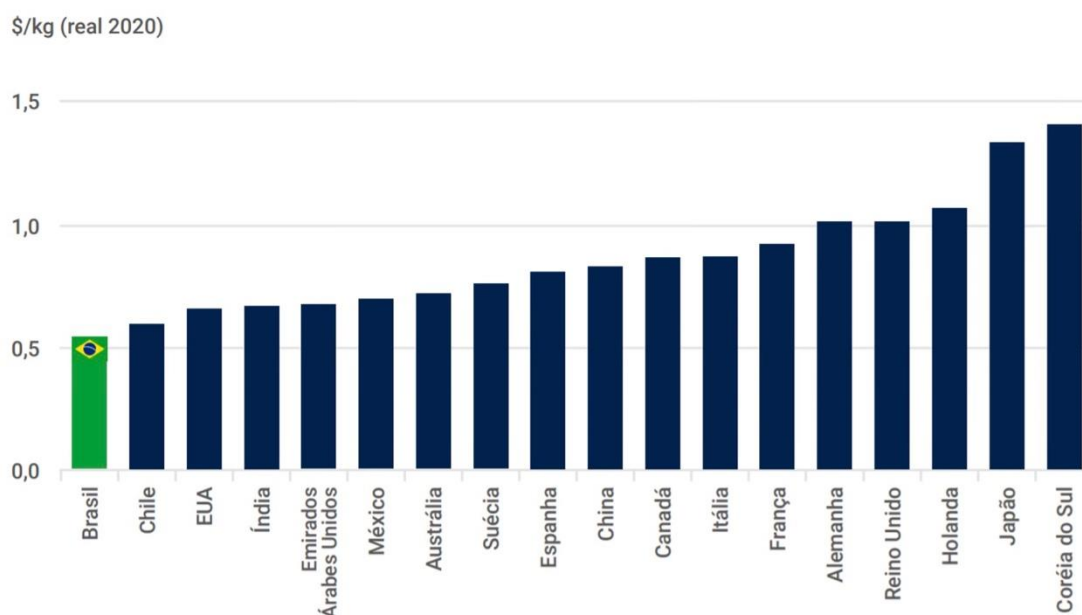


Figura 1 - Custo nivelado da produção de hidrogênio verde a partir de eletricidade renovável em 2050. Extraído de ⁵.

³ <https://www.ceara.gov.br/2021/07/07/hub-de-hidrogenio-verde-acordo-entre-governo-do-ceara-e-a-fortescue-preve-investimentos-de-u-6-bi-e-3-300-empregos/>

⁴ https://br.boell.org/sites/default/files/2021-05/Relatorio_Hidrogenio_Verde_Boll_FINAL.pdf

⁵ https://br.boell.org/sites/default/files/2021-05/Relatorio_Hidrogenio_Verde_Boll_FINAL.pdf

2.2.1. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO (H₂) VIA ELETRÓLISE

Seção com base nas publicações *Mater. Lett.* **283** (2021) 128951; *Heterogeneous Catalysis, Elsevier*, 2022, pp. 457–470, (Cap. 16).

A produção de H₂ pela quebra da molécula de água (H₂O) pode ocorrer por processos eletroquímicos ou foto-eletroquímicos [29,30]. No entanto, a rota eletroquímica via eletrólise é o processo comercialmente mais empregado entre estes. O processo denominado em inglês de *water splitting* (WS) consiste em quebrar a molécula de água pela passagem de uma corrente elétrica, produzindo os gases H₂ (produzido no cátodo, eletrodo negativo) e O₂ (produzido no ânodo, eletrodo positivo), conforme a reação global (Equação 1). Esse processo pode ocorrer em eletrólitos ácidos ou alcalinos (pH 0 - 14) [31].



Termodinamicamente, a reação da Equação 1 requer energia inicial de 286 kJ mol⁻¹ sob condições padrão de temperatura e pressão, ou seja, 298 K e 1 atm [29].

A *water splitting* ocorre por meio de duas semirreações, ou seja, a reação de evolução do hidrogênio (HER, sigla em inglês) e a reação de evolução do oxigênio (OER, sigla em inglês). A HER é semirreação catódica (Equação 2):



Enquanto a OER é uma semirreação anódica (Equação 3) e prossegue com a oxidação das espécies OH⁻ para formar água líquida e oxigênio gasoso, conforme ilustrado em Figura 2.



Para que os processos da eletrólise da água ocorram, é necessário um fornecimento mínimo de uma tensão teórica de 1,23 V (detalhado abaixo), em condições termodinâmicas normais. Isso

se deve a OER, que tem uma cinética ainda mais lenta devido as suas reações em várias etapas com transferência de elétrons. Esta energia adicional se manifesta como energia de ativação para prosseguir com um potencial inferior e é chamada de sobrepotencial (η). O sobrepotencial representa a tensão adicional que deve ser aplicada para obter uma dada densidade de corrente (J), e que a literatura tem adotado como referência $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ [32]. Assim, a função dos eletrocatalisadores é reduzir o sobrepotencial tanto quanto possível para valores próximos ao potencial teórico da reação global [33].

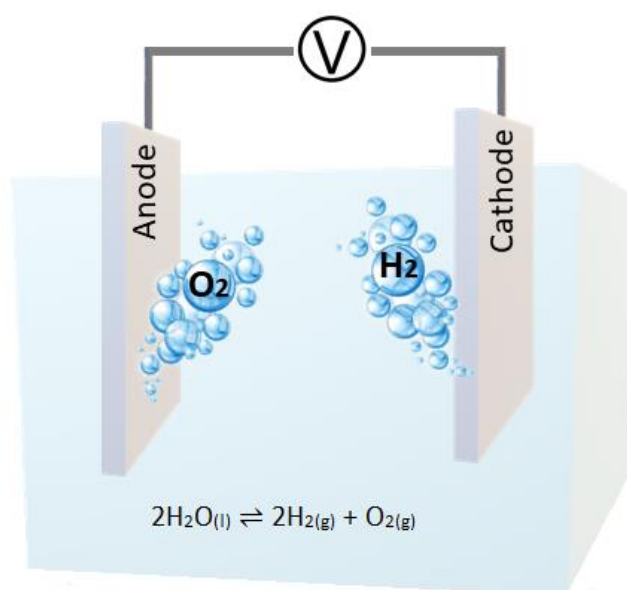


Figura 2 - Esquema do processo *water splitting*. Fonte: [34].

2.2.1.1. FUNDAMENTOS DA HER

Embora o HER exija muito menos energia do que a OER (como veremos a seguir) para desencadear a reação global da eletrólise da água, uma das maiores motivações para o desenvolvimento dos eletrocatalisadores para a HER é que os melhores atualmente são à base de metais preciosos, como a platina (Pt), o composto Pt/C, paládio e rutênio [35,36]. Isso torna o processo mais caro e limita a oferta de tecnologias para a eletrólise. No entanto, o estudo de materiais à base de carbono, ligas e óxidos de metais de transição abundantes têm ganhado espaço nos laboratórios com resultados muito expressivos sendo relatados [36,37]. Um critério para selecionar eletrocatalisadores para a HER é baseado na energia livre de adsorção de hidrogênio (ΔG_{H^*}), que para a platina esse valor é teoricamente próximo a zero ($\Delta G_{\text{H}^*} \approx 0$) [38]. Assim,

estudos computacionais utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT, sigla em inglês) têm auxiliado no desenvolvimento de eletrocatalisadores não baseados em platina para a HER, avaliando a energia de adsorção de hidrogênio em seus sítios ativos [39]. Assim, a seleção de um candidato a catalisador da HER pode ser feita com o auxílio de um gráfico do tipo "vulcão" (Figura 3), que aplica o princípio de Sabatier, que diz que os melhores catalisadores devem ser moderadamente ligados aos reagentes e produtos durante as etapas de reação [40].

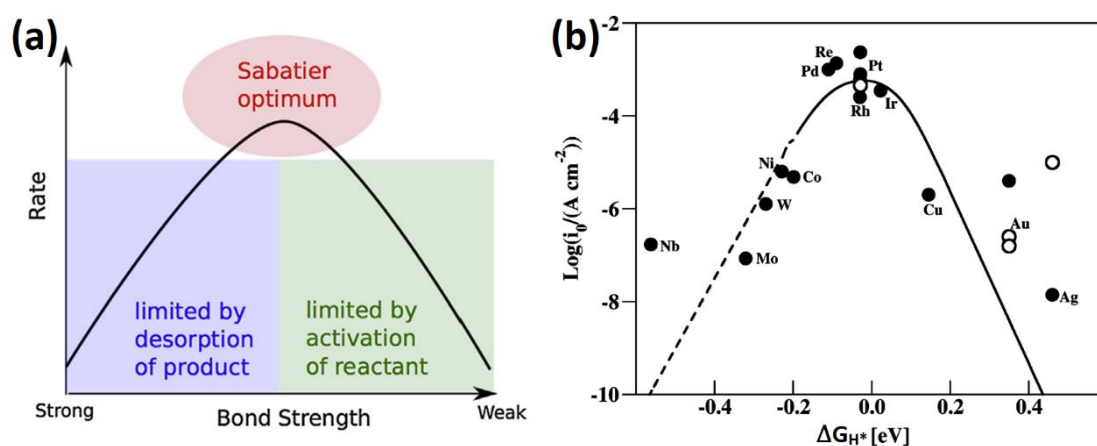


Figura 3 - (a) Esquema representativo do princípio Sabatier (ref. [40]); (b) gráfico do tipo “vulcão” da densidade de corrente *versus* a energia livre calculada de adsorção de H (ΔG_{H^*}), onde os melhores eletrocatalisadores para a HER estão no topo do gráfico pelo princípio de Sabatier. Fonte: [41].

A HER, é uma semi-reação com uma transferência de dois elétrons, como mostrado na equação global em eletrólito alcalino (Equação 4) [42].



No entanto, o mecanismo clássico da HER consiste em uma combinação de três etapas primárias [43,44]. Na primeira etapa, a reação de Volmer, H_2O molecular é adsorvido na superfície do eletrodo (*) acompanhado por uma transferência de elétrons para produzir um hidrogênio adsorvido (H_{ads}) e dissociação de OH^- (Equação 3).



Na segunda etapa (reação de Heyrovsky) ocorre a dessorção eletroquímica do hidrogênio, onde o átomo de hidrogênio adsorvido combinado com H_2O e um elétron para formar o hidrogênio molecular (Eq. 6).



Na terceira (reação de Tafel) ocorre a dessorção química de H_2 , onde dois átomos de hidrogênio individuais foram combinados para formar o hidrogênio molecular (Eq. 7).



É importante estabelecer que o mecanismo da HER em meio alcalino ainda não é totalmente compreendido [36]. E as reações de Heyrovsky e Tafel podem ocorrer alternada ou simultaneamente [43]. Assim, dependendo do catalisador, o mecanismo HER pode ocorrer em apenas duas etapas [42]: reação de Volmer + reação de Heyrovsky ou Tafel.

2.2.1.2. FUNDAMENTOS DA OER

A OER é uma reação fundamental para diversos dispositivos e tecnologias relacionadas à geração e armazenamento de energia em baterias de metal-ar, células de combustível, eletrolisadores de membrana de troca de prótons e células de eletrólise. [45]. No OER, o oxigênio molecular (O_2) é produzido por meio de várias etapas que envolvem prótons e elétrons. O mecanismo OER mais aceitável é o de transferência de quatro elétrons e depende do pH da solução. Em um meio ácido ou neutro, duas moléculas de água (H_2O) devem ser oxidadas gerando quatro prótons (H^+) e moléculas de oxigênio (O_2); enquanto em um meio alcalino, os grupos hidroxila (OH^-) são oxidados e convertidos em H_2O e O_2 [31].

Dadas as espécies intermediárias adsorvidas O^* , OH^* e OOH^* , e sendo (*) o sítio ativo catalítico na superfície, o mecanismo OER em quatro etapas elementares em meio alcalino pode ser descrito a seguir (Equação 8 - Equação 11) [46]:



Em uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos para eletrólise da água, a equação de Nernst para o potencial do eletrodo do catodo (Equação 12) e do anodo (Equação 13), respectivamente, é dada por [47]:

$$E_{catodo}^0 = E_{H_2O/H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\alpha_{H_2O})^2}{(\alpha_{OH^-})^2(\alpha_{H_2})} \right) \quad \text{Equação 12}$$

$$E_{anodo}^0 = E_{(O_2/H_2O)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\alpha_{H_2O})(\alpha_{O_2})^{1/2}}{(\alpha_{OH^-})^2} \right) \quad \text{Equação 13}$$

onde R é a constante de um gás ideal, T é a temperatura em Kelvin, n é o número de mols de elétrons envolvidos em cada mol de reação, F é a constante de Faraday e α é a atividade da espécie química. Assim, considerando oxigênio e hidrogênio como gás ideal a 298 K, e como o potencial é dependente do pH, variando 0,059 V por cada aumento de unidade de pH [31,48], as equações Equação 14 e Equação 15 podem ser simplificadas, respectivamente, por:

$$E_{cathode}^0 = pK - 0.059pH \quad \text{Equação 14}$$

$$E_{anode}^0 = 1.23 + pK - 0.059pH \quad \text{Equação 15}$$

e, finalmente, o potencial padrão teórico da *water splitting* a 298 K em meio alcalino é dado pela Equação 16:

$$E_{cell}^0 = E_{anode}^0 - E_{cathode}^0 = 1.23 \text{ V} \quad \text{Equação 16}$$

Em condições práticas (operação), o valor da energia para deliberar a *water splitting* em uma célula é maior do que o teórico 1,23 V para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE, sigla em inglês), uma vez que os valores de sobrepotenciais do ânodo (η_a) e do cátodo (η_c), e resistência da solução (iR) deve ser considerado. Finalmente, o potencial de operação da célula (E_{op}) para a *water splitting* completa é dado pela Eq. 17 [49]:

$$E_{op} = 1.23 + \eta_a + |\eta_c| + iR \quad \text{Equação 17}$$

Portanto, com base nas afirmações acima, o potencial de equilíbrio teórico da HER é 0 V vs. RHE, enquanto para a OER é 1,23 V vs. RHE. Isso significa que OER é a semi-reação que tem

limitado a produção de H_2 via eletrólise da água em grande escala devido a sua cinética mais lenta [50]. Isso justifica o grande número de pesquisas que têm sido dedicadas ao desenvolvimento de eletrocatalisadores para OER em comparação com a HER. Entretanto, independentemente da reação para o qual esteja-se desenvolvendo ou aprimorando um catalisador, um rigoroso protocolo de avaliação devem ser seguido a rigor para evitar erros de interpretação e/ou resultados superestimados [51]. Alguns trabalhos recentes têm se dedicados a propor protocolos experimentais mais eficientes na avaliação e comparação de eletrocatalisadores [52,53]. Estes podem servir como guias para estudantes e jovens pesquisadores ingressos nessa área.

2.3. SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os sistemas ou dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos são fundamentais na atual transição energética para sistema renováveis. Isso porque é necessário o desenvolvimento de dispositivos de alta performance para atender a demanda no armazenamento e fornecimento de energia gerada a partir das fontes renováveis e na eletrificação dos transportes. O estilo de vida moderno, baseado na dependência de dispositivos elétricos/eletrônicos e nas necessidades de redução do uso de combustíveis fósseis, colocam os dispositivos como os supercapacitores e baterias como tema central de pesquisa no mundo todo. Dado que as métricas de energia (Wh kg^{-1}), potência (W kg^{-1}) e durabilidade alcançados pelos dispositivos atuais, seja incapaz de suprir a crescente demanda por energia. Isto impera uma necessidade por novos materiais de eletrodos que, juntamente com o eletrólito, são as partes que determinam o desempenho desses dispositivos.

É importante destacar que supercapacitores e baterias não são dispositivos concorrentes, mas sim complementares, visto que um apresenta uma elevada densidade de potência (supercapacitores), enquanto o outro têm uma elevada densidade de energia (baterias) [54]. Essas características distintas permitem a combinação de ambos para uma vasta gama de aplicações (Figura 4).

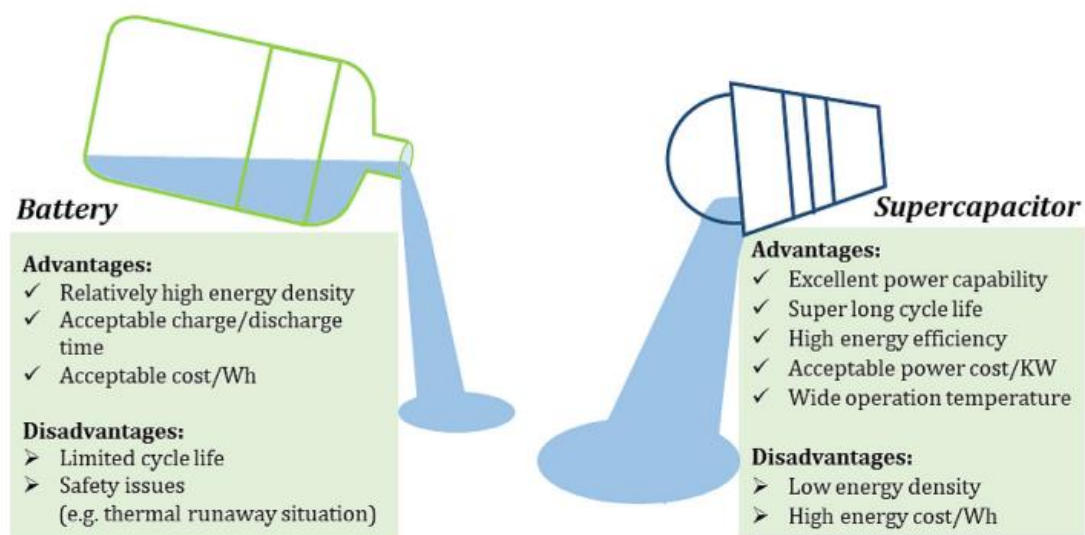


Figura 4 - Breve resumo das diferenças entre supercapacitores e baterias. Os reservatórios despejando um líquido é uma metáfora para exemplificar a diferença na liberação de energia pela bateria (processo lento), e na liberação de potência (processo rápido) de um supercapacitor. Fonte: [54].

2.3.1. SUPERCAPACITORES

Os capacitores eletroquímicos são dispositivos capazes de armazenar uma grande quantidade de cargas, fornecendo uma elevada densidade de potência em um determinado intervalo de tempo quando solicitado. Por esta razão, estes dispositivos são chamados de supercapacitores, ou ultra-capacitores [55,56]. Enquanto os capacitores eletrolíticos convencionais possuem capacitância da ordem de μF (micro Faraday), supercapacitores comerciais já podem ser encontrados com capacitâncias variando entre 1000 – 4000 F (Faraday). Esses materiais também possui uma energia específica superior aos capacitores eletrolíticos, posicionando-se entre eles e as baterias, como mapeado no gráfico de Ragone na Figura 5 [57]. São produzidos com materiais de baixo custo, o que tem popularizado esses dispositivos, além de apresentar uma elevada durabilidade que pode ultrapassar até 1 000 000 (um milhão) de ciclos de carga-descarga para alguns dispositivos comerciais [54]. Já os materiais de eletrodos para supercapacitores podem ser: materiais de carbono, óxidos metálicos, polímeros condutores, e materiais do tipo-bateria (*battery-type*) [54]. Encontram aplicações em uma gama de sistema como veículos elétricos, sistemas de alta potência, redes inteligentes, algumas vezes podendo ser combinados com baterias, e fontes de energias intermitentes (solar, eólica) [55].

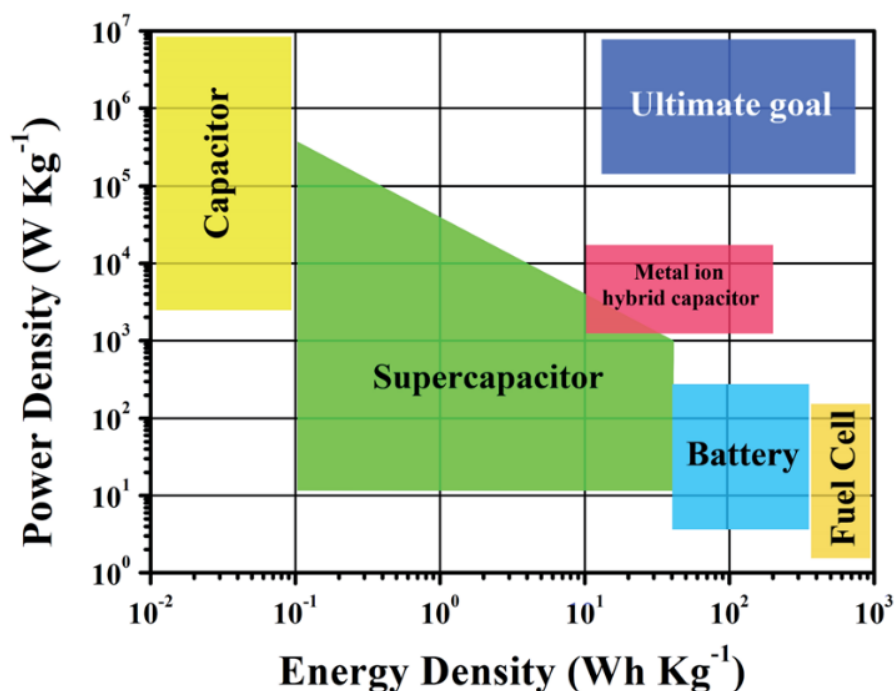


Figura 5 - Gráfico de Ragone (*plot Ragone*) que relaciona os valores de energia específica *versus* potência específica de vários dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Fonte: [57].

Os supercapacitores são classificados em duas categorias principais baseados no seu mecanismo de armazenamento: os capacitores de dupla camada elétrica (*electrical double-layer capacitor*, EDLC), e os pseudocapacitores, que podem ser de superfícies redox ou de intercalação [54,58]. Entretanto, com a evolução dos materiais de eletrodo, uma terceira categoria vem surgindo que são os supercapacitores híbridos, que combinam características (ou materiais) das duas classes principais [59]. Também há na literatura o desenvolvimento de uma nova classe de eletrodos de armazenamento de energia eletroquímica, chamados de eletrodos do tipo bateria (*battery-type electrode*), mas que difere dos supercapacitores [60]. A Figura 6 faz uma representação esquemática dos sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia com base em seus mecanismos de armazenamento de carga, e suas diferenciação de acordo com análises de voltametria cíclica e curva de carga-descarga.

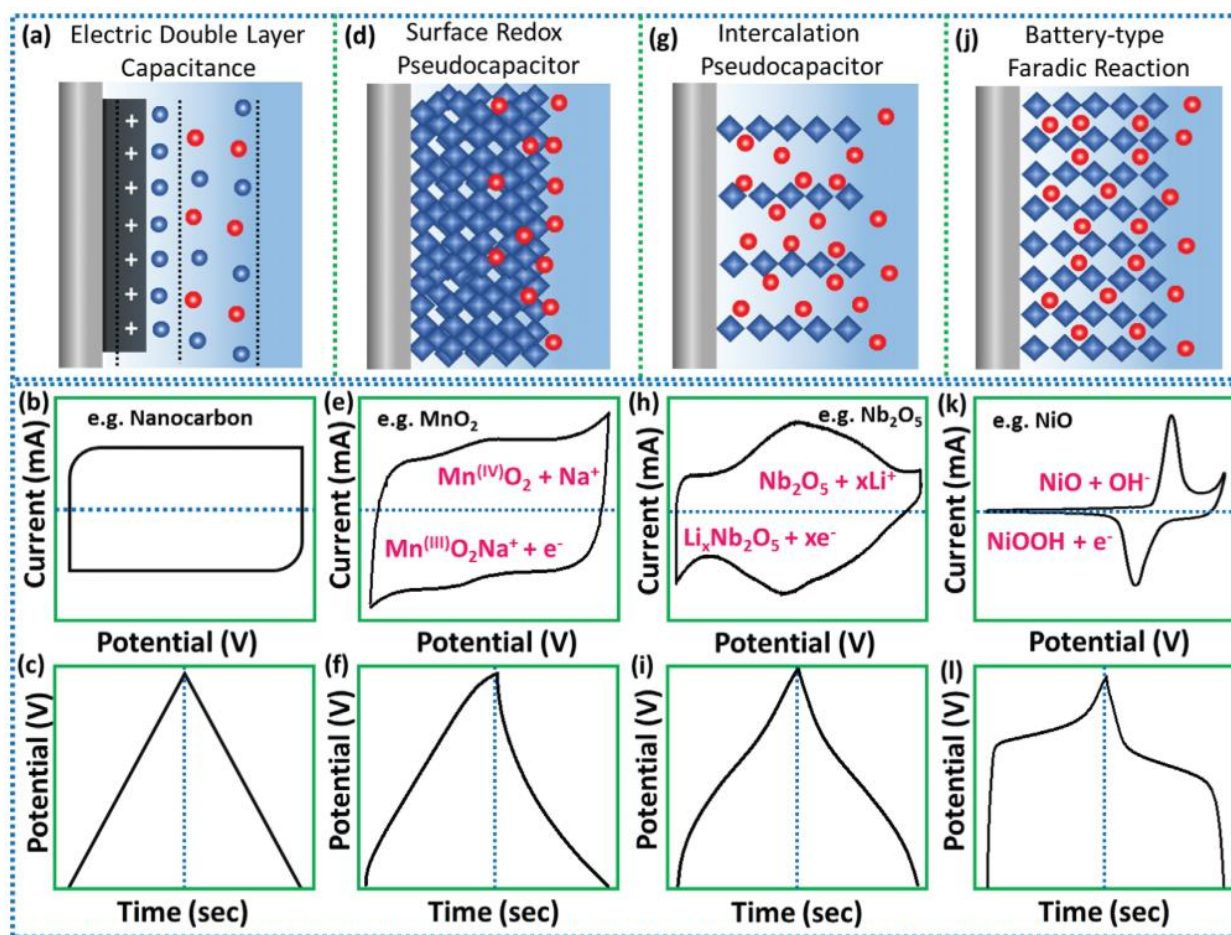


Figura 6 - Representação esquemática de sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia com base em seus diferentes mecanismos de armazenamento de carga e respostas nas análises eletroquímicas. Tem-se o capacitor elétrico de dupla camada (EDLC), pseudocapacitor (redox, ou de intercalação), e eletrodos do tipo bateria (reações faradaicas). Fonte: [58].

Os capacitores de camada dupla elétrica (EDLC) tem seu mecanismo baseado na formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrolito, como resultado do potencial aplicado entre os eletrodos sem a ocorrência de reações faradaicas. Isto é, quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos do EDLC, os elétrons se acumulam na superfície de um dos eletrodos, enquanto que a neutralidade é balanceada pela adsorção dos íons de carga oposta proveniente do eletrólito na superfície do segundo eletrodo [61]. Como a dinâmica das cargas é função do potencial aplicado, elas podem responder rapidamente a qualquer estímulo no potencial, possibilitando que os EDLC forneçam energia rapidamente, refletindo na alta potência fornecida por esses dispositivos. Visto que o mecanismo se baseia na formação de uma dupla camada elétrica, logo a capacitância é dependente da quantidade de superfície disponível no material. A capacitância (C) criada por esta separação de cargas é dada pela Equação 18 [61]:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad \text{Equação 18}$$

onde ε_0 ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) é a permissividade do vácuo, ε_r é a constante dielétrica do eletrólito, d (m) é a distância dos íons à superfície do eletrodo (dupla camada elétrica) e A (m^2) é a área de superfície acessível do eletrodo. Assim, da Equação 18, observamos que d é o parâmetro que está associado com a região de confinamento das cargas, e principal fator que determina uma elevada capacitância nos supercapacitores do tipo EDLC [55]. Dessa forma, materiais a base de carbono poroso, são os melhores candidatos para esta classe de dispositivos, uma vez que possuem uma larga área superficial, com distribuição de micro, nano e sub-nanoporos, isto é, com valores de d extremamente baixos [61].

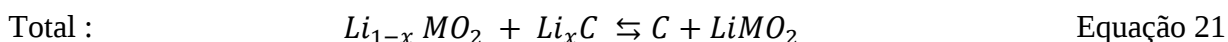
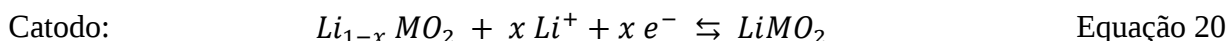
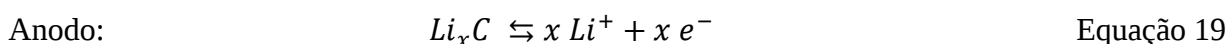
Os pseudocapacitores armazenam cargas por meio de reações faradaicas rápidas e altamente reversíveis, que ocorrem na superfície ou próximo a superfície do eletrodo. A pseudocapacitância pode ocorrer de forma intrínseca e independe da morfologia do nanomaterial, ou extrínseca quando é induzida através da intercalação de íons no material do eletrodo [62]. Embora ocorram fenômenos de eletrossorção/eletrodessorção na pseudocapacitância, eles não causam mudança de fase nos pseudocapacitores durante o processo de carga/descarga. Entretanto, materiais como óxidos metálicos e polímeros condutores podem sofrer transferência de massa durante a etapa de armazenamento de energia. Esta é uma das razões que pseudocapacitores podem inchar durante a ciclagem, levando a baixa resistência mecânica e vida útil [62].

Como foi colocado acima, os supercapacitores puramente do tipo EDLC à base de carbono, possui um mecanismo de armazenamento bastante simplificado, apenas baseado na adsorção física de cargas sem o envolvimento de reações químicas. Dessa forma, a vida útil desses dispositivos fica apenas condicionada à durabilidade do eletrólito [63]. É por essa razão que os EDLC conseguem suportar até milhares de ciclos de cargas-descarga, e atualmente representam mais de 90% dos supercapacitores comercialmente disponíveis [54]. Visto que os materiais de carbono já possuem intrinsecamente estas vantagens, os supercapacitores do tipo EDLC são os mais empregados em novas pesquisas, e no aperfeiçoamento dos dispositivos já existentes.

2.3.2. BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

O desenvolvimento de materiais e tecnologias que permitiram avanços às baterias de íons de lítio renderam o prêmio Nobel aos seus inventores, dada a importância que esses dispositivos têm na sociedade moderna [64]. Em virtude da sua alta capacidade teórica (3.860 mA h^{-1}), alta densidade de energia ($100 - 200 \text{ Wh kg}^{-1}$), elevada ciclabilidade e vida útil, as baterias de íon de lítio (LIB) dominam o mercado de dispositivos eletrônicos avançados e na eletrificação dos transportes [65]. Embora seja uma tecnologia com nível de maturidade relativamente alto, o custo de produção dessas baterias ainda é considerado alto, o que tem implicado em contínuas pesquisas para contornar esse problema. A engenharia do eletrólito [66,67] e de materiais de eletrodos [68] têm sido as principais estratégias empregadas.

O processo de operação de uma LIB ocorre via intercalação dos íons de Li no anodo e catodo, de forma reversível sem qualquer mudança significativa na estrutura desses materiais. Dessa forma, os materiais hospedeiros devem possuir espaços nos seus interstícios suficiente para à acomodação dos íons [69]. Assim, o mecanismo de armazenamento de uma LIB é dado pela Equação 19-21, sendo o processo de carga ocorrendo da direita para à esquerda:



onde C é o grafite usado como material de anodo, $LiMO_2$ (um óxido de metal de transição de Li) [69].

Um dos problemas na produção de LIB é quanto a utilização de nanopartículas para à produção dos eletrodos. Esses materiais necessitam de serem preparados juntamente com uma tinta contendo aditivos e ligantes, que em geral aumentam a resistência interna da LIB gerando prejuízos na eficiência [70]. Logo, é de grande interesse o desenvolvimento de eletrodos autossuportados que possam minimizar esses efeitos negativos, e diminuir custo com a dispensa de materiais adicionais. Além do mais, dado que grafite é utilizado como anodo, sua limitada capacidade teórica de 372 mAh g^{-1} tem motivado pesquisas para a sua substituição por outros materiais porosos de carbono, em virtude da possibilidade que uma área superficial maior pode incrementar a densidade de energia da bateria [71].

2.4. NANOTECNOLOGIA PARA SISTEMAS DE GERAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Dado as suas dimensões físicas, os nanomateriais apresentam diferenças substanciais nas suas propriedades, e com isso que podem ser projetados de acordo com as necessidades. Vários benefícios da sociedade moderna só foram alcançados graças aos nanomateriais, seja no setor de aeroespacial, eletrônicos, computação, medicina e agricultura. No campo dos materiais estratégicos para aplicações energéticas não tem sido diferente. Obviamente, cada tipo de morfologia apresenta suas vantagens e desvantagens, que serão discutidas adiante. Mas o fato, é que essa classe de materiais são chaves em várias tecnologias na conversão e armazenamento de energia, o que tem permitido por exemplo, o avanço em células à combustíveis presentes nos veículos movidos a hidrogênio ou híbridos, e o desenvolvimento das novas baterias miniaturizadas de alta capacidade, presente nos mais diversos dispositivos tecnológicos atuais [72].

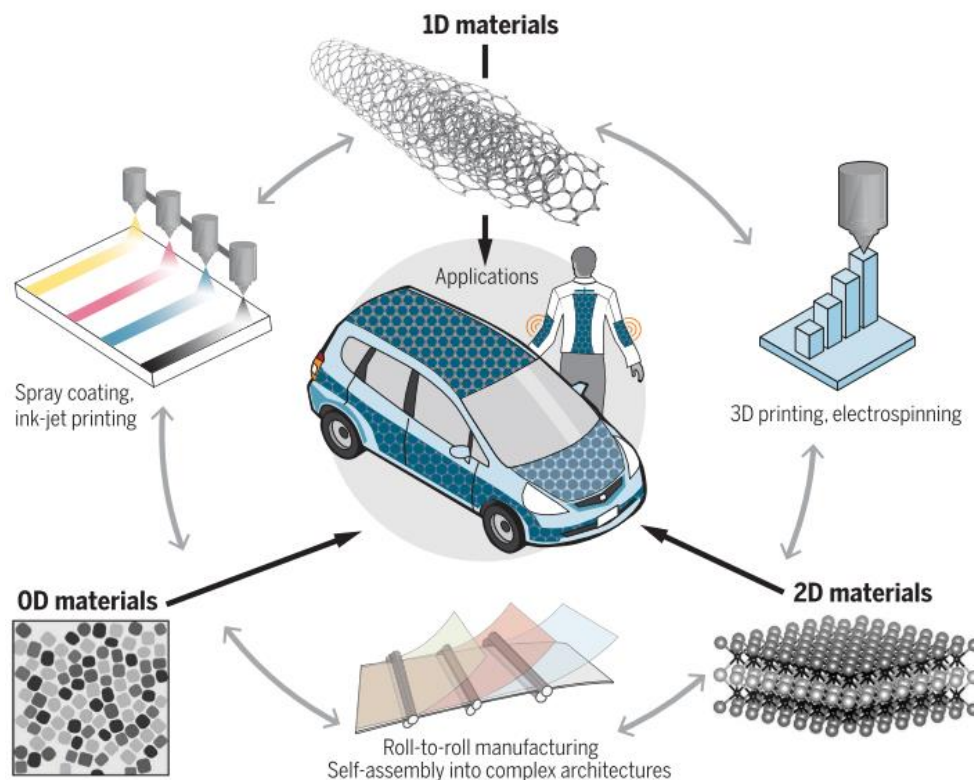


Figura 7 - Esquema representativo relacionando as categorias dos nanomateriais (0d, 1D, 2D), suas respectivas técnicas de processamento e suas possíveis aplicações nas tecnologias de energias na mobilidade. Fonte: [72].

Em definição geral baseado na escala de comprimento (Figura 8a), os nanomateriais são aqueles que possuem uma dimensão abaixo dos 100 nm. Entretanto, com o surgimento de novos nanomateriais com o tempo essa definição passou por remodelação, e agora, é mais conveniente classificar os nanomateriais de acordo com os comprimentos das suas três dimensões. Dessa forma, os nanomateriais são classificados como sendo [10] (Figura 8b):

- Zerodimensional (0D), ou seja, materiais que possuem todas as suas dimensões abaixo dos 100 nm. Exemplo: *quantum dots*, fulerenos, nanopartículas etc.
- Unidimensional (1D), possuem uma de suas dimensões abaixo dos 100 nm (esse valor pode variar dependendo da morfologia). Exemplo: nanofibras, nanofios, nanotubos.
- Bidimensional (2D), possuem duas dimensões abaixo dos 100 nm. Exemplo: grafeno, nanofolhas, etc.
- Tridimensional (3D), possuem todas as suas dimensões acima dos 100 nm. Geralmente são conjuntos espaciais de outras estruturas 1D ou 2D, para formar redes (*networks*) como membranas, esponjas.

Recentes publicações têm estabelecido que a maximização da eficiência dos materiais para geração e armazenamento de energia não depende apenas de suas características químicas, mas também de fatores como substrato, morfologia e parâmetros estruturais (distorções na rede, orientação preferencial, tamanho de cristalito, vacâncias etc.) [10,12,73,74]. Nesse contexto, a engenharia de nanomateriais com tais características, ainda apresentando porosidades, estruturas ocas para conferir uma elevada área superficial vem sendo consolidados como morfologias ideais [12,75]. Uma vez que, os poros e as regiões ocas atuam como canais que aumentam a capacidade de transporte de reagentes até os locais ativos (sítios de reação), incrementando a performance de eletrólises, e dos dispositivos acumuladores de cargas [76].

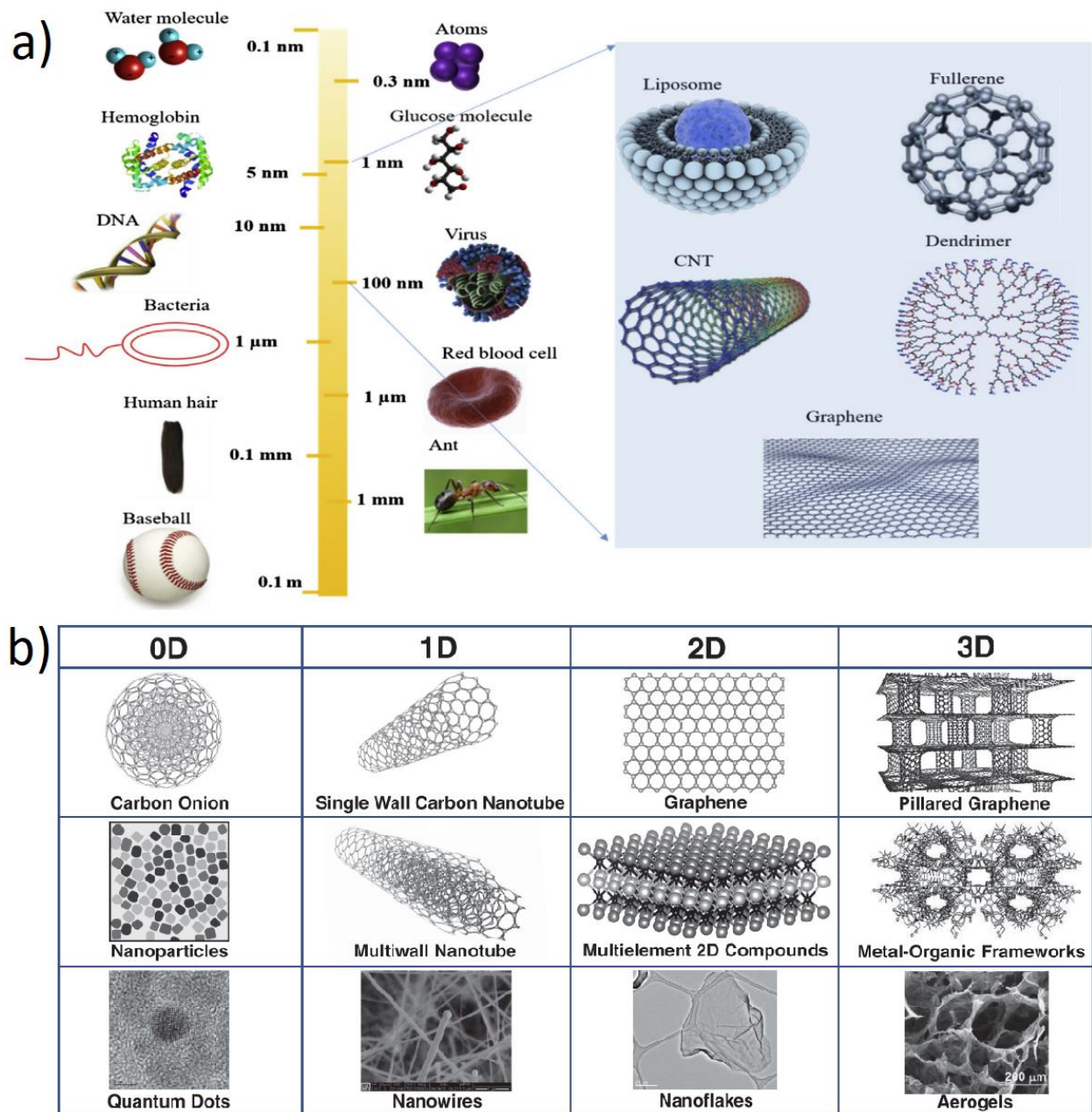


Figura 8 - a) Comparativo geral da escala de comprimento de vários objetos e posicionamento dos nanomateriais. Adaptado de: [77]. b) Classificação dos nanomateriais zero-dimensionais (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Adaptado de: [72].

2.4.1. NANOFIBRAS

Seção com base na publicação *Journal of Materials Science* (2020) 55:6648–6659

Nanofibras são materiais 1D (unidimensionais), ou seja, que devem apresentar uma das suas três dimensões em escala nanométrica. Atualmente tem sido caracterizado como nanofibras, materiais que apresentem um diâmetro abaixo de $1\ \mu\text{m}$ [14], embora por muito tempo a classificação definiam as nanofibras como materiais com diâmetro abaixo de 100 nm. Isto porque este comprimento (100 nm) está correlacionado à vários fenômenos físicos importantes como o comprimento do caminho livre de elétrons, fônons, comprimento de onda de Broglie, comprimento de ondas eletromagnéticas e acústicas externas, comprimento de difusão etc. [78]. Outra característica que define esses materiais é a sua elevada razão de aspecto, isto é, o comprimento dividido pelo diâmetro (L/D), que geralmente deve ser um quociente acima de 50, fundamental para distinguir esses materiais das fibrilas, nanofios, nanobastões e nanotubos, que têm um quociente bem inferior [14]. As propriedades das nanofibras são estritamente dependentes do seu diâmetro (principalmente), comprimento, e das suas características superficiais como rugosidade, porosidade e presença ou ausência de defeitos [79]. Esses são os parâmetros mínimos que devem ser levados em consideração no projeto e aplicações das nanofibras, dado que a área superficial, condutividade (elétrica, iônica e térmica), coeficiente de difusão, reatividade, seletividade (sensores) e propriedades mecânicas no geral são ajustáveis na etapa de síntese.

As fibras (micro e nanoestruturadas) são divididas em duas categorias dependendo do seu processo de fabricação e aplicação:

- Tecidas (indústria têxtil) - usadas na produção de roupas, malhas e tecidos tradicionais no geral;
- Não-tecidas (demais processos de fabricação) – aplicadas na confecção de dispositivos de maior valor agregado tecnológico, como membranas para filtração, agricultura, roupas militares de proteção, sensores e biossensores, engenharia de tecidos biológicos, separadores de baterias, compósitos estruturais, indústria aeroespacial e etc. Aqui, serão abordadas às fibras não-tecidas, que é o tema de estudo deste trabalho.

As micro e nanofibras não-tecidas podem ser sintetizadas por algumas técnicas, sendo as mais comuns: *electrospinning* [80], *electro-blowing* [81], *melt blowing* [82], *melt spinning* [83], *centrifugal jet spinning* [84], *supersonic solution blown* [22] e *solution blow spinning* [16]. Dada a importância tecnológica dessas nanoestruturas adquirida nos últimos anos, o mercado global de produtos à base de nanofibras saltou de \$ 276,8 milhões de dólares em 2014 para estimativas de \$ 2 bilhões em 2020 [79].

Como já foi antecipado, as propriedades das nanofibras são dependentes das características morfológicas da superfície/estrutura. Assim, intencionalmente, nanofibras com estruturas rugosas, porosas e ocas, por exemplo, tem sido produzida para alcançar melhores resultados, uma vez que essas modificações são benéficas para o aumento da área superficial [85]. A razão de aspecto das nanofibras permite a engenharia de outras nanoestruturas (0D - 3D) sob esses materiais, possibilitando que sirvam de plataformas com funcionalidades adicionais [86]. A Figura 9 resume alguns exemplos de nanofibras com superfície/estrutura modificada. Dado as inúmeras possibilidades que podem ser alcançadas com a síntese, modificação superficial e composição, nanofibras de polímeros, cerâmica, carbono, metais e compósitos tem sido produzida para uma vasta gama de aplicações como remediação ambiental [87], sensores [88,89], biomédicas [90], engenharia de tecido [91], agricultura [92], catálise e foto-catálise [93], dispositivos eletrônicos vestíveis [94], e na geração e armazenamento de energia [95–98].

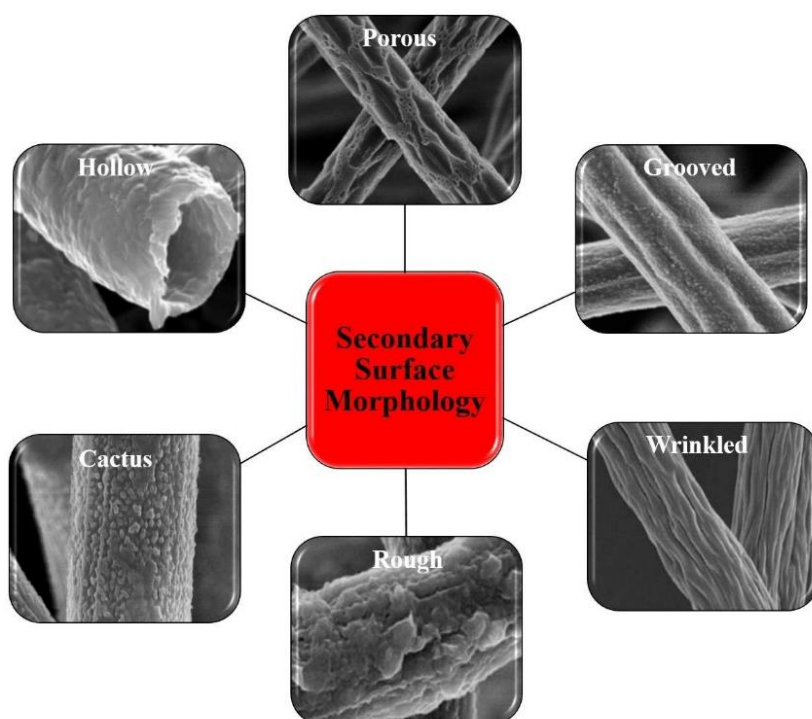


Figura 9 - Algumas das modificações possíveis na superfície/estrutura das nanofibras com o objetivo de incrementar suas propriedades. Adaptado de [85].

Em particular, as nanofibras tem ganhado uma grande atenção em aplicações como eletrodos para dispositivos na conversão e armazenamento de energia. Isso porque uma distribuição aleatória de nanofibras formam uma rede (*network*) tridimensional autossuportada,

cujo resultado é uma membrana altamente porosa que é benéfica para às propriedades de transportes dos eletrodos [95]. Em dispositivos de armazenamento de energia, esses materiais 1D têm demonstrado maior eficiência quando comparados com os materiais 0D, tais como as nanopartículas [70]. Na produção de eletrodos para baterias de íons de lítio, por exemplo, as nanopartículas apresentam alguns inconvenientes causados pelas limitações imposta pela sua morfologia, tais como a baixa capacidade volumétrica, devido ao grande espaço interpartículas, e a necessidade de aditivos e ligantes na preparação de uma tinta, o que aumenta a resistência interna da bateria, gera aglomerações e não uniformidade diminuindo a performance do dispositivo [70]. Esses problemas podem ser facilmente contornados pelas nanofibras devido a sua capacidade de serem eletrodos autossuportados, dispensando à produção de qualquer tinta na manufatura do eletrodo [99].

Quando aplicadas em dispositivos na conversão de energia, como na produção do H_2 verde via eletrólise, as nanopartículas costumam ser bastante instáveis, o que leva a propriedades e desempenhos eletroquímicos indesejados. Como, por exemplo, foi demonstrado anteriormente em por nosso grupo [19,100], que nanofibras ocas (diâmetro de 325 nm) são cineticamente mais ativas e morfologicamente mais estáveis durante a OER, quando comparado com nanopartículas (diâmetro de 23 nm). Embora fosse de se esperar que as nanopartículas apresentassem uma melhor performance devido a sua maior área superficial e tamanho de cristalito reduzido (fatores favoráveis a OER), foi verificado que o desempenho dessas estruturas morfológicas foi totalmente comprometido devido à degradação do eletrodo durante a eletrólise, deliberada pelo fenômeno de coalescência, devido a elevada energia superficial das nanopartículas, enquanto que os eletrodos de nanofibras permaneceram completamente intactos após o mesmo período de operação (Figura 10a-d). Observações similares foram reportadas por [73] no estudo de nanopartículas de $NiFeO_xH_y$ (óxido hidróxido de Ni e Fe) como catalisadores da OER.

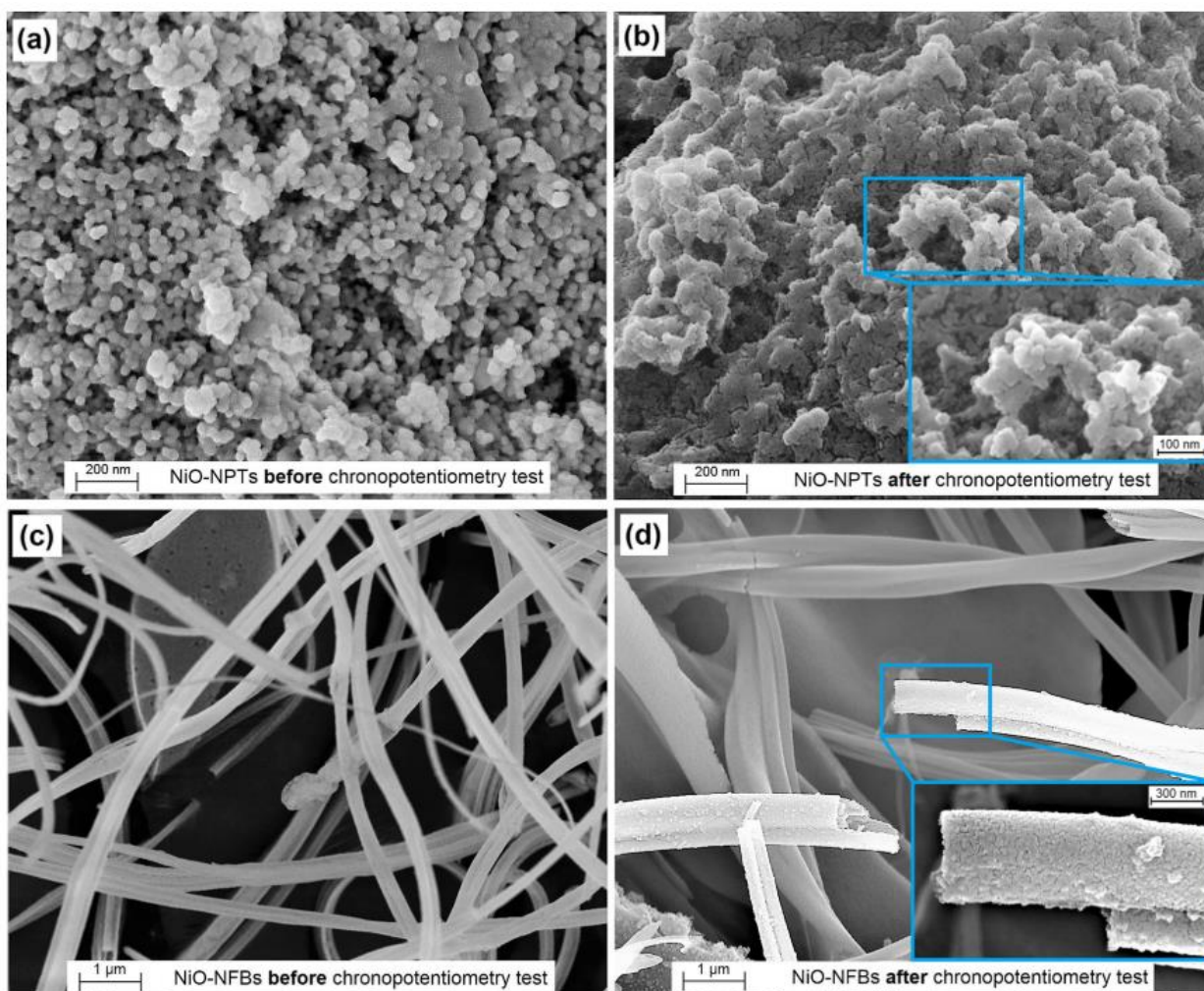


Figura 10 - Imagens de FESEM de eletrodos à base de nanopartículas (a-b), e nanofibras (c-d) de NiO, antes depois da reação (OER). Em destaque em b) é possível ver claramente a estrutura degradada das nanopartículas depois da OER. Fonte: [100].

2.4.2. *ELECTROSPINNING (ES), SOLUTION BLOW SPINNING (SBS) e SUPERSONIC SOLUTION BLOWN (SSB)*

Electrospinning (ES) é a técnica mais antiga para a obtenção de micro e nanofibras. A primeira patente da técnica data de 1902, com os primeiros relatos de operação iniciando em 1934 [80], mas foi popularizada nos laboratórios nos anos 1990 e 2000 com o advento da nanotecnologia [101]. Devido à maturidade desta tecnologia, ela é a mais empregada até os dias atuais na produção de micro e nanofibras. De modo resumido, o princípio de operação do ES baseia em um processo eletrodinâmico, onde uma gota de solução polimérica é eletrificada pela indução de uma diferença de potencial enquanto é injetada controladamente, e consequentemente, é alongada por esse efeito

até gerar um jato que dará origem às fibras [101]. Dessa forma, o diâmetro das nanofibras é dependente da tensão aplicada, condutividade da solução (limitado a solventes polares), taxa de injeção e condições ambientais [102]. Entretanto, mesmo sendo uma técnica bastante antiga, sua principal desvantagem é a necessidade de altas tensões elétricas (normalmente 10 – 40 kV, mas podendo chegar a 100 kV) [79], o que limita a sua viabilidade em escala industrial, que além de riscos à segurança aumentam os custos de produção. Porém, uma das suas principais vantagens é a produção de fibras com diâmetros pequenos e estreita faixa de distribuição.

Reportada pela primeira vez em 2009 por [16], a técnica SBS reduz drasticamente o custo e o tempo de produção de mantas micro e nanofibrilares. Seu sistema simplificado de operação, baseia-se no bombeamento de uma solução precursora, enquanto é arrastada pelo fluxo de ar em alta velocidade através de um sistema de bico concêntricos (Figura 11). Enquanto no electrospinning a força motriz do processo é a atração eletrostática gerada pela tensão elétrica entre o coletor e o solvente da solução ejetada na ponta de uma agulha, na técnica SBS a força motriz é o arraste aerodinâmico do ar pressurizado que força a evaporação do solvente, na medida em que a solução polimérica é injetada. Essa diferença nos processos, é a principal razão pela alta taxa de fiação apresentada pela técnica SBS. O sistema de bicos concêntricos do modelo SBS pode ser estendido e multiplicado em várias unidades, fazendo com que a técnica alcance facilmente a escala industrial [21]. Além do mais, ao contrário da eletrofiação, o SBS não apresenta restrições quanto ao uso de solventes polares e apolares, além de ser totalmente produtivo em sistemas que utilizam apenas água como solvente [87,103], oferecendo um caminho ambientalmente amigável para a produção desses materiais.

Em 2013, Yarin e coautores [22] introduziram o *Supersonic Solution Blowing* (SSB), também chamado de *Electrically-assisted supersonic solution blowing*, que combina elementos das técnicas ES e SBS, e reportaram a produção de nanofibras de nylon 6 com diâmetro entre 20-50 nm [23]. No sistema SSB, um jato de polímero eletrofiado é atraído para um bocal de Laval usado como contraeletrodo no mesmo instante em que o bocal emite um fluxo de ar em velocidade supersônica ($\approx 560 \text{ m s}^{-1}$). O fluxo de ar super acelerado, causa uma evaporação forçada do solvente na medida em que imprime um estiramento da ordem de 10^{10} s^{-1} devido às forças de cisalhamento do ar. A poderosa força do sopro supersônico é capaz de romper as ligações de van der Waals entre as cadeias poliméricas, causando um acentuado estiramento na direção do fluxo do jato, reduzindo drasticamente o diâmetro das fibras [22,23]. Isso permite reduzir o diâmetro médio de fibras em até uma ordem de magnitude em comparação com as técnicas ES e SBS, como

já foi observado para a produção de nanofibras de nylon 6 [22], poli(acrilonitrila) (PAN) [104] e borracha natural [105]. A principal vantagem dessa técnica é a fácil obtenção de nanofibras com diâmetros menores que o ES e SBS. Entretanto, como desvantagem, ela ainda utiliza tensões elétricas, embora não chegando a ultrapassar 40 kV, uma vez que aqui a distância entre os eletrodos é menor, necessitando de menos energia para o processo de fiação. Outro fator que pode ser visto como uma desvantagem é a taxa de injeção bem inferior as demais, tornando o processo mais lento, porém, fundamental para a redução do diâmetro. A Figura 11 apresenta um esboço da configuração das três técnicas: ES, SBS e SSB.

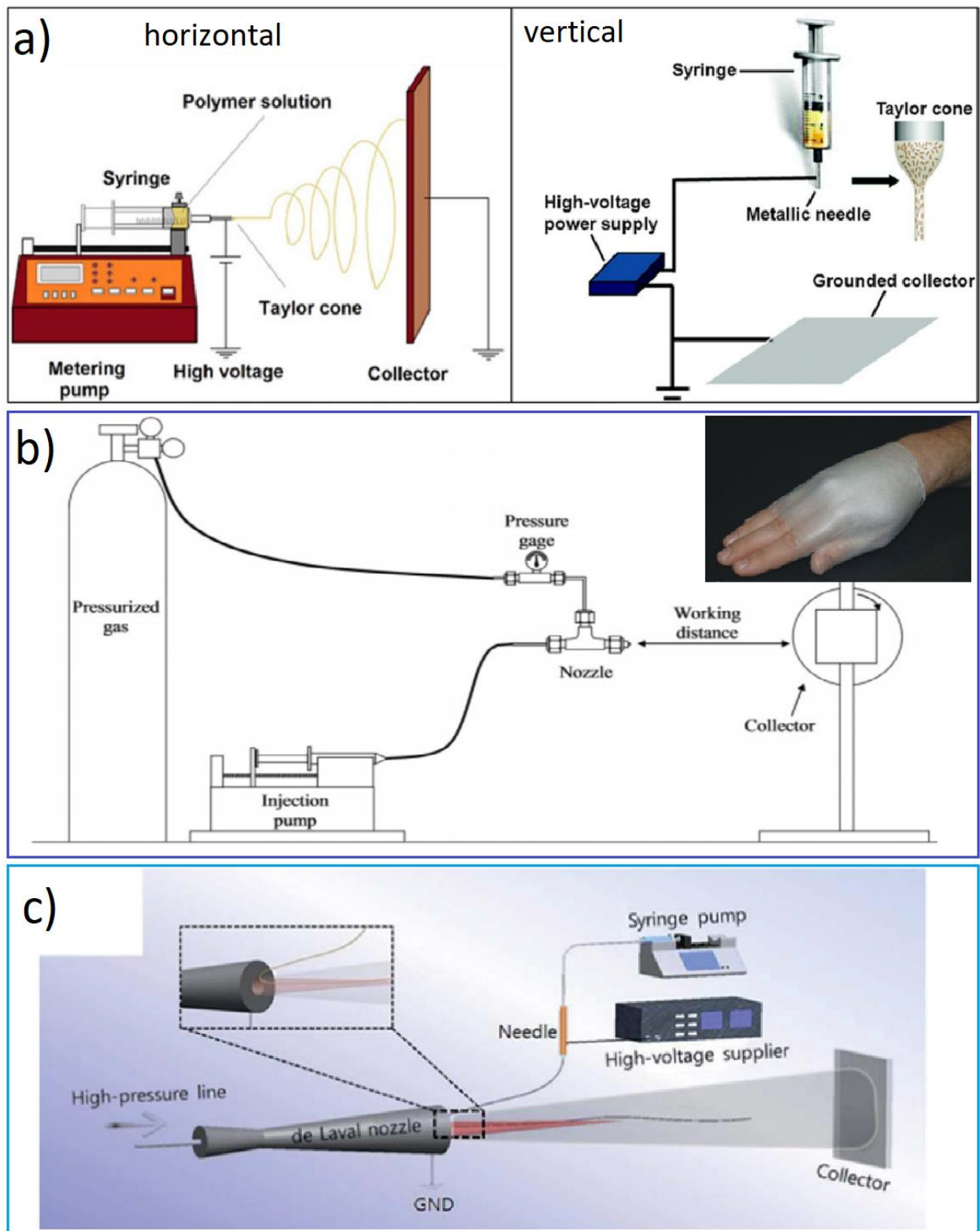


Figura 11 – a) Configuração do *Electrospinning*. Adaptado de [102]. b) Configuração do sistema de fiação SBS. Inserido em b) uma fotografia mostrando a possibilidade de depositar fibras diretamente em tecidos vivos, comprovando a segurança da técnica. Fonte: [16]. c) Configuração do *Supersonic Solution Blowing* (SSB). Adaptado de [22]

3. OBJETIVOS

Esta tese teve como objetivo principal o desenvolvimento de eletrodos autossuportados à base de nanofibras obtidas pelas técnicas SBS e SSB para à conversão e armazenamento de energia. Assim, um estudo criterioso da avaliação eletroquímica como eletrocatalisadores para a produção de H_2 através da eletrólise da água (conversão de energia), e como eletrodos para armazenamento de energia (supercapacitores, eletrodos tipo-bateria, e anodos para baterias de íons de lítio) foi conduzido.

Para o melhor do nosso conhecimento, até o presente momento, não foi encontrado na literatura trabalhos que se propusessem a desenvolver nanofibras pela técnica SBS e SSB, e aplicá-las como eletrodos para conversão e armazenamento de energia, o que motivou o desenvolvimento desta tese. Partindo desse pressuposto, esse trabalho propõe-se no desenvolvimento de uma membrana nanofibrilar, autossuportada e flexível, pela combinação das vantagens e propriedades oferecidas pelas nanoestruturas 1D (nanofibras). Dado que este trabalho se propõe a síntese de nanofibras de diferentes composições, os objetivos específicos pela escolha de cada material estarão introduzidos nos subcapítulos da seção 5.

3.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudo dos melhores parâmetros de cada técnica de fiação (SBS e SSB) objetivando fibras com baixo diâmetro (nanométrico) sem sacrificar a taxa de produtividade, visando aliar materiais de alto desempenho com capacidade de escalonamento;
- Desenvolver uma metodologia simplificada que possa ser empregada para a obtenção de fibras com estrutura oca, e assim incrementar suas propriedades de superfície;
- Desenvolver nanofibras autossuportadas com estrutura porosas e ultra-alta área superficial para armazenamento de energia;
- Análise eletroquímica via testes de eletrólise para avaliar a eficiência das fibras como eletrocatalisadores na produção de H_2 verde;
- Análise das fibras obtidas como eletrodos autossuportados para armazenamento de energia eletroquímica.

4. METODOLOGIA

4.1. OTIMIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS PARA A FIAÇÃO

O foco deste trabalho foi a produção inédita de membranas nanofibrosas autossuportadas para estudos como eletrodos de sistemas para conversão e armazenamento de energia, como já mencionado. Para alcançar esse objetivo, inicialmente foram otimizadas as soluções precursoras, dado que essas nanofibras foram produzidas por diferentes técnicas, isto é, *Solution Blow Spinning* (SBS) e *Supersonic Solution Blowing* (SSB). De acordo com a técnica aplicada e os objetivos específicos pretendidos, essa otimização ocorreu de forma diferente para cada sistema (polímero/materiais precursores/técnica de fiação), e os detalhes foram introduzidos nos subcapítulos (Materiais e Métodos) da seção 5.

4.2. PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS NANOFIBROSAS PELAS TÉCNICAS SBS E SSB

Depois de otimizada as melhores soluções para a fiação, as membranas nanofibrosas foram produzidas pelas técnicas SBS e SSB. Os parâmetros utilizados na técnica SBS convencional, foram conforme nossos estudos prévios [19,75]. Para pressão de saída $P = 0,41$ MPa, taxa de injeção $Q = 1-3$ mL/h e distância de trabalho $W = 20-60$ cm. Para a técnica SSB, os parâmetros serão determinados com base nas referências [22,23], são eles: pressão de saída $P = 0,6$ MPa (velocidade da vazão do ar de $v = 558$ m/s), taxa de injeção $Q = 0,1 - 1$ mL/h, distância de trabalho $W = 23,5$ cm, e tensão elétrica entre a agulha e o bico de $E = 7,5$ kV, com o bico aterrado. Finalmente, as membranas precursoras foram tratadas termicamente de acordo com o objetivo específico, ou seja, calcinação (para a obtenção de nanofibras de óxidos metálicos), e processo de carbonização em atmosfera inerte (para a conversão adequada em nanofibras de carbono). Os detalhes foram colocados em cada subcapítulo (Materiais e Métodos) da seção 5.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELETROQUÍMICA

As caracterizações morfológicas e estruturais foram conduzidas por análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e microscopia de transmissão (TEM), difração de raios X (DRX). Para a informação sobre o carbono presente nas nanofibras, análises de espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas. Os estados químicos foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons

excitados por raios X (XPS). Finalmente, os testes eletroquímicos de catálise, supercapacitância, e de baterias estão detalhados dentro de cada seção correspondente no capítulo 5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seção com base nos seguintes artigos publicados e em revisão:

- **V. D. Silva**, E.P. Nascimento, J.P.F. Grilo, T.A. Simões, R.R. Menezes, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Effect of two-step calcination on the formation of nickel oxide hollow nanofibers, **Open Ceramics** **5** (2021) **100087**, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100087><https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100087>.
- **V. D. Silva**, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, **Int. J. Hydrogen Energy**. **46** (2021) **3798–3810**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.156>.
- **V. D. Silva**, L.S. Ferreira, A.J.M. Araújo, T.A. Simões, J.P.F. Grilo, M. Tahir, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Ni and Ce oxide-based hollow fibers as battery-like electrodes, **Journal of Alloys and Compounds** **830** (2020) **154633**, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154633>.
- **V. D. Silva**, Eliton S. Medeiros, Daniel A. Macedo, Thiago A. Simões, Engineering of Nb₂O₅ sub-micrometric fibers from metal oxide precursor nanoparticles by Solution Blow Spinning, **Ceramics International** (2023), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.156>.
- **V. D. Silva**, Y. J. Dias, D. A. Macedo, E. S. Medeiros, A. L. Yarin, Freestanding, flexible, ultrahigh-surface area carbon nanofibers by supersonic solution blowing: promising electrodes for supercapacitors, **Applied Materials Today** **31** (2023) **101776**. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101776>.
- **V. D. Silva**, J. M. Gonçalves, Y. J. Dias, T. A. Simões, D. A. Macedo, R. Shahbazian-Yassar, A. L. Yarin, E. S. Medeiros, Self-supporting carbon@SiO₂ nanofibers by Supersonic Solution Blowing as anode for lithium-ion batteries, **ACS Applied Energy Materials** (*Em revisão*).
- **V. D. Silva**, R. A. Raimundo, T. R. Silva, T. A. Simões, D. A. Macedo, E. S. Medeiros, High entropy oxide nanofibers by Solution Blow Spinning as electrocatalysts to oxygen evolution reaction, **Int. J. Hydrogen Energy**. (*Em revisão*).

5.1. EFEITO DA CALCINAÇÃO EM DUAS ETAPAS NA FORMAÇÃO DE NANOFIBRAS OCAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Open Ceramics 5 (2021) 100087. DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100087

Resumo: Nanofibras ocas 1D (unidimensionais) são de grande interesse tecnológico. Sua formação pode ser controlada ajustando o processo de calcinação. No entanto, o mecanismo de formação através do controle da etapa de queima ainda é debatido na literatura. Neste trabalho, investigou-se a influência da calcinação em duas etapas na morfologia de nanofibras ocas de óxido de níquel (NiO), preparadas pela técnica *Solution Blow Spinning* (SBS). Um estudo sistemático, usando uma variedade de técnicas de caracterização, sugere que um maior tempo de residência na etapa inicial de calcinação produz nanofibras com melhor definição da região oca e melhor controle da espessura da parede tubular. Estatisticamente, a metodologia de calcinação aqui estudada não afetou o diâmetro externo das nanofibras, conforme mostrado pela Análise de Variância (ANOVA) e pelo método de Tukey. De acordo com nossos achados, o mecanismo de formação é influenciado pela difusão de gás e separação de fases durante a etapa de fiação e tratamento térmico, o que sugere que nem o efeito Kirkendall nem o processo de amadurecimento Ostwald podem ser os únicos responsáveis pela formação das fibras ocas. Essas descobertas contribuem para uma melhor compreensão da formação de nanofibras ocas de óxido metálico induzida por tratamento térmico.

5.1.1. INTRODUÇÃO

As nanoestruturas unidimensionais (1D), como as nanofibras, são de grande interesse tecnológico devido às suas propriedades únicas. Essas nanoestruturas oferecem uma alta área de superfície em consequência de seu diâmetro reduzido como resultado da elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro, L/D) [14,106]. No contexto das nanofibras cerâmicas, suas propriedades podem ser aumentadas quando são obtidas com estruturas ocas. As nanofibras ocas oferecem muito mais vantagens do que suas contrapartes sólidas, como propriedades de transporte (carga e massa) aprimoradas, maior densidade de energia de superfície, melhores propriedades sensoriais [88] e alta atividade eletroquímica [13].

Nanofibras ocas podem ser obtidas através da deposição de moldes [107], sistemas core-shell por eletrofiação coaxial (ES) [108] e co-sopro por *Solution Blow Spinning* (SBS) [109], e pelo controle da calcinação de fibras obtidas pelos métodos ES e SBS [100,110]. No entanto, ainda não há consenso na literatura sobre o mecanismo de formação induzida por tratamento térmico de nanofibras ocas [111]. Alguns autores atribuem o efeito Kirkendall como sendo o responsável pelo mecanismo [110,112]. No entanto, essa abordagem nem sempre é apropriada, pois vários critérios termodinâmicos em nanoescala devem ser observados [113,114]. Mou *et al.* produziu fibras ocas de ferritas de bário hexagonais ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) por ES seguido de tratamento térmico. Os autores propuseram um mecanismo de formação baseado no amadurecimento de Ostwald [115]. Outros sugeriram que o mecanismo é acionado por uma relação entre a evaporação e a difusão dos gases gerados pela decomposição dos precursores durante a queima, o que causa inchaço da estrutura fibrilar [116]. Por esta razão, a compreensão deste fenômeno é crucial para a síntese controlada de nanofibras efetivamente ocas com melhores propriedades.

Neste estudo foi avaliado a influência da primeira etapa de um método de calcinação em duas etapas nas características morfológicas de nanofibras ocas de óxido de níquel (NiO), contribuindo assim para a elucidação dos mecanismos de formação, bem como para uma forma mais eficaz de preparando nanofibras ocas com morfologia controlada. Além de seu baixo custo e abundância, o NiO foi escolhido por suas características físicas e químicas. Sua condutividade do tipo p, oxidação moderada, alta capacitância teórica tornam o NiO atraente para aplicações como fotoanodo para células solares sensibilizadas [117], catalisadores [100], eletrodos para armazenamento de energia [118], anodos para baterias de íons de lítio [119], sensores e biossensores [120].

A principal contribuição científica deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre o efeito do tratamento térmico na formação de fibras ocas de NiO, a fim de elucidar o mecanismo de formação desta morfologia. Fornecemos dados que suportam a tese de que o mecanismo é governado pela difusão de moléculas de gás e sais metálicos, bem como por um processo de separação de fases durante a fiação da fibra e tratamento térmico, e não apenas dominado pelo efeito Kirkendall ou pelo processo de Ostwald, como tem sido sugerido por alguns trabalhos na literatura. Nosso grupo relatou a síntese de nanofibras ocas de óxido de níquel [19], e ferritas à base de cobre, cobalto e níquel (MFe_2O_4 , $M = Cu$ ou Co ou Ni) [75], e micro e nano fibras compósitos à base de céria e níquel [121,122] usando a calcinação em duas etapas. No entanto, nesses estudos nos limitamos a produzir esses materiais com apenas um único período de residência a 200 °C e, posteriormente, calcinando a 700 ou 800 °C. Aqui, apresentamos um estudo mais detalhado sobre o efeito da calcinação em vários períodos de residência a 200 °C, e foi observado que o tempo desempenha um papel fundamental na obtenção de nanofibras ocas. Assim, fornecemos uma estratégia que permite a síntese de nanofibras efetivamente ocas o que melhora suas propriedades de superfície, e fornece novas conclusões para uma melhor compreensão do mecanismo de formação da estrutura oca de fibras cerâmicas, além disso, esta metodologia pode ser facilmente utilizada para produzir nanofibras ocas de outros óxidos metálicos, uma vez que foi demonstrada reprodutibilidade.

5.1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99% Merck-Brasil), poli(vinil pirrolidona) (PVP, $M_w = 1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$, Engenharia das Essências - Brasil), e etanol (99.9%, Vetec-Brasil), foram os reagentes usados como recebido.

***Solution Blow Spinning* e processo de calcinação:** As nanofibras de NiO foram produzidas pelo método de SBS [16,123]. A solução precursora foi preparada usando 1,32 g de nitrato de níquel hexahidratado dissolvido em 25 mL de etanol sob agitação por 2 h. Em seguida, 2 g de PVP foram adicionados para ajustar a viscosidade e mantidos sob agitação durante a noite. A solução precursora (PVP/nitrato de níquel) foi fiada sob um coletor do tipo gaiola permeável ao ar, usando uma pressão de 0,41 MPa, uma taxa de injeção de 2,5 mL h⁻¹ e uma distância de trabalho de 25 cm, conforme relatado anteriormente [19], Figura 12a. As fibras verde (como fiadas) foram submetidas a um tratamento térmico em duas etapas [75]. Primeiro, as amostras foram aquecidas

a 200 °C a 5 °C min⁻¹ com um tempo de residência de 30, 60, 120 e 180 min, seguido por um segundo estágio de aquecimento a 700 °C com taxa de 2 °C min⁻¹ e tempo de permanência de 120 min. As amostras foram nomeadas como NiO-30 (30 min), NiO-60 (60 min), NiO-120 (120 min) e NiO-180 (180 min), de acordo com o tempo de residência na primeira etapa do tratamento térmico (Figura 12b). As amostras tratadas termicamente a 200 °C de 30 a 180 min (foram designadas por A30, A60, A120 e A180) que correspondem à primeira etapa de calcinação, e as amostras calcinadas na segunda etapa de calcinação a 700 °C (foram designadas por B30, B60, B120 e B180).

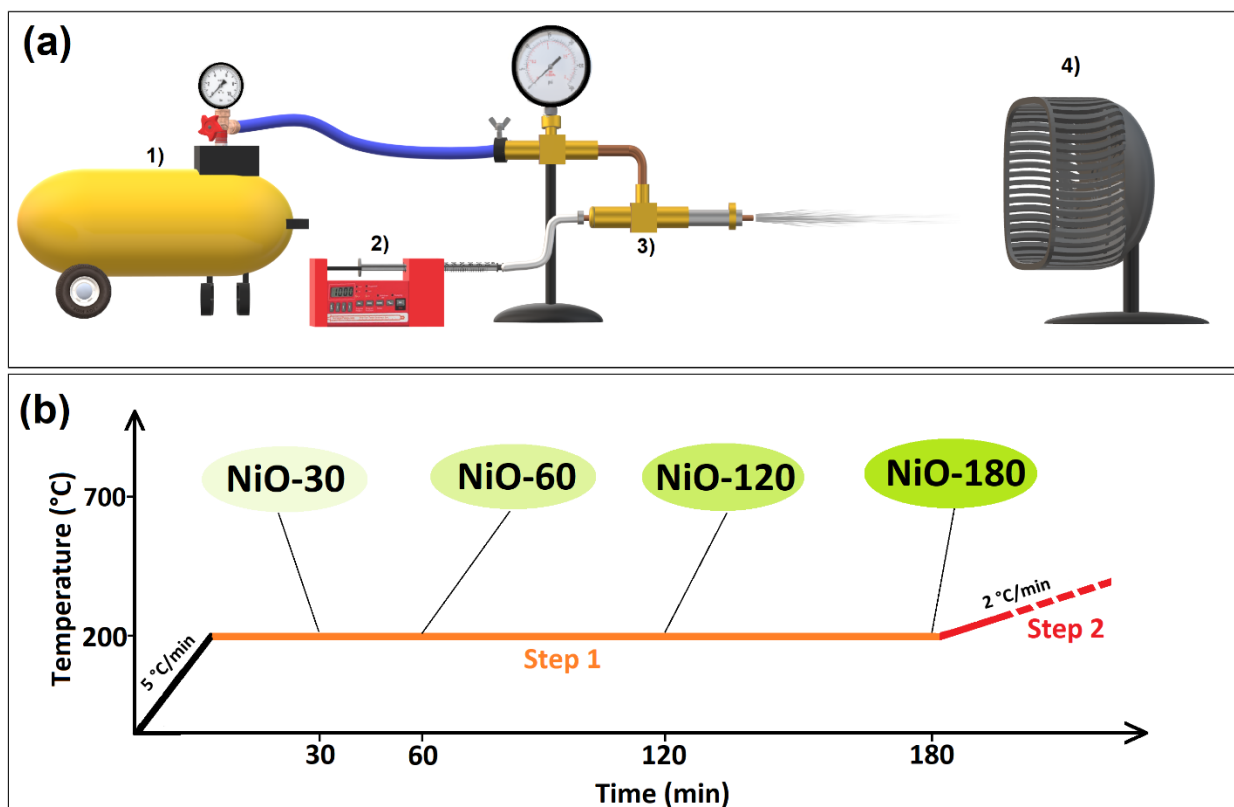


Figura 12 - (a) Configuração do SBS: 1) fonte de ar comprimido, 2) bomba de injeção da solução polimérica, 3) sistema de bico de concêntricos, 4) coletor permeável ao ar. Os acessórios estão fora de escala. (b) Esquema de calcinação em duas etapas empregado neste trabalho. Fonte: [124].

Caracterização estrutural, térmica, química e morfológica: A análise termogravimétrica (usando um equipamento Shimadzu DTG-60H) foi obtida em ar (ar sintético, 21% O₂ + 79% N₂) simulando condições de calcinação com uma isoterma a 200 °C por 180 min (5 °C min⁻¹) seguido de aquecimento a 750 °C (2 °C min⁻¹). A Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada usando um modelo SHIMADZU IRAffinity-1 com resolução espectral de 0,5 cm⁻¹. Para a análise, 1% em peso de cada amostra foi prensado em pastilhas de KBr e os parâmetros

foram: faixa 400-4000 cm^{-1} , 64 varreduras a temperatura ambiente (25 °C). A difração de raios X (DRX, equipamento Miniflex II, Rigaku), foi obtida utilizando radiação de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) na faixa de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ (0,02°/passo, 3 s de aquisição). O padrão de DRX foi refinado através do método Rietveld usando o software MAUD (Materials Analyzing Using Diffraction). Este software aplica a rotina RITA/RISTA, e os tamanhos dos cristalitos foram estimados usando o modelo de alargamento de linha padrão (Delft) (adotando uma função de Voigt). A avaliação da morfologia foi realizada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM, equipamento Carl Zeiss, modelo Supra 35 VP) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM, equipamento Hitachi HD2700). Para as análises da FESEM, as fibras calcinadas foram depositadas em *stubs* com fita condutiva (carbono) e posteriormente metalizadas com ouro. Para a análise STEM, uma solução de etanol absoluto e amostra obtidas foram submetidas a um banho de ultrassom para desaglomeração. Os *grids* típicos de (S)TEM foram submersas no frasco 1-2 vezes e secas à temperatura ambiente para posterior caracterização. O diâmetro médio da fibra foi calculado usando o software *ImageJ* para um mínimo de 100 fibras.

5.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise FTIR foi realizada para fornecer informações sobre a composição da fibra antes e depois da calcinação. O espectro coletado para as fibras a verde (PVP/nitrato de níquel) com as principais atribuições vibracionais de IR é mostrado na Figura 13. Todas as bandas vibracionais são características do espectro de PVP puro [125,126], o que indica que está ocorrendo uma sobreposição das bandas do nitrato de níquel e PVP, com prevalência de vibrações para o PVP. A grande banda entre 3250 e 3700 cm^{-1} observada para a fibra PVP/nitrato de níquel como fiada pode ser atribuída à vibração de estiramento do grupo O-H. Isso reflete a adsorção de água na superfície das fibras devido ao caráter hidrofílico do PVP e a água coordenada do precursor de níquel hidratado [126]. A banda característica do PVP em $\approx 1661 \text{ cm}^{-1}$ está associada à vibração de estiramento assimétrico da carbonila (C=O). Os picos em 1373, 1424 e 1463 cm^{-1} são característicos do grupo pirrolidona, enquanto o pico em 1018 cm^{-1} é atribuído à vibração C-N do PVP puro [127]. Na mesma região, uma banda em torno de 1496 cm^{-1} é referida como a vibração característica do anel piridínico (C=N). Dois sinais próximos na faixa em 2800 - 2900 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação C-H [128]. Uma banda característica de íons de nitrato deve aparecer em 1381 cm^{-1} [129], no entanto, foi sobreposto pelo estiramento do grupo pirrolidona. O pico em 846 cm^{-1} pertence às vibrações do anel C-C. Conforme evidenciado na Figura 13, as bandas de vibração atribuídas ao PVP desaparecem após a calcinação, e a banda de absorção na região entre 400 - 610 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento do Ni-O [129].

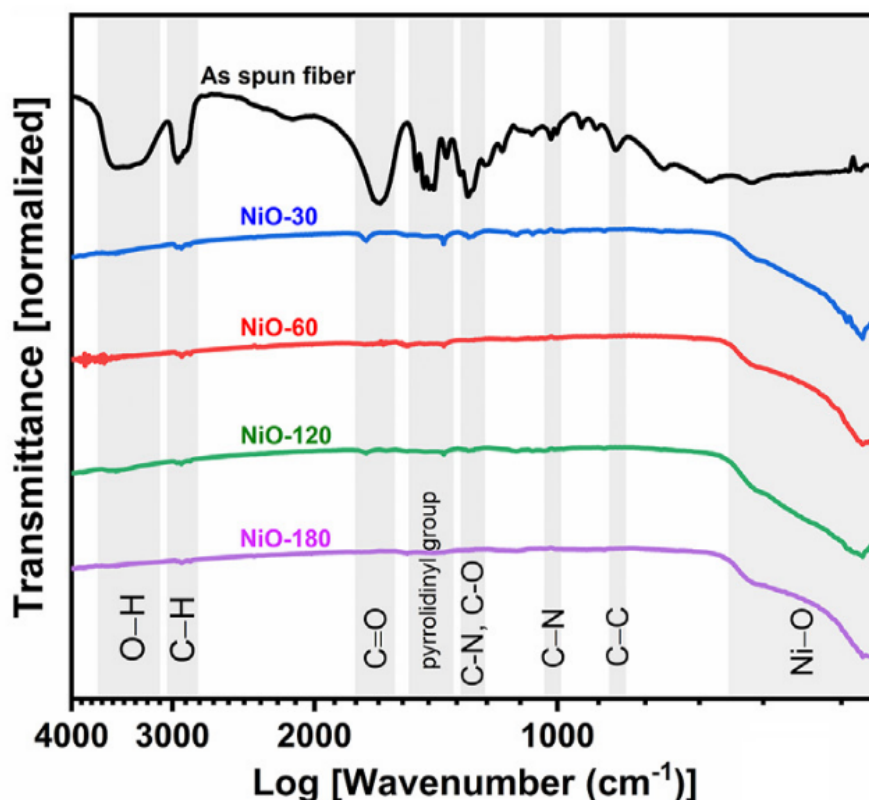


Figura 13 - (a) Espectro FTIR das fibras a verde e calcinadas. Fonte: [124].

A Figura 14 mostra o resultado da análise termogravimétrica da fibra de PVP/nitrato de níquel. Esta análise seguiu uma rota de tratamento térmico passo a passo. Primeiro, a amostra foi aquecida a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Em seguida, a amostra foi mantida nesta temperatura por 180 min (isotérmica a 200 °C) e aquecida a 750 °C a 2 °C/min. Os diversos eventos térmicos podem refletir a lenta desidratação do nitrato de níquel seguida de sua completa decomposição [130,131], e também a perda de vestígios de solventes e decomposição de PVP. O primeiro evento entre 25-200 °C, correspondendo a uma perda de massa inicial de cerca de 13,9%, pode ser atribuído à perda inicial de água de coordenação e hidratação do nitrato [132,133], umidade e solvente residual. Conforme reportado por Zhang *et al.* [132], o nitrato de níquel desidrata para formar hidróxido de níquel e, então, entre 200 °C e 320 °C, o hidróxido é transformado em NiO. Neste trabalho, a transição de hidróxido de níquel para óxido de níquel ocorre entre 200 °C e 350 °C. Portanto, a segunda perda de massa (27,9%), que ocorre de 300 a 350 °C, pode ser atribuída à decomposição completa do nitrato. De acordo com [134], em atmosfera de ar, a degradação térmica do PVP normalmente ocorre em duas etapas: uma entre 250 °C e $\approx$ 440 °C, relacionada à eliminação do grupo vinil pirrolidona, e outra entre 440 °C e 550 °C que reflete a decomposição completa das cadeias poliênicas. Neste trabalho, a primeira etapa

ocorre simultaneamente com a decomposição do nitrato de níquel. A terceira perda de massa reflete o segundo estágio da decomposição do PVP que ocorre entre 350 e 430 °C (48,7%) [17,134]. A decomposição térmica do PVP pode ter sido facilitada pelos espaços abertos formados à medida que os gases (umidade e solvente) se difundem lentamente através da direção radial da fibra, e pela presença do nitrato. Isso poderia explicar a faixa de temperatura mais baixa da decomposição do PVP. Um resíduo de cerca de 9,5% permanece após a conclusão do tratamento térmico. Este resíduo representa aproximadamente 8,2% da fase NiO e 1,3% pode estar associado aos demais compostos de carbono. O material carbonáceo residual resulta do processo de degradação térmica do PVP devido à fragmentação da cadeia principal [135].

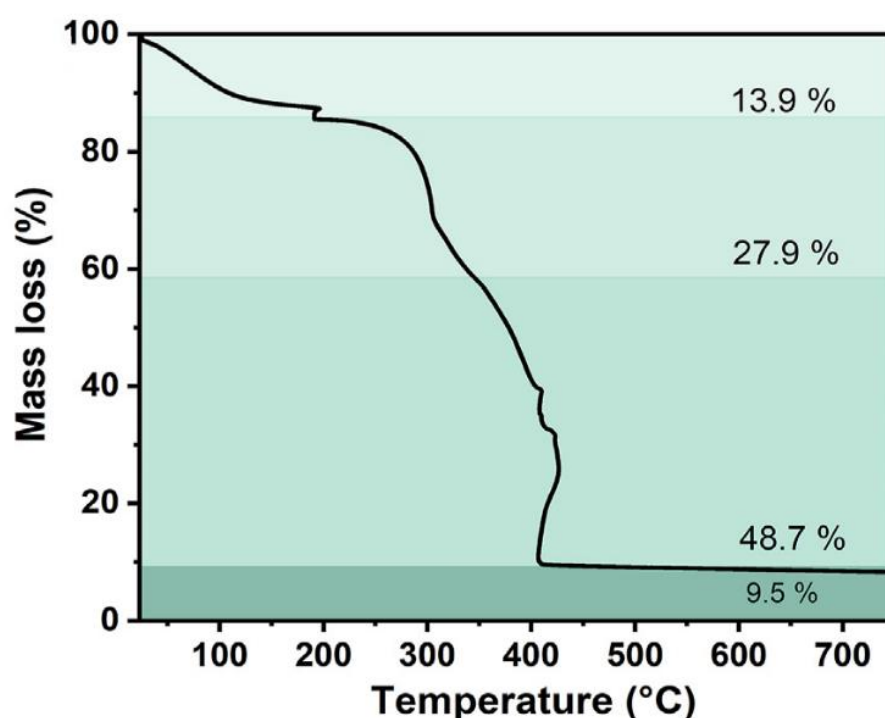


Figura 14 - Análise termogravimétrica (TG) com isotérmica a 200 °C por 180 min da fibra a verde, destacando as perdas de massa ao longo do esquema de calcinação adotado. Fonte: [124].

Ex-situ DRX foi realizado nas amostras submetidas ao primeiro tratamento térmico a 200 °C e após a calcinação a 700 °C (Figura 15). Como esperado, não há evidências de NiO cristalino ou fases inorgânicas à base de Ni para as amostras tratadas termicamente a 200 °C de 30 a 180 min. Os padrões de DRX para essas amostras mostram dois halos amorfos correspondentes ao PVP e o sal de níquel [119]. As amostras calcinadas a 700 °C mostram picos de difração característicos da estrutura cristalina cúbica de NiO puro (JCPDS – 47-1049), com (111), (200), (220) e (311) como principais planos de difração [119]. O refinamento Rietveld dos padrões de

DRX foi indexado ao mesmo grupo espacial cúbico do NaCl (Fm-3m, ICSD – 24018). Os parâmetros de rede e o tamanho médio do cristalito das fibras de NiO, determinados a partir do refinamento de Rietveld, são indicados na Tabela 2.

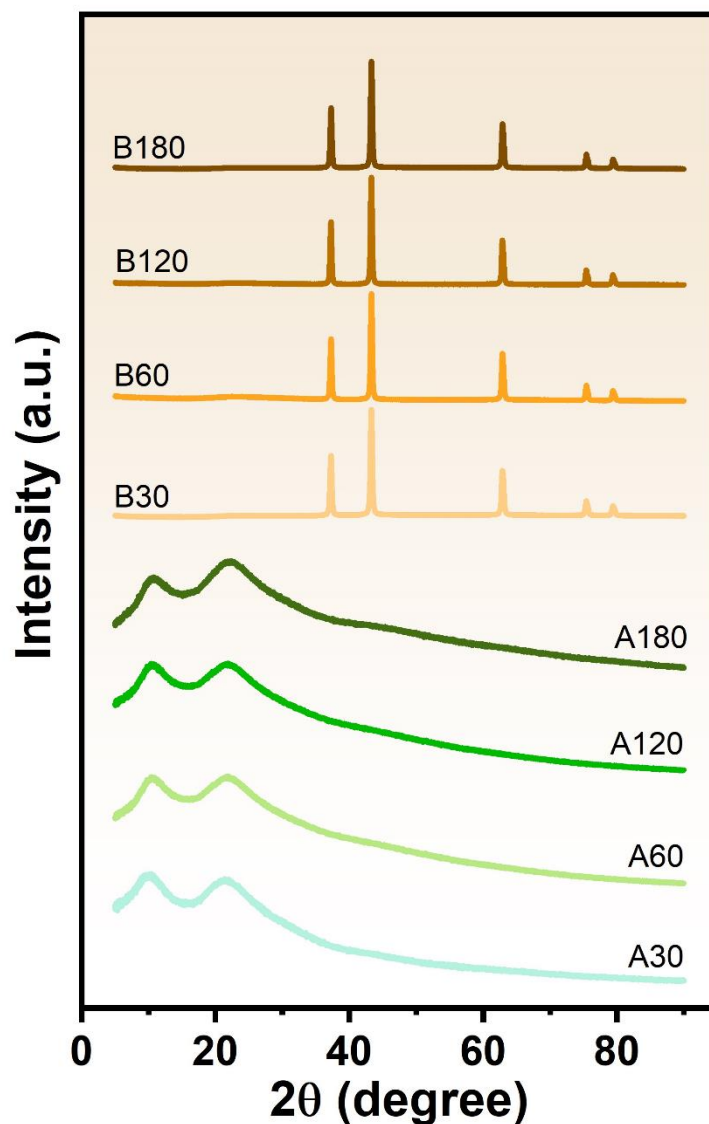


Figura 15 - DRX *ex-situ* realizado nas amostras tratadas termicamente a 200 °C de 30 a 180 min (A30, A60, A120 e A180), que correspondem à primeira etapa de calcinação, e após a segunda etapa de calcinação a 700 °C (B30, B60, B120 e B180). Fonte: [124].

Tabela 2 - Tamanho do cristalito e parâmetros de rede estimados pelo método de refinamento de Rietveld usando os padrões DRX das fibras ocas calcinadas.

<i>Amostra</i>	<i>D_{DRX} (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>Sig.</i>
B30	68,6	4,1776	2,6
B60	97,1	4,1781	1,7
B120	103,4	4,1778	1,6
B180	83,8	4,1779	2,7

As imagens do FESEM (Figura 16) mostram que as fibras são contínuas e possuem superfícies rugosas. A morfologia, relação de aspecto (L/D) e diâmetro médio são semelhantes aos outros relatados para fibras de óxidos metálicos obtidas pelos métodos SBS e ES [14,17,121,132,136–138]. Os diâmetros calculados foram 199 ± 88 , 203 ± 102 , 209 ± 92 e 220 ± 140 nm para as amostras NiO-30, NiO-60, NiO-120 e NiO-180, respectivamente, com todas as amostras apresentando fibras atingindo alguns micrômetros em comprimento. Com 95% de confiança, não houve diferença estatística entre os diâmetros das fibras para as diferentes etapas de calcinação, uma vez que a Análise de Variância (ANOVA) mostrou valores de $p > 0,005$, conforme Figura 17a e Tabela 3. Usando o método de Tukey, a Figura 17b mostra que todos os intervalos de confiança passam pela linha de referência em zero, indicando que não há diferença entre as amostras que, portanto, pertencem ao mesmo grupo (Tabela 4), mostrando assim que não há alteração no diâmetro externo, logo não foi significativamente afetado pela calcinação em duas etapas. No entanto, algumas fibras conjuntas foram observadas, especialmente para as amostras NiO-120 e NiO-180, o que pode ser devido à evaporação incompleta do solvente [17]. A conjunção dessas fibras também pode ter sido favorecida pelo maior tempo de residência na primeira etapa de calcinação (200 °C). Nesta temperatura, que está acima da temperatura de transição vítrea do PVP ($T_g \approx 180$ °C), as cadeias são mais flexíveis e as cadeias das fibras vizinhas podem se entrelaçar para favorecer a aderência das fibras. Isso porque as propriedades finais das fibras de óxidos metálicos são fortemente dependentes das propriedades dos agentes de fiação (polímeros), conforme destacado por [17] e detalhado por [106].

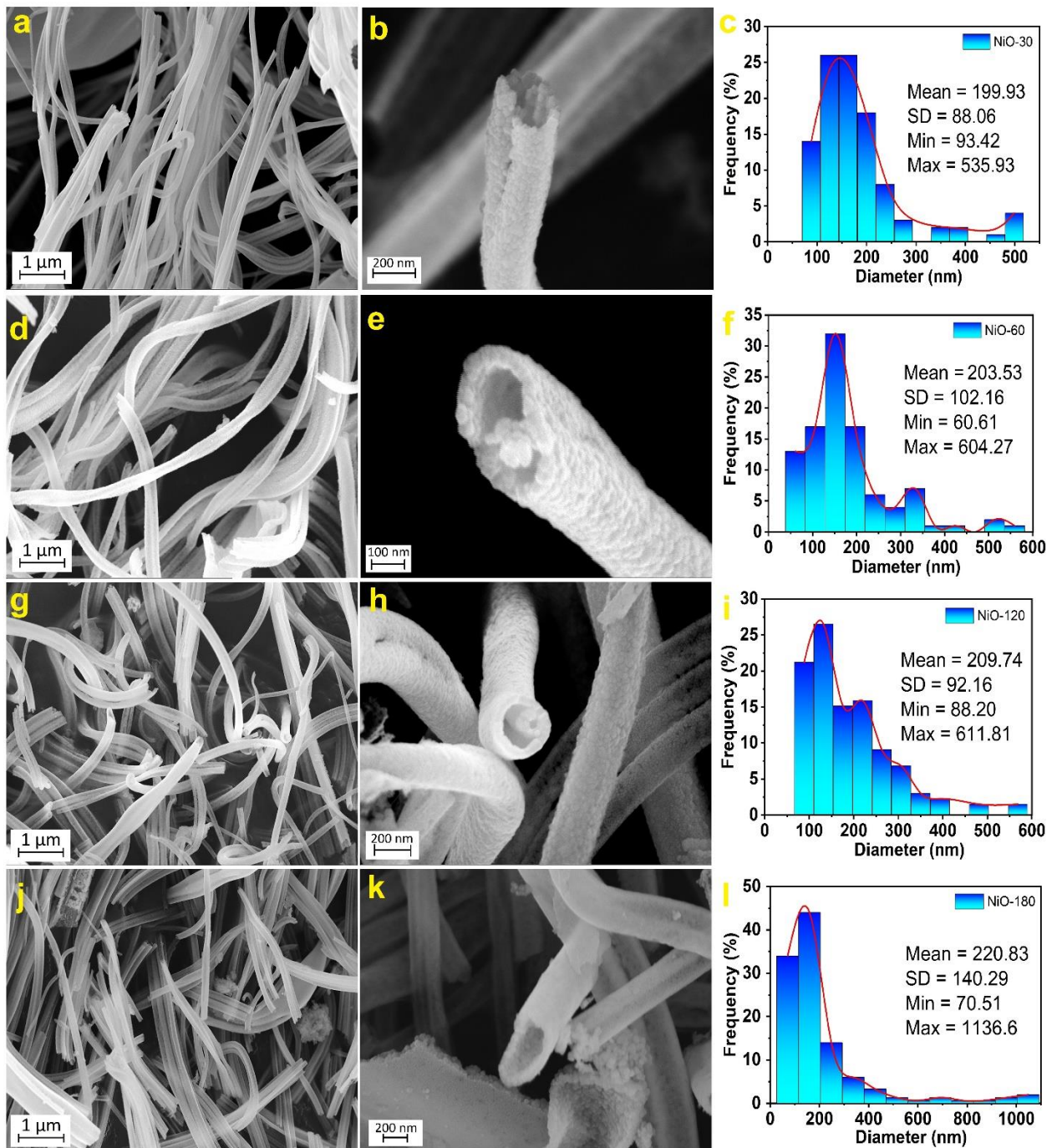


Figura 16 - FESEM e distribuição de diâmetro médio após calcinação das nanofibras ocas (a–c) NiO-30, (d–f) NiO-60, (g–i) NiO-120 e (j–k) NiO-180. Fonte: [124].

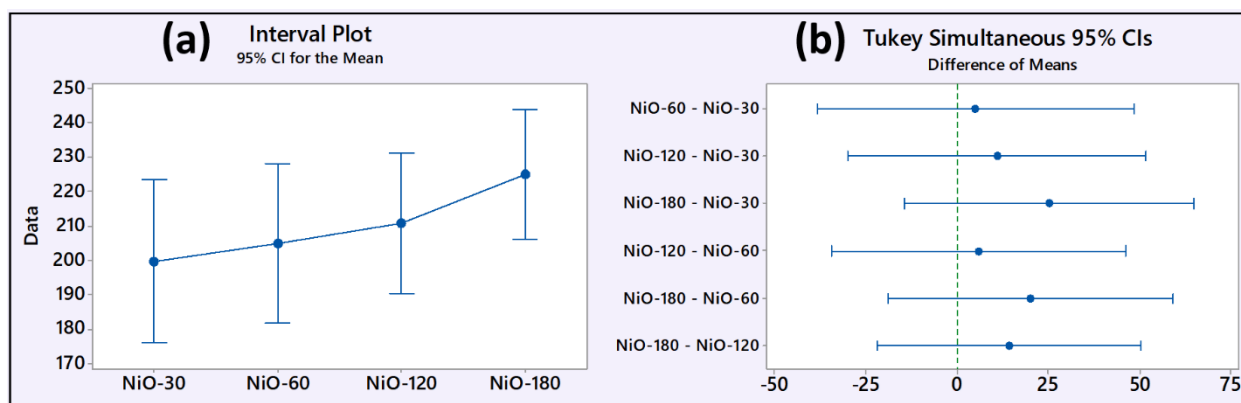


Figura 17 - Análise estatística da influência da calcinação no diâmetro da fibra por (a) Análise de Variância (ANOVA) e (b) Teste de Tukey. Fonte: [124].

Tabela 3 - Análise de variância dos diâmetros de fibras medidos para as amostras NiO 30, 60, 120 e 180.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-Valor	P-Valor
Fator	3	47169	15723	1,08	0,355
Erro	494	7162151	14498		
Total	497	7209321			

Tabela 4 - Comparações pareadas de Tukey para determinar se há uma diferença entre os diâmetros médios de todas as amostras usando uma distribuição de intervalo estudantil.

Amostra	Contagem	Média	Grupo
NiO-180	157	225,2	A
NiO-120	136	210,9	A
NiO-60	105	205,0	A
NiO-30	100	199,9	A

A análise de STEM (Figura 18) revela que as nanofibras são compostas por nanopartículas coesas de NiO com tamanho médio de 6 - 45 nm. Levando em consideração que a alta temperatura de sinterização do NiO é acima de 1450 °C [139], e que a temperatura de calcinação comumente relatada para a síntese de nanofibras de NiO está na faixa de 500-700 °C [106,119,132], nosso grupo relatou recentemente que o carbono remanescente da queima de PVP no ar pode estar agindo como um tipo de cola que favorece a união entre as partículas de NiO e mantém a estrutura fibrilar [19]. Aqui, esse carbono restante foi calculado em aproximadamente 1,3%. A imagem STEM de campo escuro mostra um pequeno tamanho de cristalito. Corroborando com os resultados do FESEM, a análise STEM confirma a formação de fibras com uma estrutura oca rugosa e uma espessura de parede predominantemente irregular para algumas amostras, variando de 22 nm a

155 nm. Assim, observa-se que o tempo de residência influencia na regularidade e espessura da parede das fibras ocas. A amostra NiO-180 apresentou uma organização tubular mais definida com espessuras de parede idênticas ($\approx 30,5$ nm). Isso sugere que um maior tempo de residência durante a segunda etapa de calcinação promove fibras com melhor geometria tubular. Essa observação é de total importância para a engenharia de fibras ocas aplicadas a dispositivos à base de fenômenos de superfície, como catalisadores e acumuladores de cargas (geração e armazenamento de energia). Nesses tipos de dispositivos eletroquímicos, fornecer uma nova região (interna) para que as reações ocorram pode potencializar consideravelmente as propriedades de superfície do material ativo.

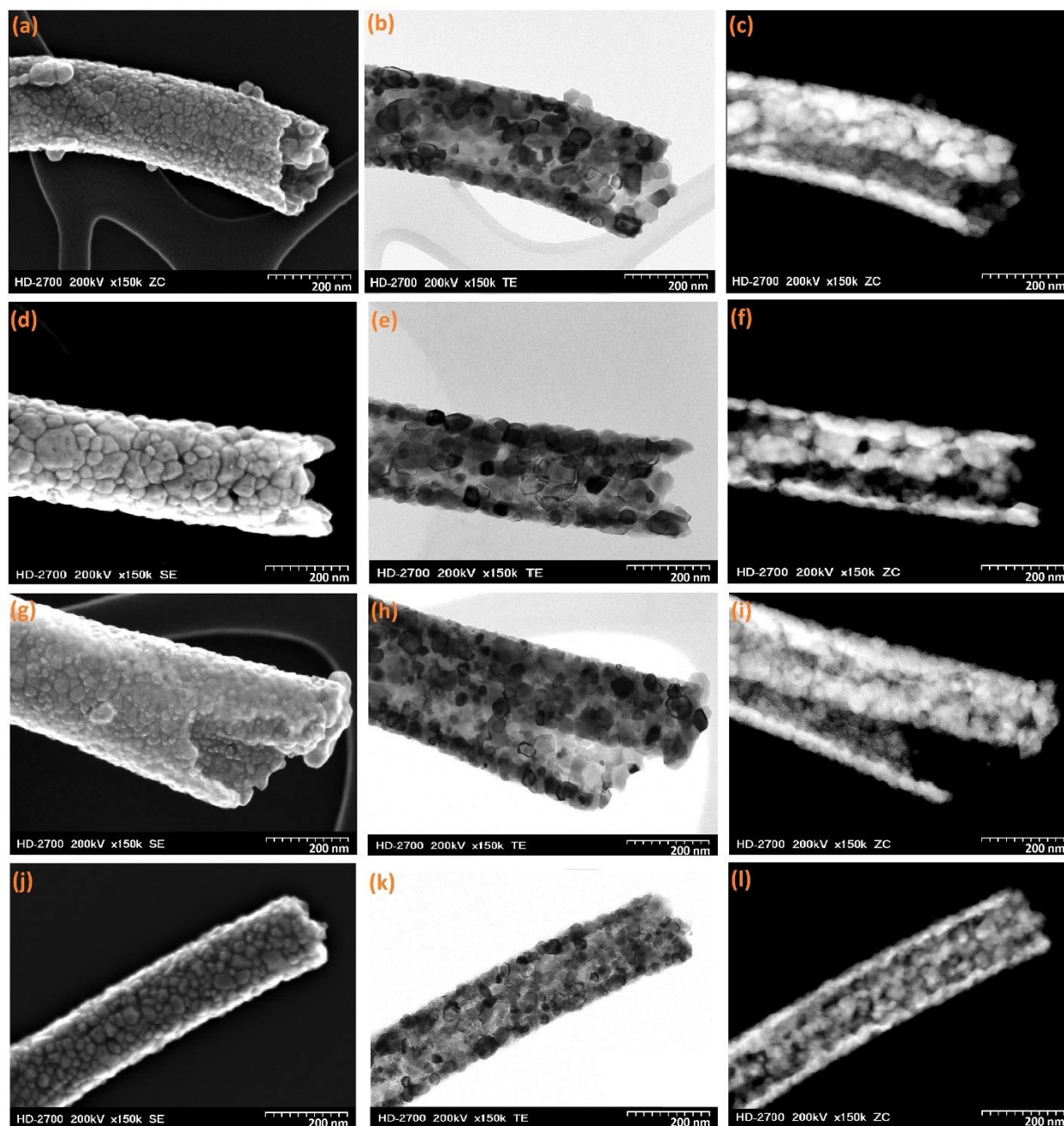


Figura 18 - Imagens de STEM em campo claro e campo escuro das amostras (a–c) NiO-30, (d–f) NiO-60, (g–i) NiO-120 e (j–l) NiO- 180. Fonte: [124].

O mecanismo de formação das nanofibras ocas de NiO (Figura 19) inicia-se durante o processo de fiação (etapa I) e está associado à difusão do precursor do óxido metálico do núcleo interno para a camada mais externa da fibra híbrida (PVP/nitrato de níquel) arrastada pela evaporação do solvente [88]. Este processo continua e é reforçado durante a primeira etapa de calcinação a 200 °C [75,100] (etapa II). A esta temperatura, que está acima da temperatura de transição vítrea do PVP ($T_g \approx 180$ °C), as macromoléculas do PVP podem se mover mais livremente, permitindo que o precursor do metal se difunda através das cadeias poliméricas. O

processo difusivo é facilitado por movimentos convectivos durante a evaporação de moléculas de água e resíduos de solventes que ainda estão presos dentro da fibra de polímero/nitrato. Esses solventes são liberados junto com a água e outros gases da decomposição inicial do precursor do níquel que acontece simultaneamente nessa etapa. Um gradiente de difusão radial é formado à medida que o nitrato de níquel é transportado do núcleo para a superfície da fibra [140]. Um processo de separação de fases, em seguida, as cadeias poliméricas maiores e mais pesadas permanecem no núcleo e os íons metálicos são direcionados para a superfície [141]. Por fim, com o aumento da temperatura até 700 °C, o PVP e o precursor metálico se decompõem completamente, deixando uma estrutura oca à medida que o polímero no meio é eliminado e os íons de níquel são oxidados na superfície (estágio III). O PVP se decompõe completamente em temperaturas superiores à temperatura final de decomposição do nitrato de níquel, o que permite a formação de uma estrutura tubular sem o colapso das nanofibras [127]. É interessante notar que, como a difusão do precursor de níquel é essencial para desencadear a separação de fases, o tempo de residência no tratamento térmico desempenha um papel crucial na formação de nanofibras ocas de NiO.

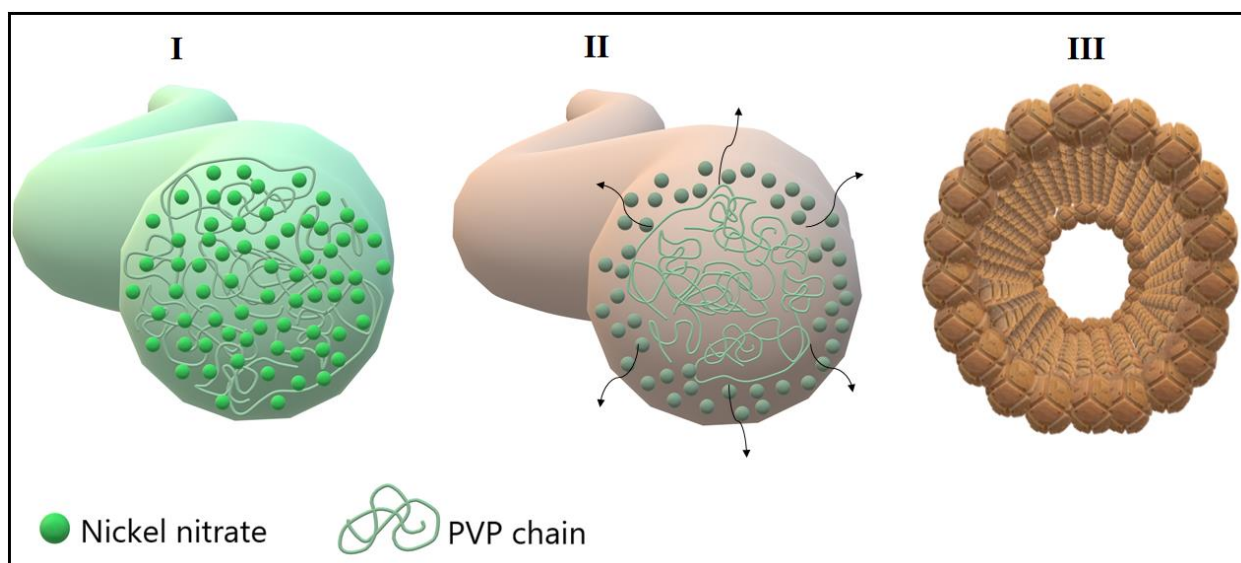


Figura 19 - Esquema do mecanismo de formação de nanofibras ocas. Nanofibra como fiada com distribuição espacial de nitrato dentro da nanofibra PVP (etapa I); estabilização térmica a 200 °C (etapa II); e decomposição completa do PVP e formação da estrutura oca do óxido. Fonte: [124].

O efeito Kirkendall não poderia ser o responsável pela formação da estrutura oca neste trabalho, pois pressupõe a formação de uma camada de óxido na superfície externa com decomposição de nitrato de níquel. Este processo seria seguido por uma interdifusão em não

equilíbrio, em que o nitrato de níquel (material do núcleo) se difundiria mais rapidamente em direção à superfície externa, do que a difusão interna de NiO da superfície em direção ao núcleo. Mesmo que isso seja possível, a liberação de gases, que tendem a se difundir para fora, durante a decomposição e os muitos pontos de dispersão (grandes cadeias poliméricas e nitrato de níquel) dificultariam esse processo. Além disso, conforme evidenciado nos resultados de DRX, o óxido de níquel não cristalizou a 200 °C, o que evidencia que a rota de tratamento térmico empregada neste trabalho favoreceu a formação de estruturas tubulares. O processo Ostwald assistido por PVP é comumente descrito como um método para preparar tubos ocos de cerâmica [111,142]. Este processo baseia-se na desintegração do PVP para formar fragmentos menores que, quando aquecidos acima de sua temperatura de transição vítrea, tornam-se viscosos, proporcionando um meio para difusão de íons e crescimento de cristais [111]. Como demonstrado por [142], o processo Ostwald assistido por PVP requer simultaneamente a decomposição assíncrona do PVP e a cristalização lenta da fase de óxido. Embora esses dois processos possam ocorrer simultaneamente, os gases que escapam do processo de decomposição provavelmente seriam responsáveis por arrastar os íons Ni do núcleo para a casca. Além disso, o processo de Ostwald envolve mais do que uma cristalização lenta, pois precisa de dissolução constante e reposição de cristais menores sobre os maiores. [143].

5.1.4. CONCLUSÕES

Aqui, avaliamos o efeito da calcinação na formação de nanofibras ocas de óxido de níquel (NiO). As análises de FESEM e STEM mostraram que um maior tempo de residência na etapa inicial de calcinação permite a obtenção de nanofibras com regiões ocas mais uniformes, e melhor controle da espessura da parede tubular. Além disso, este regime de tempo não afeta o diâmetro externo das fibras, conforme mostrado pela ANOVA e pelo teste de Tukey. Esses resultados sugerem que nem o efeito Kirkendall nem o processo de amadurecimento Ostwald podem ser unicamente responsáveis pela formação das fibras ocas. O mecanismo de formação é influenciado principalmente pela difusão de gás para fora e separação de fase durante a fiação da fibra e do tratamento térmico. Esses achados contribuem para um melhor entendimento da formação de nanofibras ocas de óxido metálico induzida por tratamento térmico, bem como foi demonstrada a reprodutibilidade da produção dessas estruturas por essa metodologia.

5.2. FIBRAS NÃO-TECIDAS DE Ni-NiO/CARBONO PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DA ÁGUA

Int J Hydrogen Energy, 46 (2021), 3798-3810. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.156

Resumo: O desenvolvimento de ânodos tecnologicamente eficientes para a oxidação da água é crucial para otimizar a produção de hidrogênio via *water splitting*. Eletrodos à base de sítios ativos metálicos dispersos em matrizes de carbono têm se mostrado uma forma atraente de atingir esse objetivo. No entanto, permanecem os desafios para evitar a aglomeração do catalisador que, de outra forma, pode resultar em uma diminuição do desempenho ao longo do tempo. Neste trabalho, relatamos um método alternativo e eficiente para produzir nanopartículas de níquel-óxido de níquel (Ni-NiO) embutidas em nanofibras de carbono (Ni-NiO/C), pelo processo *Solution Blow Spinning* (SBS). As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram a matriz nanofibrilar de carbono como um suporte robusto, com nanopartículas bem dispersas na superfície. A voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica demonstram como uma pequena fração de níquel na superfície da fibra ($\approx 1,2 - 5,3\%$) foi suficiente para promover uma melhora substancial no desempenho ($\eta = 278$ e 309 mV vs RHE para 10 mA cm^{-2}) com valores significativos de *turnover frequency* (TOF) de $1,38$ ($\eta = 278$) e $1,30 \text{ s}^{-1}$ ($\eta = 309$). Esses resultados promissores estão correlacionados com uma grande quantidade de Ni^{3+} presente nas superfícies das fibras, conforme identificado por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS). Este trabalho fornece uma técnica de preparação rápida e de baixo custo que pode ser estendida para a fabricação de uma ampla variedade de eletrodos à base de metais suportados em nanofibras de carbono.

5.2.1. INTRODUÇÃO

O atual sistema socioeconômico global é ambientalmente insustentável, pois ainda utiliza grande parte de combustíveis fósseis para geração de energia. Estima-se que até 2030 a taxa de emissões de CO₂ do setor de energia aumentará em 50% [2]. Esta é uma das razões pelas quais iniciativas urgentes estão sendo tomadas pela comunidade científica internacional para viabilizar as fontes de energia sustentáveis [144]. Assim, foi proposto um sistema de geração e distribuição de energia baseado na economia do hidrogênio (H₂). Em consonância com esse objetivo, tecnologias de apoio e dispositivos que produzem ou utilizam o H₂, como células a combustível, eletrolisadores, sistemas e até mesmo materiais de armazenamento (estocagem de H₂), estão sendo aprimorados para essa necessidade [144,145].

No entanto, uma transição bem-sucedida para o uso de fontes de energia sustentáveis só pode acontecer quando os meios de sua produção forem completamente limpos. Nesse contexto, a produção de H₂ por meio da *water splitting* é capaz de atender a esses requisitos, quando a eletricidade necessária é proveniente de fontes renováveis [74]. Este processo ocorre por meio de duas meias-reações globais, a reação catódica de evolução do hidrogênio (HER),



e a reação de oxidação da água, ou reação anódica de evolução do oxigênio (OER),



usando energia elétrica para produzir gases O₂ e H₂ [45]. No entanto, a cinética lenta de oxidação da água (no caso, a OER), devido às várias etapas da reação (Equação 23) que envolve vários processos de transferência de elétrons, limita o uso em larga escala dessa tecnologia. Por esta razão, a *water splitting* representa apenas 4% da produção global de H₂ até o momento [30]. Portanto, melhorar a eficiência faradaica da *water splitting* por meio da modulação da OER tem sido um campo de intensa pesquisa [31,45,74,146,147], que tem motivado o desenvolvimento de eletrodos cataliticamente ativos à base de elementos ativos e acessíveis, como o carbono [37] e metais de transição [50,148]. Estes materiais são os melhores candidatos para substituir os metais nobres (Pt, Ru e Ir) que são considerados como eletrocatalisadores de referência para a HER e OER até o momento [148], apesar de seu alto custo, escassez, alto nível de degradação e toxicidade [149].

A produção de eletrodos à base de sítios ativos metálicos dispersos em matrizes de carbono é uma estratégia eficiente, simples, mas ainda desafiadora. Isso porque tem sido difícil aumentar a concentração de elementos metálicos em compósitos de forma totalmente dispersa sem aglomeração [37,150]. Assim, o uso de nanomateriais unidimensionais (1D), como as nanofibras, tem sido fortemente investigado como suportes catalíticos devido ao aumento da relação superfície/volume e suas propriedades de transporte [50,151,152]. Como consequência, óxidos metálicos e nanopartículas metálicas suportadas em nanofibras de carbono mostraram atividades catalíticas aprimoradas para HER e OER [153–155]. Embora as nanoestruturas tridimensionais (0D), como as nanopartículas, possam ter uma área de superfície maior do que os nanomateriais 1D (como as nanofibras) [10], este tipo de morfologia tem algumas desvantagens como catalisador. Por exemplo, a alta degradação morfológica através da coalescência e aglomeração das nanopartículas durante as reações do eletrodo ainda é um grande problema [100,156]. Assim, a utilização de nanopartículas suportadas em nanofibras surge como uma das formas mais racionais para o desenvolvimento de ânodos tecnologicamente eficazes, ou seja, com alta atividade catalítica, baixo custo, facilidade de escalabilidade para implantação comercial e maior estabilidade na operação.

Com base nas considerações acima, desenvolvemos neste trabalho, eletrodos nanofibrosos com nanopartículas de níquel embutidas/suportadas para oxidação da água. As nanofibras foram produzidas pela técnica Solution Blow Spinning (SBS), um método de baixo custo, escalável e ecologicamente correto [16,103], onde foi utilizada uma solução aquosa simples de poli(álcool vinílico) e nitrato de níquel. A quantidade do precursor de níquel foi ajustada para otimizar o tamanho médio desejado das nanopartículas. Assim, as melhores características das morfologias 1D e 0D puderam ser combinadas. Além disso, as nanofibras da matriz condutora interligadas formam uma rede tridimensional que favorece o transporte tanto de cargas quanto de reagentes, pois as reações ocorrem na superfície das partículas com alta área eletroquimicamente ativa. Além disso, por estarem ancorados na superfície das nanofibras e bem dispersos, o fenômeno de coalescência pôde ser evitado, mitigando a degradação e desativação do eletrodo.

5.2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma Aldrich-Brasil), poli(álcool vinílico) (PVA-110, grau de polimerização 1100, $M_w = 49.000 \text{ g.mol}^{-1}$, Kuraray-Brasil), água deionizada, solução de Nafion® 5% em peso (Sigma Aldrich-Brasil), ácido clorídrico

(HCl 37 vol%, Vetec-Brasil), isopropanol (99 vol%, Vetec-Brasil) e espuma de Ni comercial (Ni 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd.-China) foram os materiais utilizados.

Preparação das soluções precursoras: O PVA foi o polímero escolhido como fonte de carbono devido ao seu baixo custo, por ser ambientalmente amigável e solúvel em água. Assim, duas soluções aquosas foram preparadas dissolvendo 1,28 g de PVA em 6,5 mL de água deionizada a 65 °C cada. Em seguida, nitrato de níquel com concentrações de 30% em peso (0,384 g) e 60% em peso (0,768 g), em relação à massa inicial de PVA, foi dissolvido em 1,5 mL de água deionizada sob agitação constante. Depois, as soluções de nitrato foram adicionadas lentamente a ambas as soluções de PVA e agitadas por 12 h para formar as soluções precursoras. As concentrações de nitrato foram escolhidas com base na referência [157], uma vez que concentrações mais altas de nitrato formam nanopartículas aglomeradas. As fibras foram produzidas utilizando os seguintes parâmetros experimentais do sistema SBS: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de 2,5 mL h⁻¹ e distância de trabalho de 60 cm, utilizando o bico com putrusão de 15 mm para soluções aquosas [103]. Mantas compostas (nitrato/PVA) foram depositadas sobre um coletor rotativo a 300 rpm, e depois permanecendo a 60 °C por 12 h em estufa para remoção completa do solvente. Finalmente, as fibras compostas foram obtidas após tratamento térmico a 500 °C (residência de 2 h) com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ em atmosfera de argônio. As fibras preparadas são referidas como Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B, respectivamente, onde A = 60%, e B = 30% correspondendo à % em peso de nitrato de níquel na fibra compósita precursora. A Figura 20 mostra o aparelho do sistema SBS.

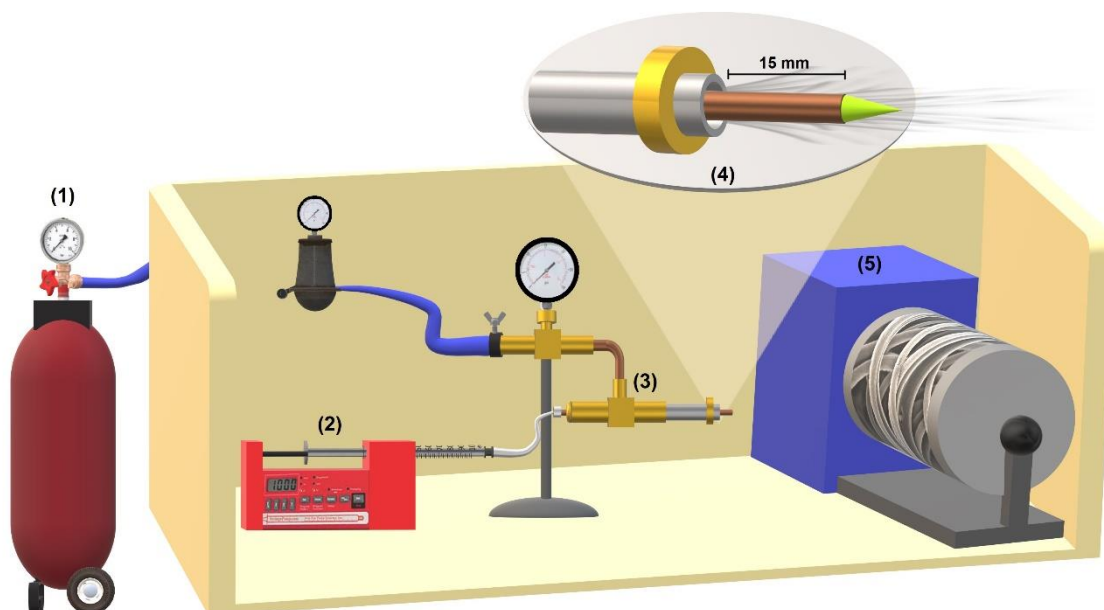


Figura 20 - Configuração do sistema SBS utilizado neste trabalho: (1) compressor como fonte de ar comprimido, (2) bomba de seringa para controlar a taxa de injeção das soluções poliméricas, (3) sistema de bico concêntrico com regulador de pressão, (4) em detalhe o sistema de bicos concêntricos com putrusão de 15 mm para à fiação de soluções aquosas, (5) coletor rotativo com velocidade de rotação controlável. Fonte: [158].

Caracterização estrutural e morfológica: A difração de raios X (DRX) foi usada para avaliar a estrutura cristalina da fase de níquel. Os dados DRX foram coletados (equipamento D2 Phaser, Bruker) com um PSD Linxeye usando um porta-amostra de silício orientado na faixa de $2\theta = 30 - 70^\circ$, passo de $0,02^\circ$, 3 s de aquisição, usando radiação $K\alpha_{1,2}$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Medições de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu IRAffinity-1) da manta composta (nitrato/PVA) e as fibras pós-tratamento térmico foram obtidas na faixa de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, usando pastilhas de KBr prensadas contendo 1% em peso de amostras. A natureza química da superfície das fibras foi estudada usando espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A análise foi realizada em um sistema Ultra-high Vacuum (UHV) com uma pressão de base de $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$, usando um espectrômetro SPECS Phoibos 150 com uma fonte monocromática de raios X $K\alpha$ do Al de alta intensidade (1486,6 eV). Os espectros de alta resolução foram registrados no ângulo de espalhamento de emissão normal e com uma energia de passagem de 20 eV, o que fornece uma ampliação de pico instrumental geral de 0,5 eV. A energia de ligação foi referenciada à linha C 1s em 284,5 eV para calibração. Usando o software de ajuste CasaXPS, a altura, a área e a posição dos picos foram determinadas, aliando a separação dos espectros XPS medidos. A caracterização morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura

(SEM, modelo FEI QUANTA 450) e microscópio eletrônico de transmissão (TEM, modelo JEM-2100, JOEL).

Caracterização eletroquímica: As análises eletroquímicas foram realizadas usando um Metrohm Autolab PGSTAT204-FRA32M em uma configuração de três eletrodos em solução alcalina (1 M KOH) a 25 °C. Platina (Metrohm) e Ag/AgCl (3M KCl, Metrohm) foram usados como contra eletrodo e referência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho foram preparados através da deposição de tintas catalíticas sob um substrato coletor de corrente (espuma de Ni, área: 1 x 1 cm), previamente limpos por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e por fim em água deionizada, nesta mesma sequência por períodos de 10 min. As tintas catalíticas foram preparadas misturando 2 mg de catalisadores (fibras Ni-NiO/C_A ou Ni-NiO/C_B) e 20 µL de solução de Nafion (5% em peso) dispersos em 500 µL de isopropanol. Finalmente, as tintas foram lançadas em espuma de Ni substratos previamente limpos e secos à temperatura ambiente para formar o eletrodo de trabalho. A carga de massa ativa foi de 1,12 e 1,09 mg para Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B, respectivamente. Análises de Voltametria de Varredura Linear (LSV) foram conduzidas a 5 mV s⁻¹. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na faixa de frequência de 0,01 - 10⁴ Hz, sob potenciais DC aplicados (1,45 e 1,65 V vs. RHE) e amplitude de tensão de 5 mV. Os testes de estabilidade foram conduzidos por análise de cronopotenciometria a uma densidade de corrente constante, J = 10 mA cm⁻², por um período de 24 horas. Todos os valores potenciais (*iR* corrigidos) foram convertidos para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) pela equação de Nernst (Equação 24) [75]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0.059 \cdot pH) + 0.1976 \quad \text{Equação 24}$$

Antes das medições para à OER, os eletrodos foram ativados e estabilizados por meio de 30 ciclos de voltametria cíclica na janela de potencial entre 1,1 e 1,6 V vs RHE a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹.

5.2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de raios-X (DRX) das nanofibras de Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B após o processo de calcinação é mostrada na Figura 21. A fase cristalina do níquel metálico (cúbica de face centrada, Fm-3m, JCPDS 04-0850) foi identificado. Os dois picos principais observados nas posições $2\theta = 44,51^\circ$ e $51,78^\circ$ são características dos planos cristalinos de Ni (111) e (200), respectivamente. Embora em intensidade muito baixa, nossa análise identificou picos característicos de fases secundárias de níquel que foram atribuídos a NiO (romboédrico, $R\bar{3}m$, ICSD 01-089-8397) e $Ni_2O_2(OH)$ (ortorrômbico, Pnmm, ICSD 01-084 -1459). A fase metálica apresentou tamanhos de cristalitos, calculados pela equação de Scherrer, de 10 e 15 nm para Ni-NiO/C_B e Ni-NiO/C_A, respectivamente. Essa diferença se deve à maior concentração de precursor de níquel na solução de fiação da amostra Ni-NiO/C_A.

Os espectros de FTIR normalizados das mantas compostas (polímero/nitrato de níquel) e nanofibras Ni-NiO/carbono (Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B) são mostrados na Figura Suplementar 1. As bandas em 3390 e 3425 cm^{-1} pertencem ao grupo -OH, o que pode estar relacionado à presença de espécies α - e β -Ni(OH)₂ nas fibras carbonizadas [159]. Os picos em 2851 e 2920 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento simétrico e assimétrico de H-C-H. A banda em 1723 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo -C=O. As bandas em 1629 e 1547 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação C=C para as fibras carbonizadas [160,161]. A banda em 1094 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo C-O-C, e em 836 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo -C-H do PVA [162]. O estiramento em 1381 cm^{-1} está relacionado com a absorção de íons nitrato [163].

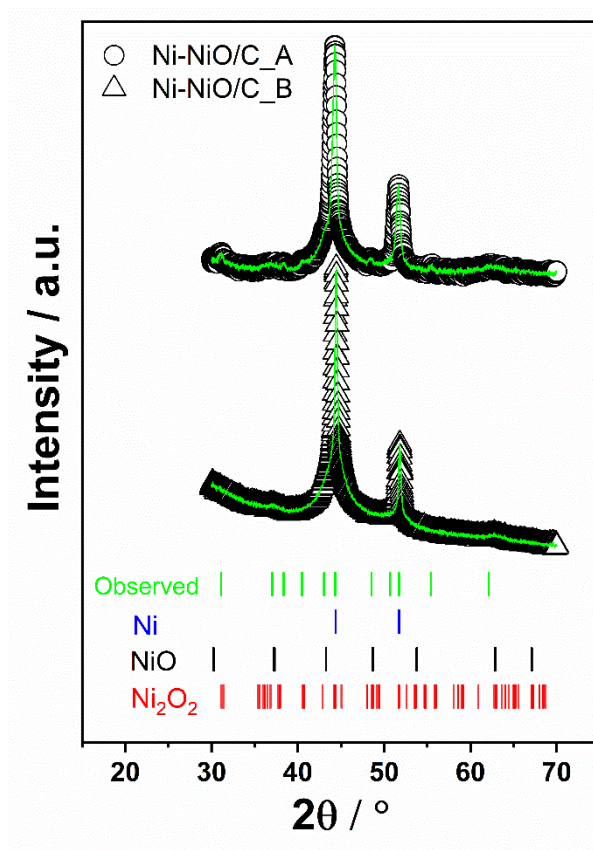


Figura 21 - Padrões DRX das nanofibras Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B. Fonte: [158]

Informações sobre a influência da morfologia imposta pelo método de síntese e a quantidade de nitratos adicionados foram obtidas por análises SEM e TEM/HRTEM. O painel da Figura 22 revela a morfologia das fibras obtidas após o tratamento térmico. As imagens mostram que fibras de carbono nano e submicrométricas foram obtidas com sucesso pela técnica SBS usando uma simples solução aquosa de PVA como material precursor (Figura 22a,b). As fibras possuem superfície lisa com diâmetro médio de 396 nm (Ni-NiO/C_A) e 437 nm (Ni-NiO/C_B). Características semelhantes também foram encontradas para nanofibras de carbono à base de PAN/dimetilformamida obtidas pela técnica SBS [109]. No entanto, os diâmetros médios aqui relatados são menores do que os encontrados em fibras de carbono à base de PVA/água produzidas pela técnica de *electro-blown* [160]. Além disso, ambas as fibras produzidas neste trabalho (Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B) possuem um comprimento longitudinal que pode facilmente atingir algumas dezenas de micrômetros. Isso confere a essas fibras uma alta relação de aspecto (comprimento/diâmetro), tornando-as bastante adequadas para aplicações como suporte para catalisadores [14,151].

As imagens de elevado aumento (inserida na Figura 22a,b) destacam que as fibras possuem uma estrutura de reticulação através de contatos transversais entre si. A razão desse efeito pode estar relacionada à adição de nitratos hidratados que aumentam a quantidade de água na solução precursora, diminuindo sua viscosidade. Devido a esta causa, a evaporação total não é completada durante o processo de fiação e as fibras podem chegar parcialmente molhadas no coletor, promovendo sua junção [103]. A morfologia de fibras interconectadas resultante dos materiais produzidos neste trabalho pode ser altamente benéfica para um sistema de geração e armazenamento de energia, porque a condutividade eletrônica ao longo da rede fibrilar tridimensional (3D) é significativamente amplificada [164], além de melhorar a resistência mecânica.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura 22c-h) mostram que as nanopartículas de Ni (pontos pretos) estão uniformemente dispersas na matriz fibrosa de carbono de ambas as amostras (Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B). Para o Ni-NiO/C_B, o tamanho médio das nanopartículas de Ni foi de 10,9 nm (Figura 22c,d), enquanto para o Ni-NiO/C_A foi de 16,9 nm (Figura 22f,g). Essa diferença no tamanho das partículas é esperada devido às diferentes concentrações de nitrato de Ni usadas para preparar as amostras. Tendência semelhante foi observada anteriormente em nanopartículas de cobalto suportadas em carbono mesoestruturado [157]. Em nosso trabalho, esses valores estão de acordo com o tamanho do cristalito calculado a partir da análise DRX em ambas as amostras. As nanopartículas de Ni na superfície irão participar da transferência de carga durante a eletrocatalise da OER. Embora as demais nanopartículas observadas no interior das fibras não participem diretamente das reações, elas são fundamentais para a dinâmica da reação, pois contribuem para a condutividade eletrônica na matriz de carbono [165].

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de uma única nanopartícula na fibra, Figura 22e,h, revela franjas com distâncias interplanares de 0,20 nm que correspondem ao plano Ni (111) para Ni-NiO/C_B e Ni -NiO/C_A fibras. Os padrões de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) (inserções na Figura 22e,h) confirmam a característica policristalina das nanopartículas de Ni dispersas na matriz fibrilar de carbono em ambas as amostras. Os anéis foram identificados e atribuídos aos planos Ni (111), Ni (002) e NiO (022) para ambas as fibras, e especificamente para a fibra Ni-NiO/C_A, o plano (022), que provavelmente pertence a $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})$, que também foi observado no DRX.

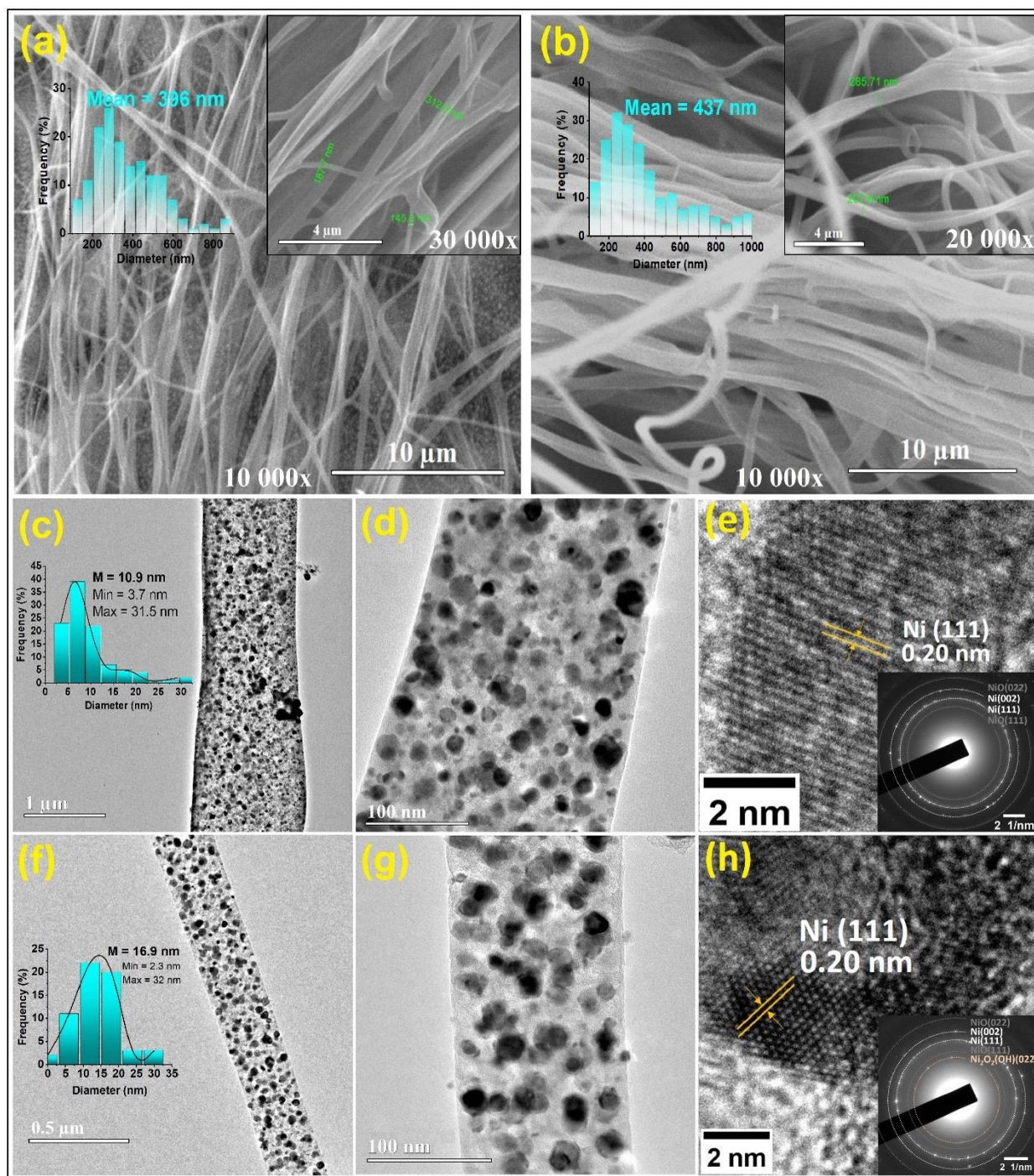


Figura 22 - Imagens SEM para Ni-NiO/C_B (a) e Ni-NiO/C_A (b). Imagens TEM e HRTEM para Ni-NiO/C_B (c-e) e Ni-NiO/C_A (f-h). Padrões SAED estão inseridos em (e, h). Fonte: [158]

Os estados químicos da superfície das fibras foram posteriormente examinados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Como a eletrocatalise é um fenômeno de superfície, entender os estados de oxidação do níquel é crucial para fornecer informações sobre o desempenho dos eletrocatalisadores produzidos. Assim, o XPS é uma ferramenta poderosa para

auxiliar essa compreensão, pois pode fornecer informações de superfície até profundidades de penetração de 4-10 nm [166]. Os espectros gerais de Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B são mostrados na Figura 23a,b, respectivamente. A energia cinética dos fotoelétrons emitidos pode ser atribuída a excitações dos níveis de energia do núcleo Ni (2s, 2p, 3s, 3p), O (1s) e C (1s), também houve fotoelétrons emitidos para o Ni (3d) e O (2s). A quantificação elemental superficial sugere que a fibra Ni-NiO/C_A é composta por 63,64 C%, 31,01 O% e 5,36 Ni%, enquanto, para o Ni-NiO/C_B, essas quantificações foram 89,83 C%, 8,91 O% e 1,26 Ni%, respectivamente. Isso confirmou que a fibra Ni-NiO/C_A possui uma maior quantidade de níquel, que é o sítio ativo. Assim, espera-se que o eletrodo Ni-NiO/C_A tenha desempenho catalítico superior em relação à OER.

Os espectros C (1s) de alta resolução, mostrados na Figura 23c, confirmaram a presença de uma quantidade significativa de carbono em ambos os materiais fibrosos (aproximadamente 64 e 90 %), o que está de acordo com as nanofibras de carbono à base de PVA [160]. O carbono nas fibras compostas pode ser atribuído principalmente às ligações C-C e C-H (284,8 eV), C-OH e C-O-C (286,3 eV), C=O (287,8 eV) e O-C=O (289,7 eV), o que confirma a presença de carbono gráfico. Uma menor intensidade do pico de carbono é esperada para fibras preparadas com maior concentração de nitrato de Ni (amostra Ni-NiO/C_A). As amostras apresentaram uma quantidade relativamente alta de óxidos defeituosos e oxigênio ligado ao carbono (Figura 23d), que estão fortemente relacionados às vacâncias de oxigênio e à estrutura de carbono das nanofibras. Ambos os fatores podem promover o desempenho eletroquímico do compósito. A Figura 23e mostra um pico complexo de divisão múltipla para Ni 2p deconvoluído como Ni⁰ (852,8 eV), Ni²⁺ (854,9 eV) e Ni³⁺ (856,3 eV). A caracterização da superfície da amostra mostra que o Ni pode ser gradualmente oxidado pela exposição ao ar ou umidade [167], uma vez que a análise FTIR revelou a presença de grupos hidroxilas nas amostras e o DRX mostrou a presença da fase de hidróxido de Ni.

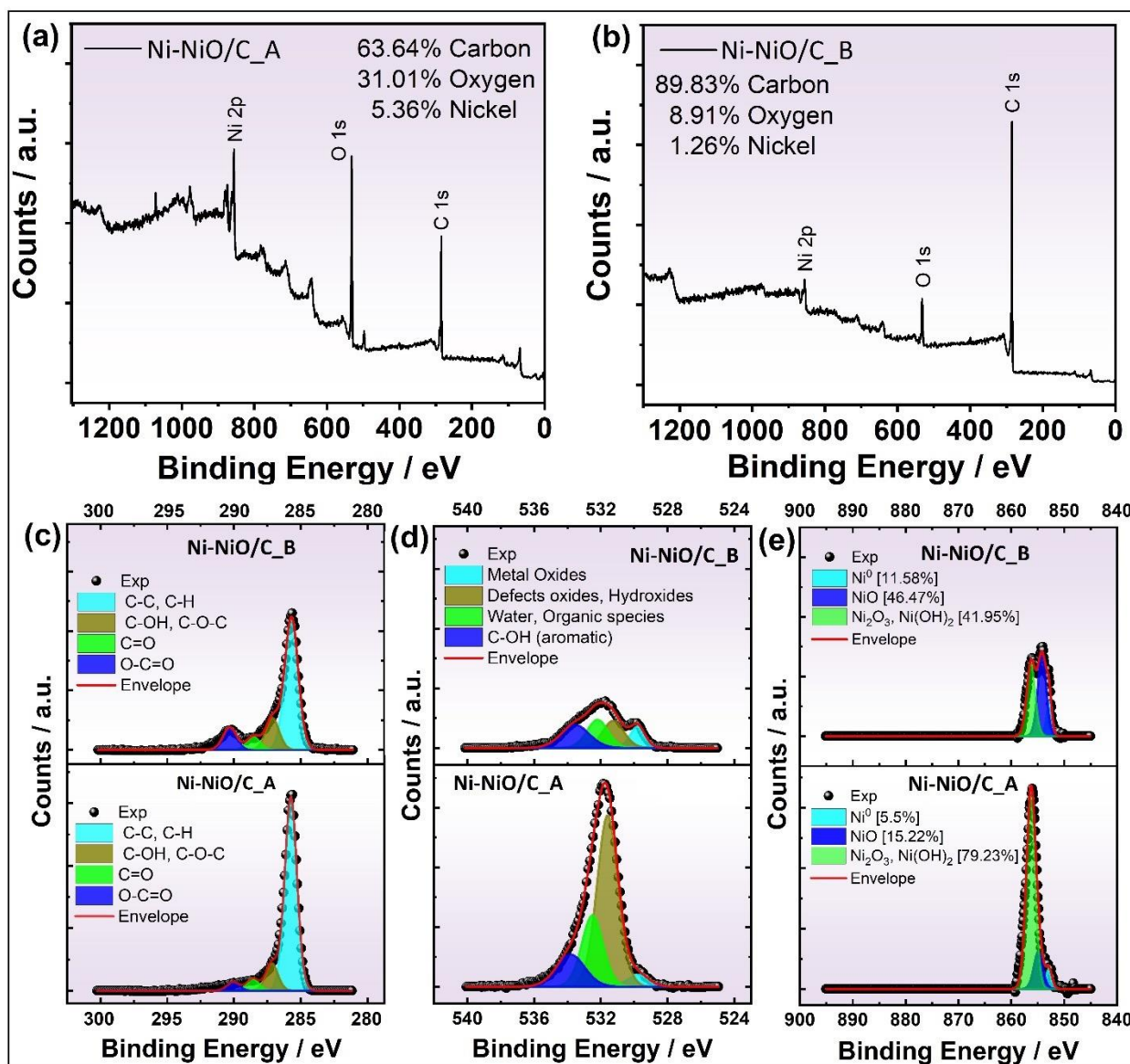


Figura 23 - Espectros de alta resolução do XPS (a-b) e regiões deconvoluídas do C 1s (c), O 1s (d), e Ni 2p (e) para Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B. Fonte: [158].

O sobrepotencial (η) necessário para acionar a OER na densidade de corrente de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ é o principal parâmetro para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores. O η pode ser calculado a partir da relação $\eta \text{ (V)} = E_{\text{RHE}} - 1,23$, extraída da curva de polarização LSV (Figura 24a). Nanofibras de carbono fiadas por sopro de solução pura e um pedaço de espuma de Ni em branco ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) foram usados para mostrar que esses materiais tinham uma atividade insignificante para OER. Assim, os valores de sobrepotencial obtidos foram de 278, 309, 480 e 516 mV vs. RHE para Ni-NiO/C_A, Ni-NiO/C_B, nanofibras de carbono e eletrodos de espuma Ni em branco, respectivamente. Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B ainda apresentaram bom desempenho em altas densidades de corrente, com $\eta = 382 \text{ mV}$ e $\eta = 408 \text{ mV}$, respectivamente, para gerar 100

mA cm^{-2} . A cinética dos eletrocatalisadores foi determinada pela análise de Tafel obtida a partir da Equação 25:

$$\eta = a + b \cdot \log(j_0) \quad \text{Equação 25}$$

onde η é o sobrepotencial, j_0 é a densidade de corrente, a é a interceptação relativa à densidade de corrente de troca j e b ($dE/d\lg i$) é a inclinação de Tafel [75]. As melhores cinéticas para OER foram Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B que apresentaram valores de inclinação Tafel de 88 e 96 mV dec^{-1} , respectivamente, Figura 24b. Isso sugere que a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante da taxa para esses eletrodos, de acordo com o modelo de reação proposto por Krasil'shchikov para o OER em soluções alcalinas, onde o valor teórico de Tafel tem o valor $b = 60 \text{ mV dec}^{-1}$ [52,168]. Enquanto isso, fibras de carbono e espuma de Ni em branco apresentaram 153 e 236 mV dec^{-1} , respectivamente, o que concorda com seu baixo desempenho para OER, onde um dos motivos pode ser a adsorção de espécies não reativas na superfície do eletrodo [52].

Embora os eletrodos de Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B tenham valores de sobrepotencial baixos, as inclinações de Tafel foram ligeiramente maiores do que comumente relatado na literatura para eletrodos otimizados à base de níquel [150,153,169,170]. Isso se deve à influência da alta corrente capacitiva causada pelo pico oxidativo intenso em $\approx 1,36 \text{ V vs RHE}$ da transição de Ni^{2+} para $\text{Ni}^{3+/4+}$ [171]. Em particular, alguns autores sugerem que esta transformação é a oxidação da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a $\beta\text{-NiOOH}$, com reversibilidade para $\approx 1,4 \text{ V vs RHE}$, conforme a Equação 26:



que é baseado no diagrama de Pourbaix para níquel em solução alcalina [167]. No entanto, valores experimentais de $dE/d\lg i$ maiores do que os previstos teoricamente pelo diagrama são naturalmente esperados devido à complexidade das condições experimentais reais [167], e especificamente, para o caso de OER, onde vários mecanismos possíveis podem estar ocorrendo simultaneamente [32]. Isso corrobora com a teoria de que a matriz fibrilar de carbono pode estar contribuindo para a etapa determinante da velocidade, onde um dos motivos seria a fraca oxidação em baixos sobrepotenciais [32].

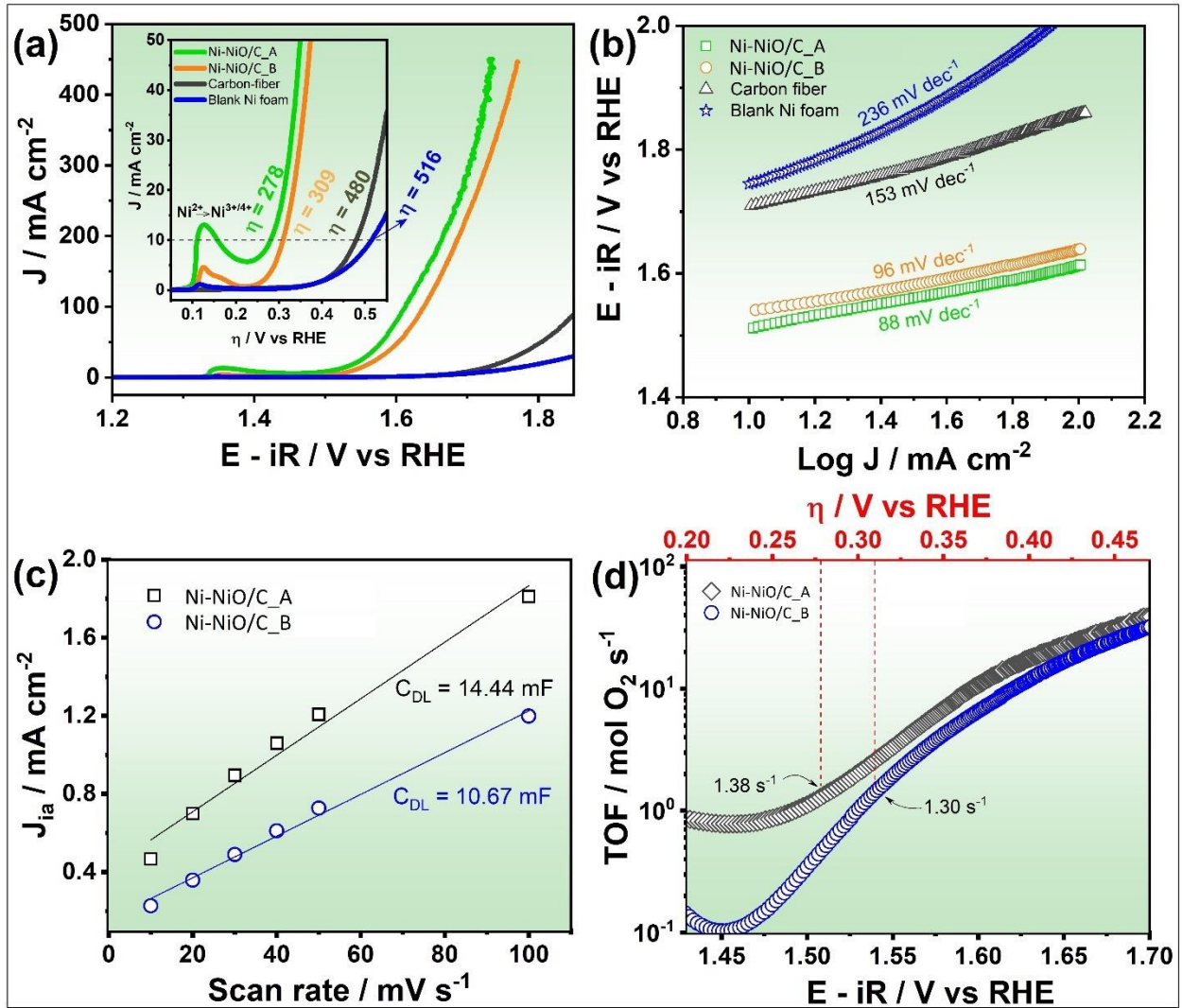


Figura 24 - Curvas LSV (a), inclinações Tafel (b), corrente anódica (J_{ia}) em função da taxa de varredura para determinar C_{DL} (c), log TOF vs. η durante o regime OER (d). Fonte: [158].

A capacitância de dupla camada (C_{DL}) foi extraída por voltametria cíclica (CV) em uma região não faradaica na faixa de varredura variando de 10 a 100 mV s^{-1} (Figura Suplementar 2), para estimar a Área de Superfície Eletroquimicamente Ativa (ECSA) [172,173]. Assim, o C_{DL} é obtido a partir da relação entre a densidade de corrente anódica (J_{ia}) e a taxa de varredura (v), dada pela Equação 27:

$$J_{ia} = v \cdot C_{DL} \quad \text{Equação 27}$$

A Figura 24c mostra o resultado gráfico de J_{ia} versus v , onde os valores de C_{DL} foram 14,44 e 10,67 mF para Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B, respectivamente. Como o ECSA é diretamente proporcional à C_{DL} , isso significa que o eletrodo Ni-NiO/C_A possui um número superior de locais ativos para aumentar o desempenho da OER [174]. O cálculo da ECSA ($ECSA = C_{DL}/C_s$) tomando

um valor de $C_s = 0,040$ mF para eletrodos de níquel em solução alcalina [175], foram expressivos de 361 e 266 cm² para os eletrodos Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B, respectivamente.

A *turnover frequency* (TOF), em mol O₂ s⁻¹, foi utilizada como parâmetro complementar para avaliar o desempenho dos eletrodos [176]. O TOF é obtido pela [177]:

$$TOF = (j \cdot A) / (4 \cdot F \cdot n) \quad \text{Equação 28}$$

onde j é a densidade de corrente em um determinado sobrepotencial (calculado em uma faixa de sobrepotenciais), A é a área da superfície do eletrodo (1 cm²), F é a constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹), 4 é o número de elétrons envolvidos em OER, e n é o número de moles de Ni (assumindo que todos os sítios estão envolvidos na reação). De acordo com os cálculos, os eletrodos apresentaram valores TOF consideráveis na densidade de corrente de seus respectivos sobrepotenciais, sendo para Ni-NiO/C_A (1,38 s⁻¹ a 278 mV) e Ni-NiO/C_B (1,30 s⁻¹ a 309 mV). No entanto, o maior TOF do eletrodo Ni-NiO/C_A é esperado devido ao seu melhor sobrepotencial e resultados de ECSA. Como pode ser visto na Figura 24d, essa vantagem se estende por toda a faixa de sobrepotencial avaliada.

A avaliação eletrocatalítica foi complementada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para auxiliar no entendimento da cinética das nanofibras. A análise de EIS ocorreu em potenciais DC (1,45 e 1,65 V vs. RHE), ou seja, antes e durante o regime OER. Observações iniciais nos gráficos de Nyquist (Figura 25a) e Bode (Figura 25b) sugerem que processos mais complexos envolvendo eletrossorção de espécies intermediárias estão ocorrendo. Assim, um modelo de circuito equivalente (MCE) baseado no proposto por [178] para descrever processos de impedância faradaicos envolvendo intermediários eletrossorvidos foi adotado para modelar a OER [179,180]. O MCE, $R_s(Q_{DL}[R_p(R_{ad}Q_{DL-ad})])$, inserido na Figura 25a, consiste em: R_s (resistência da solução), R_p (resistência de polarização e denota a taxa geral do OER e a soma das resistências de transferência de carga durante as várias etapas da reação), R_{ad} (resistência associada à adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrodo), Q_{DL} (pseudocapacitância de dupla camada), Q_{DL-ad} (pseudocapacitância dessas espécies ao longo da reação). Assim, R_p , R_{ad} e Q_{DL-ad} são elementos que descrevem os processos faradaicos ligados à cinética da OER [180,181]. Um elemento de fase constante (Q) foi usado para modelar um capacitor imperfeito. E então, a impedância de Q foi obtida pela Equação 29:

$$Z_Q = (Q(i\omega)^n)^{-1} \quad \text{Equação 29}$$

e, em seguida usada para calcular a capacitância verdadeira (C) pela Equação 30:

$$C = R^{(1-n)/n} Q^{1/n} \quad \text{Equação 30}$$

onde $R = R_p$ ou R_{ad} , e $Q = Q_{DL}$ ou Q_{DL-ad}) Os valores correspondentes para as capacitâncias reais são descritos na Tabela 5.

Conforme mostrado na Figura 25a, a impedância dos eletrodos é composta por dois semicírculos que descrevem os processos da OER. Na polarização mais baixa (1,45 V vs. RHE), os gráficos de impedância mostram um semicírculo incompleto em baixas frequências, indicando limitações nos processos de transferência de massa, especialmente no caso do eletrodo Ni-NiO/C_B [52]. Para ambos os eletrodos (Ni-NiO/C_A e Ni-NiO/C_B), os valores de R_p são consideravelmente baixos na faixa de potencial estudado, o que sugere uma taxa OER geral alta em ambos os casos [179]. Isso provavelmente se deve à alta condutividade elétrica da matriz de carbono/níquel metálico e do substrato (espuma de Ni), facilitando os processos de transferência de carga. No entanto, os valores de R_p é bem inferior ao de R_{ad} , indicando que a transferência de carga não é o processo dominante e que eventos mais complexos estão ocorrendo [180], conforme previsto pela análise de Tafel (Figura 24b), que sugere que a adsorção de intermediários deve ser uma etapa limitante da velocidade da reação, mas não necessariamente o único fenômeno.

Antes do início da reação (1,45 V vs. RHE), os valores de C_{DL} (Tabela 5) são maiores que os obtidos por voltametria cíclica devido à contribuição da corrente oxidativa a 1,35 V (Figura 24a). Por outro lado, no nível de polarização mais alto (1,65 V), a impedância dos eletrodos é composta por dois semicírculos deprimidos que representam um comportamento capacitivo muito acentuado. Principalmente em baixas frequências, onde fatores impostos pela dinâmica dos íons, favorecem mais tempo para o acúmulo de cargas na superfície do eletrodo [164], na medida em que as espécies intermediárias estão sendo geradas durante a evolução do oxigênio. Este fato é acompanhado pela redução de R_{ad} com a polarização, como resultado de processos faradaicos [181]. Finalmente, os valores de R_p , R_{ad} e C_{DL-ad} (Tabela 5) confirmam que a cinética do processo eletrocatalítico em direção à OER é maior para o eletrodo Ni-NiO/C_A [182].

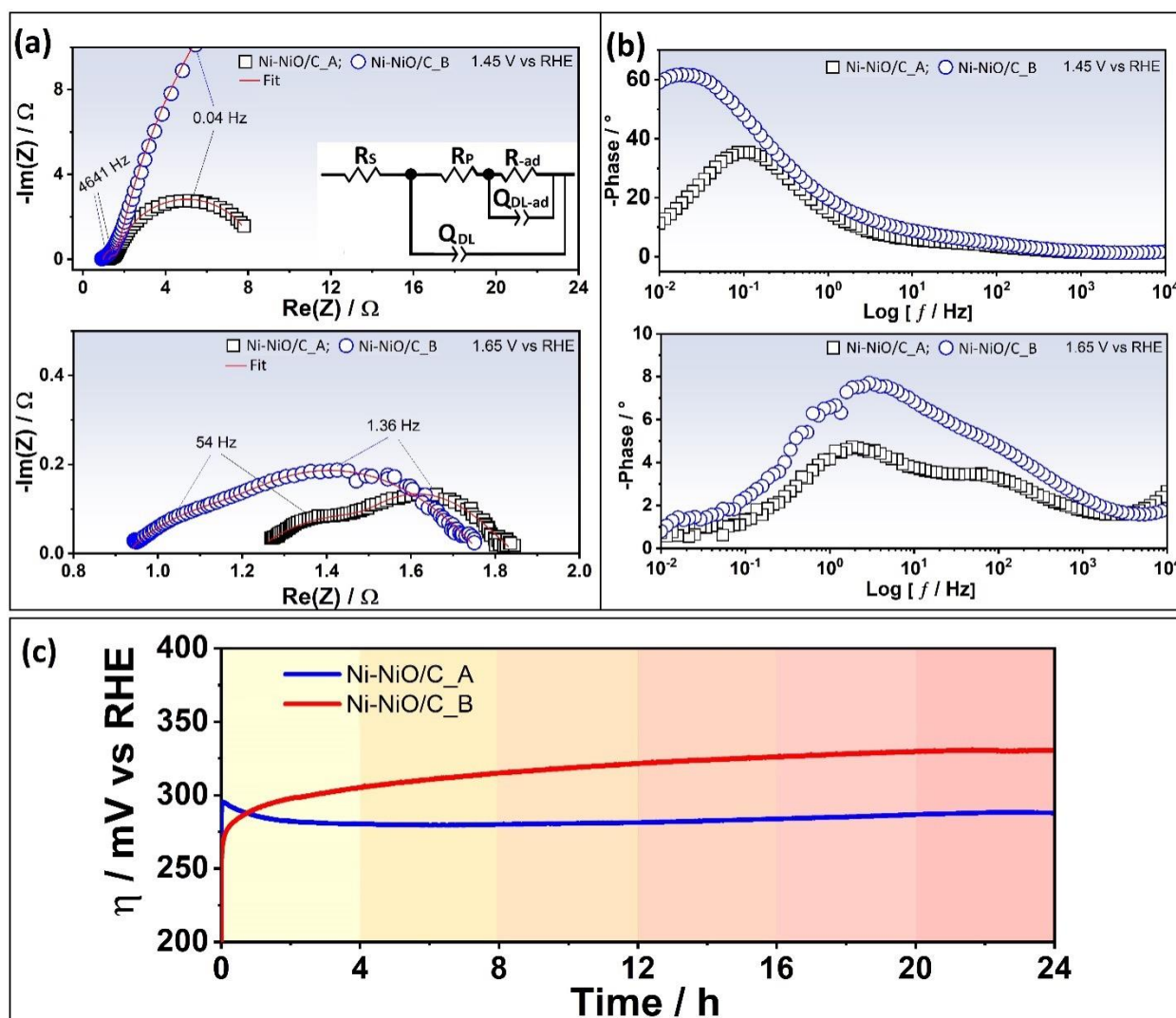


Figura 25 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para a OER em 1,45 e 1,65 V vs. RHE. A inserção em (a) é o modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros. Teste de cronopotenciometria realizado por 24 h a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. O gradiente de cores é para auxiliar na observação do comportamento da curva em intervalos de 4 horas. Fonte: [158].

Tabela 5 - Valores de resistências e capacitâncias estimados a partir dos ajustes dos EIS. Fonte: [158]

Potencial (V vs RHE)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	C_{DL} (mF)	R_{ad} (Ω)	C_{DL-ad} (mF)
NiO-C_A					
1,45	1,24	0,47	30,19	6,76	461,64
1,65	1,22	0,42	15,96	0,19	306,47
NiO-C_B					
1,45	0,97	1,30	6,83	64,22	613,87
1,65	0,92	0,52	18,21	0,31	144,64

O teste de estabilidade de longo prazo foi realizado por cronopotenciometria (CP) por 24 h a uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. A Figura 25c mostra o comportamento dos eletrodos, onde em ambos os casos ocorre uma pequena alteração no valor do sobrepotencial no início da CP. Isso tende a ser típico, devido ao bloqueio dos sítios ativos pelas bolhas de oxigênio formadas no início da reação, já que no LSV esse potencial é aplicado progressivamente [183]. No entanto, o eletrodo Ni-NiO/C_A tem estabilidade superior ao de Ni-NiO/C_B. De fato, este último atingiu alguma estabilidade após 16 horas de operação. Vários são os motivos que podem estar contribuindo para o aumento do sobrepotencial apresentado pelo eletrodo Ni-NiO/C_B. Mas, neste caso, as mais plausíveis são o bloqueio dos sítios ativos por bolhas de oxigênio, adsorção de espécies não reativas (que podem estar presentes na alta capacitância mostrada pela análise de EIS), e reconstrução da dupla camada durante a OER [75,184,185]. Essas hipóteses corroboram, uma vez que o eletrodo Ni-NiO/C_B possui um número menor de sítios ativos expostos [75]. Porém, não houve aumento acentuado do sobrepotencial durante o ensaio, o que proporciona excelente estabilidade mecânica dos eletrodos, fator essencial para aplicações práticas [31,100]. Os valores de sobrepotencial deste trabalho se mostraram competitivos entre os previamente relatados para outros catalisadores à base de Ni disponíveis na literatura, conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparativo de alguns eletrocatalisadores para OER em 1 M KOH com diferentes estruturas e composições à base de Ni, bem como com metais nobres, usado (Ni ou Ti ou Cu)-espuma como substrato. Fonte: [158].

Eletrocatalisador	η (mV vs. RHE)	(J) (mA cm ⁻²)	Tafel (mV dec ⁻¹)	Durabilidade (CP)	Referência
Ni-NiO/C_A/Espuma de Ni	278	10	88	24 h	This work
Ni-NiO/C_B/Espuma de Ni	309	10	96	24 h	This work
NiFe ₂ O ₄ fibras ocas/Espuma de Ni	433	10	134	6 h	[75]
NiCo-LDH HP/Espuma de Ni*	314	10	77	8 h	[186]
3D NiO _x /Espuma de Ni	390	10	80	5.5 h	[187]
RuO ₂ /Espuma de Ni	329	10	44,68	N/A	[172]
Dendritas FeNi ₃ /folha de Cu	330	15	37	13.8 h	[188]
NiMo nanobastões ocas/Ti mesh	310	10	47	20 h	[173]

RuO₂/Ti mesh	260	10	62	20 h	[173]
Ni					
(óxi)hidróxido/Espuma de Ni	288	10	36	240 h	[189]
Cu₂S-Ni₃S₂/Espuma de Ni	329	10	44,11	25 h	[172]
NiCo₂S₄					
Nanofio/Espuma de Ni	260	10	40,1	50 h	[190]
Ni₂P					
nanofolhas/Espuma de Ni	320	20	78	24 h	[191]
IrO₂/Espuma de Ni	280	25	66	N/A	[191]
NiO nanofibras					
ocas/Espuma de Ni	340	10	84	15 h	[166]

*(LDH) Layered double hydroxide; (HP) hollow nanopolyhedra.

A OER na superfície do níquel em meio alcalino ainda é um tema de debate. O mecanismo é bastante complexo porque envolve vários estados de oxidação com mudanças estruturais nas fases oxi/hidróxido [167]. Classicamente, a espécie β -Ni(OH)₂ é creditada como a fase ativa no regime da OER [147,192]. No entanto, o grupo de DeBeer relatou recentemente um estudo com evidências de que em meio alcalino a fase γ -NiOOH é cataliticamente ativa [193]. No entanto, um fato aceito é que a presença de espécies de Ni com estados de oxidação moderados/altos favorece a catálise da OER, devido à fácil adsorção de íons OH⁻ [100,147,184,193,194]. Isso ocorre porque o Ni metálico forma uma ligação muito forte com O* (espécie intermediária de OER), dificultando as etapas subsequentes. Em contraste, as espécies NiOOH têm uma ligação moderada sem exigir muito consumo de energia para as etapas seguintes [181,195]. Assim, os óxidos/hidróxidos dos metais de transição são considerados as verdadeiras espécies catalíticas capazes de promover a formação direta da ligação O-O [196].

Embora a alta concentração do nitrato de Ni tenha causado um aumento de 6 nm no tamanho médio das partículas de níquel, esse efeito não foi prejudicial para o eletrodo Ni-NiO/C_A. Portanto, a principal razão para a diferença de desempenho entre eles pode ser atribuída ao número de espécies ativas de níquel dispostas na superfície da matriz fibrilar de carbono, conforme evidenciado pelas análises de XPS e TEM. Assim, o maior número de espécies Ni³⁺ no eletrodo Ni-NiO/C_A favorece a conversão para um número ainda maior de espécies mais ativas durante o regime da OER. De fato, a alta atividade do Ni³⁺ se deve à maior covalência com intermediários contendo oxigênio, conforme indicado em estudos experimentais anteriores e cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) [195]. Mesmo assim, tanto os eletrodos de Ni-

NiO/C_A quanto os de Ni-NiO/C_B têm desempenho catalítico comparável e às vezes superior a outros eletrodos à base de nanopartículas metálicas suspensas em uma matriz de carbono. Também foi evidenciado que a morfologia das nanofibras desempenha um papel importante na atividade catalítica, uma vez que os desempenhos dos eletrodos aqui preparados foram muito superiores aos eletrodos de nanopartículas de Ni embebidas em nanotubos de carbono dopados com N [197], o que demonstra que a alta proporção de nanofibras é um fator significativo, como já antecipado [10,50,151,152].

5.2.4. CONCLUSÕES

Aqui, relatamos a síntese, caracterização estrutural, morfológica, química e eletroquímica de nanofibras de Ni-NiO/carbono como catalisadores da OER, obtidos pela técnica SBS. A análise XPS revelou que apenas uma fração, não superior a 5%, das espécies de níquel presentes na superfície das fibras é suficiente para promover um excelente desempenho catalítico de OER. Embora o diâmetro médio das nanofibras e o tamanho das nanopartículas tenham sido ligeiramente maiores para o eletrodo Ni-NiO/C_A, esses efeitos não foram significativos para prejudicar o desempenho desse eletrodo. É claro que o número de espécies ativas (Ni^{3+}) coloca o papel principal no desempenho catalítico, justificando a diferença de desempenho entre os dois eletrodos. Além disso, as redes 3D da matriz nanofibrilar de carbono como um suporte robusto, é altamente eficiente em garantir que as nanopartículas de níquel permaneçam firmemente ancoradas na superfície, evitando a aglomeração e, conseqüentemente, a desativação do eletrodo, resultando em boa estabilidade eletrocatalítica. Esses achados contribuem para o desenvolvimento de eletrodos fibrosos aprimorados, usando uma técnica escalável, de baixo custo e ecologicamente correta, que atende a todos os requisitos para produzir catalisadores tecnologicamente eficientes.

5.2.5. INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR

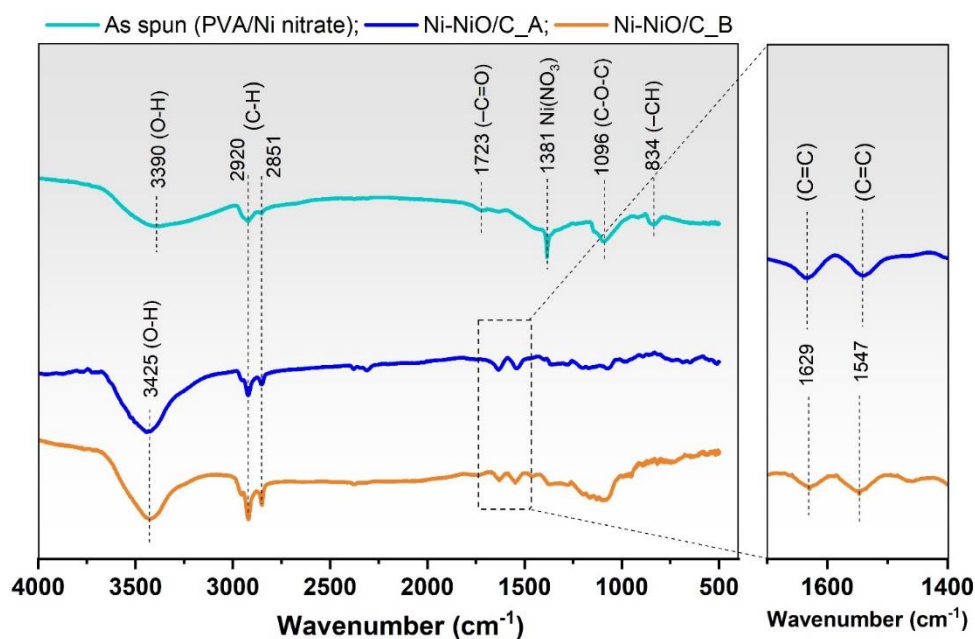


Figura Suplementar 1 - Espectros de FTIR das fibras como fiadas e carbonizadas com ampliação na região das ligações C=C. Fonte: [158].

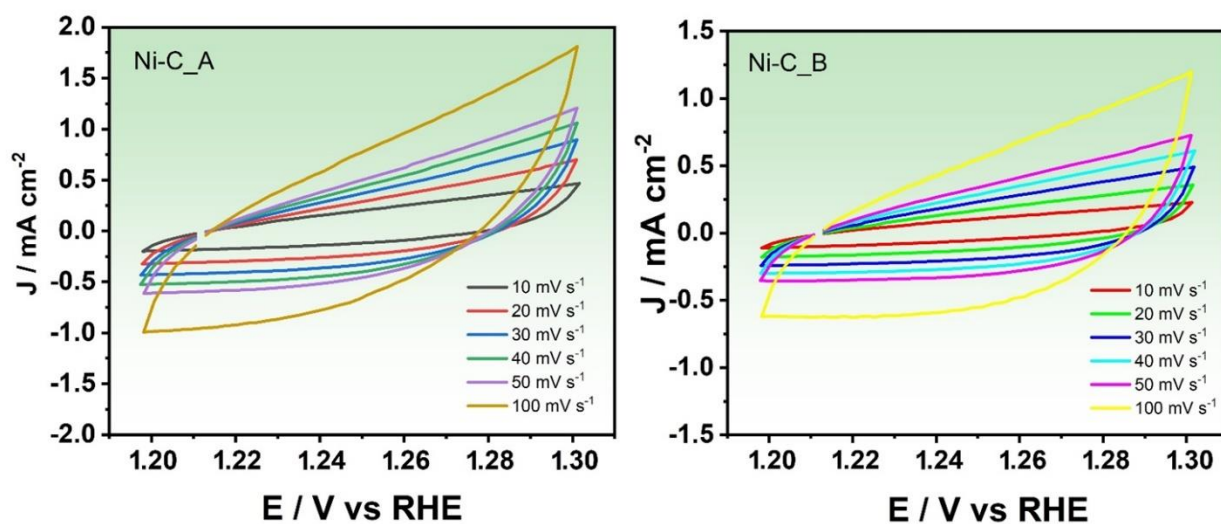


Figura Suplementar 2 - Medida de voltametria cíclica para capacitância de camada dupla (CDL).Fonte: [158].

5.3. NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE ALTA ENTROPIA POR *SOLUTION BLOW SPINNING* COMO ELETROCATALISADOR DA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO

Artigo submetido no jornal *International Journal of Hydrogen Energy* (2023)

Resumo: A necessidade de substituição de eletrodos à base dos metais nobres é uma necessidade para a popularização de tecnologias energéticas estratégicas. Em particular, na catálise da reação de evolução do oxigênio (OER) onde o irídio (Ir) e o rutênio (Ru) são as principais referências, os metais de transição tem ganhado destaque por alinhar boa eficiência e baixo custo, além da possibilidade de sua obtenção nas mais variadas formas (óxido, hidróxido, ligas e compósitos).

Neste trabalho, é reportado pela primeira vez a síntese de nanofibras de óxidos de alta entropia (HEO) de composição $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ obtidas pela técnica *Solution Blow Spinning* (SBS). Foi verificado que o tempo do tratamento térmico tem uma influência significativa na obtenção do HEO isento de impureza. Na prática, um tempo de residência variando entre 2 – 5 horas na temperatura de patamar da calcinação leva à formação de CuO como fase secundária. As nanofibras obtidas com diâmetro médio de 185 nm são constituídas de nanopartículas coesas de diferentes tamanhos, e com uma superfície de textura altamente rugosa. O desempenho eletrocatalítico para a OER foi influenciado, principalmente, pela presença da fase secundária que tende a retardar a atividade catalítica e aumenta a impedância do eletrodo. Para a amostra de fase mais pura (HEO-9), o eletrocatalisador revela um baixo sobrepotencial de 310 mV vs. RHE a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, e inclinação de Tafel de 54 mV dec^{-1} . Sendo esses resultados superiores à de outros HEO com diferentes morfologias reportados na literatura. Além do mais, foi verificado que a rugosidade superficial dessas nanofibras contribui para a excelente estabilidade operacional do eletrocatalisador. Dessa forma, foi sugerido e discutido as vantagens que as características morfológicas das nanofibras possuem sobre outras morfologias de HEO.

5.3.1. INTRODUÇÃO

O interesse global em diminuir as emissões de CO₂ tem estimulado o aprimoramento de tecnologias energéticas com zero emissão. Isso porque a migração para meios menos poluidores ainda é um enorme desafio e precisa do engajamento global. Pesquisas têm sido devotadas para o aperfeiçoamento de sistemas e dispositivos de conversão e armazenamento de energia, dado que a transição energética só será bem sucedida através da integração destas tecnologias [25]. Dentre os meios de conversão de energia química em elétrica (ou vice-versa), as tecnologias à base no hidrogênio ganham destaque por permitir tais possibilidades. Em particular, o hidrogênio verde (H₂V) que é produzido através da eletrólise da água usando fontes de energias renováveis, é um meio de produção altamente necessário do ponto de vista ambiental [198], porém com grandes barreiras econômicas a serem contornadas [199].

A produção do H₂V via eletrólise da água ocorre através de duas semirreações, a reação de evolução do hidrogênio (HER, catódica), e a reação de evolução do oxigênio (OER, anódica) [198]. Entretanto, a OER possui uma cinética lenta devido às suas várias etapas com transferência eletrônica, o que acaba exigindo mais energia para desencadear o processo completo [200]. Para otimizar o processo, o uso de eletrocatalisadores à base de metais nobres para a confecção de eletrodos são necessários atualmente. Essa é uma das principais razões pelo qual o custo de produção do H₂V por essa via ser ainda tão caro [199], e também é a principal motivação para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores baseados em metais abundantes, tais como os metais de transição [201].

Existem uma variedade de eletrocatalisadores à base de metais de transição (óxido, hidróxido, ligas, compósitos) [29,50,74,202,203] que tem sido explorados com o objetivo de alcançar o desempenho catalítico próximos aos dos metais nobres. Em 2015, Rost e colaboradores [204] reportaram pela primeira vez a estabilização de um óxido de alta entropia (HEO) de fase única constituído pelos elementos Co, Cu, Mg, Ni, e Zn. Desde então, essa nova classe de óxidos, que deve conter no mínimo 4 elementos metálicos na sua composição, tem se mostrado promissores para várias aplicações em energias [205–207]. Embora o conceito de desenvolvimento de eletrocatalisadores à base de multi elementos metálicos já tem sido explorado [74], esses materiais até agora estudados se limitam, em quase que sua totalidade, à síntese contendo até 3 elementos diferentes. Dessa forma, ainda há uma vasta possibilidade de composições e morfologias diferentes de HEOs para serem investigados como eletrocatalisadores para aplicações em dispositivos de conversão de energia.

Basicamente, há duas estratégias para o aprimoramento de eletrocatalisadores que é por meio da engenharia de morfologias com o objetivo de incrementar o número de sítios ativos, ou pela mudança da atividade intrínseca de um catalisador, através de processos de mudança composicional, dopagem ou intercalação [208]. Sendo este último, com foco na modulação da energia de ligação dos componentes de modo à alcançar o princípio de Sabatier [40]. Porém, através do controle da morfologia é possível alcançar resultados catalíticos consideráveis tornado possível à aplicação prática da produção de H₂V em larga escala [209]. Independentemente de qual estratégia seja empregada, elas têm como objetivo otimizar as energias de adsorção de intermediários, diminuir a impedância elétrica dos catalisadores, melhorar a estabilidade eletroquímica, e ou reduzir o teor de metais nobres (se houver) sem o detrimento da atividade catalítica.

Sendo assim, a motivação deste trabalho, foi de utilizamos da primeira estratégia mencionada acima com o objetivo de desenvolver eletrocatalisadores mais eficientes à base de HEO. De forma inédita, nanofibras de HEO com composição (Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O foram preparadas pela técnica *Solution Blow Spinning* (SBS) e aplicadas como eletrocatalisadores da OER. A técnica de produção de nanofibras SBS [16] foi a escolhida, por apresentar um custo menor e capacidade de produção em larga escala [21], quando comparada ao *Electrospinning* (ES). Depois de otimizada a morfologia fibrilar, nossos resultados foram comparados com outros eletrocatalisadores à base de HEO com diferentes morfologias reportados na literatura. O desempenho eletrocatalítico global (atividade e estabilidade eletroquímica) alcançado por nosso estudo e, sendo superior aos demais previamente reportados, foi atribuído à pureza de cada amostra, à condutividade (refletida nos valores de resistência à polarização), e a textura rugosa da superfície das nanofibras.

5.3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck - Brazil), nitrato de cobre hemi(penta-hidratado) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Merck - Brazil), nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck - Brazil), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Dinâmica - Brazil), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Merck – Brazil), poli(vinil pirrolidona) (PVP, $M_w = 1,300,000 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich - Brazil), N, N-dimetilformamida (DMF, 99.9%, Vetec - Brazil), etanol (99.9%, Vetec - Brazil), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Vetec - Brazil) foram os materiais usados.

Preparação da solução precursora e processo de fiação por SBS: Primeiro, 10 mL de etanol, 10 mL de DMF e 250 μL de ácido acético foram misturados. Em seguida, 2 mmol de cada nitrato dos cátions metálicos (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) foram adicionados ao solvente preparado acima. Por fim, a solução precursora foi finalizada adicionando 2,8 g de PVP para ajustar a viscosidade da solução sob agitação vigorosa por 12 h. Os parâmetros da fiação por sopro da solução usada para obter as fibras foram os relatados [19], ou seja: pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de $2,5 \text{ mL h}^{-1}$ e distância de trabalho de 60 cm. Um recipiente permeável ao ar foi utilizado como coletor. A manta não-tecida (cor violeta) foi colocada em estufa a 60°C por 12 h para remoção completa do solvente. A Figura 26 resume esta etapa experimental. O procedimento de calcinação ocorreu com taxa de aquecimento de 2°C/min em um patamar de 900°C com tempo de permanência variando de 2 h (HEO-2), 5 h (HEO-5) e 9 h (HEO-9). Assim, as amostras foram nomeadas de acordo com o tempo de residência na mufla.

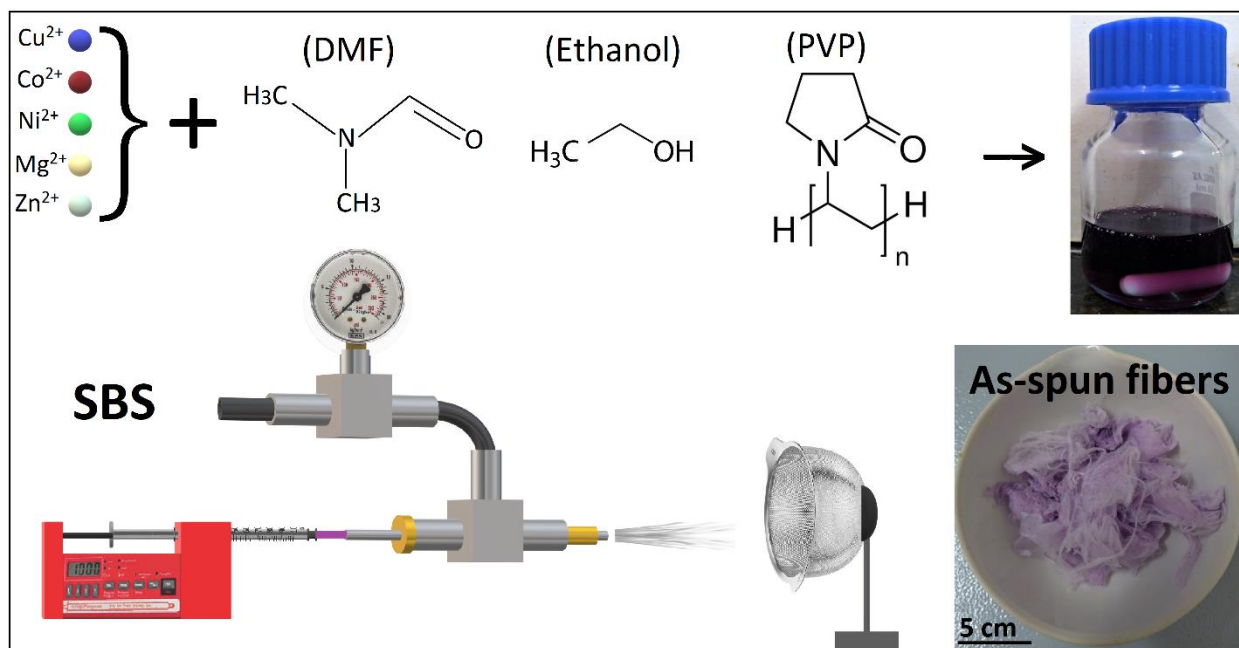


Figura 26 - Etapa da preparação da solução precursora e fiação pela técnica SBS. Inserida está uma fotografia digital das fibras como preparada (*as-spun*) antes da etapa de calcinação.

Caracterização estrutural e morfológica: A morfologia das fibras foi revelada por c microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) usando um equipamento Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP com um detector Bruker (EDS) XFlash 410-M acoplado. Os padrões de difração de raios-X (DRX) das fibras de óxidos de alta entropia (HEO) foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 equipado com radiação de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), dentro da faixa angular de $10 - 90^\circ$, passo $0,01^\circ$ e tempo de aquisição de 1 s. Parâmetros de rede ($\text{\AA}$), quantificação de fases (%) e fatores de concordância (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) foram determinados pelo refinamento Rietveld usando o software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution, versão 4.2, Bruker). Os arquivos CIF foram adquiridos no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Caracterização eletroquímica: Todas as análises foram realizadas usando um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com FRA32M módulo acoplado, em uma configuração de três eletrodos em solução alcalina (1 M KOH) a 25°C . Um fio de platina (Pt, Metrohm) e Hg/HgO (mercúrio/óxido de mercúrio, 1M KOH, Metrohm) foram usados como contra eletrodo e referência, respectivamente. A preparação dos eletrodos de trabalho se deu através da deposição de tintas catalíticas sob espuma de Ni (área: $1 \times 1 \text{ cm}$) usada como coletor de corrente. A espuma de Ni foi previamente limpa por sonificação durante 10 min em solução de 6 M de HCl, seguido por acetona e por fim em água deionizada, nesta sequência. As tintas catalíticas foram preparadas misturando 3 mg de catalisadores (HEO-2 ou HEO-5 ou HEO-9) e $20 \mu\text{L}$ de solução de Nafion (5% em peso) dispersos em $500 \mu\text{L}$ de isopropanol. Por fim, as tintas foram depositadas sob às

espumas de Ni previamente limpas e secas à temperatura ambiente para formar o eletrodo de trabalho. A carga de massa ativa variou de 1,3 – 1,5 mg para as amostras. Voltametria de Varredura Linear (LSV) foram conduzidas a 5 mV s^{-1} . A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na faixa de frequência de 0,1 – 10 000 Hz, sob potencial DC aplicado de 1,5 V vs. RHE e amplitude de tensão de 10 mV. Os testes de estabilidade foram conduzidos por análise de cronopotenciometria (CP) a uma densidade de corrente de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por um período de 15 horas, e LSV antes e após do teste de CP. Todos os valores potenciais (iR corrigidos) foram convertidos para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) pela equação de Nernst (Equação 31):

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + (0.059 \cdot \text{pH}) + 0.098 \quad \text{Equação 31}$$

5.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios-x refinados das fibras de óxidos de alta entropia (HEO) calcinados a 900 °C com diferentes patamares isotérmicos e acompanhados dos arquivos de cartões ICSD são mostrados na Figura 27a. Como pode ser observado, todos os picos são característicos das fases $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, grupo espacial Fm-3m (225), com parâmetro de rede $a = b = 4,235 \text{ \AA}$, ICSD n° 14564 [210], e do CuO que surge como impureza, (grupo espacial C 1 2/c 1 (15)), com parâmetro de rede $a = 4.690(1) \text{ \AA}$, $b = 3.420(1) \text{ \AA}$ e $c = 5.131(1) \text{ \AA}$, ICSD n° 87125) [211]. Para a fase do HEO, um arquivo CIF (ICSD n° 14564) com estrutura cristalina idêntica foi utilizada para o refinamento Rietveld. Os picos de difração da fase $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ estão localizados em $2\theta = \{36,8^\circ, 42,7^\circ, 62,0^\circ, 74,3^\circ \text{ e } 78,2^\circ\}$ e atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311), e (222), respectivamente. Para os picos da fase adicional de CuO são observados em $2\theta = \{35.6^\circ, 38.8^\circ, 48.7^\circ, 53.6^\circ, 58.3^\circ, 65.9^\circ, 66.3^\circ, 68.2^\circ \text{ e } 83.82^\circ\}$ e são referidos aos respectivos planos cristalinos (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (022), (31-1), (220) e (31-3).

O método do refinamento Rietveld foi conduzido usando o software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution, version 4.2, Bruker), com o intuito de avaliar os parâmetros cristalográficos, incluindo, parâmetros de rede e quantificação de fases, e fatores de concordância. Como exposto na Tabela 7, o aumento do tempo de permanência na isoterma da calcinação favoreceu à obtenção da fase principal $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ em maior quantidade e redução da impureza (CuO), sendo os valores calculados de 95.5 % para a amostra HEO-9, e 75 % para ambas HEO-2 e HEO-5. Os picos (11-1), (111) e (20-2) para o CuO quase não são perceptíveis na amostra HEO-9. Uma ampliação do pico (200) da fase $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ é mostrada na Figura 27b, e revela um deslocamento do pico para ângulos maiores, ou seja, 42.63° (HEO-2), 42.67° (HEO-5) e 42.73° (HEO-9), indicando uma redução do parâmetro de rede (Tabela 7). Essa redução no parâmetro de rede já foi relatada na literatura para óxidos de alta entropia [212]. Além disso, uma redução da intensidade foi observada no pico (200) da fase $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ (Figura 27b), bem como, na amostra HEO-9, o pico (111) apresenta intensidade maior que o pico (200), o que sugere um indicativo de orientação preferencial induzida pela isoterma.

A qualidade dos ajustes realizados através do refinamento Rietveld foram avaliados através dos parâmetros R_{wp} , R_{exp} e χ^2 . Os valores máximos encontrados para R_{wp} e R_{exp} são 6.83 % e 5.28 %, que resulta em um $\chi^2 \leq 1.29$. Isso indica uma boa concordância entre os dados experimentais e os padrões de raios-x calculados.

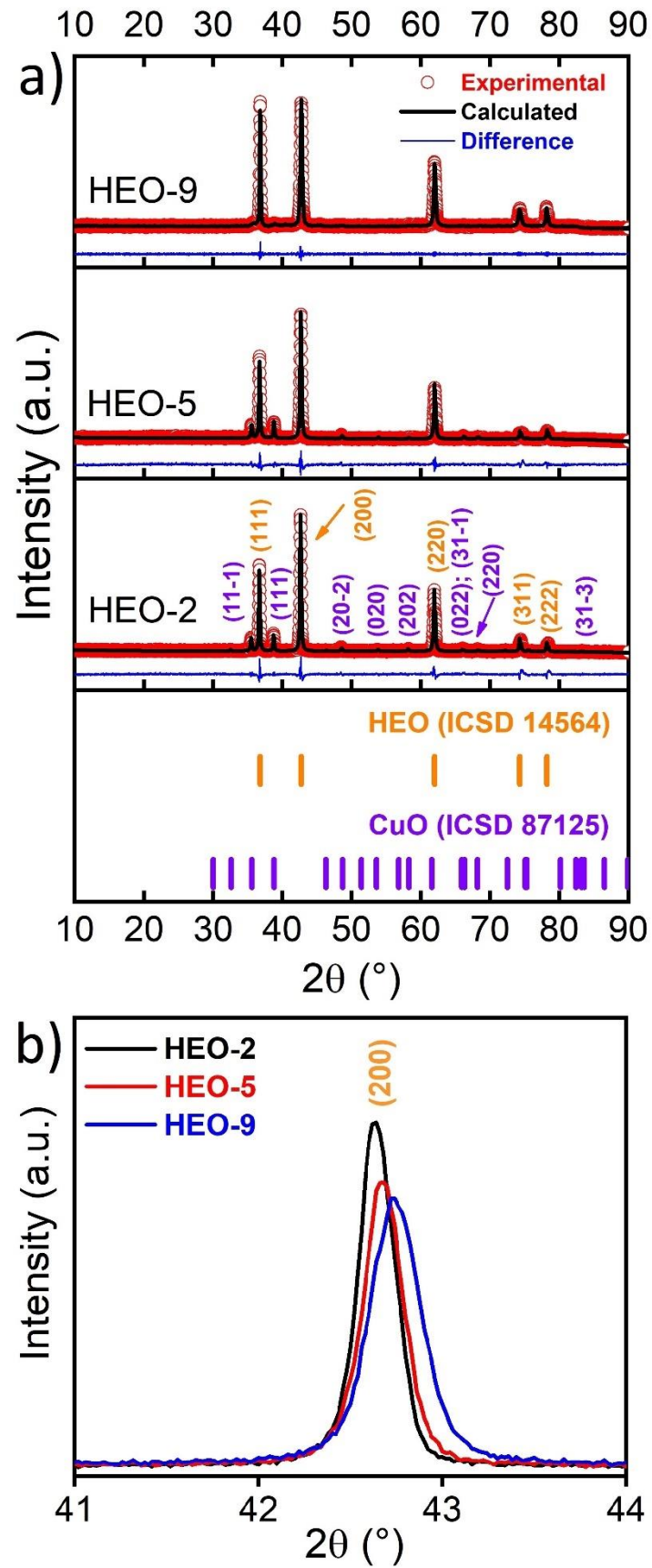


Figura 27 – (a) Padrão de DRX e refinamento Rietveld das amostras de fibras de HEO. (b) destaque para o deslocamento do plano (200) a $\approx 42.7^\circ$.

Tabela 7 - Quantificação de fases e parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

Amostra	CuO (ICSD 87125)				HEO (ICSD 14564)		Concordância		
	Qnt. Fase (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Qnt. Fase (%)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
HEO-2	[25 %]	4,7106(9)	3,3975(9)	5,1111(5)	[75 %]	4,2276(9)	6,83	5,28	1,29
HEO-5	[25 %]	4,7003(7)	3,3950(2)	5,1094(2)	[75 %]	4,2238(4)	6,08	5,23	1,16
HEO-9	[4,5 %]	4,7552(3)	3,3713(6)	5,1081(2)	[95,5 %]	4,2218(8)	6,64	5,13	1,29

Dado que a amostra HEO-9 revelou uma composição com maior teor de pureza, como foi quantificado pelo refinamento, logo, análise por FESEM foi investida nesta amostra. A Figura 28a,b mostra que uma robusta quantidade de fibras dispostas aleatoriamente foi obtida. A presença de defeitos como *beads* dificilmente é perceptível. Não há a presença de *casting*. De fato, poucas fibras conjuntas foram observadas, garantindo a qualidade do processo de fiação e do acerto dos parâmetros escolhidos da técnica SBS para a obtenção das fibras de HEO. Sub-micro e nanofibras com diâmetro médio em 185 nm foram obtidas, sendo constituídas pela coesão de nanopartículas menores (10 - 100 nm) crescidas e dispostas na direção radial das fibras (Figura 28c). Esse tipo de morfologia nanofibrilar tem sido observado para nanofibras de óxidos metálicos de diferentes composições obtidas por SBS [213] e EL [214]. A superfície das nanofibras é bastante rugosa devido a não-uniformidade das nanopartículas, conferindo uma característica desejável e favorável aos eletrocatalisadores, pois facilita o desprendimento de bolhas durante a operação [185]. O mapeamento químico por EDS (Figura 28e,f) mostra a distribuição homogênea dos elementos Co, Cu, Mg, Ni, Zn e O ao longo da fibra.

Na referência [215] foi reportado a produção de $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ por eletrofiação, entretanto a morfologia fibrilar da fase do HEO não foi mantida na faixa de calcinação de 700-1000 °C. Assim, uma hipótese (e que ainda deve ser verificada), é que o campo elétrico da eletrofiação possa estar influenciando na distribuição dos cátions metálicos durante do processo, de tal modo que comprometa a manutenção da morfologia fibrilar após a calcinação. Isso poderia induzir alguma separação dos cátions de modo a levar ao colapso da fibra devido ao surgimento de diferentes fases. Diferente da eletrofiação, o processo SBS não utiliza campos elétricos, e apenas um fluxo de ar em alta velocidade é o responsável no processo de produção dos materiais fibrosos, ou seja, não há influência ou limitações da técnica SBS sob a condutividade da solução precursora [16].

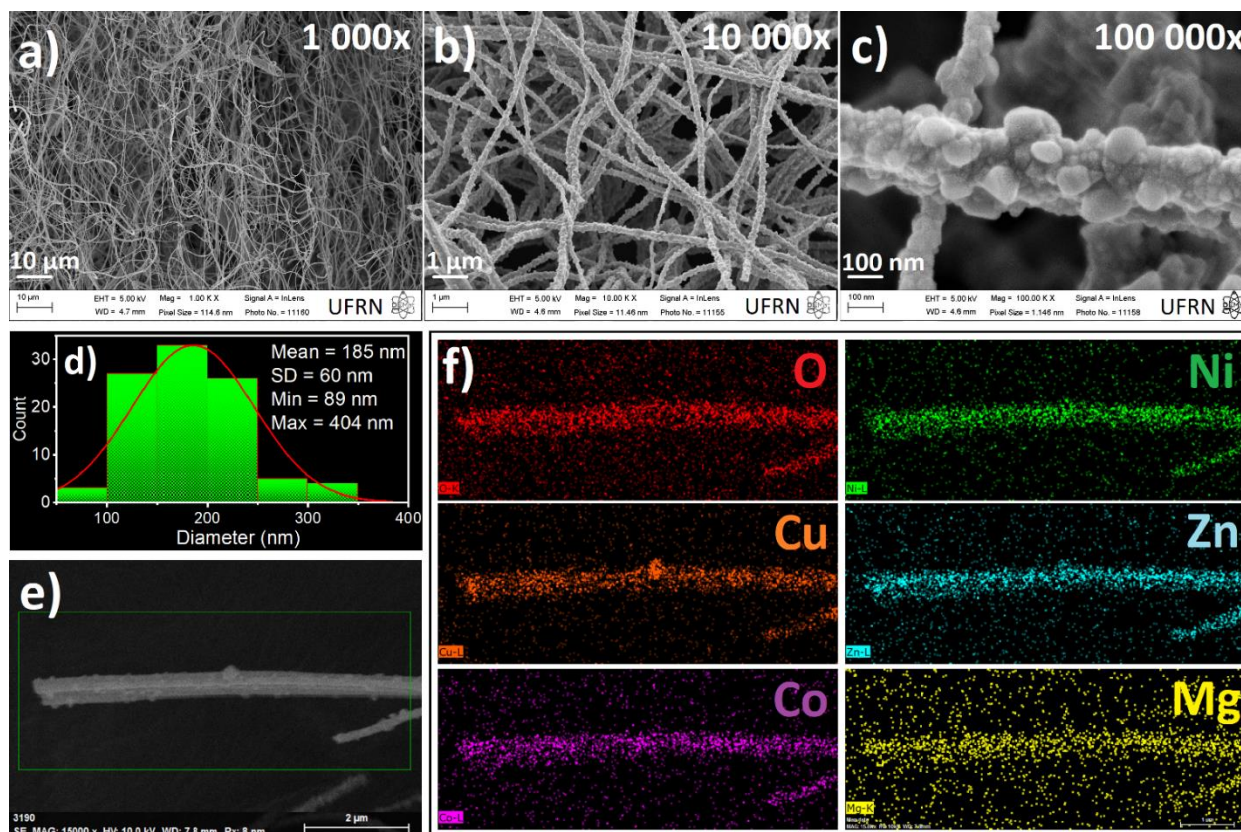


Figura 28 - FESEM de nanofibras de HEO-9 após calcinação com ampliação de (a) 1.000x, (b) 10.000x e (c) 100.000x. (d) distribuição média dos diâmetros. (e) FESEM para mapeamento de EDS correspondente, e (f) os mapas de EDS individuais mostrando a distribuição uniforme dos elementos O, Ni, Cu, Zn, Co e Mg.

O desempenho eletrocatalítico foi avaliado pelas técnicas comumente empregadas para o estudo da catálise heterogênea da OER, isto é, LSV, CV, EIS, e CP. Assim, o painel apresentado na Figura 29 resume o desempenho geral dos HEO fibrosos produzidos. A Figura 29a mostra a curva da polarização anódica para esses HEO fibrosos, onde de acordo com a análise de sobrepotencial ($\eta = E_{RHE} - 1,23$) o desempenho foi de acordo com a sequência HEO-9 > HEO-5 > HEO-2, com valores de sobrepotencial de 310, 327, e 360 mV vs. RHE, respectivamente, a uma densidade de corrente de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (Figura 29b). A espuma de Ni (substrato) foi avaliada por comparação e mostrou um elevado valor de sobrepotencial de 515 mV vs. RHE, mostrando a sua ineficiência como eletrocatalisador da OER. Nas altas correntes (100 mA cm^{-2}) a sequência de desempenho permaneceu a mesma entre os eletrodos até o final da análise em 450 mA cm^{-2} .

A cinética dos eletrocatalisadores foi determinada pela análise das inclinações de Tafel usando a Equação 25, e está mostrada na Figura 29c. Os valores de inclinações de Tafel foram de

66, 56 e 54 mV dec^{-1} , para as amostras HEO-2, HEO-5 e HEO-9, respectivamente, confirmando o melhor desempenho para a amostra HEO-9, como predicado pelo resultado da LSV. Além do mais, esses valores estão próximo ao valor teórico de Tafel ($b = 60 \text{ mV dec}^{-1}$) que sugere que a adsorção de espécies intermediárias como sendo a etapa determinante da taxa, com base no modelo proposto por Krasil'shchikov para o OER em meio [52,168]. O substrato de espuma de Ni em branco apresentaram 147 mV dec^{-1} , concordando com o seu baixo desempenho para OER [52,168].

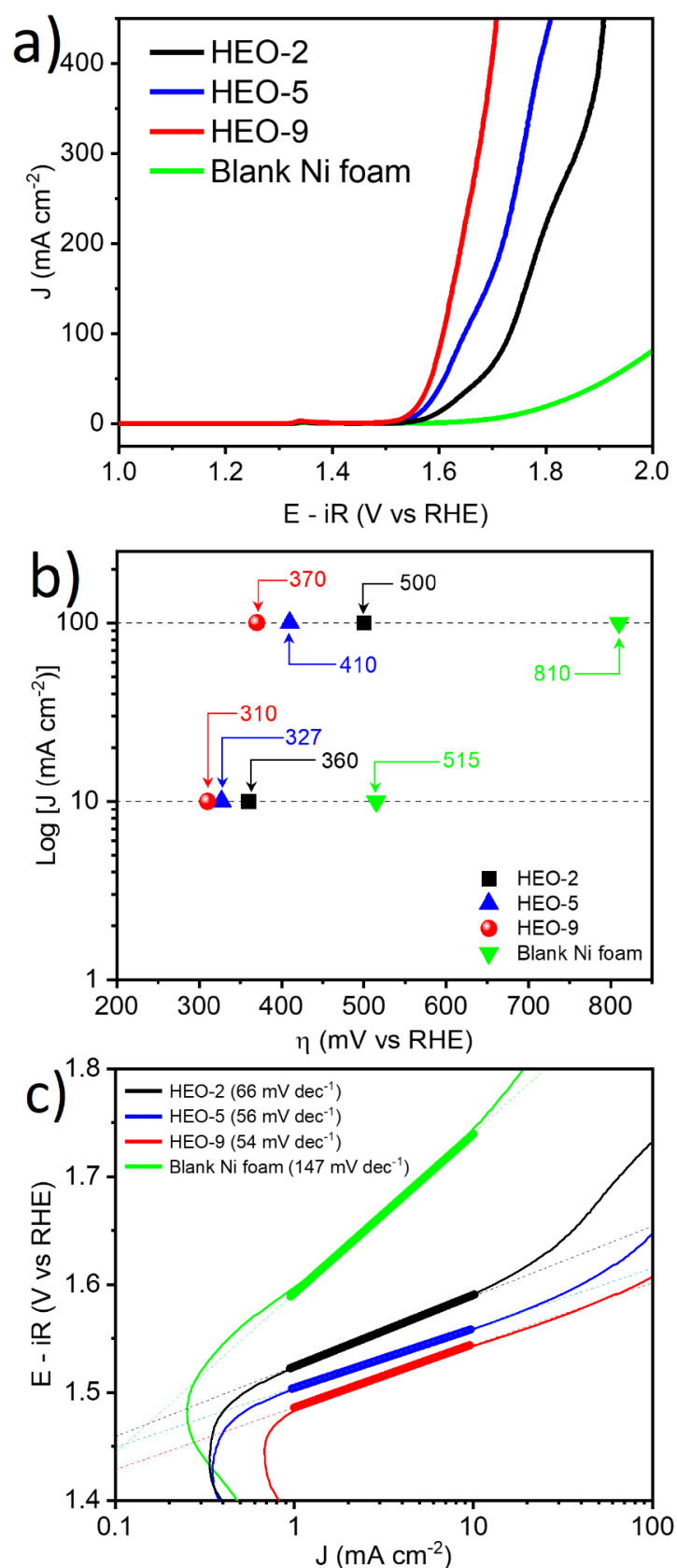


Figura 29 - Análise eletroquímica dos HEO fibrosos (HEO-2, HEO-5 e HEO-9) produzidos neste trabalho. (a) Curva de polarização obtida do LSV; (b) sobrepotencial na densidade de corrente de 10 e 100 mA cm⁻²; (c) Inclinação de Tafel.

Área de Superfície Eletroquimicamente Ativa (ECSA) foi obtida através do cálculo da capacitância da dupla camada (C_{DL}) extraída por voltametria cíclica (CV) em uma região não faradaica na faixa de varredura variando de 10 a 100 mV s⁻¹ [172,173]. Logo, a C_{DL} é obtida a partir da Equação 27. A Figura 30a mostra o resultado gráfico da relação entre a densidade de corrente anódica (J_{ia}) *versus* v , onde os valores de C_{DL} foram 1,65, 1,60, e 2,28 mF cm⁻² para HEO-2, HEO-5 e HEO-9, respectivamente. Sendo a ECSA diretamente proporcional à C_{DL} , podemos concluir que o eletrodo HEO-9 possui um número superior de sítios ativos para a OER [174]. Entretanto, o cálculo da ECSA é dado pela Equação 32:

$$ECSA = C_{DL}/C_S \quad \text{Equação 32}$$

onde $C_S = 0,040$ mF para eletrodos à base de metais de transição em solução alcalina [175]. Logo, os valores da ECSA calculados foram 41,25, 40 e 57 cm² para os eletrodos HEO-2, HEO-5 e HEO-9, respectivamente, o que corrobora com os resultados da LSV para cada amostra.

Outra análise fundamental na avaliação e no entendimento do desempenho de eletrocatalisadores é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Essa técnica permite avaliar a cinética e os tipos de processos (transferência de carga, adsorção, difusão) referente a cada etapa durante o regime da OER. Para ajudar a elucidar este fenômeno, considere a Figura 30b, que mostra os gráficos de Nyquist revelando que os espectros consistem basicamente em um único semicírculo, sugerindo um processo dominante descrevendo a impedância dos eletrocatalisadores. Embora um modelo de circuito equivalente (MCE) na configuração $R(Q(R(RQ)))$ tem sido proposto para descrever a impedância de eletrocatalisadores na OER [216], o gráfico de Bode na Figura 30c mostrou a presença de apenas uma constante de tempo ($\tau = RC$) em cada semicírculo. Assim, um MCE simplificado ($R_S(R_PQ)$) [75] foi adotado no presente trabalho, consistindo de R_S (resistência da solução), R_P (resistência de polarização) e Q (elemento de fase constante, usado para modelar um capacitor imperfeito). Detalhes dos cálculos da impedância de Q e sua conversão para capacitância verdadeira (que aqui será a capacitância da dupla camada associada a R_P) podem ser obtidos na seção 5.2.3 (Equação 29 e Equação 30).

Os ajustes dos espectros foram obtidos com erros abaixo de 1%, o que atesta a adequação do circuito escolhido e a qualidade dos ajustes. Os dados e cálculos obtidos são mostrados na Tabela 8. De imediato, observa-se uma baixa impedância da solução refletida nos valores de R_S para todas as amostras, sugerindo uma boa adesão do catalisador (HEO) e o substrato coletor de corrente (espuma de níquel) [183,217]. O valor de R_P , que engloba a resistência à transferência de

carga e está associado com a taxa global da OER é o principal parâmetro que podemos extrair como eficiência na atividade desta reação, sendo numericamente igual ao diâmetro do semicírculo projetado e interceptado no eixo Z' [183]. Com base nesta informação, podemos concluir que o desempenho dos eletrocatalisadores se deu na ordem de HEO-9 > HEO-5 > HEO-2, dados os menores valores de R_p revelados por cada amostra separadamente (Tabela 8). Um baixo valor de R_p é fundamental para a cinética dos processos faradaicos da OER. Logo, esses valores são condizentes com os resultados preditados pelas análises de LSV e Tafel. O aumento observado no valor da C_{DL} da EIS em relação aos obtidos pela ECSA está de acordo com a corrente faradaica na superfície do eletrodo dentro do regime OER [181]. Da frequência de relaxação ($f = (2\pi R_{CT}C)^{-1}$), onde podemos obter o tempo ($\tau = 1/f$) em segundos associado a este evento de transferência de carga, temos a confirmação que a velocidade da reação é maior para o eletrocatalisador HEO-9.

Tabela 8 - Resultados do ajuste dos espectros de impedância para as amostras de nanofibras de óxidos de alta entropia (HEO).

Amostra	R_s	R_p	CPE	n	C_{dl} (mF)	f (Hz)	τ (s)
HEO – 2	0,40	7,15	0,0077	0,8962	5,52	4,02	0,248
HEO – 5	0,38	3,29	0,0070	0,9231	5,11	9,43	0.106
HEO – 9	0,25	1,70	0,0100	0,9256	7,21	12,96	0,077

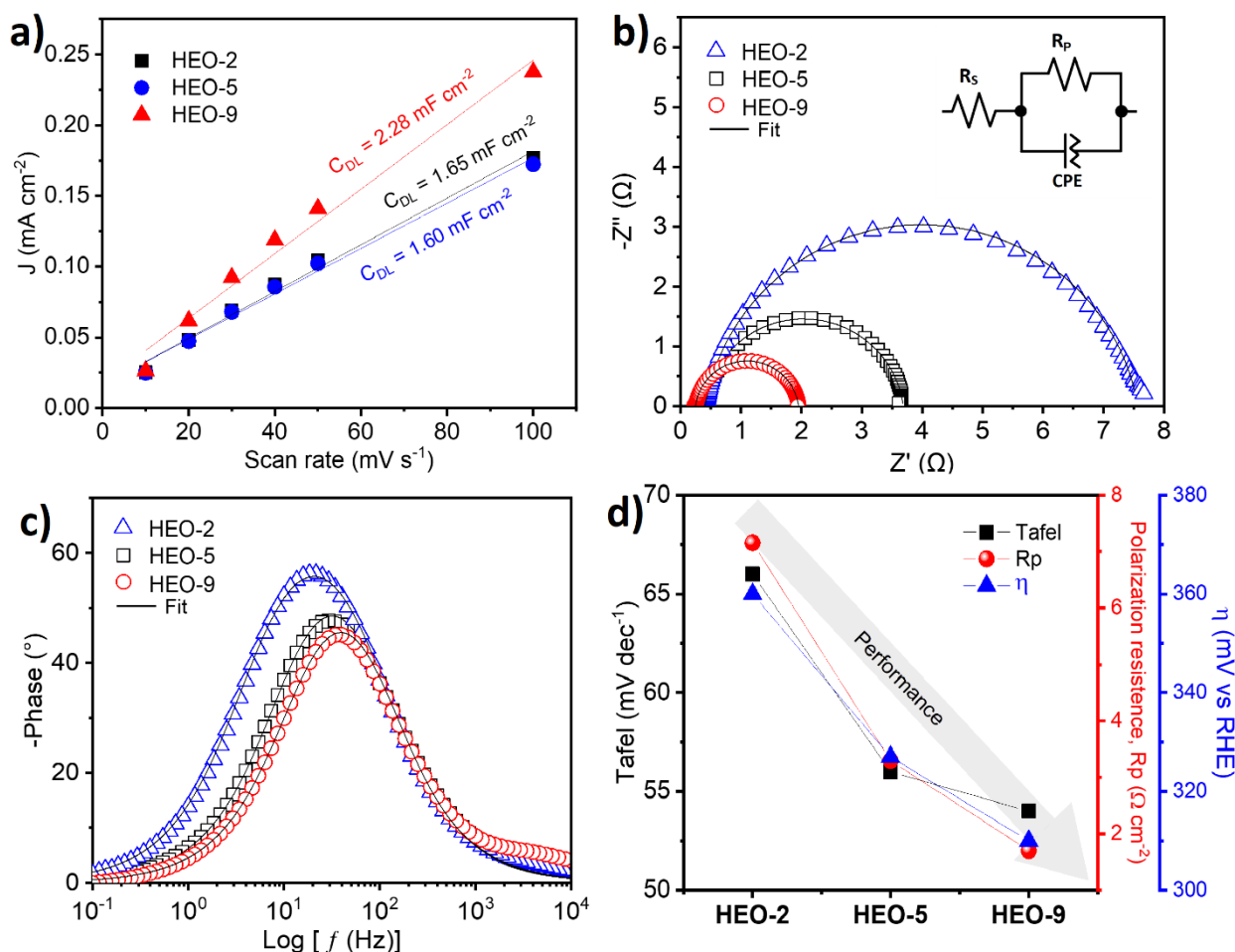


Figura 30 - (a) J_{ia} versus v para determinar a C_{DL} . (b) Gráfico de Nyquist e de (c) Bode como resultado da análise de EIS. (d) Relação entre os três parâmetros fundamentais para análise do catalisador na atividade para OER.

O desempenho de um catalisador para OER não pode ser atribuído a um único parâmetro separadamente. Mas, isso deve ser feito analisando os parâmetros que estão diretamente associados com a cinética da reação [52]. A Figura 30d mostra a relação entre o sobrepotencial, inclinação de Tafel e resistência à polarização para indicar o sentido da performance que é esperado para um bom catalisador. Onde a resistência à polarização, principalmente, irá favorecer a dinâmica das transferências eletrônicas durante as 4 etapas da OER. Sendo assim, o sobrepotencial fica estritamente dependente do valor de R_p . É crucial que um bom eletrocatalisador apresente uma baixa impedância. Essas observações estão de acordo com os resultados dos eletrocatalisadores aqui estudados que obedecem a este raciocínio, com destaque para o eletrodo HEO-9. Assim, sugerimos que os três parâmetros mencionados neste parágrafo sejam analisados também em conjunto para servir como diretriz no melhor entendimento do desempenho de eletrocatalisadores.

A análise de cronopotenciometria (CP) a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas (Figura 31) mostra uma excelente estabilidade eletroquímica e mecânica da amostra HEO-9. Não foi observado oscilação na curva ao longo do teste, o que sugere uma boa capacidade do eletrodo no desprendimento de bolhas de O_2 , o que é desejável, dado que o aprisionamento do gás na superfície do eletrodo bloqueia os sítios ativos aumentando o sobrepotencial. Essa facilidade no despedimento de bolhas pode ser atribuída à textura rugosa da superfície das nanofibras [166,185], como revelado pela análise de FESEM (Figura 28a-c). As curvas de CV antes e após o teste de CP (inserido na Figura 31) confirma a estabilidade do eletrodo na região do sobrepotencial a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, com algum desvio observado apenas nas altas correntes ($> 250 \text{ mA cm}^{-2}$), que pode ser atribuído à turbulência gerada pela formação de bolhas nessa região.

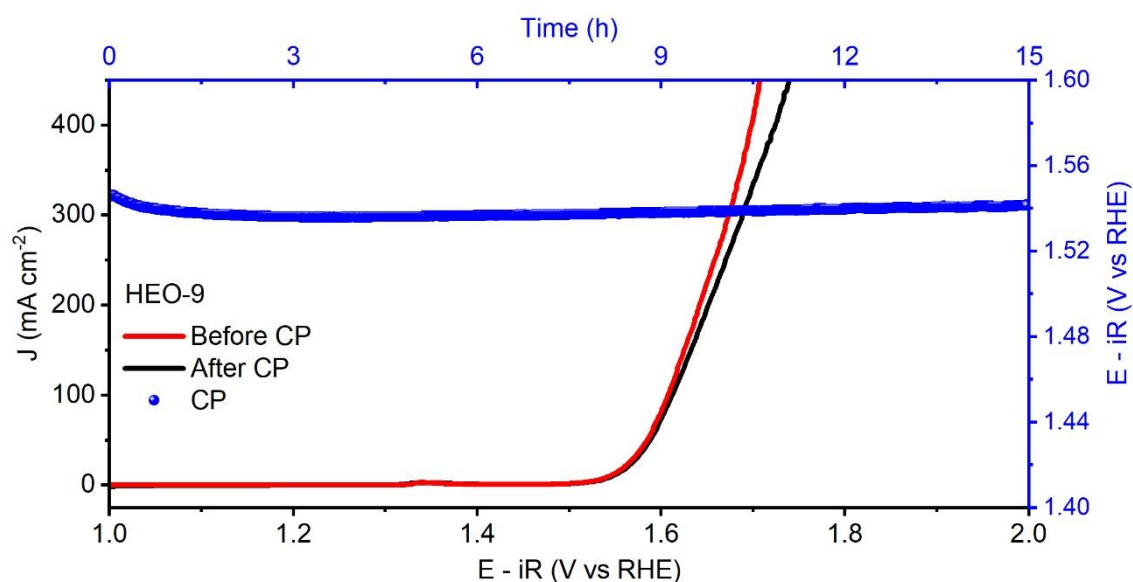


Figura 31 - Análise de CP a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 horas, e curvas de CV antes e após o teste de CP para o eletrocatalisador HEO-9.

A diferença no desempenho entre cada eletrocatalisador (HEO-2, HEO-5, e HEO-9) pode ser explicado, principalmente, com base na presença do CuO que aparece como impureza em quantidade significativa (25%) nas amostras HEO-2 e HEO-5. Essa fase tende a aumentar a impedância no catalisador devido à baixa condutividade eletrônica do CuO . Outro inconveniente com relação a esta fase secundária, é a baixa atividade para a OER do CuO na sua forma pura ($\eta = 475 \text{ mV vs. RHE}$ a $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) [201] em comparação com outros óxidos à base de metais de transição [201,218]. A morfologia é uma das características que mais influenciam no desempenho de eletrocatalisadores para a OER, como tem sido demonstrado que essas nanoestruturas possuem melhor desempenho global (atividade e estabilidade eletroquímica)

comparado a outras morfologias 0D ou 2D [50,100]. Assim, fazendo um comparativo com outros eletrocatalisadores da OER à base de óxidos de alta entropia reportados na literatura (Tabela 9), podemos concluir que uma rede tridimensional composta por nanofibras é uma configuração ideal para a síntese de eletrocatalisadores, uma vez que essas estruturas possuem uma capacidade de condução de elétrons e difusividade de íons superior a outras morfologias, além de favorecer o desprendimento de bolhas de O_2 que tem como resultado imediato o aumento do número de locais cataliticamente ativos [12].

Tabela 9 - Comparativo da atividade para a OER das nanofibras de HEO reportados nesse trabalho com outras morfologias de HEO relatadas na literatura.

Morfologia	Composição	η (10 mAc m^{-2})	Tafel (mV dec $^{-1}$)	Eletrólito	Referência
Nanofibras por SBS	$(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$	310	54	1 M KOH	Neste trabalho
		327	56		
		360	66		
Nanopartículas	$(Co, Cu, Fe, Mn, Ni)_3O_4$	400	76,7	1 M KOH	[219]
Filmes finos	$(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$	390	40	1 M KOH	[220]
Filmes finos	$(Fe_{0.73}Cr_{0.71}Co_{0.78}Ni_{0.81}Al_{0.1})O_{4.01}$	381	60,9	1 M KOH	[221]
Sub-micropartículas	$(Co_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Fe_{0.2}Zn_{0.2})Fe_2O_4$	326	53,6	1 M KOH	[222]
Sub-micropartículas	$(Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Zn_{0.2}Fe_{0.2})_3O_{3.2}$	336	47.5	1 M KOH	[223]

5.3.4. CONCLUSÕES

Nanofibras de óxidos de alta entropia (HEO) de composição $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ sintetizadas pela técnica SBS, foi reportada pela primeira vez na literatura. A análise de DRX evidenciou que ao tratamento térmico tem papel fundamental na obtenção do HEO com fase pura, sendo necessário um tempo de residência de 9 horas (amostra HEO-9) para a obtenção de uma amostra com no mínimo um teor acima de 95%. A análise de microscopia revelou que as nanofibras possuem um diâmetro médio de 185 nm, sendo constituídas por nanopartículas menores coesas, similares as nanofibras de óxidos de fase simples reportadas na literatura. A textura superficial dessas nanofibras é altamente rugosa, o que contribui para a excelente estabilidade operacional do eletrocatalisador. A atividade eletroquímica para a OER foi melhor para a amostra com menor teor de impureza (HEO-9), refletindo em um baixo sobrepotencial, baixa inclinação de Tafel, e baixa impedância (resistência à polarização). Uma avaliação conjunto entre esses três

parâmetros é proposto para o melhor entendimento do eletrocatalisador. E, quando comparado o desempenho com outros HEO como eletrocatalisadores da OER da literatura, é sugerido que as características morfológicas das nanofibras impõe vantagens que sobressaem às outras morfologias, principalmente, a sua capacidade de transportes de carga e massa melhoradas.

5.4. FIBRAS OCAS À BASE DE ÓXIDO DE NÍQUEL (Ni) E CÉRIO (Ce) COMO ELETRODOS DO TIPO-BATERIA

Journal of Alloys and Compounds 830 (2020) 154633. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154633

Resumo: Minimizar o impacto dos combustíveis fósseis tem levado a intensas pesquisas para o desenvolvimento de novos dispositivos e componentes para aplicações em energias. Neste trabalho, fabricamos micro/nanofibras ocas de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂ por *Solution Blow Spinning* (SBS) e avaliamos seu desempenho como eletrodos para armazenamento de energia eletroquímica. A análise de desempenho eletroquímico com base nas técnicas de voltametria cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (GCD) e espectros de impedância eletroquímica (EIS) revelaram um comportamento do tipo-bateria para estes eletrodos. Aspectos morfológicos, limitações do processo difusivo e condutividade eletrônica são as razões para o desempenho dos eletrodos de diferentes composições, de acordo com valores de impedância de Warburg de 14,37, 128,3 e 258,1 $\Omega \text{ s}^{-0,5}$ e, resistência de transferência de carga de 1,03, 37,45 e 119,9 Ω para os eletrodos à base de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂, respectivamente. No entanto, os eletrodos de fibras ocas de óxidos à base de níquel e cério apresentam melhor desempenho do que os relatos da literatura para eletrodos de mesma composição derivados de rotas de sínteses convencionais, o que é compreensível, uma vez que eletrodos do tipo-bateria envolvem processos controlados por difusão.

5.4.1. INTRODUÇÃO

Levando em consideração os impactos ambientais do consumo e produção de energia a partir de combustíveis fósseis, tem sido desenvolvidos sistemas para armazenamento e conversão de energia eletroquímica (conhecidos como “dispositivos verdes”), o que inclui baterias, supercapacitores e células de combustível [224,225]. Entre eles, várias pesquisas têm investigado materiais de supercapacitores e baterias para melhorar suas propriedades. Nesse sentido, os nanomateriais têm recebido muita atenção, visando uma nova era de dispositivos para armazenamento de energia com alta potência e densidade de energia, rápido processo de carregamento e longo ciclo de vida. [8].

A crescente demanda pelo aperfeiçoamento de dispositivos de armazenamento de energia tem motivado grupos de pesquisa nas áreas de Eletroquímica e da Ciência dos Materiais. Nesse sentido, mecanismos de armazenamento de carga de materiais de eletrodos para sistemas de armazenamento de energia são frequentemente discutidos na literatura. [60,226]. Materiais ativos como óxidos à base de metais de transição têm se destacado devido aos seus múltiplos estados de oxidação, que estão associados a reações redox reversíveis (processos faradaicos) [227]. O mecanismo de armazenamento de carga de óxidos de metais de transição pode ser identificado como comportamento pseudocapacitivo ou do tipo-bateria [228]. Essas diferentes classificações podem confundir os leitores se não forem discutidas adequadamente. A esse respeito, vários autores os distinguem com base em voltamogramas cíclicos e curvas de carga-descarga galvanostática, conforme discutido pelo grupo de Gogotsi [56,60], e introduzido anteriormente por Conway [229]. O comportamento eletroquímico dos materiais durante o processo de carga/descarga pode ser entendido pela ocorrência (ou não) de uma transformação de fase cristalográfica, onde materiais de eletrodos semelhantes a baterias sofrem essa mudança de fase durante a intercalação/de-intercalação de íons eletrólitos na estrutura do cristal do material ativo. Por outro lado, a pseudocapacitância ocorre sem mudança de fase durante o processo de adsorção/dessorção de íons na superfície do material, e envolve apenas transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito. [230]. Materiais do tipo-bateria podem ser combinados com materiais do tipo capacitor para montar supercapacitores híbridos com desempenho eletroquímico otimizado (alta energia e densidades de potência) [224,231].

Dentre os óxidos de metais de transição, o NiO tem atraído grande atenção para aplicações de armazenamento eletroquímico de energia devido ao seu baixo custo, fácil síntese e comportamento redox bem definido ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) contribuindo para o processo de carga-descarga

[13,232]. Da mesma forma, o CeO_2 é outro óxido que tem sido usado recentemente no campo de materiais de armazenamento de energia devido às suas excelentes características redox ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), hidrofiliabilidade (permitindo fácil acesso dos íons aos sítios ativos) e boa ciclabilidade [233,234]. No entanto, existem poucos relatos sobre compósitos NiO-CeO_2 para armazenamento de energia [235,236]. Além disso, não há muita literatura disponível para a fabricação de algumas estruturas definidas e únicas de óxidos à base de Ni e Ce. Uma vez que a morfologia é um fator muito importante no desempenho eletroquímico dos nanomateriais, diferentes métodos de síntese são constantemente explorados [15,237–239].

Os óxidos nanoestruturados 0D, 1D, 2D e 3D foram relatados como estruturas altamente eficientes para aplicações e dispositivos relacionados à energia [8,9,240,241]. Entre essas estruturas, os nanomateriais 1D, em particular as nanofibras, apresentam vantagens superiores, como alta condutividade eletrônica e iônica ao longo de seu eixo longitudinal, que pode ter até vários microns de comprimento [9,11,19], considerando que o eixo transversal, na escala nanométrica, oferece as mesmas vantagens que as nanoestruturas 0D [8]. Além disso, todos esses efeitos ainda podem ser potencializados quando estruturas ocas e porosas são alcançadas [9,19,232], dado que as estruturas ocas favorecem um transporte mais eficiente de íons no eletrólito [242], além de oferecer novas superfícies que são expostas durante os processos de adsorção ou intercalação [13].

Eletrofiação é a técnica de síntese mais antiga usada para obter micro e nanofibras [14]. Tem sido amplamente utilizado para a produção de nanofibras para armazenamento de energia [9,11,15,243]. No entanto, desvantagens como riscos devido a altas tensões elétricas e baixa produtividade têm limitado seu uso em larga escala [244]. Por outro lado, o *Solution Blow Spinning* (SBS) provou ser um método ecologicamente correto usado para produzir micro e nanofibras [16,103] devido ao seu aparato mais simples, onde utiliza um fluxo de ar pressurizado para esticar uma solução precursora que sai de um sistema de bicos concêntricos [16,17]. Isso permite que um grande volume de fibras seja produzido em minutos, com taxas de produção várias dezenas de vezes maiores do que a eletrofiação [245], como demonstrado por Kolbasov e coautores [18] cujo modelo de SBS em escala industrial relatado pode produzir mantas de fibras de até 1 m^2 em 10 s. Essas vantagens permitiram que o SBS se tornasse atualmente uma das técnicas mais eficientes, seguras e econômicas para a produção de nanofibras [19,21,246,247].

No presente trabalho, abordamos a simplicidade e o baixo custo da técnica SBS para produzir nanofibras ocas 1D de NiO , CeO_2 e compósito NiO-CeO_2 , em virtude das vantagens desse

tipo de estrutura oca, conforme discutido acima, e de suas propriedades eletroquímicas como eletrodos para armazenamento de energia foram investigadas.

5.4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Merck - Brasil), nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck - Brasil), poli(vinil pirrolidona) (PVP, $M_w = 1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$, Engenharia das Essências - Brasil), etanol (99.9%, Vetec-Brasil), n, n dimetilformamida (DMF, 99.9%, Vetec - Brazil), politetrafluoretileno (PTFE, 60 wt% dispersão em H_2O , Merck - Brasil) e espuma de Ni comercial (Ni 99.8%, porosidade $\approx 95\%$, QiJing Ltd.-China) foram os materiais de partida. Todos os reagentes químicos foram usados como recebidos.

Fabricação das fibras ocas pela técnica SBS: A fabricação das fibras ocas por SBS em detalhes foi relatada em outros trabalhos do nosso grupo [19]. Resumidamente, três diferentes soluções precursoras foram preparadas usando 10 mL de solvente (etanol/DMF, na proporção de 1:1 em volume). Depois disso, nitrato de níquel (0,8 g) e nitrato de cério (0,8 g) foram dissolvidos separadamente em 10 mL de solvente (etanol/DMF), e 1,2 g de PVP foram adicionados para ajustar a viscosidade de cada respectiva solução. Para a fibra oca do compósito NiO-CeO_2 , 0,496 g de nitrato de níquel e 0,315 g de nitrato de cério foram adicionados em 10 mL de solvente para obter 50% em peso de cada fase de óxido. 1,2 g de PVP também foram adicionados a esta solução. As soluções precursoras foram mantidas sob agitação magnética durante a noite. Aqui, os parâmetros de fiação foram: pressão do gás de 0,41 MPa, taxa de injeção de 3 mL h^{-1} e distância de trabalho de 60 cm. As mantas de fibras precursoras foram coletadas em uma folha de alumínio pré-aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ [247]. A manta de fibras precursora foi mantida a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h para remoção completa do solvente e depois calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h em atmosfera de ar a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com tempo de residência de 1 h a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para obter fibras de NiO , CeO_2 e NiO-CeO_2 com estrutura oca.

Caracterização estrutural e morfológica: As estruturas cristalinas das fibras calcinadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) usando um D2 PHASER (BRUKER) equipado com Linxeye PSD, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) e usando um porta-amostra de silício orientado. A faixa angular de $20 - 80^\circ$ (2θ), com tamanho de passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 7 s por passo foram os parâmetros utilizados. A análise de refinamento Rietveld foi realizada usando o software Total Pattern Analysis Solution (TOPAS) versão 4.2 da Bruker. A morfologia

das fibras ocas foi caracterizada usando uma microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM, Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP) com um detector Bruker EDS (XFlash 410-M). A microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM, Hitachi, modelo HD2700) também foi usada para observar a estrutura das fibras ocas compostas de NiO-CeO₂. O diâmetro médio das fibras ocas foi medido analisando 100 fibras de cada composição usando o software ImageJ.

Caracterização eletroquímica: Todos os estudos eletroquímicos foram conduzidos usando um Autolab PGSTAT204 com módulo FRA32M (Metrohm). O desempenho eletroquímico dos eletrodos preparados foi investigado usando uma célula de três eletrodos contendo o eletrodo de trabalho, um contraeletrodo (espuma de Ni em branco e prensada com 2 x 2 cm) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl) em uma solução de KOH 3 M à temperatura ambiente. Os eletrodos de trabalho foram preparados usando uma pasta homogênea (tinta catalítica) consistindo de 80% em peso de material ativo (fibras ocas de NiO ou CeO₂ ou NiO-CeO₂), 10% em peso de negro de fumo (aditivo condutor) e 10% em peso de politetrafluoroetileno (PTFE, aglutinante), em 500 µL de álcool isopropílico. As tintas preparadas foram sonicadas por 10 min e, em seguida, foram depositadas em espumas de Ni (1 x 1 cm). Antes, os pedaços de espuma de Ni foram limpos por sonicação durante 10 min em HCl 6 M, acetona e água deionizada, respectivamente, para a remoção da camada de óxido e impurezas da superfície. Por fim, os eletrodos de trabalho foram aquecidos a 110 °C durante a noite em um forno a vácuo para remover o solvente residual. A carga de massa do material ativo na espuma de Ni foi $\approx 2,5 \text{ mg cm}^{-2}$. Todos os eletrodos de trabalho à base de fibras ocas produzidos aqui foram convenientemente referidos apenas como NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂. Medições de voltametria cíclica (CV) foram realizadas dentro da janela de potencial de 0 - 0,5 V vs. Ag/AgCl em taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s⁻¹. Para comparação, a espuma de Ni em branco também foi estudada nas mesmas condições. A carga/descarga galvanostática (GCD) foi realizada em diferentes correntes específicas variando de 1 a 10 A g⁻¹ em uma janela de potencial de 0 - 0,5 V vs. Ag/AgCl. As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas na faixa de frequência de 0,1 - 10 kHz a um potencial constante de 0,35 V vs. Ag/AgCl com uma amplitude de tensão de 5 mV. Os espectros de impedância foram analisados através do modelo de circuito equivalente e um procedimento de ajuste de mínimos quadrados não linear com auxílio do software Z-View®.

5.4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de DRX foi realizada para identificação das estruturas cristalinas e a pureza das fases das fibras ocas sintetizadas. A Figura 32 mostra os padrões de DRX de refinamento de Rietveld das fibras ocas de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂. Todos os picos de difração observados de ambos os óxidos (Figura 32a,b) podem ser indexados à estrutura cristalina do NiO (código de coleção ICSD: 24018) e estrutura cúbica do tipo fluorita de CeO₂ (código de coleção ICSD: 88759), ambos com grupo espacial Fm-3m (225). A partir dos perfis de refinamento de Rietveld, pode-se observar que a fibra oca do compósito NiO-CeO₂ (Figura 32c) não apresentou fases cristalográficas adicionais, indicando que as estruturas cúbicas de NiO e CeO₂ foram mantidas, sem a formação de solução sólida entre Ni e Ce. Entretanto, vale ressaltar que um limite de solubilidade do Ni²⁺ na estrutura do CeO₂ pode ser obtido em até 10-15 at.%, conforme relatado recentemente [236,248,249] e evidenciado pelos parâmetros de rede do CeO₂ nas amostras de CeO₂ e NiO-CeO₂ (5,4189 e 5,4134 Å, respectivamente - Tabela 10). Como pode ser visto, um parâmetro de rede diminuído da estrutura cúbica do CeO₂ no compósito foi obtido em comparação com o CeO₂ monofásico, o que está relacionado com o menor raio iônico do Ni²⁺ (0,72 Å) quando comparado ao Ce⁴⁺ (0,97 Å). Os parâmetros estruturais (análise quantitativa de fases, parâmetro de rede e tamanho do cristalito) estimados pelo refinamento de Rietveld estão detalhados na Tabela 10.

A análise quantitativa das fases (NiO:CeO₂, 1:1) na fibra compósito está de acordo com os cálculos da etapa de formulação da solução precursora. Os parâmetros de rede obtidos para as fases NiO (variando de $a = 4,1783$ a $4,1817$ Å) e CeO₂ (variando de $a = 5,4134$ e $5,4189$ Å) estão de acordo com seus respectivos arquivos ICSD. Além disso, os tamanhos médios dos cristalitos também foram calculados e variados para as fases NiO (de 26 a 43 nm) e CeO₂ (de 23 a 34 nm). Tamanhos de cristalitos menores no compósito NiO-CeO₂ para ambas as fases em comparação com fases puras sugerem que uma fase limita a nucleação e o crescimento de cristais da outra fase.

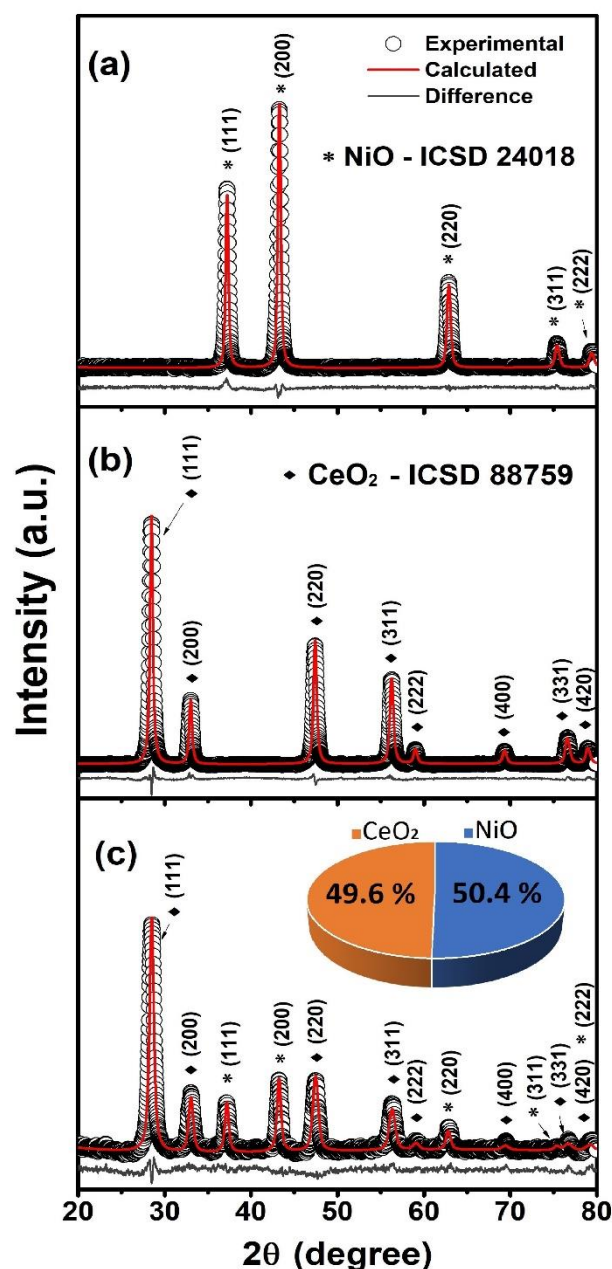


Figura 32 - Padrão de DRX e refinamento Rietveld para as fibras ocas de (a) NiO, (b) CeO₂ e (c) NiO-CeO₂. Fonte: [122].

Tabela 10 - Análise quantitativa de fase, parâmetro de rede (a) e tamanho de cristalito (D_{DRX}) estimado pelo refinamento de Rietveld. Fonte: [122].

Fibra	NiO		CeO ₂		Fatores de acordo		
	D_{DRX} (nm)	a (Å)	D_{DRX} (nm)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
NiO	43 [100 wt.%]	4,1783	-	-	1,75	1,18	1,47
CeO ₂	-	-	34 [100 wt.%]	5,4189	2,37	1,94	1,22
NiO-CeO ₂	26 [50,4 wt.%]	4,1817	23 [49,6 wt.%]	5,4134	4,31	3,81	1,13

As fibras calcinadas também foram caracterizadas por FESEM. As Figura 33a-c mostram que as fibras estão dispostas aleatoriamente e, após a decomposição do polímero a estrutura cerâmica fibrilar final é mantida. As Figura 33b,e,h mostram a estrutura oca com diferenças na espessura da parede tubular para todas as amostras sendo constituídas de nanopartículas aglomeradas. Essas fibras ocas têm características morfológicas semelhantes às relatadas anteriormente para amostras obtidas por SBS e eletrofiação [75,250]. Fibras nano e sub-micrométricas foram obtidas com diâmetros médios de $0,42 \pm 0,27 \mu\text{m}$ (NiO), $0,83 \pm 0,32 \mu\text{m}$ (CeO₂) e $0,39 \pm 0,15 \mu\text{m}$ (NiO-CeO₂). Embora os parâmetros de fiação e experimentais tenham sido semelhantes para todas as amostras, observou-se que a morfologia da superfície das fibras ocas e seus diâmetros variam fortemente. Isso nos leva a concluir que a composição também tem uma influência importante nas características morfológicas superficiais das fibras cerâmicas.

As fibras ocas de NiO e CeO₂ (Figura 33a,b) apresentaram algumas fibras unidas, que podem estar associadas ao processo de síntese, devido à evaporação incompleta do solvente na etapa de fiação [17]. Isso leva à coalescência dessas fibras durante a calcinação, resultando em fibras com grande variação no diâmetro. Fibras ocas de NiO (Figura 33d,g) apresentam superfície rugosa característica da formação de aglomerados de nanogrãos com tamanhos variados. Por outro lado, as fibras ocas de CeO₂ (Figura 33e,h) apresentam superfície lisa. As características isoladas das fibras ocas de NiO e CeO₂ aqui sintetizadas são semelhantes às de fibras de mesma composição obtidas por eletrofiação [232,251]. Por sua vez, foi observado que as fibras ocas do compósito NiO-CeO₂ (Figura 33c,f,i) apresentam características superficiais de ambas as fases, como também observado nas fibras NiO-CeO₂ eletrofiadas [252], mas com uma variação de diâmetro diminuída em comparação com as fases puras. O mecanismo de formação detalhado das fibras ocas sintetizadas por SBS pode ser encontrado em nossos estudos anteriores [19,75].

Provavelmente os aspectos morfológicos superficiais podem não estar relacionados ao tipo de processo de fiação, mas sim às características naturais de cada óxido. Da mesma forma, a estrutura oca também não é influenciada pelo próprio processo de fiação, sendo muito mais influenciada pela etapa de calcinação. A este respeito, fibras ocas obtidas a partir do controle sistemático da etapa de calcinação foram relatadas por SBS [75] e eletrofiação [110]. O mapeamento EDS mostrado na Figura 33g-i exibe uma distribuição homogênea de elementos em todas as fibras ocas. A análise STEM também foi usada para avaliar a distribuição de elementos metálicos no compósito NiO-CeO₂. Conforme mostrado na Figura 34a,b, o mapeamento EDS revelou que os elementos Ni e Ce estão espacialmente bem distribuídos na fibra compósita. Isso confirma que os óxidos de NiO e CeO₂ estão bem misturados ao longo da fibra, o que tem um

efeito positivo na mobilidade dos portadores de carga ao longo da heterojunção NiO (tipo p) / CeO₂ (tipo n).

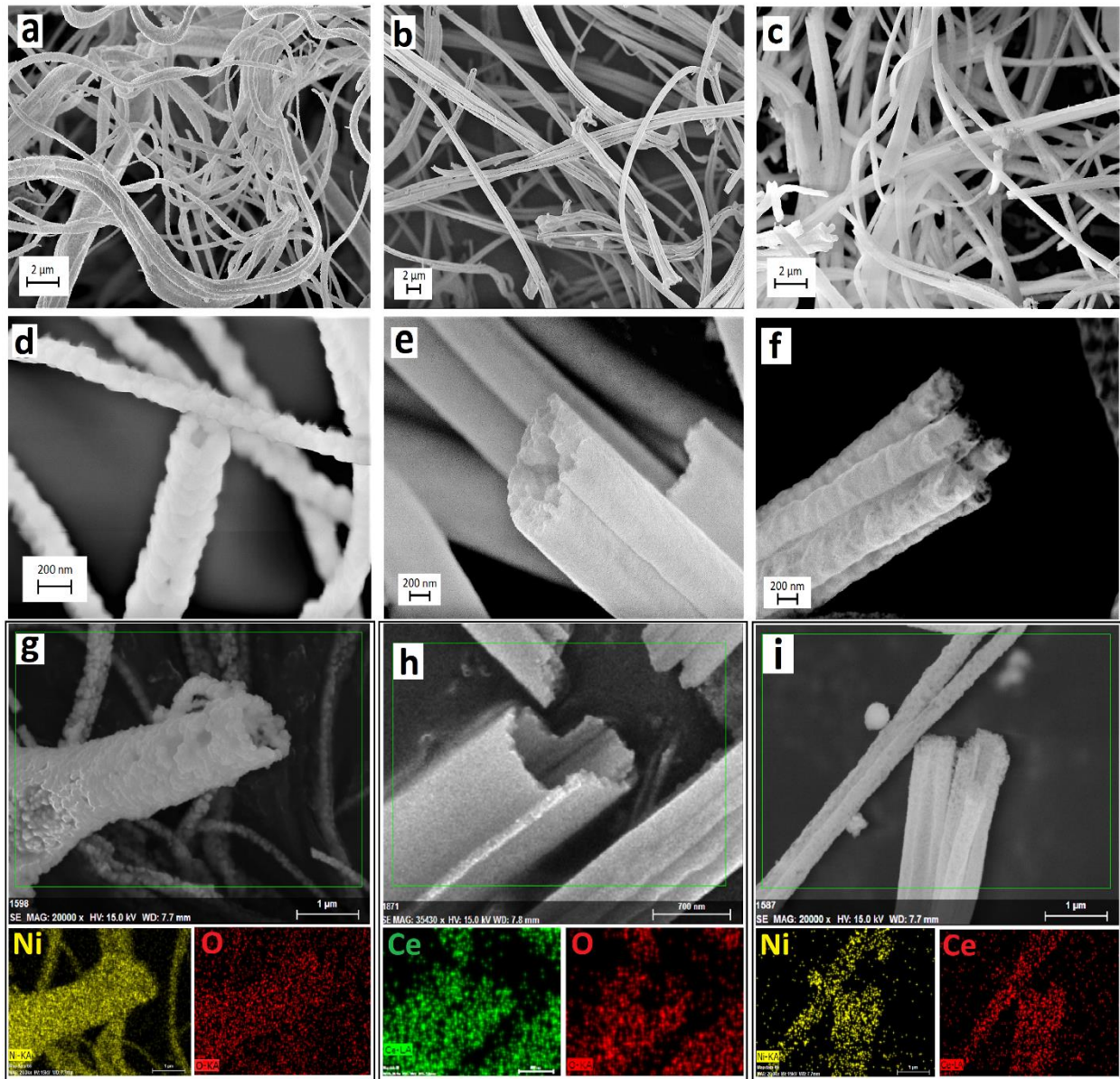


Figura 33 - Imagens FESEM e mapeamento por EDS das fibras ocas (a,d,g) NiO, (b,e,h) CeO₂ e (c,f,i) NiO-CeO₂. Fonte: [122].

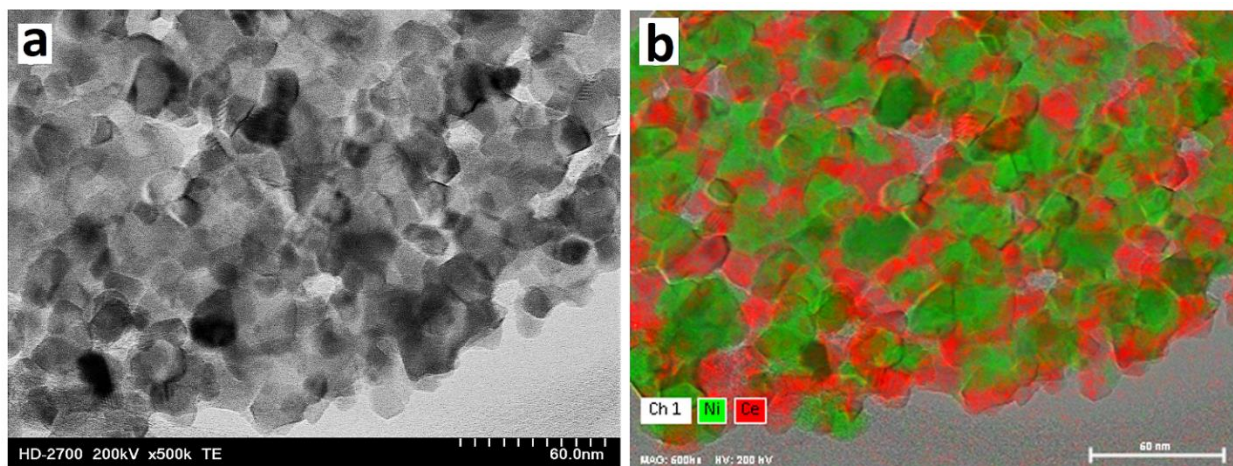


Figura 34 - STEM da superfície da fibra oca compósito NiO-CeO₂ em (a) campo claro e (b) mapeamento por EDS mostrando a distribuição dos elementos Ni e Ce. Fonte: [122].

O comportamento e desempenho eletroquímico das fibras calcinadas foram examinados por meio de medições de CV e GCD. As curvas CV foram registradas em diferentes taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s⁻¹ em uma janela de potencial de 0 - 0,5 V vs. Ag/AgCl em 3 M KOH (Figura 35a-c). Para comparação, um pedaço de espuma de Ni em branco (1 x 1 cm²) também foi estudado a uma taxa de varredura constante de 100 mV s⁻¹. A Figura 35d mostra que a espuma de Ni não tem influência no desempenho eletroquímico dos eletrodos à base de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂. Isso é observado pela área sob a curva CV da espuma de Ni em branco que é muito pequena em comparação com a dos eletrodos fibrosos. As curvas CV de cada amostra mostram picos claramente separados relacionados a processos de oxidação e redução que são característicos de materiais do “tipo-baterias”, ou seja, picos anódicos (corrente positiva) e catódicos (corrente negativa), respectivamente [56,60].

Além disso, com o aumento da taxa de varredura, tanto os picos anódicos quanto os catódicos se deslocam para potenciais mais positivos e negativos, respectivamente, o que pode estar relacionado à rápida difusão de íons no eletrólito, revelando as reações redox, transporte de massa aprimorado e rápida taxas de transporte eletrônico/iônico [253]. Este comportamento e o efeito da polarização do eletrodo indicam que os processos de armazenamento de carga são governados principalmente por um mecanismo faradaico de superfície, sugerindo que as fibras de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂ podem ser classificadas como materiais de eletrodos do tipo-bateria [56,60,236,254,255]. Além disso, o comportamento do tipo-bateria e o mecanismo de reação redox faradaico de superfície podem ser atribuídos às transições redox de Ni²⁺/Ni³⁺ e Ce³⁺/Ce⁴⁺. Curiosamente, os picos redox de Ni²⁺/Ni³⁺ e Ce³⁺/Ce⁴⁺ não foram discerníveis nas curvas CV do eletrodo NiO-CeO₂ (Figura 35c) mostrando que os picos redox parecem estar se fundindo

provavelmente devido à correspondência da faixa de potencial da mudança de valência reversível no eletrodo NiO-CeO₂ [235], embora a faixa de potencial dos picos catódicos para eletrodos à base de NiO puro e CeO₂ seja claramente diferentes (Figura 35a,b). Considerando isso, os prováveis processos associados ao comportamento tipo-bateria de eletrodos à base de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂ são demonstrados pelas seguintes reações reversíveis (Equação 33 e Equação 34) [234,236,240]:



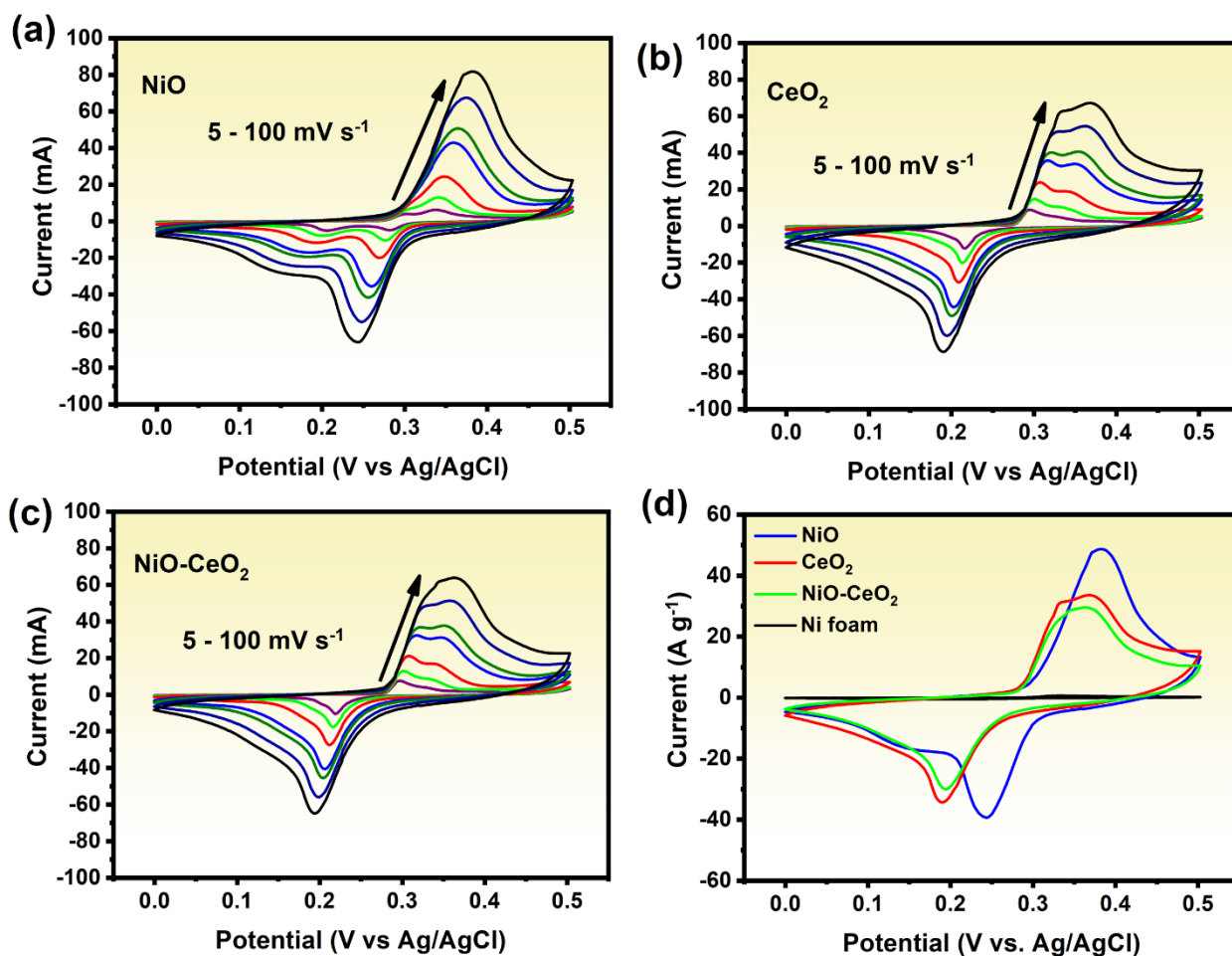


Figura 35 - Curvas CV de (a) NiO, (b) CeO₂ e (c) eletrodos à base de NiO-CeO₂ medidos em diferentes taxas de varredura em 3 M KOH, e (d) Comparação de curvas CV registradas a 100 mV s⁻¹. Fonte: [122].

A Figura 36 mostra as relações quase lineares entre as correntes de pico anódicas e catódicas (i_p) versus a raiz quadrada das taxas de varredura ($v^{1/2}$) extraídas dos gráficos de CV. A partir destes gráficos podem-se obter valores de slope de 311, 233 e 225 (correntes anódicas) e -252, -229 e -221 (correntes catódicas) para eletrodos à base de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂, respectivamente. Esses valores indicam taxas de difusão com reações redox de superfície características de processos de armazenamento de carga (processos limitados por difusão), confirmando novamente o comportamento do tipo-bateria [234,236,256]. Assim, a partir das inclinações (Figura 36) e da área sob as curvas de CV (Figura 35d), as taxas de difusão das reações redox de superfície para o eletrodo de fibras de NiO puro são maiores do que para as fibras de CeO₂ puro e mesmo para o NiO-CeO₂, e pode estar relacionado à baixa condutividade eletrônica do CeO₂, o que reduz consideravelmente o processo redox da superfície.

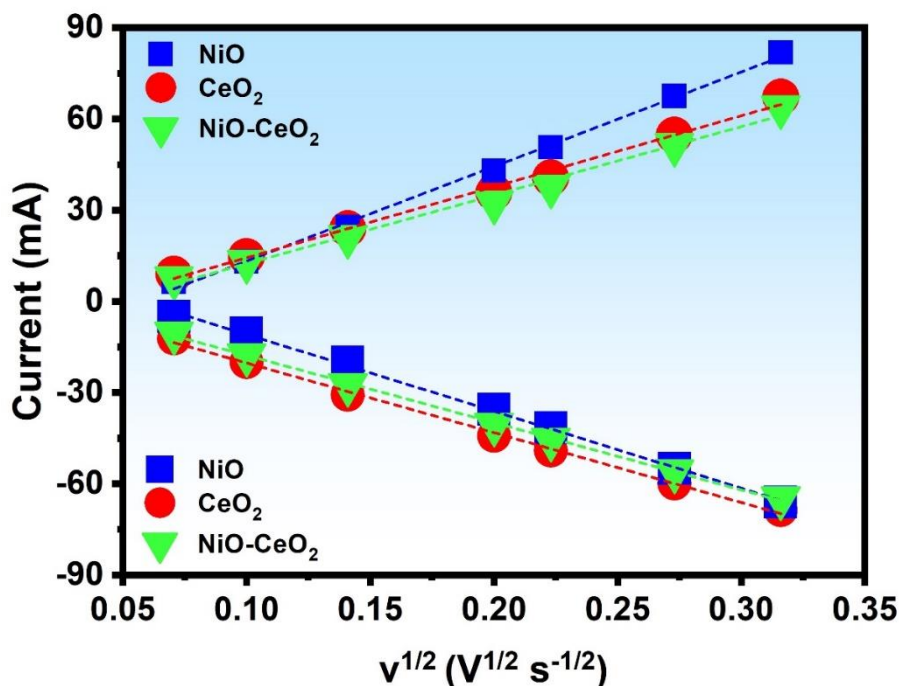


Figura 36 - Gráficos de correntes de pico (i_p) versus raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) com taxas de varredura variando de 5 a 100 $mV s^{-1}$. Fonte: [122].

A Figura 37a-c exibe as curvas de GCD registradas para eletrodos à base de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂ em 3 M KOH em diferentes correntes específicas variando de 1 a 10 $A g^{-1}$ em uma janela de potencial de 0 - 0,5 V vs. Ag/ AgCl. Ao contrário das curvas de GCD de materiais semelhantes a capacitores, as fibras de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂ mostram um platô de tensão em suas curvas GCD que é típico de eletrodos do tipo-bateria [56,60,254]. Desta forma, a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos estudados neste artigo é adequadamente expressa como capacidade específica ($C g^{-1}$) usada para eletrodos com comportamento do tipo bateria, em vez de capacitância específica ($F g^{-1}$) frequentemente usada para eletrodos de capacitores e supercapacitores [257]. As capacidades específicas (Q_s) foram calculadas usando a seguinte Equação 35:

$$Q_s = i \Delta_t m$$

Equação 35

onde i é a corrente de descarga (em A), Δ_t é o tempo de descarga (em s) e m é a massa de material ativo (em g) [236,241]. Conforme mostrado pelas curvas GCD, o eletrodo de NiO puro apresenta tempos de carga e descarga maiores, quando comparado aos eletrodos à base de CeO₂ e NiO-CeO₂. A Figura 37d mostra a capacidade específica para eletrodos de fibra oca à base de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂. O tempo de descarga superior do eletrodo de NiO torna-se claramente proeminente à

medida que a corrente específica aumenta, resultando em valores maiores de capacidade específica de 125, 99, 85 e 70 C g^{-1} em correntes específicas de 1, 3, 5 e 10 A g^{-1} , respectivamente, em comparação com a amostra de CeO_2 (110, 78, 65 e 50 C g^{-1}) e NiO-CeO_2 (84, 60, 50 e 46 C g^{-1}) nas mesmas correntes específicas. Além disso, nossos eletrodos à base de fibras ocas de NiO e NiO-CeO_2 apresentaram melhor desempenho eletroquímico do que os relatados anteriormente, 45 C g^{-1} para NiO obtido pelo método de calcinação de nitrato [258] and 14 C g^{-1} for NiO-CeO_2 obtained by a co-precipitation method [236]. Ainda assim, nosso eletrodo de fibras ocas de CeO_2 mostrou uma capacidade específica 2,6 vezes maior que os nanocubos de CeO_2 (18-20 nm) a uma densidade de corrente de 5 A g^{-1} [259].

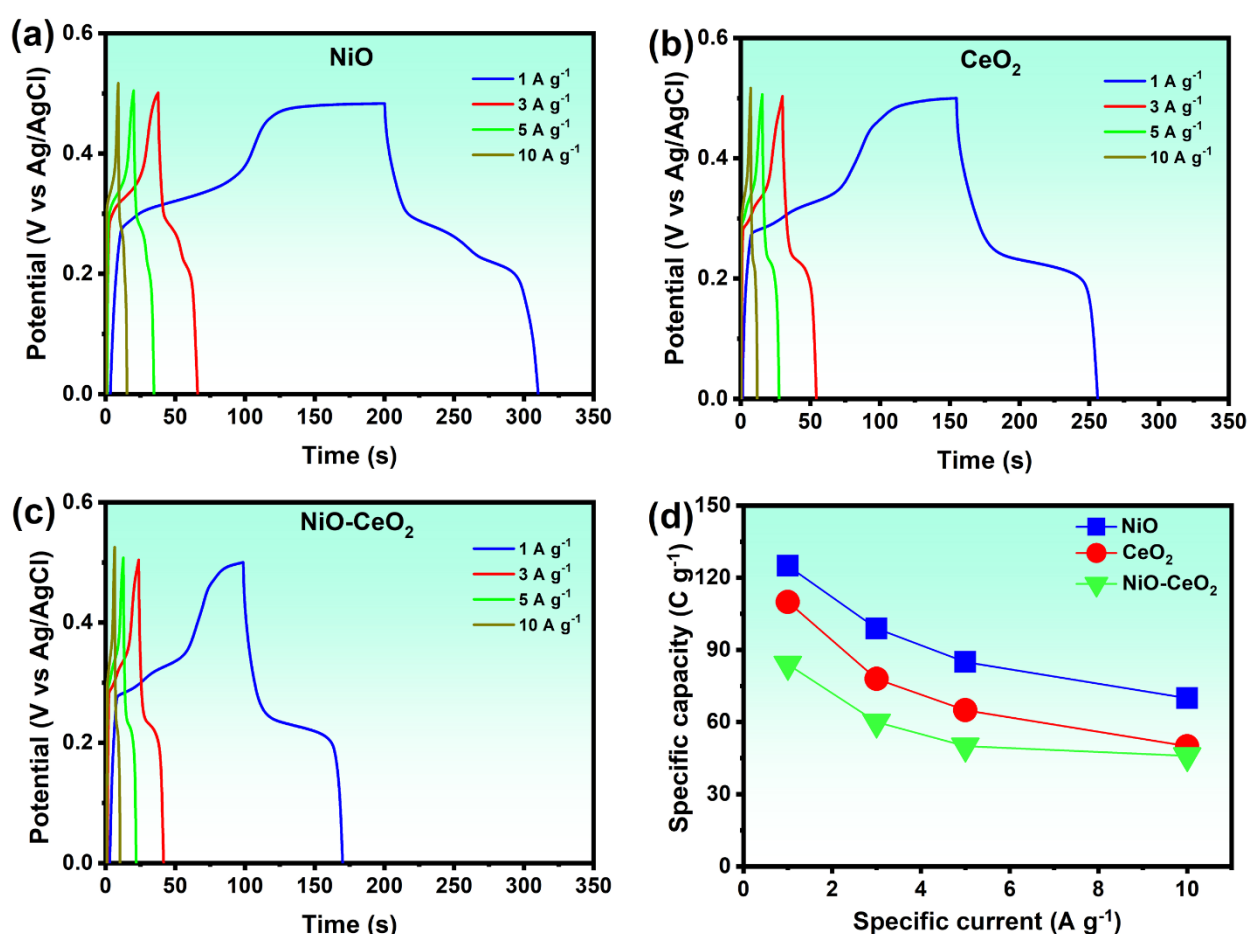


Figura 37 - Curvas de GCD de (a) NiO , (b) CeO_2 e (c) NiO-CeO_2 , e (d) capacidade específica medida em correntes específicas variando de 1 - 10 A g^{-1} . Fonte: [122].

Análises de espectroscopia de impedância (EIS) foram realizadas para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos no processo de armazenamento de carga. Os dados foram analisados na faixa de frequência de 0,1 Hz-10 kHz com uma perturbação senoidal de 5 mV sob potencial de circuito aberto (OCP). Os resultados dos eletrodos de NiO , CeO_2 e NiO-CeO_2 são

mostrados como gráficos de Nyquist na Figura 38a. De acordo com as observações no gráfico de Bode (Figura 38b), o processo de armazenamento de carga é governado por duas constantes de tempo ($\tau = RC$) características de vários processos eletroquímicos, vistos nas regiões de alta-média e baixa frequência, que estão associadas com transferência de carga e processos difusivos ($(R_{CT}W)/CPE_1$), respectivamente. Enquanto uma segunda constante de tempo em baixa frequência (R_{EL}/CPE_2) está associada a processos de transferência de elétrons entre o material ativo e o substrato. Assim, o modelo de circuito equivalente (ECM) inserido no esquema da Figura 39 foi utilizado para ajustar os espectros. O ECM consiste em R_S (resistência de solução); R_{CT} (resistência de transferência de carga faradaica na interface de material ativo e eletrólito) em série com W (impedância de Warburg, que modela a resistência associada a processos difusivos) e em paralelo com um CPE_1 (elemento de fase constante); R_{EL} (resistência de eletrodo/substrato (espuma de Ni)) está em paralelo com um CPE_2 [260]. Todos os valores dos ajustes dos espectros de impedância estão mostrados na Tabela 11.

Os baixos valores de R_S sendo 0,38, 0,41 e 0,43 Ω adquiridos para eletrodos de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂, respectivamente, revelam o bom contato físico entre material ativo e substrato. A R_{CT} é o parâmetro usado para avaliar a cinética de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito. É equivalente ao diâmetro do semicírculo na região de alta frequência [261]. A partir do ajuste dos espectros, os valores R_{CT} obtidos foram 1,03, 37,45 e 119,9 Ω para NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂, respectivamente. A maior capacidade específica apresentada pelo eletrodo de NiO se deve também ao seu menor valor de R_{CT} , que acelera os processos de transferência de elétrons [239]. Além disso, a observação do semicírculo no domínio das altas frequências confirma a classificação dos eletrodos como sendo do tipo-bateria [56].

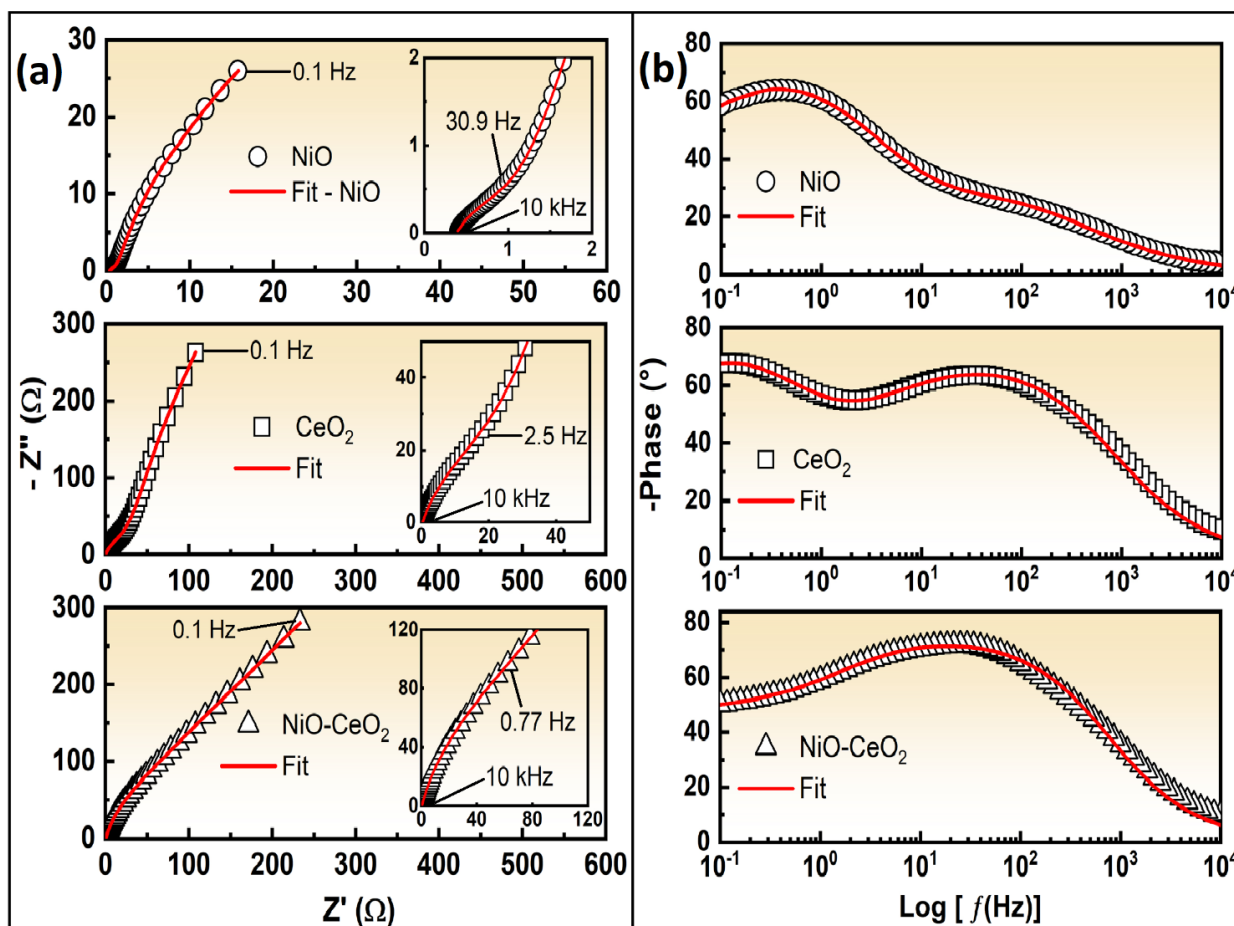


Figura 38 - Espectros de impedância eletroquímica registrados em 3 M KOH. Gráficos de Nyquist (a) e gráficos de Bode (b). Nos gráficos de Nyquist, as setas nos espectros indicam baixa (0,1 Hz) e alta frequência (10 kHz), e as frequências de relaxamento (30,9, 2,5 e 0,77 Hz). Fonte: [122].

Embora outras características do eletrodo possam contribuir para a redução da capacidade, como o largo diâmetro da fibra, a baixa condutividade do CeO_2 é o fator determinante para essa diferença significativa [262]. Essa observação corrobora com a elevada resistência na interface entre o material ativo e o substrato (R_{EL}) encontrada para os eletrodos CeO_2 e NiO-CeO_2 , que foram de 1229 e 1370 Ω , respectivamente. Em contraste, o eletrodo de fibra de NiO mostra um valor de R_{EL} significativamente menor de 71,7 Ω , revelando a melhor condutividade eletrônica de NiO em comparação com CeO_2 . Em termos de resistências globais ($R_{\text{CT}} + R_{\text{EL}}$), fundamentais nos processos de armazenamento de energia, o NiO apresenta um desempenho que representa cerca de duas ordens de grandeza superior ao do composto NiO-CeO_2 . Além disso, os valores de impedância de Warburg são consideravelmente mais baixos para o NiO (14,37 $\Omega \text{ s}^{-0,5}$) em comparação com CeO_2 (128,3 $\Omega \text{ s}^{-0,5}$) e NiO-CeO_2 (258,1 $\Omega \text{ s}^{-0,5}$). Isso sugere que a estrutura oca dessa fibra proporciona maior difusão de íons do eletrólito na estrutura do material ativo [263].

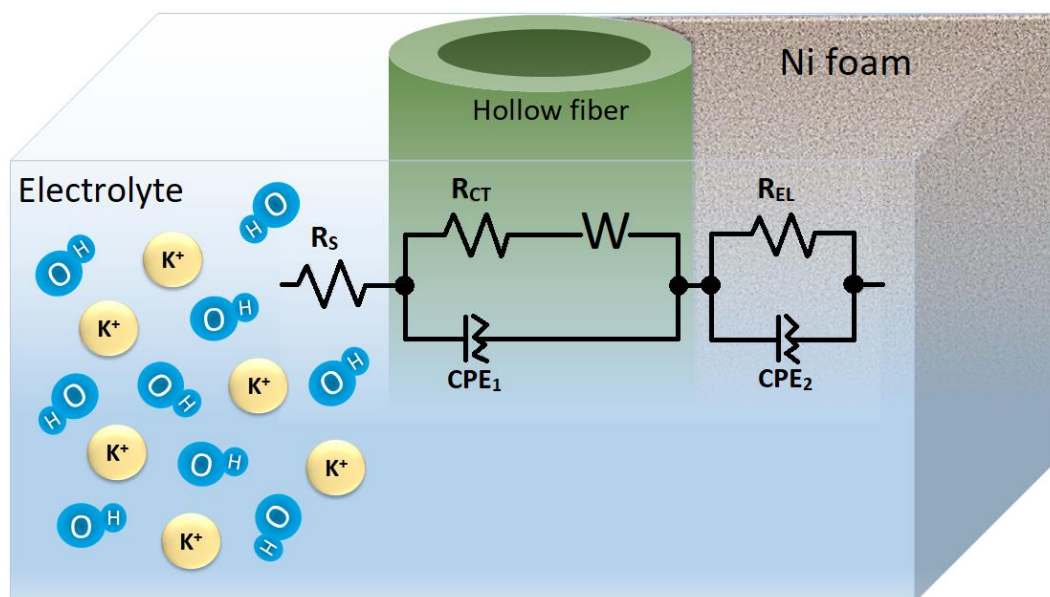


Figura 39 - Vista esquemática mostrando a interface eletrólito/material ativo (fibra oca)/substrato e o modelo de circuito equivalente (ECM) usado para ajustar os espectros de impedância. Fonte: [122].

A frequência (f) e o tempo (τ) de relaxação associados aos processos de transferência de carga foram calculados para cada sistema. O f é obtido pela Equação 36:

$$f = (2\pi R_{CT}C)^{-1} \quad \text{Equação 36}$$

mas, para isso os parâmetros do CPE foram previamente convertidos em capacitância verdadeira (C) através da Equação 30. Assim, τ em segundos pôde ser obtido a partir da Equação 37:

$$\tau = f^{-1} \quad \text{Equação 37}$$

Os tempos de relaxamento correspondentes foram 0,03, 0,39 e 1,28 s para NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂, respectivamente. Isso mais uma vez revela a melhor cinética do eletrodo de NiO para processos de transferência de carga durante o armazenamento de energia [239,261]. Os resultados da análise de EIS fornecem uma compreensão clara sobre o melhor desempenho apresentado pelo eletrodo de fibra oca de NiO.

Tabela 11 - Resultados do ajuste dos espectros de impedância obtidos sob potencial de circuito aberto. Fonte: [122].

Eletrodo	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	CPE_1 ($S s^{-1}$)	n_1	C (mF)	W ($\Omega s^{-0,5}$)	R_{EL} (Ω)	CPE_2 ($S s^{-1}$)	n_2	f (Hz)	τ (s)
NiO	0,38	1,03	0,0078	0,64	5,03	14,37	71,7	0,0527	0,87	30,9	0,03

CeO₂	0,41	37,45	0,0030	0,78	1,68	128,3	1229	0,0071	0,96	2,52	0,39
NiO-CeO₂	0,43	119,9	0,0022	0,83	1,71	258,1	1370	0,0069	0,91	0,77	1,28

Curiosamente, trabalhos anteriores relataram o desempenho eletroquímico do NiO [235], CeO₂ [256] e NiO-CeO₂ [236] para dispositivos de armazenamento de energia. No entanto, os eletrodos de fibras ocas de NiO, CeO₂ e NiO-CeO₂ aqui obtidos por SBS mostraram desempenho eletroquímico superior aos relatados anteriormente [235,236,256], sugerindo que suas características morfológicas contribuíram de forma positiva para potencializar o mecanismo de armazenamento de cargas. Isso pode ser reforçado pelas vantagens das estruturas ocas e unidimensionais (1D), conforme destacado na parte introdutória deste trabalho. Embora as nanofibras NiO-CeO₂ tenham sido exploradas com sucesso em processos fotocatalíticos devido à heterojunção NiO (tipo p)/CeO₂ (tipo n) [252], aqui não observamos esse efeito sinérgico. Embora o eletrodo de fibras ocas de NiO-CeO₂ tenha características morfológicas favoráveis para um bom desempenho eletroquímico, como menor diâmetro de fibra e rugosidade, ele pode ser prejudicado pela baixa condutividade eletrônica do CeO₂ [262]. Isso reduz consideravelmente os processos redox de superfície, uma vez que a contribuição positiva de ambos os óxidos individuais (Ni e Ce) nos processos redox de superfície do óxido misto (NiO-CeO₂) já tenha sido relatada anteriormente [235]. Porém, em nosso caso, isso pode ter sido agravado pela elevada quantidade ($\approx 50\%$) da fase CeO₂ na fibra compósito [262]. Outro fator que pode contribuir para o menor desempenho da fibra compósito é a capacidade teórica de cada fase, onde a do NiO é aproximadamente 4,8 vezes maior que a do CeO₂ [234,239]. Isso comprova que a estrutura é um fator determinante no desempenho do eletrodo, prevalecendo a superioridade das estruturas ocas quando comparadas às estruturas sólidas relatadas na literatura. Isso se torna um fato, uma vez que os eletrodos do tipo-bateria são controlados por processos difusivos [56].

5.4.4. CONCLUSÕES

Fibras ocas à base de óxido de Ni e Ce foram fabricadas com sucesso pela técnica SBS. A composição da fibra exerce uma importante influência em suas características morfológicas e estruturais. A avaliação eletroquímica nos leva a concluir que as fibras exibem um comportamento semelhante à de eletrodos do tipo-bateria em meio alcalino. As fibras ocas de NiO apresentaram o

melhor desempenho eletroquímico com capacidade específica de 125 C g^{-1} a 1 A g^{-1} , seguidas por CeO_2 (110 C g^{-1} a 1 A g^{-1}) e NiO-CeO_2 (84 C g^{-1} a 1 A g^{-1}). Uma análise eletroquímica detalhada por espectroscopia de impedância revelou que a capacidade dos eletrodos de fibras ocas à base de óxido de Ce é limitada por difusão, de acordo com os valores de impedância de Warburg de 14,37, 128,3 e $258,1 \Omega \text{ s}^{-0,5}$ para NiO, CeO_2 e NiO-CeO_2 , respectivamente. De fato, a baixa condutividade elétrica foi outro fator que contribuiu para esses resultados, pois a cinética dos processos eletroquímicos para eletrodos à base de óxido de cério foi prejudicada, com CeO_2 ($37,45 \Omega$) e NiO-CeO_2 ($119,9 \Omega$) contra $1,03 \Omega$ para NiO. No entanto, a capacidade específica de nossas fibras ocas supera a de eletrodos nanoestruturados de mesma composição reportados na literatura. No geral, a técnica SBS se mostra bastante eficiente para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. Este trabalho oferece uma nova alternativa para a produção de promissores eletrodos ocas do tipo-baterias.

5.5. ENGENHARIA DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE Nb₂O₅ A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS PRECURSORAS DE ÓXIDO METÁLICO POR *SOLUTION BLOW SPINNING*

Ceramics International (2023), DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.01.156.

Resumo: Fibras sub-micrométricas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) foram produzidas por *Solution Blow Spinning* (SBS) a partir de nanopartículas do óxido como material de partida dispersas em soluções poliméricas usadas como auxiliar de fiação. Observou-se que as propriedades termo-físicas dos polímeros, ou seja, poli(vinil pirrolidona) (PVP) e poli(álcool vinílico) (PVA), influenciaram significativamente a consolidação da morfologia fibrilar após tratamento térmico por calcinação. No entanto, o tamanho nanométrico das partículas do óxido desempenha o papel principal devido à cinética de formação do pescoço durante a sinterização, de acordo com as simulações de dinâmica molecular, sendo até cinco ordens de grandeza mais eficiente para nanopartículas de 6,5 nm de tamanho. Este trabalho é uma prova de conceito da engenharia de fibras de óxido metálico diretamente de óxidos nanopós usados como precursores.

5.5.1. INTRODUÇÃO

Micro, sub-micrométricas e nanofibras são materiais com inúmeras aplicações tecnológicas [106,264,265] devido as suas propriedades de transportes (carga e massa) [266]. *Electrospinning* é a técnica mais utilizada para a obtenção de estruturas fibrilares [80]. Entretanto, *Solution Blow Spinning* (SBS) [16] surgiu como uma técnica mais segura, econômica e escalável para obter micro, sub-micrométrica e nanofibras de polímeros, cerâmicas, metais e compósitos [16,21]. Independentemente da técnica utilizada, a produção de fibras de óxidos metálicos ocorre por meio da fiação de uma solução polimérica contendo sais metálicos dissolvidos que são convertidos na fase do óxido desejado após tratamento térmico para remoção do polímero e calcinação completa [267]. No entanto, dependendo dos materiais de partida utilizados, este processo pode ser bastante caro, principalmente se forem obtidas fibras à base de metais de terras raras, o que dificulta aplicações práticas mesmo com todo o potencial associado aos materiais fibrosos [80]. Portanto, uma alternativa mais barata seria a utilização de óxidos na forma de pó ou diretamente como extraídos na natureza para obter a morfologia fibrilar. No entanto, até onde sabemos, este é o primeiro trabalho a usar o SBS para obter fibras sub-micrométricas de óxido metálico partindo de pós como material precursor.

Assim, motivados pela escassez de literatura e pelo desafio de produzir fibras de óxido metálico a partir de partículas dispersas diretamente em uma solução polimérica como materiais precursores, neste trabalho exploramos o uso da técnica SBS para projetar fibras de óxido metálico a partir de suas nanopartículas. Dentre vários óxidos metálicos amplamente estudados, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) foi escolhido como prova de conceito devido ao seu grande número de aplicações na área médica, (foto)catálise, sensores e energia [268,269]. Poli(vinil pirrolidona) (PVP) e poli(álcool vinílico) (PVA) foram usados como agentes de fiação devido ao seu baixo custo, aspectos ecologicamente corretos e boa fiabilidade por SBS em altas proporções de óxido/polímero [17]. A estratégia aqui demonstrada, além de ser mais econômica, abre novas possibilidades para a engenharia de óxidos metálicos na morfologia fibrilar diretamente de suas formas particuladas usadas como precursores.

5.5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Poli(vinil pirrolidona) (PVP, $M_w = 1.300.000$ g/mol, Engenharia das Essências - Brasil), poli(álcool vinílico) (PVA-110, $M_w = 49.000$ g/mol, Kuraray-Brasil), pós de óxido de

nióbio (99,9% , Nb_2O_5 , foi gentilmente doado pela empresa AMG - Brasil), etanol (99%, Vetec-Brasil) e água deionizada foram utilizados como materiais de partida.

Moagem e análise do tamanho de partículas do Nb_2O_5 : Os pós de óxido de nióbio (Nb_2O_5) recebidos foram suspensos em etanol e moídos por via úmida conforme relatado na referência [268]. Foi utilizado um moinho convencional (SERVITECH, CT-241) carregado com bolas de zircônia (5 mm de diâmetro, 25 bolas) e rotação de 60 rpm por 1 e 2 h. Em seguida, as partículas foram espalhadas em uma placa de Petri para evitar aglomeração durante a secagem em estufa a 80 °C durante a noite. As amostras obtidas foram rotuladas de acordo com seus respectivos tempos de moagem como Nb1 (1h) e Nb2 (2h).

Otimização da razão de materiais orgânico/inorgânico: Inicialmente, foi realizado um estudo para determinar a maior relação inorgânica/orgânica entre o polímero (PVA e PVP) e o pó de Nb_2O_5 , visando a fiação da maior quantidade possível de pó nas soluções precursoras [11]. Assim, observações experimentais baseadas na estabilidade do jato polímero/pó durante a fiação (sem interrupções) sugeriram que a melhor relação inorgânico/orgânico encontrada foi de 2:3.

Preparação das soluções precursoras: Primeiro, uma solução de 16% em peso de PVA em água deionizada e uma solução de 9% em peso de PVP em etanol foram preparadas conforme relatado, respectivamente em [270] e [247]. Em seguida, 66% em peso (2/3 em relação ao peso dos polímeros) de pó de Nb_2O_5 (proporção 1:1 de Nb1/Nb2) foi adicionado a cada solução polimérica seguida por um banho ultrassônico por 40 min. Os parâmetros de rotação do SBS foram: vazão = 2,5 mL/h, pressão = 0,41 MPa, distância de trabalho = 40 cm e umidade = 40-56%. As mantas fibrosas foram aquecidas até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e mantidos por 2 h na temperatura final até a completa eliminação do polímero.

Caracterização estrutural e morfológica, e simulação de dinâmica molecular: O tamanho das partículas após moagem foi determinado por dispersão dinâmica de luz (DLS) usando um Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern Panalytical, EUA) com uma configuração de Nb_2O_5 de coeficiente de absorção de 0,21 cm^{-1} e índice de refração de 2,34 [268]. As medições foram realizadas em água destilada usando uma concentração de 1% em peso dispersa em banho ultrassônico por 20 min. A difração de raios X (DRX) foi conduzida em um difratômetro D8 Advance da Bruker com uma fonte de radiação Cu Ka (1,5418 Å) operado a 40 kV e 40 mA e tamanho de passo de 0,002. Para o método de refinamento Rietveld, o software GSAS-2 [271] foi utilizado para análise quantitativa de fases e determinação do parâmetro de rede. A análise da morfologia da fibra após

a calcinação foi avaliada usando uma microscopia eletrônica de varredura por de emissão de campo (FESEM, Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP). A análise da composição química do óxido de nióbio recebido foi realizada por espectroscopia de raios-X (EDS) de energia dispersiva usando o mesmo equipamento da FESEM. Os diâmetros das fibras foram medidos a partir de 75 fibras usando o software ImageJ (versão 1.48, NIH, Bethesda, MD, EUA), e os valores de média e desvio padrão foram relatados. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) para PVA e PVP foi realizada usando um Shimadzu DSC-60 Plus. O tempo de sinterização característico (τ) foi calculado para as nanopartículas com os tamanhos determinados pela análise de DLS usando simulações de dinâmica molecular (*molecular dynamics simulations*, MDS) aplicando a Equação 38 adaptada por [272].

$$\tau = 7.44 \times 10^{16} d_p^4 T \exp \left(\frac{258000}{RT} \left(1 - \left(\frac{3.4 \times 10^{-9}}{d_p} - \frac{T}{4100} \right)^{3.76} \right) \right) \quad \text{Equação 38}$$

onde d_p = diâmetro primário da partícula (em m), R = constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e T = temperatura (em K).

5.5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tamanho de partícula determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS), Figura 40a, mostra uma redução expressiva ao comparar as partículas de Nb₂O₅ como recebido (566 nm) com as moídas por 1 e 2 h que possuem, respectivamente, 61 e 6,5 nm de diâmetro. Isso sugere que o pó recebido tem caráter nanométrico e que o processo de moagem causou apenas desaglomeração das partículas. O refinamento de Rietveld da análise de DRX para Nb₂O₅ recebido, Figura 40b, sugere a presença de duas fases: ortorrômbica (ICSD1840), correspondendo a 94,3%, e monoclinica (ICSD0029), correspondendo a 5,7%. Sendo ambos comuns entre os muitos outros polimorfos cristalinos de Nb₂O₅ [273]. Os valores de $\chi^2 \leq 2.05$ indica a boa qualidade do ajuste. Os resultados de EDS do óxido de nióbio conforme recebido (Figura 40c e Tabela 12) mostram a distribuição homogênea dos elementos O e Nb, onde a razão entre esses elementos pôde ser calculada como O/Nb = 2,42, o que está de acordo com a fase Nb₂O₅ [273], corroborando com os resultados do DRX.

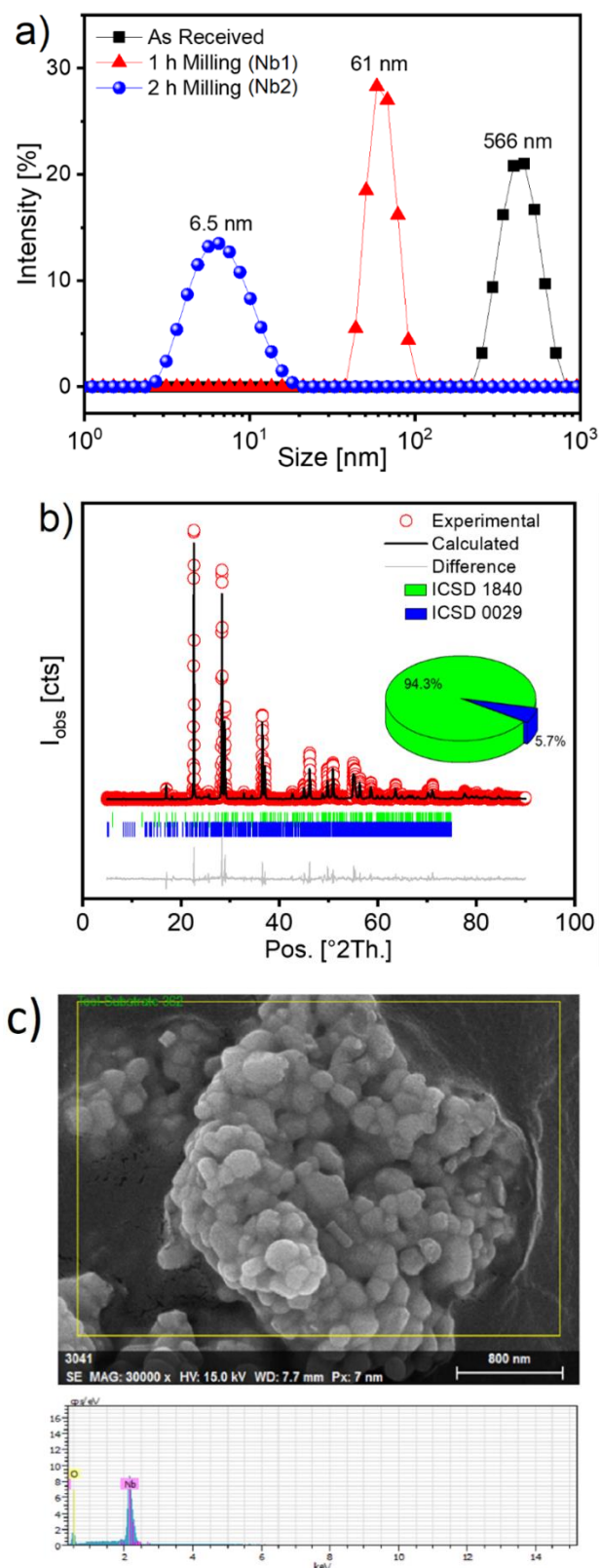


Figura 40 - (a) tamanho de partícula determinado por DLS do Nb₂O₅, (b) padrão de DRX do Nb₂O₅ recebido e (c) espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) dos pós de Nb₂O₅ recebidos. Fonte: [274].

Tabela 12 - Análise de EDS dos pós recebidos de Nb₂O₅. Fonte: [274].

El/AN	Series	Unn. C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Erro (1 Sigma) [wt.%]
Nb/41	L-series	45,39	70,53	29,18	1,67
O/8	K-series	18,97	29,47	70,82	2,73
Total:		64,37	100,00	100,00	

Após os testes preliminares para determinar a proporção otimizada de inorgânico/orgânico (Nb₂O₅: polímero) como 2:3, todas as soluções precursoras foram preparadas adicionando 66% em peso do pó total (Nb1, Nb2 ou Nb1+Nb2) em relação à massa de polímero (PVP ou PVA), conforme resumido na Tabela 13, enquanto a concentração de polímero foi mantida a mesma, ou seja, 16% em peso de PVA em água deionizada e 9% em peso de PVP em etanol.

Tabela 13 - Composições preparadas com diferentes proporções entre os pós de Nb1 e Nb2 e observações do processo de fiação (estabilidade do jato) para cada composição com o respectivo polímero. Fonte: [274]

Composição	Nb1 (%)	Nb2 (%)	Amostra/ Polímero	Fiabilidade do PVA	Amostra/ Polímero	Fiabilidade do PVP
X1	100	0	X1-PVA	Difícil	X1-PVP	Fácil
X2	50	50	X2-PVA	Fácil	X2-PVP	Fácil
X3	0	100	X3-PVA	Fácil	X3-PVP	Difícil

Foi utilizado um bico com putrusão de 15 mm para forçar a evaporação da água e permitir a fiação do PVA [270], enquanto um de 2 mm foi usado para PVP (Figura 41a), uma vez que este polímero foi fiado a partir de solventes não-aquosos. A análise da FESEM revela que as fibras precursoras utilizando PVP podem produzir fibras Nb₂O₅ após o processo de calcinação a 800 °C. A Figura 41b,d,f mostra que nenhuma morfologia fibrilar foi obtida para as amostras produzidas para as composições X1-PVA, X2-PVA ou X3-PVA, usando PVA como agente de fiação. Apenas aglomerados de partículas foram observados após a calcinação. A amostra X1-PVP também apresentou apenas aglomerados de partículas (Figura 41c). No entanto, as composições X2-PVP e X3-PVP mantiveram a estrutura fibrilar após a calcinação, revelando o sucesso do processo de sinterização de nanopartículas (Figura 41e,g). Em particular, a amostra X2-PVP manteve com sucesso sua morfologia fibrilar mostrando sub-microfibras com um diâmetro médio de 0,624 µm e algumas dezenas de micrômetros de comprimento (Figura 42). Por outro lado, a composição X3-PVP apresentou fibras unidas (Figura 41g), e a distribuição média dos diâmetros não foi calculada

para evitar resultados imprecisos. No entanto, é possível observar sub-microfibras ($< 1 \mu\text{m}$) com predominância de microfibras devido à sua coalescência entre si. Choi *et al.* [275] relataram nanofibras de TiO_2 por eletrofiação usando uma dispersão de pós de TiO_2 em uma solução polimérica. No entanto, de acordo com seus resultados (Figura 1a na referência [275]), a amostra deve ser atribuída como nanofibrilas em vez de nanofibras devido à baixa relação de aspecto comprimento/diâmetro (L/D) [266]. A Tabela 14 mostra uma comparação dos diâmetros obtidos para vários óxidos preparados por SBS e *Electrospinning* usando vários precursores químicos.

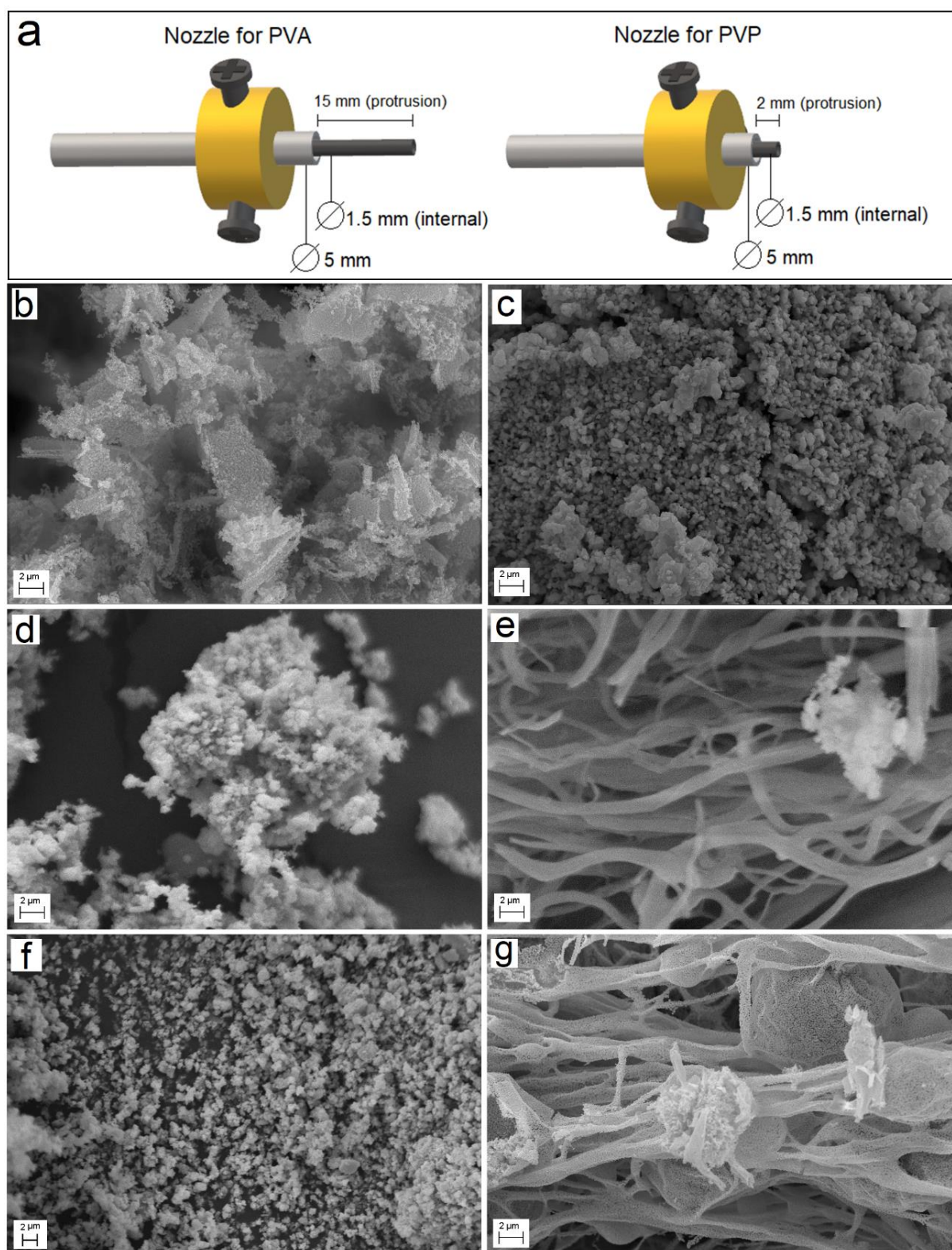


Figura 41 - (a) Esquema do bico usado para fiar os diferentes polímeros. Imagens FESEM das sub-microfibras preparadas após processo de calcinação com as formulações: (b) X1-PVA, (c) X1-PVP, (d) X2-PVA, (e) X2-PVP, (f) X3-PVA, e (g) X3-PVP. Fonte: [274].

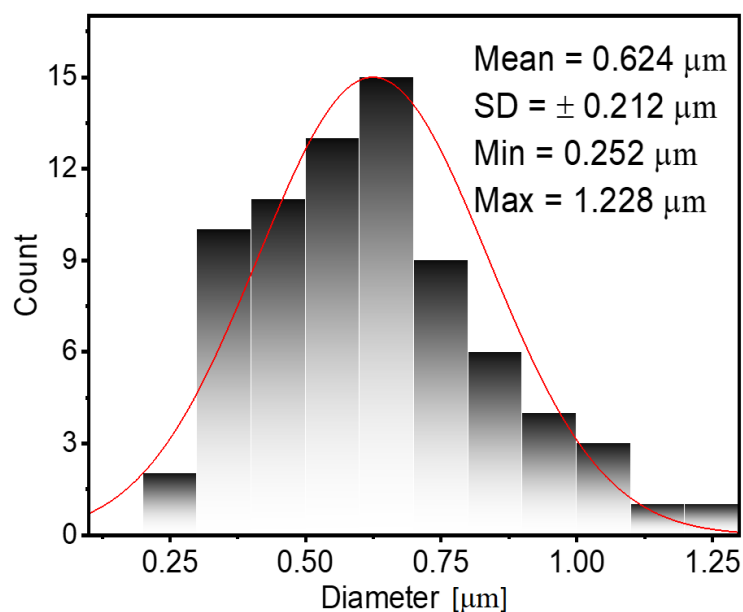


Figura 42 - Distribuição média dos diâmetros da amostra X2-PVP. Fonte: [274].

Tabela 14 - Comparação do diâmetro médio obtido para fibras de vários óxidos por *Electrospinning* e SBS usando diferentes precursores. Fonte: [274].

Óxido	Precursor / método	Diâmetro	Referência
Nb₂O₅	Nb ₂ O ₅ pós / SBS	0,624 μm	Neste trabalho
Nb₂O₅	Nb(V) etóxido, sol-gel / ES	0,430 μm	[276]
TiO₂	TiO ₂ pós / ES	0,500 μm	[275]
TiO₂	Isopropóxido de titânio (IV) / SBS	0,260 μm	[17]
SnO₂	Cloreto de Sn(II) / ES	0,200 μm	[277]
SnO₂	Cloreto de Sn di-hidratado / SBS	0,320 μm	[88]
CoFe₂O₄ CuFe₂O₄ NiFe₂O₄	Nitratos de Co, Cu e Ni / ES	0,200 μm	[214]
CoFe₂O₄ CuFe₂O₄ NiFe₂O₄	Nitratos de Co, Cu e Ni / SBS	0,200 – 0,257 μm	[213]

As diferentes características de cada polímero influenciam substancialmente a consolidação da estrutura fibrilar antes e depois do tratamento térmico. Ainda sobre a físico-química dos polímeros em solução, vale ressaltar que um fator que irá influenciar na manutenção da morfologia fibrilar do Nb_2O_5 é o tamanho da cadeia polimérica e seu impacto no volume excluído, refletindo na conformação da cadeia e, conseqüentemente, sua interação com nanopartículas em solução [278]. De acordo com a teoria do volume excluído de Flory [279], as extremidades de uma cadeia polimérica em solução tendem a se afastarem umas das outras, sendo este efeito mais pronunciado para cadeias mais longas. Isso sugere que seria de se esperar que as nanopartículas de Nb_2O_5 fossem mais empacotadas pelas cadeias de PVP durante a rápida evaporação do solvente no processo de fiação por SBS. Dessa forma, as cadeias de PVA irão assumir um modelo esférico e enrolado, o que sugere que a interação com as nanopartículas ainda em solução ocorrerá nos lados externos da cadeia, reduzindo seus pontos de contato com as nanopartículas em relação às cadeias de PVP, devido à diferença nos comprimentos das cadeias [280]. Fenômeno similar tem sido observado para o compósito poli(metacrilato de metila) e nanopartículas de TiO_2 preparado por SBS [281].

Outro fator é a relaxação molecular ligada à flexibilidade das cadeias do PVA (alta) e PVP (baixa), que é fundamental para evitar o colapso da morfologia durante o aquecimento. Isso se reflete imediatamente nas diferentes temperaturas de transição vítrea (T_g) de cada polímero, que foram $\approx 72^\circ\text{C}$ para PVA e $\approx 180^\circ\text{C}$ para PVP, conforme revelado pela análise DSC na Figura 43a, e estão em linha com a literatura [282]. Assim, hipotetizamos que, devido ao tamanho do anel de pirrolidona do PVP, a flexibilidade da cadeia é drasticamente reduzida, dificultando mudanças conformacionais ao aquecer e, portanto, mantendo a morfologia fibrilar. Ao mesmo tempo, o anel de pirrolidona pode atuar em um processo de ciclização da cadeia por meio da estabilização oxidativa, muito parecido com o que ocorre no poli(acrilonitrila) (PAN) [283] para formar fibras de carbono que sustentam a estrutura sem relaxamento molecular até que as partículas comecem a coalescer por sinterização [284]. Este fator tem sido utilizado com sucesso para controlar a morfologia na obtenção de nanofibras ocas de óxidos metálicos pelo nosso grupo [124,213]. Além disso, o tamanho nanométrico das partículas de Nb_2O_5 favorece a sinterização por difusão superficial devido à sua alta energia superficial [272], visto que tendem a se aproximar à medida que o polímero vai degradando no tratamento térmico.

De acordo com o tempo de sinterização característico (τ) proposto por [285,286] usando simulações de dinâmica molecular, que corresponde ao tempo para o diâmetro do pescoço da

sinterização atingir 83% do diâmetro inicial da partícula na sinterização de nanopós, o mecanismo é ativado termicamente e dependente do tamanho da partícula, conforme a Equação 38 adaptada por [272]. Isso sugere que, para a mesma temperatura, a cinética de crescimento do pescoço na sinterização é estritamente dependente do tamanho da partícula. Assim, avaliando a cinética de sinterização, refletida em τ , a Figura 43b mostra a simulação usando a Equação 38 do processo de sinterização de duas nanopartículas (com os tamanhos de Nb1 e Nb2), assumindo suas formas completamente esféricas, que coalescem para formar uma única partícula no final da sinterização, para uma faixa de temperatura de 300 – 900 °C. Consequentemente, é possível observar que o tempo de sinterização característico para as nanopartículas de Nb1 (61 nm) seria de até cinco ordens de grandeza maior do que para as nanopartículas de Nb2 (6,5 nm) a 800 °C, que foi a temperatura de residência na calcinação usada neste trabalho. Como as partículas de Nb2 estão presentes em maior número nas formulações de Nb1 devido a sua maior área superficial causada por partículas nanométricas, haverá mais pontos de contato com partículas maiores (61 nm). Portanto, é razoável dizer que as partículas de Nb2 são responsáveis pela nucleação da sinterização das demais, o que consequentemente permite a estabilização da morfologia fibrilar em temperaturas relativamente baixas, sem a necessidade da fusão do óxido. Isso também ajuda a entender a morfologia observada na Figura 41g para a amostra X3-PVP onde uma estrutura porosa foi observada devido à falta de contato completo entre as partículas. Como há apenas nanopartículas de Nb2, o processo de sinterização se dará pela coalescência de diferentes embriões.

É importante notar que apesar da temperatura de fusão do Nb_2O_5 ser ≈ 1510 °C, no entanto, de acordo com o diagrama de fases Nióbio-Oxigênio [273], há uma pequena fração deste óxido na fase líquida a 800 °C. Neste caso, a fase líquida pode ser induzida com mais facilidade na superfície das partículas de Nb2, consequentemente favorecendo a mobilidade dos íons na etapa inicial da sinterização pela formação do pescoço que resulta na coalescência das nanopartículas [272]. Assim, de acordo com a fenomenologia apresentada, um mecanismo simples é proposto e apresentado na Figura 43c, com base no que foi exposto. Inicialmente, são apenas nanopartículas Nb1 e Nb2 distribuídas em fibras PVP (etapa 1). À medida que a temperatura aumenta e ocorre a degradação do polímero, as partículas ficam mais próximas umas das outras, iniciando o processo de sinterização pela formação do pescoço (etapa 2). Esses processos são favorecidos pela temperatura e pelo tamanho nanométrico das partículas, conforme já mencionado. E, finalmente, enquanto mantida a 800°C, a morfologia fibrilar é consolidada pela sinterização completa das nanopartículas (etapa 3).

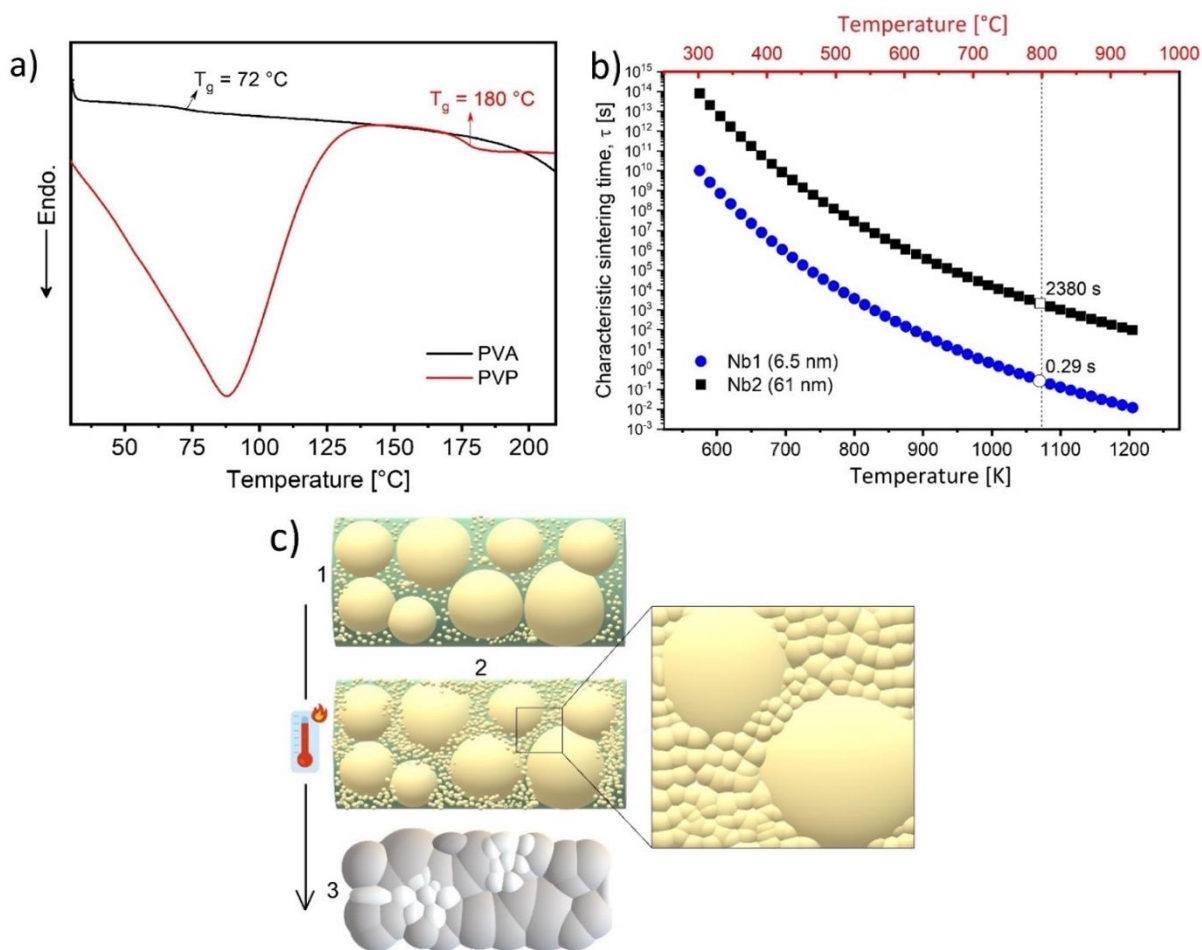


Figura 43 - (a) Resultados do DSC para PVA e PVP; (b) Simulações quantificadas pela Equação 38 do tempo característico de sinterização (τ) para nanopartículas Nb1 e Nb2 na faixa de temperatura de 300 - 900 °C; (c) Esquema proposto de um possível mecanismo responsável pela consolidação da estrutura fibrilar baseado no processo de sinterização. Fonte: [274].

5.5.4. CONCLUSÕES

Sub-micrométricas fibras de Nb_2O_5 foram obtidas com sucesso por SBS a partir de uma solução precursora polimérica usando o óxido na forma de pó com tamanho de partícula variando de 6,5 a 61 nm. A proporção otimizada de pó/polímero foi de 2:3 para um processo de fiação sem intercorrências. O melhor resultado morfológico fibrilar foi obtido para PVP usando uma proporção de 1:1 de Nb1 e Nb2 nanopartículas. Não foi possível obter fibras de Nb_2O_5 usando PVA devido à alta flexibilidade e relaxamento das cadeias de PVA, o que leva ao colapso da morfologia fibrilar mesmo em baixas temperaturas. Caso contrário, as fibras foram obtidas com sucesso usando PVP. A simulação de dinâmica molecular mostrou que o tempo de sinterização característico é cinco ordens de grandeza mais rápido para as nanopartículas com Nb2 quando

comparadas com Nb1 a 800 °C, o que definitivamente contribuiu para a manutenção da morfologia fibrilar. Assim, demonstra-se aqui a possibilidade de engenharia de sub-micrométricas fibras de óxidos utilizando diretamente suas partículas como precursores, dispensando reagentes químicos. Esta estratégia também pode ser aplicada a uma variedade de outros óxidos.

Uma parte complementar deste trabalho está em fase de desenvolvimento visando a aplicação das fibras aqui obtidas de Nb₂O₅ como eletrodos de baterias de íons de sódio. Dada a extraordinária capacidade da fase ortorrômbica do Nb₂O₅ no armazenamento de íons de lítio (Li) e sódio (Na) [287], esse material tem atraído um grande interesse da academia e da indústria na produção de dispositivos acumuladores de cargas (supercapacitores e baterias).

5.6. NANOFIBRAS DE CARBONO AUTOSSUPOORTADAS, FLEXÍVEIS E COM ÁREA DE SUPERFÍCIE ULTRA-ALTA POR *SUPERSONIC SOLUTION BLOWING*: ELETRODOS PROMISSORES PARA SUPERCAPACITORES

Applied Materials Today 31 (2023) 101776. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101776

Resumo: As nanofibras de carbono são de grande interesse tecnológico, mas sua produção em larga escala ainda é um desafio. Pela primeira vez, nanofibras de carbono são obtidas por *Supersonic Solution Blowing* (SSB). Aqui, produzimos mantas de nanofibras de carbono autossuportadas, porosas, flexíveis e com área de superfície ultraelevada em um processo de carbonização de etapa única usando nanofibras de poli(acrilonitrila) (PAN). As amostras foram adicionalmente modificadas usando resina fenólica e álcool furfurílico (FFA). Este último visava aumentar a rugosidade e, assim, incrementar a área de superfície. Verificou-se, no entanto, que as modificações aumentaram o diâmetro médio e reduziram a área superficial e o volume de poros, em comparação com as nanofibras de PAN carbonizadas sem modificação superficial. Uma modificação adicional, uma amostra de nanofibras compostas com nanopartículas de carbono ativado (PAN-CB) incorporadas, foi obtido com um diâmetro de fibra de 60 nm e uma surpreendente área de superfície ultra alta de 4026 m²/g. As amostras com superfícies modificadas, na qual nanofibras de PAN foram mergulhadas em FFA, revelaram fibras carbonizadas com diâmetro de 140 nm e área superficial de 1560 m²/g. Quando usados como eletrodos em células simétricas (células tipo moeda) foram medidos valores de supercapacitância na faixa de 242 – 117 F/g em eletrólito aquoso, sendo comparáveis aos de dispositivos comerciais. O dispositivo simétrico montado com base na amostra PAN-CB forneceu alta densidade de energia e potência (27,2 Wh kg⁻¹ a 0,77 kW kg⁻¹ e 13,6 Wh kg⁻¹ a 192,6 kW kg⁻¹). Assim, a técnica SSB pode ser usada para obter nanofibras de carbono de área superficial ultraelevada (> 4000 m²/g) como novos materiais funcionais para dispositivos independentes de armazenamento de energia sem ativação física ou química das fibras sendo necessária para obter estrutura microporosa. Um coeficiente de área-diâmetro do eletrodo fibrilar fundamental FEADC [medido em m²/(g nm)] é introduzido para caracterizar a dependência da capacitância específica dos eletrodos do supercapacitor nas características das nanofibras de carbono.

5.6.1. INTRODUÇÃO

As nanofibras são materiais unidimensionais (1D) de grande interesse tecnológico que oferecem soluções promissoras para diversas áreas como biomédica, aeroespacial, energia e ambiental [79]. Espera-se que as nanofibras de carbono multifuncionais que tenham robustez, área de superfície ultra-alta e alta condutividade elétrica sejam excelentes candidatas para aplicações energéticas e ambientais [288]. Em particular, mantas de nanofibras de carbono não-tecidas são excelentes candidatos como eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia [289,290]. Elas fornecem uma macroestrutura porosa tridimensional independente com excelentes propriedades de transporte (para cargas e eletrólitos), eliminando a necessidade de suportes e coletores de corrente. Isso é benéfico porque suportes e coletores de corrente aumentam o custo final e as dimensões dos produtos, além de exigir ligantes, que podem aumentar a resistência elétrica interna [291]. Algumas das propriedades das nanofibras de carbono podem ser maximizadas quando a área de superfície é aumentada, o que pode ser alcançado através da formação de poros ou indução de rugosidade superficial [292]. Como materiais de eletrodo para armazenamento de energia, uma estrutura porosa é obrigatória porque uma alta capacitância decorre do acúmulo de cargas em uma dupla camada elétrica na superfície do poro. Assim, quanto maior a área de superfície, maior é a capacidade de armazenamento de energia [55,291]. Portanto, facilitar a formação de poros e rugosidade em nanofibras de carbono individuais é uma das estratégias mais atraentes para melhorar suas propriedades. Essa estratégia pode ocorrer por ativação química usando agentes orgânicos ou inorgânicos, autoativação, ativação de carbonização, pirólise de copolímeros e uso de agentes de ativação [292].

Electrospinning (ES) é uma técnica frequentemente utilizada para produzir micro e nanofibras cujas aplicações vão desde biomédicas até materiais para a energia [80]. No entanto, o alto custo e a baixa produtividade restringem as aplicações da ES em larga escala. O Solution Blow Spinning (SBS) surgiu, por outro lado, como uma alternativa de baixo custo, devido ao seu sistema operacional simplificado, com a vantagem de ser capaz de produzir micro e nanofibras em escala industrial [16,293,294]. O SBS usa um fluxo de gás de alta velocidade a partir de uma configuração de bicos concêntricos onde, através do bico anular externo o ar acelerado sai e estica um jato de polímero que está saindo simultaneamente pelo bico mais interno. Este princípio de operação elimina a necessidade de altas tensões elétricas como no ES [295] e facilita um aumento de 33,3 vezes na taxa de produção do SBS em comparação com ES [296]. Grandes volumes de fibras podem ser produzidos por SBS em um intervalo de tempo muito menor, como mostra a referência

[293] que relataram a produção de mantas de nanofibras de proteína de soja de até 1 m² obtidos em apenas 10 s. Recentemente, uma revisão [21] destacou avanços significativos na produção de micro e nanofibras pela técnica SBS, destacando a eficiência dessa tecnologia para a preparação de diversos materiais fibrosos. No entanto, em alguns casos, o SBS produz fibras com diâmetros ligeiramente maiores que o ES [297], embora não seja necessário, como os resultados de [294] revelam. Nesse contexto, [22] introduziu o *Supersonic Solution Blowing* (SSB), que combina elementos do ES e SBS. No sistema SSB, um jato de polímero eletrofiado, submetido à instabilidade de flexão acionada eletricamente, é atraído para um bocal de Laval usado como contraeletrodo. O bico de Laval emite um fluxo de ar de alta velocidade ($\approx 560 \text{ m s}^{-1}$), que arrasta o jato de polímero lateral e adicionalmente o estica por meio das forças aerodinâmicas. Assim, o sopro supersônico permite uma alta taxa de estiramento da ordem de 10^{10} s^{-1} , produzindo nanofibras de nylon 6 com diâmetro médio de 20 – 50 nm [22].

A necessidade de substituição de combustíveis fósseis por sistemas de energia renovável tem desencadeado pesquisas significativas, já que se discute um novo modelo econômico menos dependente de combustíveis fósseis. Esta não é uma tarefa fácil, porque o modelo socioeconômico global predominante depende principalmente de combustíveis fósseis em praticamente todos os setores, enquanto a competitividade das fontes renováveis de energia ainda é baixa [298]. Assim, é fundamental a importância do desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos para a geração e armazenamento de fontes de energia de alto desempenho, o que torna as células a combustível, células de eletrólise, baterias e supercapacitores um campo de pesquisa ativo. Entre os sistemas de armazenamento de energia, os capacitores eletroquímicos (supercapacitores, SC), divididos em capacitores elétricos de dupla camada (EDLC) e pseudocapacitores (PC), são dispositivos muito promissores porque possuem potencialmente altos valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência, e ciclabilidade superior à das baterias [227,299]. De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, embora o PC possa ter uma capacitância teórica maior do que o EDLC à base de carbono, este último tem a vantagem de ser mais estável e ter uma vida útil mais longa, pois não sofre mudanças de fase e/ou químicas durante os processos de carga e descarga [55]. Na prática, a vida útil de um EDLC é condicionada apenas pela degradação do eletrólito de acordo com a janela de tensão de trabalho [63].

Assim, motivados pelo interesse em melhorar eletrodos para dispositivos autossuportado de armazenamento de energia à base de carbono, neste trabalho a técnica SSB é explorada pela primeira vez para obter nanofibras de carbono de alta porosidade para maximizar sua área

superficial. Assim, nanofibras de carbono à base de PAN foram produzidas, caracterizadas e comparadas com nanofibras de carbono cujas superfícies/estruturas foram modificadas por tratamento químico subsequente para aumentar a rugosidade/porosidade. Como as matrizes de nanofibras de carbono condutoras elétricas estão interligadas e formam uma rede tridimensional porosa que facilita o transporte de carga/eletrolito durante as etapas fundamentais dos processos eletroquímicos, as nanofibras de carbono à base de PAN com diâmetros médios abaixo de 100 nm e área de superfície ultraelevada aqui obtidas se tornam eletrodos promissores para supercapacitores do tipo EDLC.

5.6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Poli(acrilonitrila) (PAN, $M_w = 150.000$ g/mol, Sigma-Aldrich-EUA), N, N-dimetilformamida (DMF, 99,8%, Sigma-Aldrich-EUA), ácido clorídrico (HCl 37%, Sigma-Aldrich-EUA), carbono ativado (*Carbon Black* (CB) CB2000, Cabot Corporation-USA) e álcool furfurílico (FFA, > 98%, Sigma-Aldrich-USA) foram usados como recebidos. A resina fenólica novolac (PhR, Plenco 14043, $M_w \approx 500$ g/mol (correspondente a cerca de 10 unidades fenólicas), em pó, misturada com a hexametenotetramina utilizada como agente de cura, foi gentilmente cedida pela Plastics Engineering Company-USA.

Preparação de fibras de carbono a partir de PAN puro (PAN-Carb): Soluções de PAN com 5 e 6 wt.% em DMF foram inicialmente preparadas de acordo com a literatura [104]. Tipicamente, a PAN foi dissolvida em DMF sob agitação vigorosa a 60 °C por 8 h. Em seguida, 5 mL dessas soluções foram usados para preparar as mantas de PAN puras. As outras mantas usadas para preparar espécimes para modificação de superfície serão discutidas mais adiante.

Preparação de nanofibras de carbono a partir de PAN e carbono ativado (PAN-CB): Para preparar as fibras compostas de PAN/carbono ativado (CB), foi adotado o procedimento de solução precursora da referência [300]. O uso de CB pode potencialmente promover alta condutividade elétrica e aumentar a rugosidade da superfície de nanofibras [300]. Assim, 1% em peso de CB (em relação ao peso de PAN usado na solução) foi adicionado a uma solução de PAN com 6 wt.% em DMF, sonificada por 90 min, seguida de agitação por 4 h.

Preparação de nanofibras de carbono a partir de PAN e resina fenólica (PAN-PhR): Embora o PAN seja um bom precursor para a obtenção de nanofibras de carbono, o PhR também é atrativo

para esse fim. Assim, PhR foi misturado com PAN, para obter nanofibras de carbono. Inicialmente, as soluções de PAN/PhR foram misturadas na proporção de 1:1 em peso, com concentrações dos polímeros de 6 e 8 wt.% em DMF, respectivamente. A solução de mistura era fiável, embora o processo de formação de fibra fosse intermitente. Consequentemente, as concentrações de polímero foram aumentadas para 10% em peso em DMF. Assim, 0,3 g de PAN e 0,3 g de PhR foram dissolvidos em 6 mL de DMF sob agitação vigorosa a 60 °C por 8 h, para formar soluções precursoras para a mistura 1:1 PAN/PhR com perfeitas propriedades formadoras de fibras.

Preparação de nanofibras de carbono a partir de PAN seguido de revestimento por álcool furfurílico (PAN-FFA_coated): Aqui, o FFA foi usado para modificar as superfícies de nanofibras PAN antes do processo de carbonização. Este processo, que foi adotado da referência [301], permite a formação de uma estrutura rugosa (semelhante a grãos) na superfície das nanofibras de PAN devido à polimerização e carbonização do filme de FFA depositado na superfície. Primeiro, uma manta de PAN de 12 cm x 12 cm foi obtido por SSB e, em seguida, revestido com FFA (conforme recebido) por revestimento por imersão do tapete PAN em FFA em placa de Petri. Cotonetes foram usados para remover o excesso de FFA. A manta composta por PAN/FFA foi colocada em uma capela química por 8 h. Após a secagem, pingou-se cinco gotas de solução de HCl a 5% no centro e nas bordas da membrana fibrilar para catalisar a polimerização do FFA e deixou-se secar por 1 h. Em seguida, a manta de fibra foi colocada em um forno sob atmosfera de nitrogênio por 2 h a 90 °C para iniciar o processo de polimerização do FFA. Depois disso, a manta foi oxidada (ao ar), e em seguida carbonizada sob nitrogênio, conforme descrito mais adiante.

Preparação de nanofibras de carbono revestidas por resina fenólica (PAN-PhR_coated): Nanofibras de PAN com modificação da superfície por resina fenólica do tipo novolac (PhR) foram preparadas de forma semelhante as amostras revestidas com PAN-FFA_coated (descritos acima), ou seja, usando o processo de revestimento por imersão [301]. Primeiro, a resina fenólica foi dissolvida em acetona a 2,5 wt.%, então uma manta de 12 cm x 12 cm foi imerso na solução resultante até que a umidade completa fosse alcançada. Em seguida, foi retirado e seco na capela por 2 h. Em seguida, a manta foi colocada na mufla sob atmosfera de ar a 160 °C por 2 h para reticulação da resina fenólica. Os processos de oxidação e carbonização ocorreram conforme descrito mais adiante.

Supersonic Solution Blowing (SSB): Todas as amostras das soluções descritas acima foram obtidas por SSB principalmente seguindo a referência [22]. No entanto, aqui um coletor cilíndrico

rotativo substituiu a placa coletora. A fiação foi realizada em temperatura ambiente (25°C) e umidade relativa na capela na faixa de 16 - 22%, utilizando agulha 25G (gauge). Inicialmente, a tensão variou na faixa de 5 a 10 kV, enquanto a vazão de 0,1 – 1 mL/h foi usada para determinar os parâmetros ótimos do processo. Por fim, o mesmo tratamento térmico, ou seja, o processo de carbonização (a conversão de nanofibras de PAN em nanofibras de carbono) foi aplicado a todas as amostras. Isso inclui: (i) processo de oxidação em atmosfera de ar a 260 °C por 3 h a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min; em seguida, (ii) carbonização em atmosfera de nitrogênio (N₂) a 800 e 1000 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e vazão de N₂ de 3 L/min. O rendimento de carbono foi calculado usando uma balança analítica (TX Series modelo W3002A-120) medindo o peso antes e depois do processo de carbonização (Tabela Suplementar 1).

A morfologia da fibra foi analisada por microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM), usando um JEOL (JMS-IT500HR). As imagens foram obtidas no modo de elétrons secundário, a uma tensão de aceleração de 3 - 5 kV. As amostras foram metalizadas com uma camada de 4 nm de liga de platina/paládio. O software ImageJ foi empregado para calcular o diâmetro médio da fibra usando pelo menos 150 nanofibras. Microscópio eletrônico de transmissão (TEM), alta resolução (HRTEM) e difração eletrônica de área selecionada (SAED) foram usados para avaliar a morfologia da fibra e a estrutura dos poros. A análise foi realizada usando JEOL (JEM-3010, TEM).

A área superficial específica (SSA), o volume e o tamanho dos poros foram determinados por isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) usando um analisador de adsorção Autosorb IQ da Quantachrome Instruments. O processo de degaseificação foi aplicado às amostras por 16 h a 150 °C antes de realizar as medições. A SSA foi determinada de acordo com o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). A teoria do funcional de densidade não-linear (NLDFT) foi usada para obter a distribuição de tamanho de poros. Vale ressaltar que este último foi calculado com base no formato de poro sugerido pela histerese de adsorção de N₂.

A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um Renishaw MODEL reflex, com um laser vermelho no comprimento de onda de 633 nm, com 5 acumulações a uma potência de laser de 50%, e uma lente de 50x de aumento. Três medições foram realizadas para cada corpo de prova em locais diferentes. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para obter informações sobre as bandas de defeito (D) e grafitização (G). Os dados foram processados removendo o fundo, suavizando e usando uma função Voigt para deconvolução usando o software Microcal Origin™ para os picos D e G.

A avaliação eletroquímica foi realizada à temperatura ambiente (25 °C) utilizando uma célula tipo moeda modelo CR2032 contendo dois eletrodos idênticos separados por uma membrana microporosa modelo Celgard 3401 (espessura de 25 μm e porosidade de 41 %) embebida com solução aquosa de NaClO_4 17M (eletrólito). Ambos os eletrodos foram preparados usando peças circulares de 12 mm de diâmetro de mantas de fibra de carbono autossuportadas (como carbonizadas, sem qualquer pré-tratamento adicional). A caracterização eletroquímica da célula tipo moeda simétrica foi realizada por voltametria cíclica (CV) utilizando um módulo Gamry. Primeiramente, a janela de tensão de trabalho (WVW) foi estabelecida pelas curvas CV na faixa de tensão de 0 - 2,2 V a 10 mV/s. Em seguida, as medidas de CV foram realizadas usando taxas de varredura na faixa de 5 - 100 mV/s, com o WVW definido na etapa anterior. Os ensaios eletroquímicos como voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados utilizando um PGSTAT204 com módulo FRA32M (Metrohm Autolab). O espectro EIS foi obtido na faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz com sinal senoidal de 10 mV.

5.6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes iniciais foram conduzidos com os mesmos parâmetros do sistema SSB relatados em [22] (Figura 44a esboça a configuração experimental e definições dos parâmetros), ou seja, $S_1 = 1,5$ cm, $S_2 = 1$ cm, $S_3 = 18$ cm, conforme detalhado na Figura Suplementar 3, e uma agulha com diâmetro interno $D_i = 0,25$ mm. Este estudo preliminar realizado aqui com solução PAN é necessário porque a formação de nanofibras na faixa de 20 - 50 nm foi relatada pela primeira vez usando nylon 6 [22]. Esta faixa de diâmetro pequeno é facilitada pela alta capacidade de fiação do nylon 6 [22]. Em relação ao SSB das nanofibras de PAN, o efeito da tensão aplicada (E) foi inicialmente estudado na faixa de $E = 5 - 10$ kV, enquanto a vazão (Q) variou de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 1 mL/h. Os principais critérios de qualidade exigidos foram robustez do processo de formação de fibras, diâmetro médio das fibras de carbono, preferencialmente abaixo de 100 nm após a carbonização de nanofibras PAN e alto rendimento de fibras no coletor. Todas as amostras foram coletadas em papel alumínio.

Curiosamente, observou-se que a escolha do tipo de coletor afetou significativamente o rendimento da fibra. Foi verificado que um coletor cilíndrico rotativo permitiu uma coleta robusta de fibras em comparação com um coletor de placa estacionário (consulte a Figura Suplementar 4). Assim, um coletor cilíndrico rotativo foi adotado neste trabalho, substituindo o coletor de placas relatado anteriormente [22].

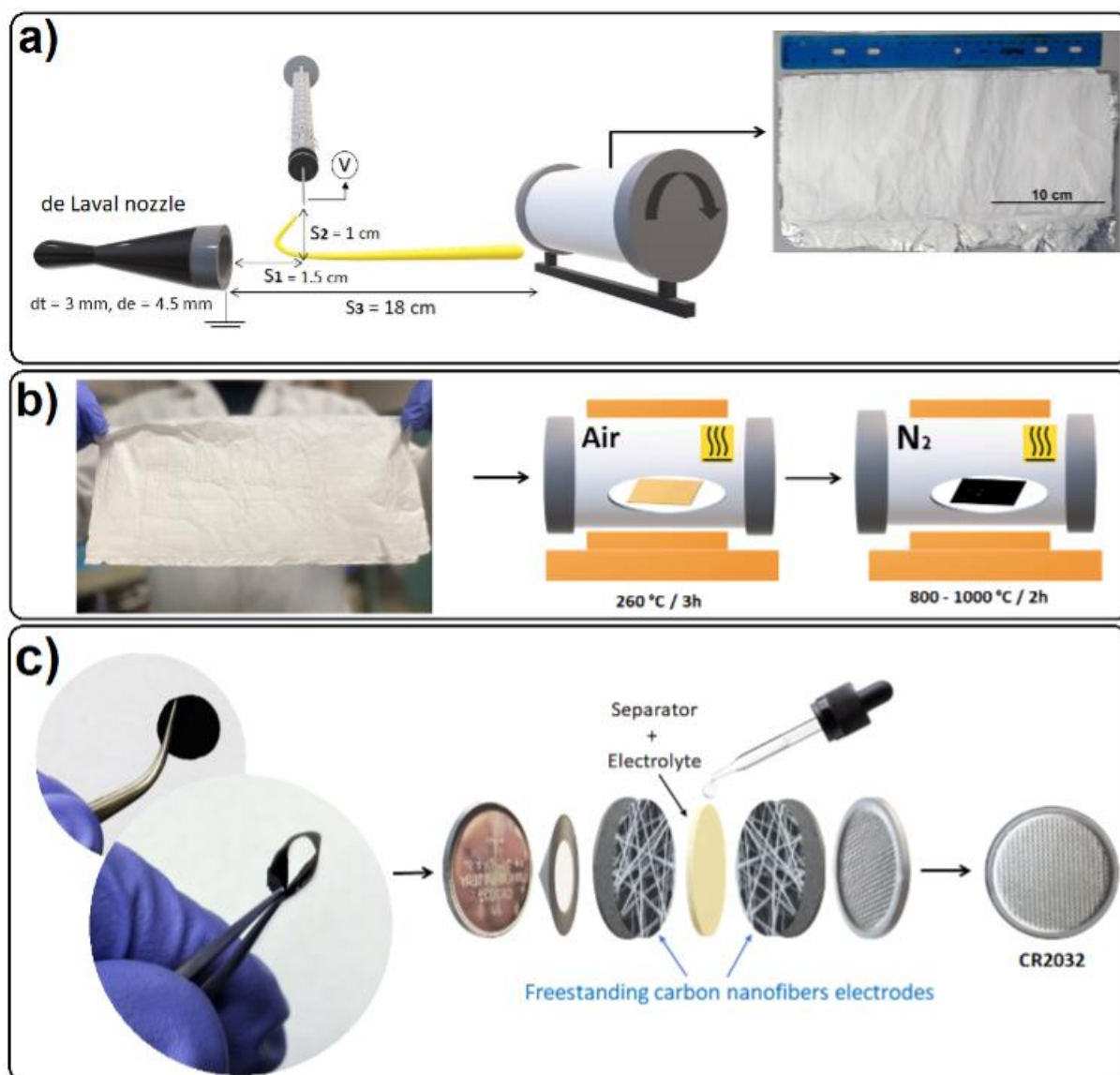


Figura 44 - Etapas usadas para formar nanofibras de carbono e montagem dos supercapacitores usando as nanofibras como eletrodos. (a) Processo SSB com definição dos parâmetros e tamanhos, onde dt é o diâmetro da garganta do bocal, de é o diâmetro de saída do bocal. Um esboço do canal do bocal de Laval é representado com sua visão geral. Além disso, é mostrada uma fotografia da manta fibrilar produzida usando o coletor rotatório. (b) Carbonização de mantas fibrosas usadas para obter mantas de nanofibras de carbono, primeiro por oxidação ao ar a $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h e, em seguida, por carbonização em N_2 a $800 - 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h. (c) Imagens de membranas de nanofibras de carbono flexíveis e autossuportadas, e preparação dos eletrodos para supercapacitores em células tipo moeda CR032. Fonte: [302].

O aumento da concentração de polímero induz um aumento do diâmetro médio das nanofibras [80]. Portanto, é importante usar baixas concentrações de polímero para obter nanofibras com diâmetros menores se assim for desejado. Consequentemente, uma solução de PAN a 5wt.% em DMF foi testada. Nanofibras com um diâmetro médio de $63 \pm 19 \text{ nm}$ (Figura Suplementar 5) foram obtidas. No entanto, também foram observadas grandes quantidades de

beads e *casting* (que são defeitos), provavelmente devido a uma viscoelasticidade insuficiente da solução. Assim, a concentração de PAN foi aumentada para 6wt.% em DMF [104], enquanto a taxa de injeção foi gradualmente aumentada de 0,2 para 1 mL/h com a intenção de aumentar a produtividade do processo, além de melhorar as características das mantas de nanofibras. Espera-se que à medida que a taxa de fluxo aumenta, o diâmetro médio da fibra também aumente. No entanto, para as vazões acima de 0,4 mL/h, observou-se um gotejamento significativo, originado pela formação de grandes gotas na ponta da agulha (Figura Suplementar 6). A Tabela 15 resume as principais observações neste caso.

Tabela 15 - Nanofibras formadas a partir de 6 wt.% de PAN em DMF na tensão aplicada de 6 kV em diferentes vazões. A temperatura e a umidade relativa durante o processo de fiação estavam nas faixas de 21 – 23 °C e 16 – 30 %, respectivamente. Aqui cada símbolo “+” corresponde a um grau de satisfação equivalente a 1/3 (33,3%), enquanto os símbolos “-” significam a ausência dessa satisfação. Fonte: [302].

Taxa de injeção (mL/h)	Robustez do processo	Observações
0,2	+ + +	Produção robusta
0,3	+ + +	Produção robusta
0,4	+ + -	Processo não robusto com algum gotejamento
0,5	+ - -	Processo não robusto com algum gotejamento
0,75	+ - -	Processo não robusto com significativo gotejamento
1	- - -	Somente gotejamento (sem fibras)

Depois de explorar o efeito da concentração de polímero e taxa de injeção, o efeito da voltagem foi elucidado. O mesmo critério foi adotado aqui, ou seja, a observação de um processo robusto de formação de fibras por 5 min. A Tabela 16 resume as principais observações a esse respeito. Para uma tensão de 6 kV o sistema revelou um processo estável com um rendimento de fibra robusto durante todo o tempo de observação. Deve-se ressaltar que a tensão otimizada de 6 kV é inferior aos valores de tensão comumente usados em eletrofiação convencional para obtenção de fibras PAN nanométricas [104,303]. Isso se deve a maior proximidade dos eletrodos no sistema SSB em comparação com o convencional *electrospinning*.

Tabela 16 - Formação de nanofibras a partir de solução de PAN a 6wt.% em DMF e taxa de fluxo de $Q = 0,3$ mL/h em diferentes valores da tensão aplicada. Cada símbolo “+” ou “-” representa 5 minutos de observação de um processo robusto. Aqui, cada símbolo “+” corresponde a 1/3 (33,3%)

da satisfação, enquanto os símbolos “-” significam a ausência dessa satisfação. A temperatura e a umidade relativa durante o processo de fiação das fibras eram de 21 – 23 °C e 16 – 30%, respectivamente. Fonte: [302].

Voltagem (kV)	Robustez do processo	Observações
5,5	+ - -	Jato insuficiente
6	+ + +	Robustez no processo
6,5	+ + -	Robustez no processo por até 10 min
7	+ + -	Robustez no processo por até 10 min
7,5	+ - -	Não robusto e os primeiros sinais de formação de jatos múltiplos.
8	+ - -	Não robustos e múltiplos jatos
9	- - -	Não robustos e múltiplos jatos
10	- - -	Não robustos e múltiplos jatos (≥ 5).

O efeito da distância de trabalho (WD) na formação de fibras também foi avaliado. A WD de $S_1 = 2,5$ cm e $S_2 = 2$ cm para uma taxa de 0,75 mL/h resultou no processo SSB sem interrupção por um período de 15 min com os valores dos parâmetros otimizados mencionados acima. Quando o WD e a taxa de alimentação foram alterados, o processo SSB tornou-se intermitente em alguns minutos. Além disso, após a carbonização a 1000 °C, a amostra revelou um diâmetro de 154 ± 49 nm, que é maior do que o pretendido. A Figura Suplementar 7 descreve uma amostra com uma distribuição de diâmetro mais estreita, mas um valor de diâmetro médio ligeiramente mais alto do que os anteriores. Tal aumento foi causado por uma maior taxa de alimentação utilizada. Também é possível observar algumas fibras mescladas em suas interseções, o que pode ser atribuído a uma evaporação incompleta do solvente (DMF).

Resumindo as observações mencionadas acima, os melhores parâmetros de fiabilidade para obter fibras PAN em nanoescala via SSB foram: a vazão de 0,3 mL/h, tensão aplicada de 6 kV e a concentração de PAN de 6% em peso em DMF. A imagem FESEM das nanofibras de PAN fiadas por SSB nesses parâmetros está representada na Figura Suplementar 8. As nanofibras possuíam superfície lisa, sem a presença de defeitos (*beads* ou *casting*), com diâmetro médio de 122 ± 32 nm. Em geral, as imagens de FESEM revelam que cerca de 30% das fibras PAN tinham diâmetros abaixo de 100 nm; 61% tinham diâmetros na faixa de 100 a 160 nm e 9% tinham diâmetros na faixa de 160 a 225 nm. No entanto, os valores médios de diâmetro foram ligeiramente superiores aos relatados para fibras PAN puras (114 nm) na referência [104]. Isso provavelmente se deve a uma taxa de alimentação diferente usada neste trabalho (0,3 mL/h), enquanto a vazão de 0,2 mL/h

foi usada na referência [104]. No entanto, após a carbonização subsequente, o diâmetro médio da nanofibra cai abaixo de 100 nm, conforme discutido abaixo.

As amostras de nanofibra de PAN pura foram carbonizadas conforme descrito na seção 5.6.2. Os rendimentos de carbono de 61,3% (em comparação com a massa original da amostra) após o processo de carbonização a 800 °C, e 44,1% a 1000 °C (Tabela Suplementar 1) foram alcançados.

Imagens de FESEM das nanofibras carbonizadas produzidas a partir de nanofibras PAN puras (6wt.% em DMF) em duas temperaturas de carbonização diferentes (800 e 1000 °C) são mostradas na Figura Suplementar 9 (800 °C) e na Figura 45 (1000 °C). As nanofibras carbonizadas a 800 °C (Figura Suplementar 9) revelaram uma superfície lisa sem grânulos e um diâmetro médio de 116 ± 19 nm. Quando a temperatura de carbonização foi aumentada até 1000 °C, houve uma redução significativa no diâmetro, obtendo-se nanofibras com diâmetro médio de 71 ± 8 nm (Figura 45a-c). Assim, 1000 °C foi a temperatura escolhida para carbonizar todas as amostras. Em todas as caracterizações subsequentes, as nanofibras PAN carbonizadas a 1000 °C são denotadas "PAN-Carb" a seguir. Comumente, a rugosidade e as superfícies porosas de fibras de carbono individuais são obtidas pelo uso de aditivos. Porém, sabe-se também que durante a etapa de oxidação ocorre ciclização intermolecular dos grupos nitrila, levando a um encolhimento do diâmetro da fibra. Então, as fibras se contraem, o que causa deformação da superfície e aumento da rugosidade. Portanto, aqui, como na referência [292], o próprio processo de carbonização resulta na formação de poros (veja a discussão abaixo).

A Figura 45d demonstra que a solução precursora de PAN com CB adicionado resultou em nanofibras orientadas aleatoriamente com alguns aglomerados de CB distribuídos na manta (amostra PAN-CB). Esses *clusters* podem se originar da solução PAN-CB devido a uma dispersão incompleta. Uma inspeção da Figura 45e revela nanofibras de carbono com superfície rugosa e porosidade significativa. O diâmetro médio foi drasticamente reduzido para 60 ± 13 nm para esta amostra, Figura 45f. Observe que na tensão aplicada de 6 kV, o SSB da manta de nanofibras PAN-CB revelou alguma intermitência do jato de polímero e, às vezes, a presença de vários jatos provenientes de um único bocal, o que foi observado anteriormente em alguns casos de eletrofiação de polímero puro [101]. Portanto, uma tensão otimizada de 5 kV foi encontrada para suspensões de CB em soluções PAN pela técnica SSB. Isso eliminou qualquer intermitência. Observe também que a adição de nanopartículas de CB à solução precursora de PAN aumenta a condutividade

elétrica da solução, o que é sempre um fator prejudicial para ES, pois diminui a instabilidade de flexão acionada eletricamente e, portanto, facilita a intermitência do processo de fiação.

A Figura 45g-h revela a morfologia das fibras obtidas com a solução PAN/PhR produzida na proporção de 1:1 em peso. Conforme antecipado na seção 5.6.2, foi necessário aumentar a concentração do polímero para 10% em peso em DMF para tornar a solução fiável. No entanto, esse aumento provocou um aumento substancial no diâmetro médio das fibras de carbono até 446 nm (Figura 45i). A presença de fibras que se cruzam com o *casting* também pode ser observada (Figura Suplementar 10), presumivelmente devido a uma alta concentração de polímero. As superfícies das fibras são mais lisas em comparação com as amostras derivadas de PAN pura (PAN-Carb). Isso sugere que o PAN puro forma resíduos mais voláteis facilitando a formação de superfícies rugosas durante a carbonização. Observe que poros da ordem de 40 nm foram formados predominantemente nas fibras, enquanto poros na escala de 50 – 100 nm foram observados nas superfícies do *casting*.

Para nanofibras de carbono com superfície modificada com FFA (espécime PAN-FFA_coated), a Figura 45j-l revela que seu diâmetro dobrou (agora 140 ± 33 nm) em comparação com nanofibras de carbono derivadas de nanofibras PAN puras (PAN-Carb). No entanto, deve-se enfatizar que a deposição de FFA foi realizada por revestimento por imersão diretamente em nanofibras de PAN puras. O diâmetro médio das nanofibras PAN puras foi de 122 nm, e um aumento adicional no valor do diâmetro devido à camada de FFA após a carbonização foi superior a 27 nm (calculado para uma fibra com diâmetro de 500 nm; conforme a referência [301]). Ou seja, o revestimento de FFA aumentou o diâmetro da nanofibra de carbono em ≈ 70 nm. No entanto, isso pode ser atribuído ao fato de que as fibras de PAN puras aqui produzidas pela técnica SSB tiveram um diâmetro médio muito menor do que o relatado para a eletrofiação convencional [301], o que resulta em uma maior área superficial, favorecendo a molhabilidade da fibra por FFA. A polimerização do FFA é facilmente realizada em um ambiente ácido, por exemplo, como o HCl usado aqui. Após uma subsequente carbonização a altas temperaturas, obteve-se uma estrutura semelhante a grãos com fibras altamente rugosas e porosas (Figura 45k). De fato, sabe-se que a carbonização do FFA na faixa de 1000 a 1200 °C produz uma superfície irregular que consiste em uma estrutura parcialmente amorfa e microporos, resultando em carbono com uma área superficial ultraelevada [304].

Quando a resina fenólica (PhR) foi usada para modificar a superfície da manta de nanofibras de PAN (PAN-PhR_coated), observa-se após o revestimento por imersão uma

superfície rugosa parcialmente coberta por filmes de resina em excesso (Figura 45m-n). O revestimento de resina também causa junção parcial das nanofibras. Esses efeitos adversos podem ser minimizados em baixa concentração de PhR em acetona (2,5% em peso). O diâmetro médio resultante das nanofibras de carbono foi de 103 ± 25 nm, Figura 45o. A adição de resina como modificador de superfície tende a melhorar a resistência mecânica, mas reduz ligeiramente a flexibilidade das mantas carbonizadas nanotexturizadas resultantes [301]. Com a decomposição parcial da resina na etapa de carbonização, foram obtidos poros nas superfícies do filme e nas superfícies de nanofibras de carbono, conforme revelado em detalhes na Figura 45g,k,n.

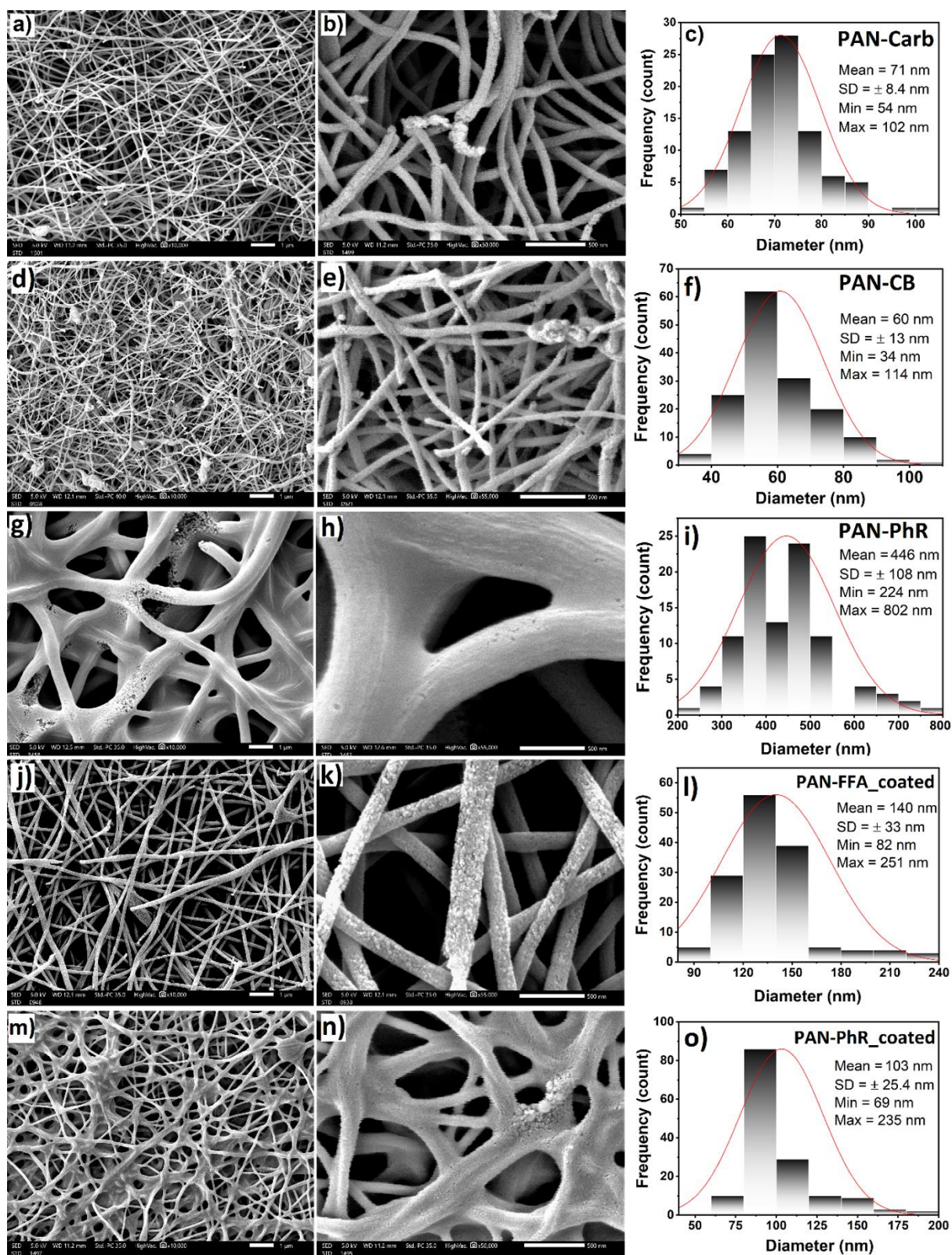


Figura 45 – Imagens de FESEM e distribuições de tamanho de nanofibras carbonizadas a 1000 °C: (a-c) PAN-Carb, (d-f) PAN-CB, (g-i) PAN-PhR, (j-l) PAN-FFA_coated e (m-o) PAN-PhR_coated. A barra de escala é de 1 μ m nas imagens (a, d, g, j, m) e 500 nm nas imagens (b, e, h, k, n). Fonte: [302].

Considere como um caso básico as amostras obtidas a partir da solução PAN pura, o que implica um diâmetro médio de nanofibra de 71 nm após a carbonização a 1000 °C. Então, pode-se quantificar o efeito de cada processo de modificação de superfície no diâmetro médio das nanofibras. Consequentemente, o revestimento anterior com FFA aumentou o diâmetro médio da fibra em 70 nm, enquanto o revestimento anterior com PhR aumentou em 33 nm. Os espécimes com nanopartículas de CB embutidas nas nanofibras carbonizadas revelaram redução do diâmetro médio em ≈ 10 nm. De fato, os espécimes PAN-pura como fiado, PAN-Carb, PAN-CB, PAN-PhR, PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated tinham os seguintes diâmetros de 122 ± 32 , 71 ± 8 , 60 ± 13 , 446 ± 108 , 103 ± 25 e 140 ± 33 nm, respectivamente (Figura 46a). Todos as amostras revelaram fibras nanométricas. Os resultados da Análise de Variância (ANOVA) em valores de $p < 0,005$ demonstraram (Tabela 17) que o fator analisado (um tratamento de superfície) revelou influência significativa sobre a variável de resposta (o diâmetro correspondente das nanofibras de carbono) com $\alpha = 95 \%$. Deve-se ressaltar que um aumento na concentração de polímero na solução original usada para formar os espécimes PAN-PhR é responsável por um aumento significativo no diâmetro da fibra (446 nm). Os resultados do teste de Tukey (Figura 46b e Tabela 18) demonstraram que existem diferenças significativas entre os diâmetros médios das fibras de todos os espécimes, com exceção da comparação entre os espécimes PAN-Carb e PAN-CB.

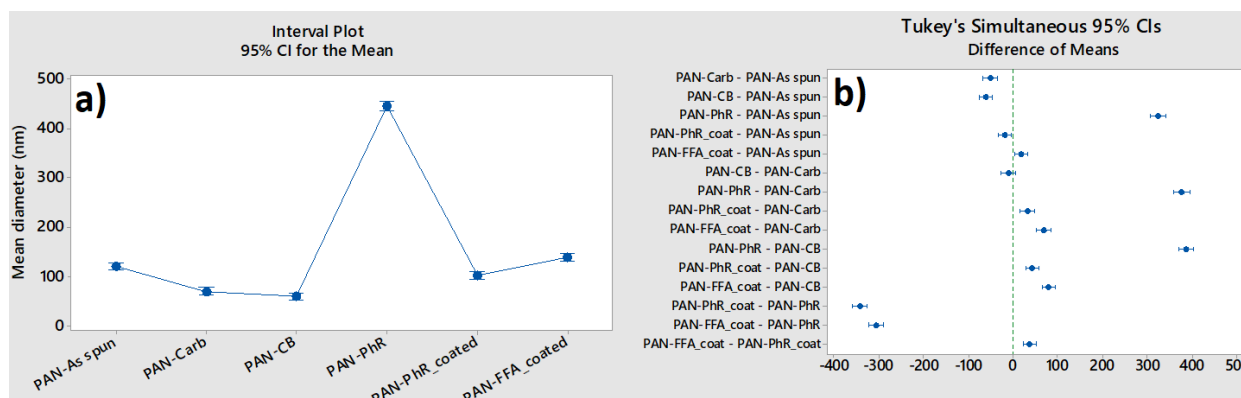


Figura 46 - Efeito do pré-tratamento da superfície no diâmetro da nanofibra de carbono avaliado por: (a) Análise de Variância (ANOVA) e (b) teste de faixa de Tukey. Fonte: [302].

Tabela 17 - Resultados obtidos por meio da Análise de Variância (ANOVA). *DF - Graus de liberdade, Adj SS - Soma ajustada de quadrados, Adj MS - Média quadrada ajustada. Fonte: [302].

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F -Value	p-Value
--------	----	--------	--------	----------	---------

Fator	5	11051236	2210247	1088,26	0,0000000
Erro	800	1624792	2031		
Total	805	12676029			

Tabela 18 - Teste de Tukey. Fonte: [302].

Amostra	N	Média (nm)	Grupo
PAN-PhR	100	446	A
PAN-FFA_coated	150	140	B
PAN-As spun	150	122	C
PAN-PhR_coated	150	103	D
PAN-Carb	100	71,3	E
PAN-CB	156	60,8	E

As análises de TEM, HRTEM e SAED foram realizadas para investigar poros nas nanofibras carbonizadas e, portanto, para fornecer uma visão mais profunda da organização estrutural. A Figura 47 demonstra que a ausência de macroporosidade foi confirmada, conforme previsto, pela análise prévia por FESEM. De fato, apenas microporos podem ser observados (áreas claras). A textura da nanofibra é rugosa devido à alta porosidade na superfície. As imagens da Figura 47a-d mostram que não houve muitas diferenças na estrutura porosa dos espécimes PAN-Carb e PAN-CB, onde alguns dos poros parecem ser tortuosos, resultantes da liberação de moléculas de gás durante o processo de carbonização, bem como o alinhamento da cadeia molecular ao longo do eixo longitudinal [292]. Na borda da amostra PAN-CB (Figura 47d) é possível observar franjas de treliça alinhadas. Os padrões SAED (a inserção na Figura 47b,d) revelaram a presença de dois anéis que correspondem aos tamanhos de 0,197 e 0,112 nm (para PAN-Carb) e 0,193 e 0,110 nm (para PAN-CB), que são consistentes com os planos cristalográficos (101) e (112) do grafite [305]. As imagens FESEM e TEM/HRTEM indicam a existência de micro, meso e macroporosidade nas nanofibras. No entanto, a resolução foi insuficiente para distinguir com precisão os tamanhos e a distribuição dos poros. Assim, a análise de adsorção de N₂ é necessária para quantificar os tamanhos dos poros e seus efeitos na área da superfície.

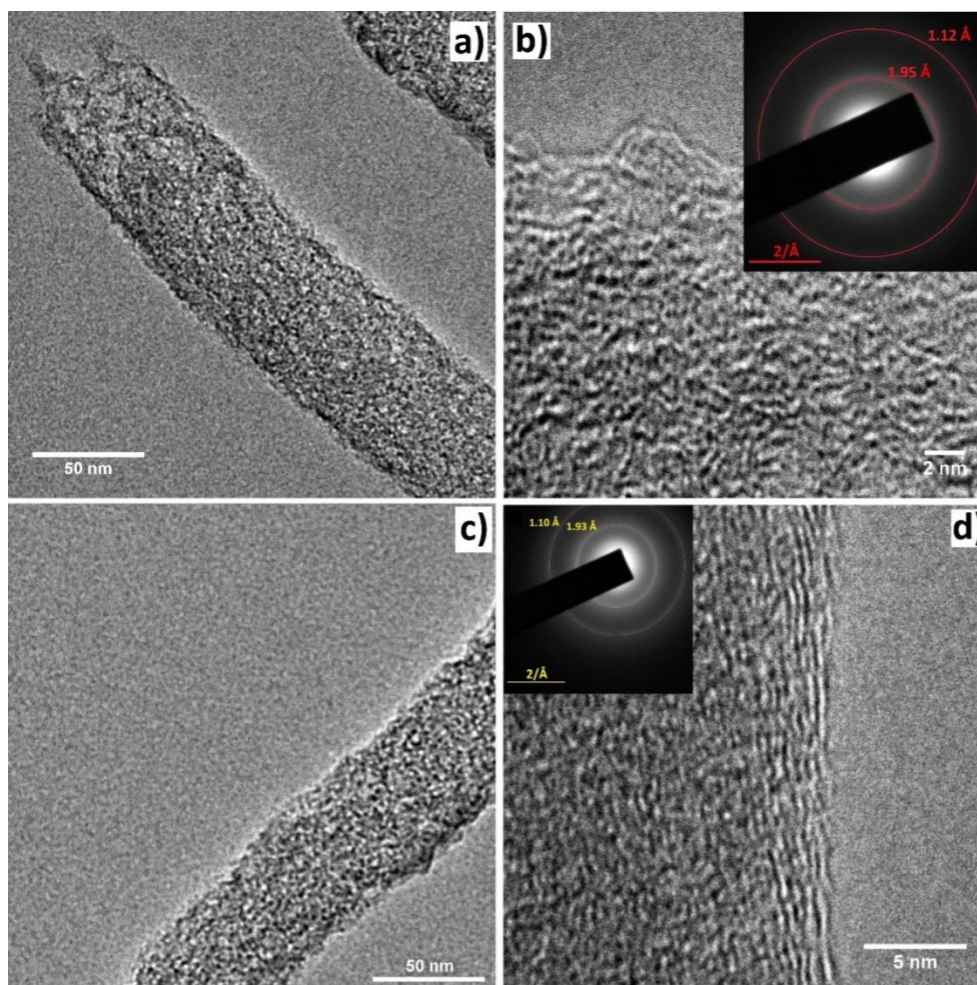


Figura 47 - Imagens TEM e HRTEM de espécimes PAN-Carb (a, b) e PAN-CB (c, d). Fonte: [302].

A espectroscopia Raman permite a visualização da presença de grafite, e uma estimativa das unidades estruturais básicas (BSU) gráficas [306]. O espectro Raman é composto por dois picos principais D₁ e G relacionados a defeitos e composição do grafite, respectivamente. Portanto, a relação I_{D1}/I_G caracteriza o grau de grafitização de uma amostra [307]. Esta relação pode ser avaliada através da altura ou área do pico. O BSU pode ser calculado usando a diferença na razão I_{D1}/I_G entre as áreas de pico defeituosas e gráficas. Quanto menor esta razão, maior é o grau de grafitização, e maior é o BSU correspondente. A referência [308] descreve como estimar o tamanho da BSU usando a razão I_{D1}/I_G, como a Equação 39:

$$L_a = \frac{k(\lambda)}{R}$$

Equação 39

onde L_a corresponde ao tamanho do cristalito, R é a razão I_D/I_G , e $k = 5,8$ nm para o espectro Raman obtido com um comprimento de onda de laser $\lambda = 633$ nm [309].

O espectro Raman completo é representado na Figura Suplementar 11, e os picos D_1 e G são claramente visíveis nas varreduras. Alguns picos largos em ≈ 2670 cm^{-1} (banda 2D) e ≈ 2900 cm^{-1} (banda D+G) foram observados. Eles resultam da presença de empilhamento e da combinação do D+G correspondente a uma ressonância dupla induzida por defeito [310]. Espectros normalizados e sobrepostos são mostrados na Figura 48a. A primeira observação é que as amostras PAN-FFA_coated e PAN-PhR_coated revelaram curvas de forma semelhante, e que as amostras PAN-CB, PAN-Carb revelaram picos mais nítidos, o que é indicativo de um nível mais alto de grafitação. A amostra PAN-PhR fica no meio termo, os picos eram mais nítidos, mas a intensidade dos picos G não era tão alta quanto para as demais amostras.

A referência [311] relataram que a banda 2D relacionada ao empilhamento de grafite é reconhecível apenas em uma resolução melhor quando as amostras são tratadas termicamente a 1800 °C ou acima, com a meia largura do pico variando de 59 cm^{-1} a 42 cm^{-1} . No entanto, no presente caso, os picos são muito mais amplos. Consequentemente, o pico 2D é de segunda ordem derivado da combinação D+G.

A deconvolução do espectro Raman para grafite pode ser obtida em diferentes números de picos, variando desde os picos mais intensos, D_1 (1350 cm^{-1} , relacionados aos defeitos no carbono hibridizado sp^2 nas bordas [312]) e G (≈ 1600 cm^{-1} , representando a vibração de estiramento no plano de $\text{C}=\text{C}$ ($\nu\text{C}=\text{C}$) [313]), até outros picos, incluindo D_2 (1620 cm^{-1} , grafeno de poucas camadas), D_3 (≈ 1500 cm^{-1} , estrutura amorfa ou molécula orgânica) e D_4 (1180 cm^{-1} , modo A_{1g} da estrutura híbrida $\text{sp}^2\text{-sp}^3$) [314]. Os picos D correspondem aos domínios defeituosos e/ou carbono amorfo, gerados por bordas ou sítios intersticiais, e o pico G é devido às ligações de carbono sp^2 relacionadas aos domínios gráfiticos. Aqui, o espectro Raman foi deconvoluído em cinco picos, que foi a forma mais eficaz de acordo com [315], Figura 48b-f. As seguintes Equação 40 - Equação 43 podem ser usadas para analisar os dados da espectroscopia Raman:

$$F_1 = I_G/I_{all} \quad \text{Equação 40}$$

$$F_2 = I_{D1}/I_G \quad \text{Equação 41}$$

$$F_3 = (I_{D1} + I_{D2})/I_G \quad \text{Equação 42}$$

$$F_4 = (I_{D1} + I_{D2} + I_{D4})/I_G$$

Equação 43

Os valores obtidos para F_1 , F_2 , F_3 e F_4 determinam a quantidade de cristais de grafite, o teor de carbono nas bordas dos cristais de grafite, o grau de defeito dos cristais de grafite e o teor de cristais de carbono desordenado, respectivamente [314,316]. Aqui “I” denota a área sob cada pico individual, D_1 , D_2 , D_4 ou G , e I_{all} denota a soma das áreas de todos os picos.

Os valores de F_1 - F_4 estão listados na Tabela Suplementar 2. Ele revela que os espécimes PAN-Carb e PAN-CB possuem o maior valor de F_1 , representando o conteúdo de cristais de grafite. As amostras PAN-PhR e PAN-FFA_coated possuem os maiores valores de F_2 , F_3 e F_4 , portanto, a maior porção de grafite defeituoso e teor de carbono desordenado. Dessa forma, pode-se concluir que a adição de outros materiais, seja como compósito, blenda ou revestimento, interfere no desenvolvimento dos cristais de grafite.

Usando os dados de deconvolução (Tabela Suplementar 3-7), a razão I_{D1}/I_G foi calculada por meio da intensidade do pico ou da área, como na Figura Suplementar 12. Os valores foram na faixa de 1,12 a 1,27 quando calculados pela intensidade de pico, e na faixa de 2,45 a 5,78 quando calculados pela medição de área, também correspondem ao F_2 mencionado acima. O menor valor da relação I_{D1}/I_G foi de 1,12, indicando que uma melhor grafitização é obtida para o espécime PAN-Carb. A largura dos picos também é um indicador de grafitização. Os picos mais nítidos significam que os espécimes são menos amorfos e, portanto, contêm domínios grafíticos maiores. A Figura 48a e a Figura Suplementar 11 revelam que o pico correspondente ao PAN-Carb também é o mais agudo entre as amostras [317].

Dada a dependência mútua da intensidade e largura do pico na determinação da grafitização da amostra, a razão I_{D1}/I_G calculada via área (F_2) deve ser usada para determinar o BSU [308,318]. Usando a Equação 39, os valores de BSU foram encontrados na faixa de 1 - 2,37 nm (Tabela Suplementar 8); o maior valor para o domínio grafítico, de 2,37 nm, foi encontrado para o espécime PAN-Carb. Tais valores estão de acordo com a literatura [318,319], e a faixa do posicionamento de pico D_1 e G e os respectivos tamanhos esperados de BSU estão de acordo com os dados relatados na referência [311].

Deve ser enfatizado que as intensidades de pico (e, portanto, os tamanhos de BSU) não variaram significativamente entre diferentes amostras. Por outro lado, os resultados provenientes da área do pico aumentaram na seguinte ordem: PAN-Carb < PAN-CB < PAN-PhR_coated <

PAN-FFA_coated < PAN-PhR. Essas diferenças são causadas pela nitidez do pico, ou intensidade, no caso de PAN_PhR, que se traduz em diferentes tamanhos de BSU, indicando, portanto, que as amostras de PAN puro passaram por um melhor processo de grafitação, quando convertidas na amostra PAN-Carb.

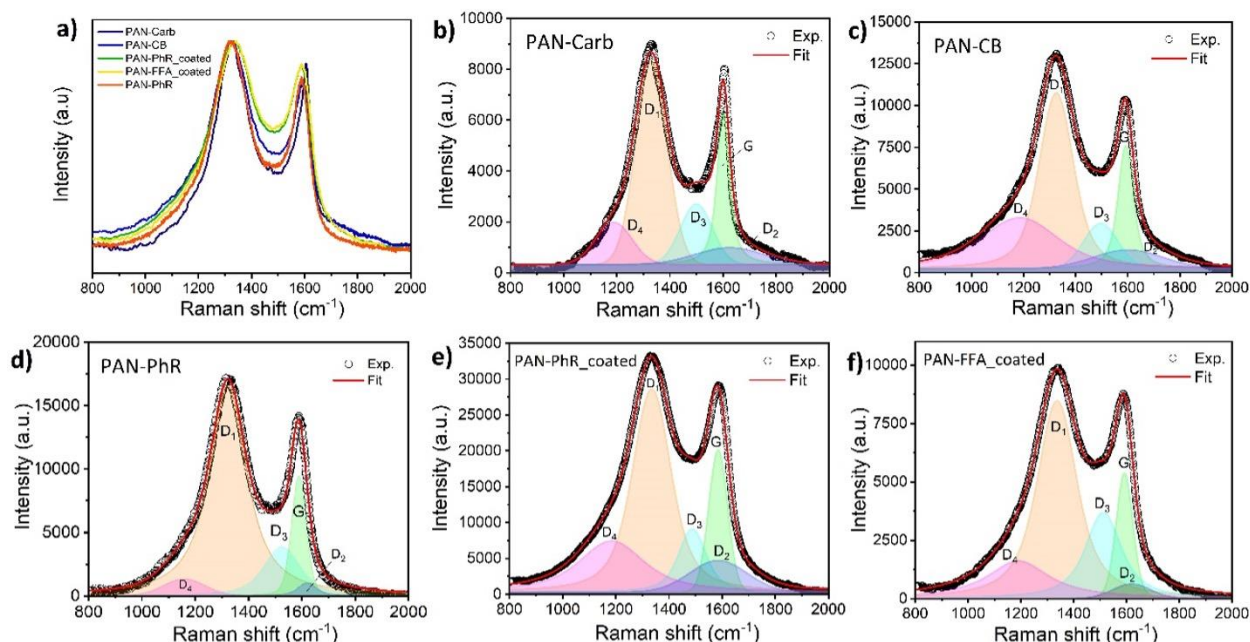


Figura 48 - Espectros Raman para as amostras. (a) Faixa de espectro usada para deconvolução. Deconvolução dos espectros Raman em cinco picos das amostras: (b) PAN-Carb, (c) PAN-CB, (d) PAN_PhR, (e) PAN-PhR_coated e (f) PAN-FFA_coated. As posições, áreas e larguras de pico exatas são relatadas nas Tabela Suplementar 3-7. Fonte: [302].

As análises por FESEM confirmaram que todas as amostras carbonizadas possuíam superfícies rugosas e porosas. No entanto, o desempenho dos eletrodos de nanofibra de carbono porosa depende da distribuição de tamanho dos poros. Para estimar a área de superfície específica (SSA), a análise BET foi realizada, enquanto a teoria funcional de densidade não-local (NLDT) foi usada para determinar o tamanho e a forma dos poros, bem como a distribuição de volume (ou seja, o volume de N₂ adsorvido por um espécime). Um modelo de geometria de poro adequado, com base na histerese de adsorção, foi usado no NLDT para determinar com melhor precisão o tamanho dos poros presentes nas nanofibras de carbono [320,321].

As isotermas observadas na Figura 49a sugerem um padrão governado pela adsorção de N₂ em regiões predominantemente de mesoporos [321]. Os valores de SSA encontrados usando o método BET foram 4026, 3665, 1005, 2456, e 1560 m²/g, para as amostras PAN-CB, PAN-Carb, PAN-PhR, PAN-PhR_coated, e PAN-FFA_coated, respectivamente. Esses valores são

equivalentes e, algumas vezes, até maiores do que os comumente relatados para nanomateriais de carbono com diferentes morfologias derivadas de vários precursores (ver Tabelas 1-7 em [322]) e na revisão [323]. A Figura Suplementar 13 demonstra que o carbono ativado comercial (CB) usado aqui tem uma SSA de $1452 \text{ m}^2/\text{g}$, o volume de poros de $2,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ e revela a presença de micro e mesoporos (os microporos compreendem 13,3% da porosidade total). Quando carbonizadas, as nanofibras do compósito PAN-CB diminuem o teor de microporos para 1,68% da porosidade total. Isso pode estar relacionado à aglomeração de nanopartículas de CB quando essas nanopartículas estão firmemente incorporadas nos núcleos das nanofibras (conforme revelado por TEM, Figura Suplementar 14). Ainda assim, a presença de CB nas nanofibras de carbono no espécime PAN-CB, a rugosidade a superfície, bem como o pequeno diâmetro médio das nanofibras de $\approx 60 \text{ nm}$, foram os principais fatores que contribuíram para o alto valor de SSA observado.

Para a amostra PAN-Carb, o alto valor de SSA observado pode ser explicado invocando o mecanismo de autoativação (ou ativação física), onde os gases resultantes da decomposição da própria PAN são responsáveis pela formação de poros [292]. Como a amostra PAN-Carb também revelou um diâmetro em escala nanométrica ($\approx 70 \text{ nm}$), uma curta distância de difusão molecular foi fornecida, favorecendo a liberação desses gases de decomposição.

Para as amostras PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated, seus respectivos valores de SSA medidos estavam de acordo com aqueles comumente relatados para materiais carbonáceos produzidos usando poli(álcool furfurílico) e resina fenólica [324]. A formação de poros resultante da decomposição desses precursores sob a atmosfera de N_2 é geralmente atribuída à liberação de pequenas moléculas como CO , CO_2 , H_2O , CH_4 no caso do FFA [304], e CO_2 , H_2O , NH_3 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ e outras moléculas orgânicas de baixo peso molecular no caso do PhR [324]. A razão mais óbvia para a redução de SSA observada para as amostras PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated em comparação com o espécime PAN-Carb decorre de um aumento no diâmetro médio resultante do revestimento residual derivado de FFA e PhR nas nanofibras. Também é importante mencionar que o "platô" (embora, não seja) observado na curva verde da Figura 49a pode sugerir que a amostra PAN-PhR possua uma isoterma de Langmuir, mas não, ela também é uma isoterma de multicamadas. Esse efeito é apenas devido a diferença na escala do gráfico quando plotada com as outras amostras. A isoterma da amostra PAN-PhR isolada pode ser conferida na Figura Suplementar 15.

As nanofibras PAN puras como fiadas por SSB (antes da carbonização) revelam um modesto valor de SSA de $287 \text{ m}^2/\text{g}$ [104], dado que nessas condições, essas nanofibras geralmente apresentam superfície lisa com ausência de poros. Consequentemente, uma redução drástica no diâmetro das nanofibras de PAN por SSB é insuficiente para aumentar drasticamente o valor de SSA, e a carbonização é necessária para gerar múltiplos poros e, assim, resultar em uma ordem de grandeza maior valores da SSA. A temperatura de carbonização também afeta o valor da SSA e o volume de poros. Quando carbonizadas a 800°C (amostra PAN-Carb-800), as nanofibras de carbono derivadas do PAN revelaram um valor de SSA de $693 \text{ m}^2/\text{g}$, com a presença apenas de macroporos, e o volume de poros de $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Figura Suplementar 16). Em temperaturas acima de 800°C , a perda de massa durante a decomposição do PAN é mais significativa (Tabela Suplementar 1), o que resulta em uma maior área superficial e um maior volume de poros para as amostras carbonizadas a 1000°C em comparação com as carbonizadas a 800°C [325].

A forma da histerese na isoterma de adsorção depende da natureza do material analisado, bem como da forma e tamanho dos poros presentes na estrutura [321]. Com base nas histereses reveladas na Figura 49a fica implícito que todas as amostras possuem poros do tipo fenda de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [326]. Assim, usando um modelo NLDTF adequado para o cálculo do tamanho de poro com base nos poros em forma de fenda, a área superficial específica local revela a contribuição de cada faixa de tamanho de poro para o valor da SSA obtida (Figura 49b-e). Verificou-se que as amostras de nanofibras de carbono PAN-CB, PAN-Carb e PAN-PhR possuíam micro ($< 2 \text{ nm}$) e mesoporos ($2 - 50 \text{ nm}$), enquanto os espécimes PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated possuem praticamente apenas mesoporos na faixa de $3 - 10 \text{ nm}$. Curiosamente, a amostra PAN-PhR tem $\approx 98\%$ de toda a sua estrutura porosa observada consistindo de micro e sub-nanoporos ($< 1 \text{ nm}$), conforme confirmado pela rápida adsorção de N_2 na região de baixa pressão ($P/P_0 < 0,01$) [324], destacado na Figura Suplementar 17. Em contraste, a amostra PAN-Carb possui microporos responsáveis por $\approx 28,12\%$ do volume total de poros. Os volumes totais de poros das amostras PAN-CB, PAN-Carb, PAN-PhR, PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated foram $4,10$, $3,22$, $0,48$, $2,37$ e $1,62 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Exceto para a amostra PAN-PhR, as demais não revelaram macroporos ($> 50 \text{ nm}$), corroborando com os resultados de FESEM e TEM.

De acordo com os resultados obtidos por FESEM, TEM e BET/NLDTF, a maioria das amostras revelaram uma estrutura porosa hierárquica indispensável para a difusão de íons durante o processo de armazenamento de cargas. Observe também, que para aplicações em supercapacitores do tipo EDLC, uma distribuição heterogênea de diferentes tamanhos de poros

favorece a dinâmica do armazenamento de íons [55]. Como a capacitância do tipo EDLC é diretamente proporcional à disponibilidade de regiões para o confinamento de carga (nos poros) [291], espera-se que as amostras com um SSA mais alto (que decorre dos tamanhos e distribuições de poros mencionados acima) revelem um melhor desempenho eletroquímico.

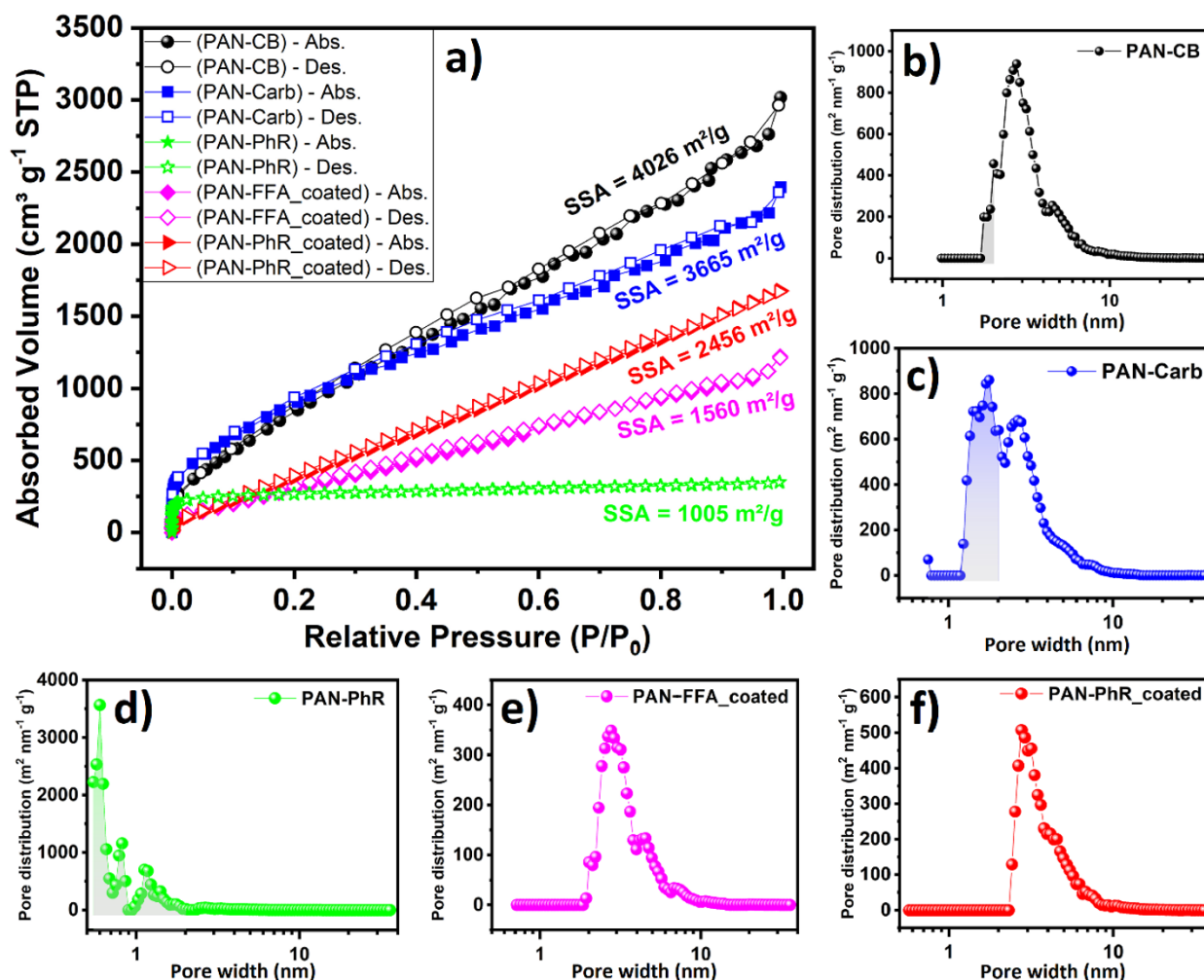


Figura 49 - (a) Isothermas de adsorção de N_2 e os valores de SSA medidos usando BET para as amostras listadas no painel. As curvas de distribuição de tamanho de poro correspondentes obtidas usando NLDFIT, são: (b) PAN-CB, (c) PAN-Carb, (d) PAN-PhR, (e) PAN-FFA_coated e (f) PAN-PhR_coated. A área cinza abaixo das curvas nos painéis (b, c, d) corresponde ao domínio dos microporos. Fonte: [302].

A capacitância dos eletrodos produzidos a partir de nanofibras de carbono autossuportadas, descritas nas seções anteriores, foi avaliada por voltametria cíclica (CV). Frequentemente, uma solução aquosa de KOH é usada como eletrólito para supercapacitores à base de carbono. No entanto, o eletrólito do tipo *water-in-salt electrolyte* (WiSE) foi usado. No WiSE o peso ou volume

do sal excede o do solvente (água). Fatores como não toxicidade, baixo custo e abundância tornam o WiSE uma escolha preferencial para aplicações em supercapacitores [67]. Especificamente, uma solução aquosa concentrada de perclorato de sódio (NaClO_4) foi empregada para explorar uma janela maior de potencial [327]. Além disso, este sal possui excelente solubilidade em água, baixa viscosidade, alta condutividade elétrica, e baixo custo [328]. Supercapacitores usando eletrólitos do tipo WiSE (17 M NaClO_4) podem atingir um potencial de até 2,3 V [328]. No entanto, um estudo mais detalhado recentemente relatado por [329] sugere que um potencial ideal (sem que ocorra a decomposição do eletrólito durante a eletrólise da água) para esse tipo de eletrólito deve estar na faixa de 1,8 a 2,0 V. Os mesmos autores estabelecidos na referência [329] relatam que um potencial de 1,8 V corresponderia à condição ideal para evitar a eletrólise da água (degradação do eletrólito).

A Figura 50 apresenta as curvas CV obtidas na faixa de potencial de 1,0 – 2,2 V a uma taxa de varredura lenta de 10 mV/s usada para estudar a janela eletroquímica, ou seja, a janela de tensão de trabalho (*working voltage window*, WVW). Em quase todos os casos, as curvas de voltametrias quase retangular foi verificada. Porém, quando o potencial vai acima de 1,8 V, por exemplo, para 2,0 e 2,2 V, é possível observar um pico de corrente anódica resultante da eletrólise da água, indicando a decomposição do eletrólito [330]. Assim, o potencial de 1,8 V foi escolhido como WVW, conforme [329].

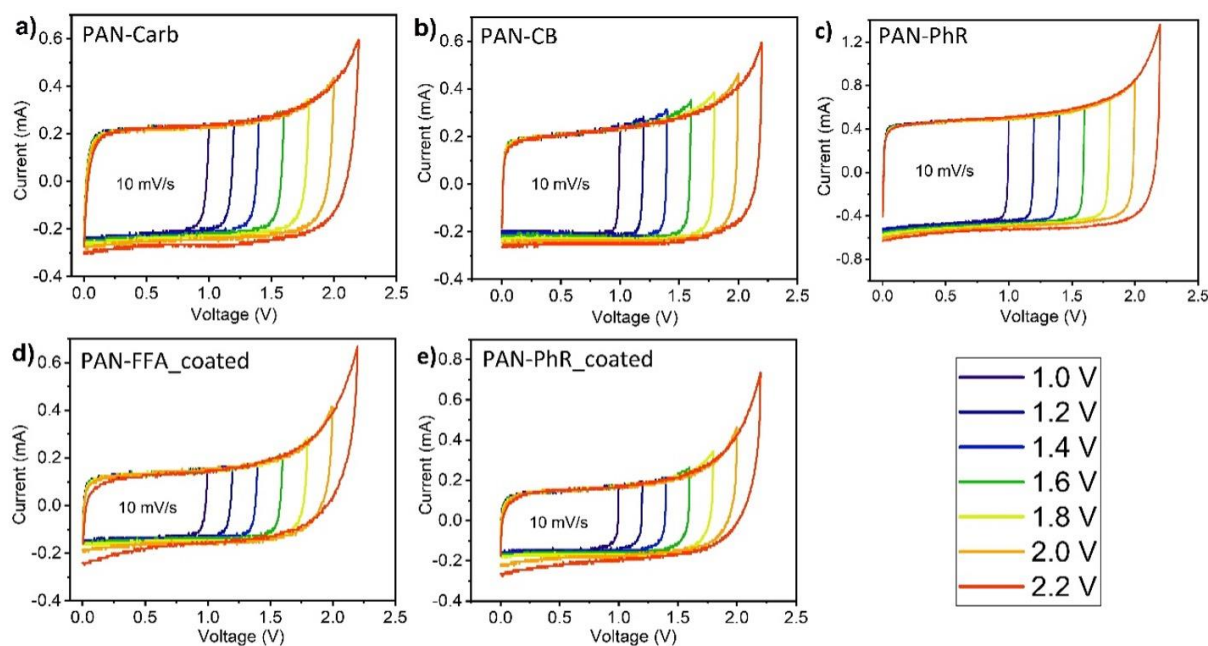


Figura 50 - Curvas CV usadas para determinar a janela de tensão de trabalho (WVW) em eletrólito NaClO_4 17 M a uma taxa de varredura de 10 mV/s para diferentes faixas de tensão de operação de

0 a 1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2 e 2,2 V. (a) PAN-Carb, (b) PAN-CB, (c) PAN-PhR, (d) PAN-FFA_coated e (e) PAN-PhR_coated. Fonte: [302].

A Figura 51a-e mostra todas as curvas CV obtidas de 0 a 1,8 V com diferentes taxas de varredura (5 – 100 mV/s). Isso demonstra que todos os supercapacitores revelaram uma forma retangular quase ideal bem estabelecida das curvas CV correspondentes ao comportamento de armazenamento de energia puramente capacitivo característico dos supercapacitores EDLC à base de carbono [55,291]. No entanto, as curvas CV desses supercapacitores começam a se desviar da forma retangular à medida que a taxa de varredura aumenta. Isso é atribuído a um aumento na resistência à transferência de carga em altas taxas de varredura, bem como à intercalação de íons de acordo com o tamanho do poro no eletrodo [331]. Em particular, esse efeito é mais pronunciado no supercapacitor PAN-CB (Figura 51a), e pode estar relacionado a fatores como o tamanho dos íons hidratados inseridos em sua estrutura porosa, bem como sua microporosidade. Este último causa uma desordem de curto alcance na dupla camada elétrica confinada em nanoporos [55,331]. Por outro lado, o PAN-PhR (Figura 51c), basicamente, é constituído de microporos, o que explica sua forma de curva CV perfeitamente retangular. Observe também que a corrente gravimétrica no supercapacitor PAN-CB é superior aos outros supercapacitores.

A capacitância específica (C) em Faraday por grama (F/g) foi calculada para um capacitor eletroquímico simétrico de dois eletrodos usando a Equação 44 [332]:

$$C = 2 \frac{1}{m \Delta V v} \int_{V-}^{V+} I(V) dV \quad \text{Equação 44}$$

onde, m é a massa dos materiais ativos em ambos os eletrodos em gramas (g), v é a taxa de varredura em (V/s), ΔV é a janela de potencial em volts (V), e a carga total é encontrada via integração das varreduras positiva e negativa na curva CV. Assim, os valores de capacitância medidos a 5 mV/s foram 242, 178, 97, 134 e 117 F/g para as amostras PAN-CB, PAN-Carb, PAN-PhR, PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated, respectivamente. Esses valores são superiores ou equivalentes aos supercapacitores eletrolíticos aquosos comerciais, geralmente 200 F/g a $V = 1,0$ V [55], no entanto, nossas amostras operam em uma faixa de potencial mais ampla. A variação de capacitância observada pode ser correlacionada com a área superficial específica das amostras. A Figura 51f e a Tabela Suplementar 9 apresentam os valores de capacitância em função da taxa de varredura. Os resultados revelam que a capacitância diminui à medida que a taxa de varredura

aumenta, o que é determinado pela taxa de difusão de íons em materiais micro e mesoporosos [333].

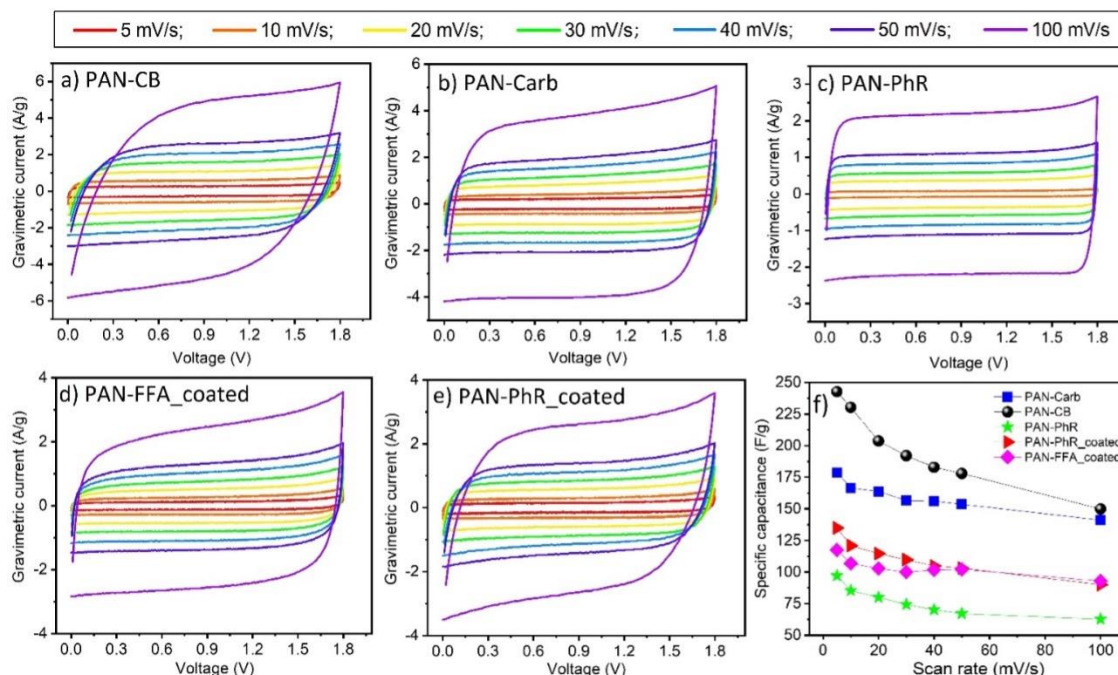


Figura 51 - Desempenho eletroquímico ilustrado pelas curvas CV medidas em diferentes taxas de varredura (5 – 100 mV/s) a 1,8 V em eletrólito NaClO_4 17 M. (a) PAN-CB, (b) PAN-Carb, (c) PAN-PhR, (d) PAN-FFA_coated, (e) PAN-PhR_coated e (f) capacitância específica versus taxa de varredura. Fonte: [302].

Sabe-se que o desempenho eletroquímico de eletrodos à base de carbono em supercapacitores do tipo EDLC é dependente da SSA e da estrutura dos poros, e não pode ser associado a um único parâmetro separadamente [61]. No entanto, uma relação entre os parâmetros (SSA e a distribuição do tamanho dos poros) pode fornecer uma visão sobre o mecanismo de armazenamento de carga nessa categoria de dispositivos [61,334]. A Figura 52a revela que a capacitância evolui de acordo com o SSA global de cada amostra, ou seja, incluindo todos os poros de diferentes tamanhos. Dado o SSA (em m^2/g), e a capacitância específica obtida via CV a 5 mV/s (em F/g), a normalização do SSA por capacitância específica obtém-se o parâmetro C_{SSA} (em F/m^2) [334,335]. Plotado na Figura 52b, o parâmetro C_{SSA} revela que o processo de armazenamento de carga é dominado pela região dos microporos. Ou seja, a cinética do processo capacitivo é dominada, em particular, por micro e sub-nanoporos (< 1 nm), como já foi observado [334]. Este comportamento é previsto por modelos teóricos e foi observado experimentalmente [61,334]. Embora os microporos sejam fundamentais para o armazenamento e adsorção de íons, deve-se ressaltar que, no caso de eletrólitos aquosos, os íons estarão hidratados, ou seja, possuem um raio

iônico maior que a espécie original. Assim, os mesoporos continuam sendo essenciais para o transporte de massa e, conseqüentemente, para o confinamento dos íons [335]. Esta é outra observação que decorre da Figura 52b, visto que na amostra PAN-PhR os microporos são a maioria. De fato, esta célula atingiu seu valor de capacitância quase total nesta região, porém, sua capacitância máxima foi a menor entre todas as amostras (Figura 51e). Assim, uma estrutura hierárquica com distribuição de tamanho de poros, alta SSA e condutividade são fundamentais para o alto desempenho capacitivo. Além disso, para eletrodos fibrosos, o diâmetro das nanofibras deve ser considerado (como será discutido a frente).

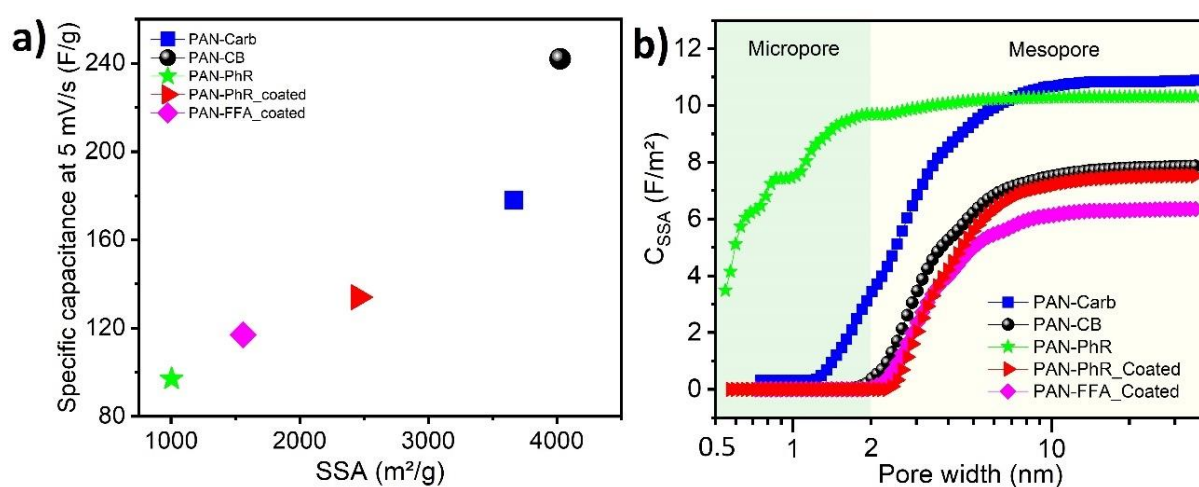


Figura 52 - (a) Capacitância específica calculada a 5 mV/s *versus* SSA para cada amostra. (b) Capacitância normalizada pela área de superfície específica (C_{SSA}) *versus* tamanho de poro. Fonte: [302].

O teste de estabilidade de curto ciclo foi realizado traçando curvas CV consecutivas de 0 a 1000 ciclos à taxa de 50 mV/s, sendo a capacitância calculada a cada intervalo de 100 ciclos (Figura 53). Os dispositivos revelaram uma excelente estabilidade após 1000 ciclos CV, com desvios insignificantes da forma retangular das curvas CV (conforme as curvas de CV inseridas na Figura 53a-e). A retenção de capacitância ficou acima de 95% para as amostras PAN-CB, PAN-PhR, PAN-PhR_coated e PAN-FFA_coated, enquanto a amostra PAN-Carb revelou um desempenho ligeiramente inferior restando 92,3% de sua capacitância inicial. A Tabela 19 lista as principais características físico-químicas e eletroquímicas relacionadas ao desempenho eletroquímico das nanofibras de carbono à base de PAN com e sem modificação de superfície exploradas no presente trabalho.

Tabela 19 - Desempenho físico-químico e eletroquímico das amostras exploradas neste trabalho, apresentados na ordem por desempenho (o melhor primeiro). Os diâmetros das nanofibras foram obtidos da FESEM. Os valores de SSA foram medidos por BET, o tamanho e o volume médios dos poros foram medidos por NLDFT. A relação I_{D1}/I_G (calculada pela intensidade do pico) foi obtida por espectroscopia Raman. Fonte: [302].

Amostra	Diâmetro (nm)	SSA (m ² /g)	Tam. médio dos poros (nm)	Vol. médio dos poros (cm ³ /g)	I_{D1}/I_G	Capacitância específica a 5 mV/s (F/g)
PAN-CB	60	4026	2,77	4,10	1,27	242
PAN-Carb	71	3665	2,76	3,22	1,12	178
PAN-PhR_coated	103	2456	3,10	2,37	1,15	134
PAN-FFA_coated	140	1560	3,17	1,62	1,13	117
PAN-PhR	446	1005	1,36	0,48	1,23	97

Após o valor da capacitância e o teste de ciclagem de curto prazo (1000 ciclos) revelado pelo supercapacitor à base de PAN-CB, uma análise adicional foi realizada para esta célula, visto que até então apresentou os melhores resultados. O espectro EIS foi obtido para o supercapacitor PAN-CB conforme mostrado na Figura 53f,g. A partir da análise do gráfico de Nyquist (Figura 53f) para célula EDLC de dois eletrodos [336], sua resistência equivalente em série (ESR) e a resistência interna (R_i) foram 1,43 e 20,2 Ω , respectivamente. Analisando o ângulo de fase (ϕ) em baixas frequências no gráfico de Bode (Figura 53g), estabelece-se um valor de -84° a 0,01 Hz, muito próximo do esperado para um capacitor ideal que é de -90° em baixas frequências [337]. Ainda na Figura 53g, a constante de tempo de relaxação dada por $\tau_0 = 1/f_0$ em $\phi = -45^\circ$ (que corresponde ao tempo mínimo para entregar totalmente a energia armazenada com uma eficiência maior que 50% [330,337]) é $\tau_0 = 2.22$ s, que está de acordo com supercapacitores porosos à base de carbono [330,335,338].

O gráfico de Ragone é outra característica fundamental na avaliação do desempenho de conversão de energia de um sistema de armazenamento para aplicações práticas, pois representa a energia e potência deliberada por uma célula quando solicitada. Assim, a energia específica

máxima (E_{max} , em W h kg⁻¹), e a potência específica máxima (P_{max} , em W kg⁻¹) foram calculados usando a Equação 45 e Equação 46, respectivamente [330,339]:

$$E_{max} = \frac{C_{max}U^2}{2} \left(\frac{10^3}{3600} \right) \quad \text{Equação 45}$$

$$P_{max} = \frac{U^2}{4ESR} \quad \text{Equação 46}$$

onde (C_{max}) é a capacitância específica obtida via CV [339], U é a janela de potencial, e ESR é a resistência equivalente em série obtida por EIS.

Finalmente, o gráfico de Ragone para o supercapacitor PAN-CB pode ser calculado usando uma solução numérica proposta por [340] para obter valores para “ P_L ” and “ E_L ” entre 0 and P_{max} usando a Equação 47:

$$E_L = \frac{E_{max}}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{P_L}{P_{max}}} \right) \quad \text{Equação 47}$$

A Figura 53h mostra o gráfico de Ragone construído para o espécime PAN-CB. Isso demonstra que a célula entregou a energia específica máxima de 27,23 W h kg⁻¹, e está na faixa dos supercapacitores. Além disso, foi alcançada uma potência específica máxima excepcional de 192,6 kW kg⁻¹, sendo superior aos valores correspondentes para os supercapacitores eletroquímicos tradicionais, como também, outros à base de nanofibras de carbono por *electrospinning* (72.6 kW kg⁻¹) [341], supercapacitores de estado sólido à base de nanofibras de carbono (3.4 kW kg⁻¹) [307], e supercapacitores híbridos a base de nanofibras de carbono@NiMoO₄ (14.3 kW kg⁻¹) [317].

A Figura 53i ilustra a estabilidade do ciclo de longo prazo. Os resultados revelam boa estabilidade da célula PAN-Cb com retenção de 93,3% da capacitância inicial após 5000 ciclos de CV a uma taxa de varredura de 100 mV/s. As imagens de FESEM inseridas na Figura 53i e na Figura Suplementar 18 revelam uma estrutura completamente preservada (incluindo os poros), sem alteração perceptível no diâmetro mesmo após o teste de ciclabilidade de 5000 ciclos de CV a 100 mV/s. Isso demonstra uma alta resistência química e robustez mecânica das nanofibras de carbono que permaneceram intactas mesmo após à compressão de 1 tonelada para vedação de célula tipo moeda.

A Tabela 20 ilustra a comparação do desempenho do presente supercapacitor PAN-CB com aqueles de outros trabalhos à base de eletrodos à base de carbono autossuportado. Deve-se ressaltar que, devido à escassez de literatura sobre supercapacitores à base de nanofibras de carbono usando eletrólitos do tipo WiSE, a comparação com vários outros eletrólitos (líquidos aquosos, orgânicos e iônicos) foi incluída. A Tabela 20 demonstra que o presente dispositivo é superior e/ou competitivo em seu desempenho em comparação com outros supercapacitores do tipo EDLC à base de materiais de carbono.

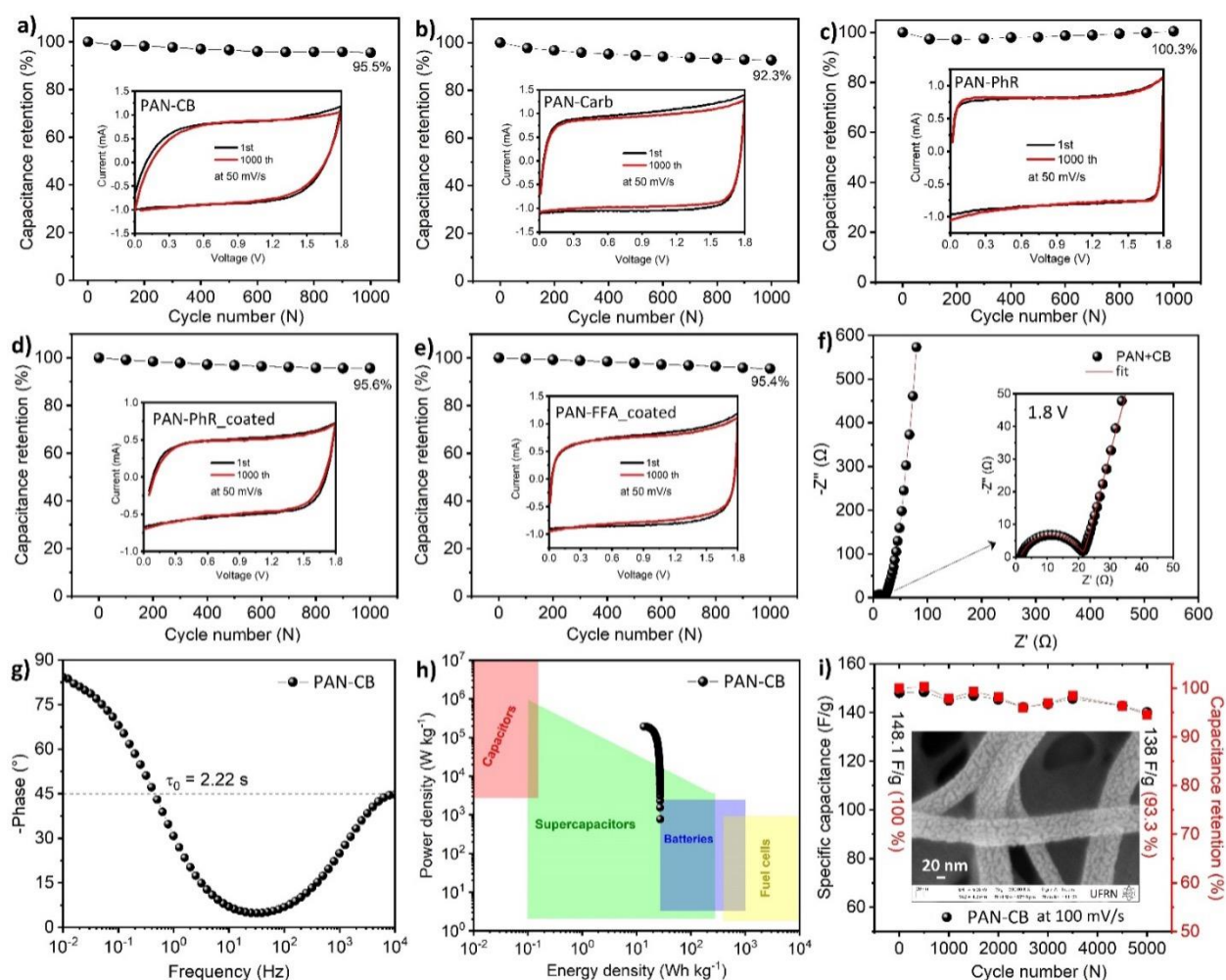


Figura 53 - Estabilidade de ciclo (curto prazo) de supercapacitores autossuportados à base de nanofibras de carbono após 1000 ciclos de CV e taxa de 50 mV/s: (a) PAN-CB, (b) PAN-Carb, (c) PAN-PhR; observe que este painel mostra que após 1000 ciclos de CV, a área cercada pela curva aumenta apenas 0,3% (para PAN-PhR), o que está bem dentro da margem de erro do cálculo. (d) PAN-PhR_coated, (e) PAN-FFA_coated. (f) Gráfico de Nyquist e (g) Gráfico de Bode da EIS para célula à base de PAN-CB a 1,8 V. (h) Gráfico de Ragone. (i) Estabilidade de ciclagem (longo prazo) e a imagem de FESEM inserida da célula baseada em PAN-CB após 5000 ciclos CV a 100 mV/s. A barra de escala neste painel é de apenas 20 nm. Fonte: [302].

Tabela 20 - Comparação com outros eletrodos autoportantes de carbono EDLC descritos na literatura. Devido à escassez de publicações relacionadas a supercapacitores à base de nanofibras de carbono usando eletrólitos do tipo WiSE, uma comparação com vários outros eletrólitos é incluída. Fonte: [302].

Amostra	SSA (m ² /g)	Eletrólito / WVW*	Capacitância específica (F/g)	E_{max} (W h kg ⁻¹) @ P_{max} (W kg ⁻¹)	Referência
PAN-CB	4026	17 M NaClO ₄ / 1,8 V	242 a 5 mV s ⁻¹	27,23 @ 192,6k	Neste trabalho
<i>N, P-codoped porous carbon</i>	3646	1 M Na ₂ SO ₄ / 1,8 V	225 a 1 A g ⁻¹	28,1 @ 9k	[342]
<i>Multiwalled carbon nanotubes (buckypaper)</i>	-	17 M NaClO ₄ / 1,8 V	17,4 a 0,5 A g ⁻¹	3,5 @ ≈ 50k	[330]
<i>Carbon nanofibers activated</i>	835	6 M KOH / 1 V	217 a 5 mV s ⁻¹	27,2 @ 508,7	[343]
<i>Carbon nanofibers from tofu dregs</i>	-	1 M H ₂ SO ₄ / 1 V	163 a 1 A g ⁻¹	22,63 @ 81,54	[344]
<i>N-doped porous carbon nanofibers</i>	562,5	6 M KOH / 1 V	202 a 1 A g ⁻¹	7,1 @ 89,5k	[345]
<i>Carbon nanotubes/graphite nanofibers nanocomposites</i>	1863	NaClO ₄ in *EC/DMC (1:1) / 3 V	223 a 1 A g ⁻¹	72,2 @ 686	[346]
<i>Activated carbon nanofibers</i>	-	1 M Li ₂ SO ₄ / 1,1 V	82 a 0,25 A g ⁻¹	2,98 @ 72,6k	[341]
<i>Biomass-based carbon nanofibers</i>	955	1 M Na ₂ SO ₄ / 1,6 V	84,9 a 0,5 A g ⁻¹	21,3 @ 4k	[347]
<i>N-doped hierarchical porous carbon nanosheets</i>	1730	*EMIMBF ₄ / 3,6 V	239 at 1 A g ⁻¹	108 @ 900	[348]
<i>*PAN/POSS-derived carbon nanofibers</i>	335	*PVA/H ₃ PO ₄ / 0,8 V	126 a 0,5 A g ⁻¹	10,4 @ 192,1	[349]
<i>PAN/PVP-based carbon nanofibers</i>	1256	*[BMIM]BF ₄ ⁻ / 3,5 V	248 a 1 A g ⁻¹	42,5 @ 2,8k	[350]

*Working voltage window (WVW); Organic electrolyte: ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DMC); Ionic liquid: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF₄); Gel electrolyte (PVA/H₃PO₄); Polyacrylonitrile/polyhedral oligomeric silsesquioxane (PAN/POSS); Ionic liquid: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]BF₄⁻).

A formação de micro e mesoporos em nanofibras de carbono derivadas da PAN pura já foi discutida acima. Foi demonstrado que neste caso os poros foram formados pelo mecanismo de autoativação [292]. No entanto, a microporosidade uniforme observada usando a isoterma de

adsorção para a amostra PAN-PhR merece uma discussão adicional. As imagens de FESEM (Figura 45g,h) revelou macroporosidade (> 50 nm) na superfície das nanofibras PAN-PhR carbonizadas. Esses poros são suficientemente grandes para serem detectados com precisão usando a isoterma de adsorção. Uma possível explicação para essa microporosidade pode ser atribuída à resina fenólica inicialmente presente. A PhR tem um peso molecular relativamente baixo (na faixa de 250 a 900 g/mol) devido às suas cadeias curtas (correspondentes a cerca de 10 unidades de fenol). Durante a carbonização, essas cadeias curtas facilitam a formação de pequenos poros devido à separação microfases de suas cadeias na matriz de polímero [320]. Esta explicação corresponde ao fato de que a maior parte da resina está dentro da fibra, e apenas a resina carbonizada na superfície da fibra poderia contribuir para a formação de microporos detectados usando a isoterma de adsorção, ficando incapaz de serem observados pelo FESEM. Além disso, observa-se também que a adição de polímeros de baixo peso molecular já é uma estratégia amplamente utilizada para promover estruturas porosas em nanofibras de carbono [292]. Deve-se enfatizar que a PhR foi usada aqui visando uma fonte de carbono, que poderia competir com o PAN como precursor de nanofibras de carbono. Como um revestimento em fibras PAN, PhR facilitou a formação de nanofibras de carbono com superfícies rugosas, ao passo que sendo misturado com PAN, PhR facilitou a formação de nanofibras de carbono com micro e sub-nanoporos. Consequentemente, foi demonstrado que PhR pode ser usado para engenharia de micro e sub-nanoporos.

As propriedades de superfície das nanofibras de carbono são refletidas em seu valor de SSA, que é fortemente dependente de características morfológicas como o diâmetro da seção transversal, a porosidade das fibras individuais e a rugosidade da superfície. Todas essas características afetam a operação de nanofibras de carbono como eletrodos de supercapacitores. Os presentes resultados revelaram que quanto maior a SSA (em m^2/g), maior é a capacitância específica correspondente. Por outro lado, quanto maior for o diâmetro da fibra (D) (em nm), menor será a capacitância específica correspondente. Consequentemente, um coeficiente de área-diâmetro do eletrodo fibrilar fundamental [FEADC, medido em $\text{m}^2/(\text{g nm})$] (Equação 48) pode ser introduzido para caracterizar a dependência da capacitância específica pelas características das nanofibras de carbono, ou seja, SSA e diâmetro simultaneamente:

$$FEADC = SSA/D$$

Equação 48

A Figura 54 ilustra os valores FEADC medidos dos eletrodos explorados no presente trabalho, e como melhores eletrodos correspondem a valores mais altos de FEADC, o que sugere ser uma característica fundamental de eletrodos fibrosos carbonizados para supercapacitores. Deve-se ressaltar que o espécime PAN-PhR foi o único que revelou uma estrutura composta por micro e sub-nanoporos, embora possuísse o menor SSA entre os demais espécimes, o que era contraintuitivo. No entanto, esse fato certamente pode ser atribuído a um alto diâmetro médio das nanofibras de carbono baseadas PAN-PhR. Consequentemente, o valor FEADC para nanofibras de carbono baseadas em PAN-PhR foi o mais baixo e, de acordo, a capacitância específica também foi a menor entre as amostras. Essas observações reforçam a nossa tese de que eletrodos para supercapacitores do tipo EDLC fibrosos à base de carbono não podem ter seus resultados justificados apenas na SSA, o diâmetro médio deve ser levado em consideração.

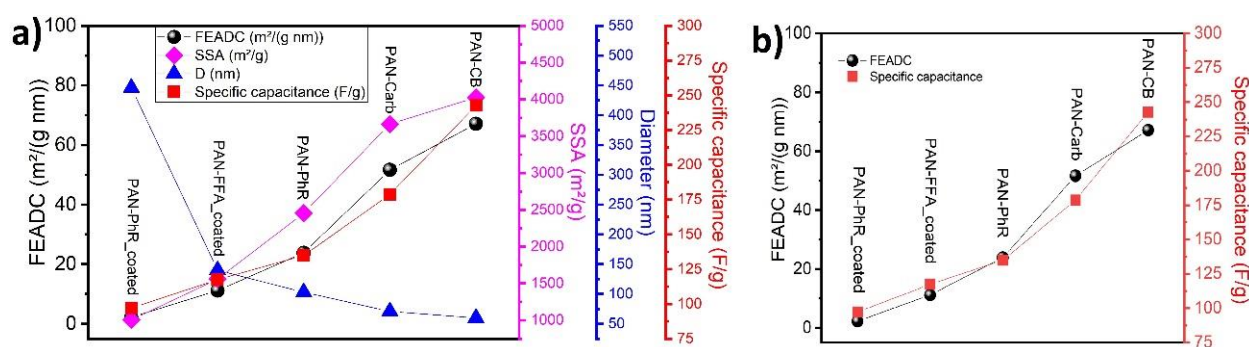


Figura 54 - Características de eletrodos fibrilares carbonizados para supercapacitores. (a) FEADC versus SSA, diâmetro da fibra e capacitância específica. (b) Capacitância específica versus FEADC. Fonte: [302].

Os resultados na Figura 54 também confirmam o fato de que, embora uma elevada SSA facilite uma capacitância específica mais alta, uma estrutura hierárquica de poros com uma distribuição de tamanho bem definida determina uma regra geral para supercapacitores do tipo EDLC à base de nanofibras de carbono [61]. As amostras PAN-CB e PAN-Carb revelaram uma estrutura hierárquica composta por micro e mesoporos e uma SSA extremamente alta, resultando no melhor desempenho de capacitância específica. Por outro lado, a amostra PAN-PhR apresentou uma estrutura composta basicamente por microporos (contendo também alguns sub-nanoporos). Embora os microporos sejam responsáveis pela alta capacitância dos materiais de carbono, é essencial que os mesoporos também estejam presentes para permitir curtas distâncias de difusão para os íons no eletrólito [61,320]. Isso explica o desempenho de capacitância inferior revelado

pela amostra PAN-PhR relacionado à sua distribuição de tamanho de poros. Assim, os presentes resultados para capacitância específica estão de acordo com as previsões de vários modelos teóricos para supercapacitores do tipo EDLC à base de carbono [55,61], onde o melhor desempenho está ligado a uma hierarquia dos seguintes fatores: diâmetros de nanofibras de carbono, elevada SSA e distribuição de tamanho de poros [303].

5.6.4. CONCLUSÕES

Aqui, pela primeira vez, foram produzidas nanofibras de carbono com diâmetro médio abaixo de 100 nm empregando a técnica SSB. A carbonização subsequente produz mantas de nanofibras de carbono autossuportadas, flexíveis e de área superficial ultra-elevada com alta porosidade de nanofibras individuais. A tensão aplicada, a concentração do polímero, a vazão da solução e o tipo de coletor utilizado foram de extrema importância para a robustez do processo de formação das fibras. As condições ótimas de formação das fibras estabelecidas aqui foram: concentração de 6 wt.% PAN em DMF, tensão aplicada de 6 kV e vazão de 0,3 mL/h. A modificação da superfície das fibras com PhR e FFA causou um aumento estatisticamente significativo no diâmetro médio das fibras. A análise de FESEM revelou que essas amostras modificadas possuíam uma superfície rugosa, porém com menor área de superfície específica em comparação com as amostras derivadas de nanofibras de PAN-pura (PAN-Carb), o que pode ser atribuído a um aumento no diâmetro médio causado pelo revestimento da superfície. As nanofibras de carbono derivadas de PAN com nanopartículas de carbono ativado (CB) incorporadas possuíam o menor diâmetro médio (60 nm) e revelaram a maior área superficial e porosidade das fibras individuais.

As amostras de nanofibras de carbono autossuportadas mencionadas acima foram usadas como eletrodos em células simétricas (do tipo moeda). Todas essas amostras revelaram os valores de capacitância na faixa de 117 – 242 F/g em eletrólito aquoso do tipo WiSE. Os valores de capacitância alcançados são comparáveis aos dos dispositivos comerciais. A flexibilidade e a estrutura independente (autossuportada) dos materiais de eletrodo de carbono nanotexturizados, também possuindo micro e mesoporos no nível de nanofibra individual, demonstram que essas nanofibras de carbono são excelentes candidatos para materiais de eletrodo em supercapacitores do tipo EDLC. Em particular, aqui foi demonstrado que a técnica SSB pode ser usada para obter

nanofibras de carbono de área superficial ultra-elevada, com $SSA > 4000 \text{ m}^2/\text{g}$, para dispositivos de armazenamento de energia.

Os resultados experimentais revelaram que um coeficiente de área-diâmetro do eletrodo fibrilar fundamental [FEADC, medido em $\text{m}^2/(\text{g nm})$] pode ser introduzido para caracterizar a dependência da capacitância específica nas características das nanofibras de carbono. Uma vez que aqui ficou demonstrado, que a capacitância de eletrodos nanofibrosos de carbono, é estritamente dependente do diâmetro médios das fibras.

5.6.5. INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR

Todas as figuras e tabelas desta seção foram extraídas do *Supplementary Material* da referência [302].

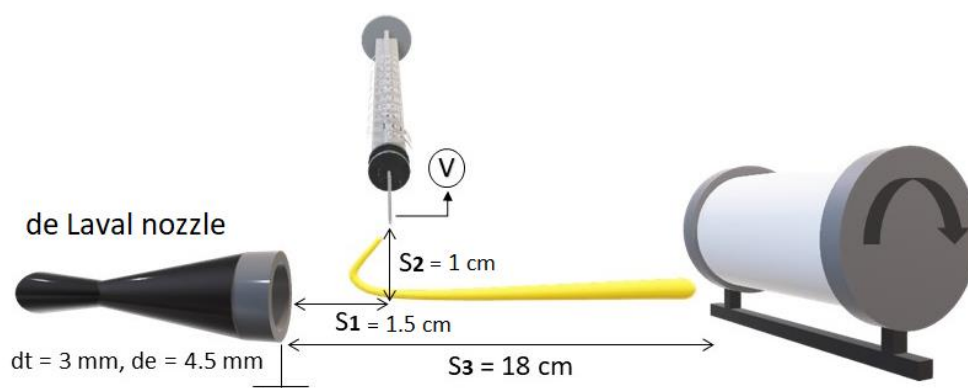


Figura Suplementar 3 - Esquema da técnica SSB semelhante ao da referência [22], onde dt é o tamanho da garganta do bocal e de é o tamanho da saída do bocal.

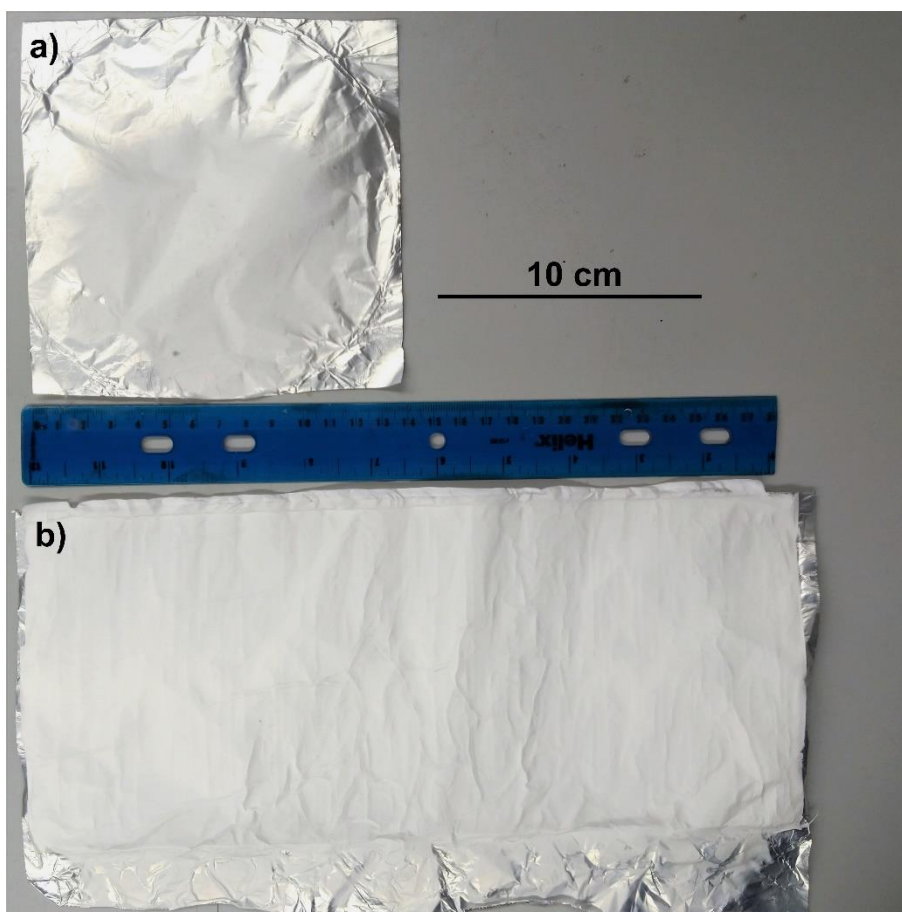


Figura Suplementar 4 - Imagens das mantas coletadas usando diferentes tipos de coletores: (a) um coletor fixo reportado por [22]; (b) um coletor rotativo cilíndrico (adotado aqui). O rendimento da membrana de fibras com o coletor rotativo é muito maior quando comparado ao coletor fixo. As membranas nanofibrilares foram obtidas com 5 mL de solução de PAN.

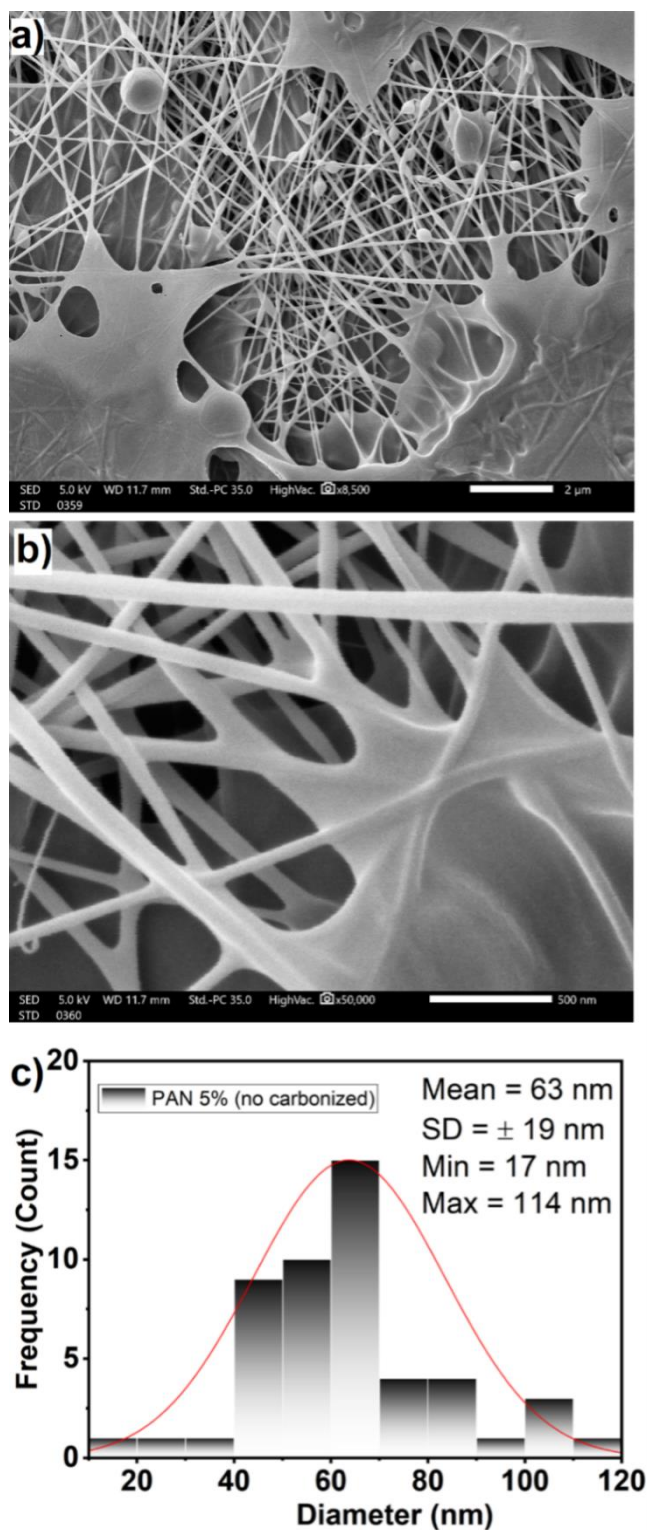


Figura Suplementar 5 - Características das mantas de nanofibras PAN as-spun. (a) e (b) Nanofibras de PAN puras fiadas com 5wt.% em DMF a uma taxa de fluxo de 0,3 mL/h; (c) distribuição do diâmetro médio de 50 fibras. A barra de escala é de 2 µm no painel (a) e 500 nm no painel (b).

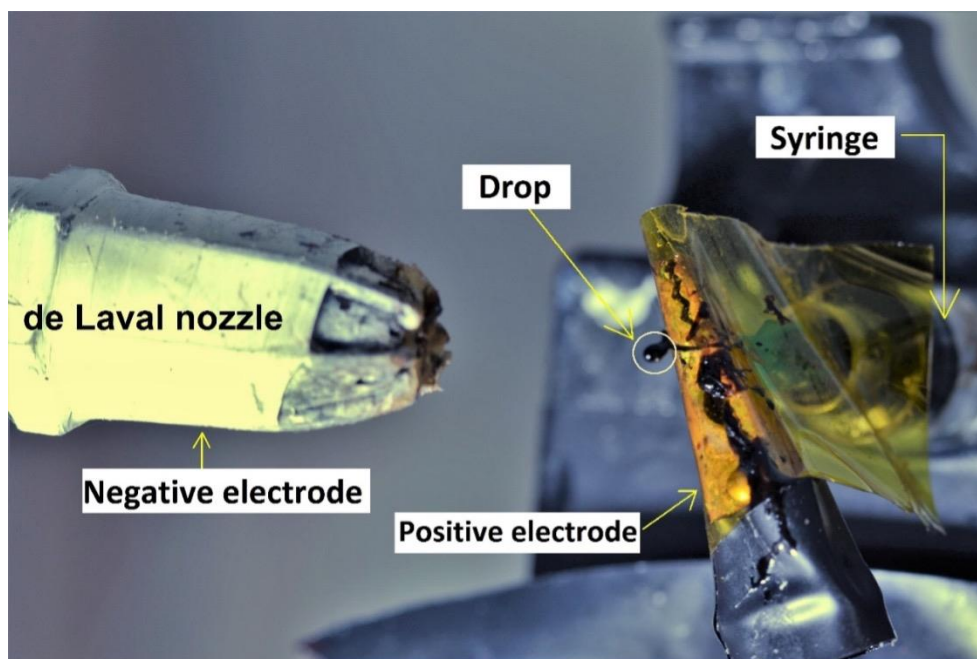


Figura Suplementar 6 - Imagem dos principais componentes do sistema SSB. Uma gota de solução de polímero na ponta da agulha (círculo branco).

Tabela Suplementar 1 - Rendimento de carbono. Peso da amostra (PAN-Carb) antes e depois da carbonização. As medidas foram realizadas com uma Balança Analítica Série TX modelo W3002A-120, com precisão de 5 casas decimais. Cinco medições foram realizadas para cada amostra, e o valor médio e o desvio padrão são apresentados aqui. Foi utilizado um pedaço pequeno, com peso original $M_0 = 0,00168$ g.

Peso após o processo de oxidação (260 °C) in (g)	Peso após o processo de carbonização (800 °C) in (g)	Peso após o processo de carbonização (1000 °C) in (g)
0,00159	0,00098	0,00072
0,00163	0,00099	0,00070
0,00168	0,00101	0,00072
0,00162	0,00101	0,00074
0,00164	0,00100	0,00074
$M_0 = 0,00163 \pm 0,000029$	$M_1 = 0,0000 \pm 0,000011$	$M_2 = 0,00072 \pm 0,000016$

Os resultados apresentados na Tabela Suplementar 1 permitem a estimativa do rendimento de carbono (Y) da seguinte forma:

A 800 °C o valor de Y foi: $Y = M_1/M_0 \times 100\% = 61.3\%$.

A 1000 °C o valor de Y foi: $Y = M_2/M_0 \times 100\% = 44.1 \%$.

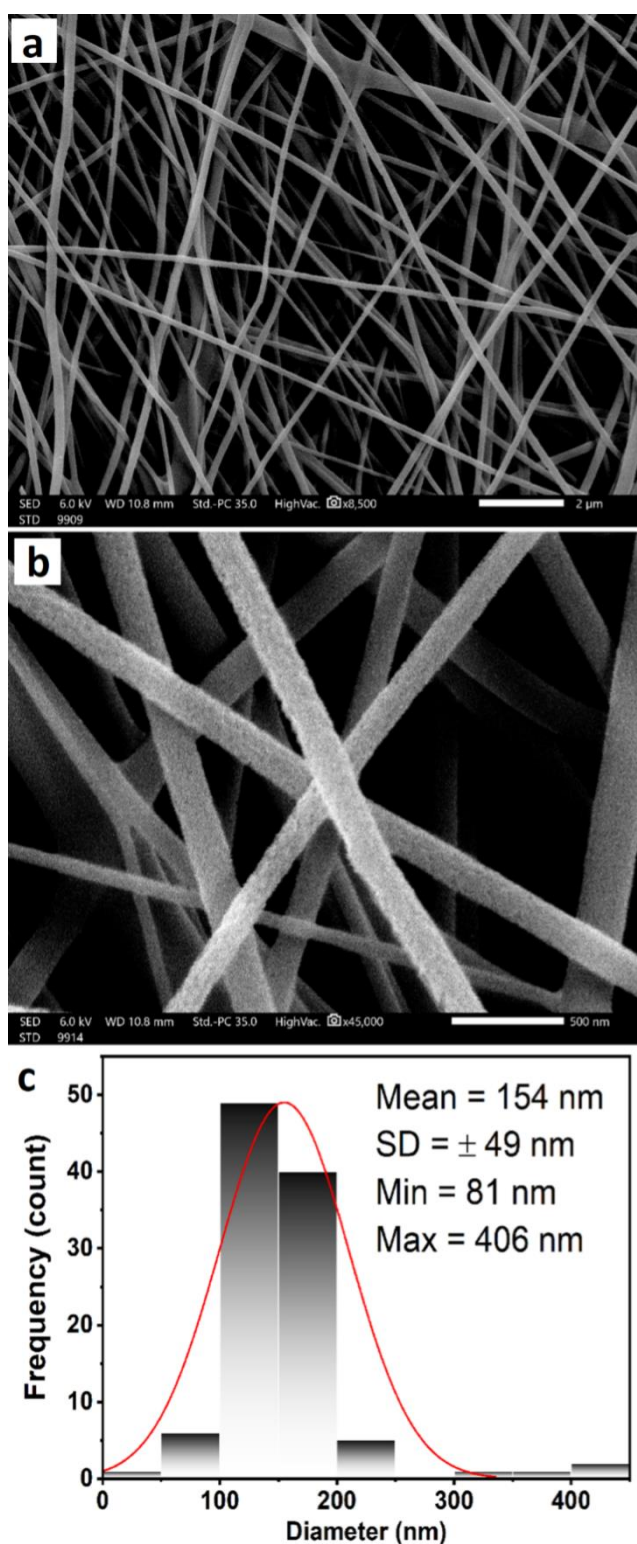


Figura Suplementar 7 - Características de Nanofibras carbonizadas (a-c) a 1000 °C. A amostra foi obtida com os seguintes parâmetros operacionais: $S_1 = 2,5$ cm e $S_2 = 2$ cm, e a vazão da solução = 0,75 mL/h, ou seja, com uma taxa de alimentação maior que a usual neste trabalho. A barra de escala é de 2 μ m no painel (a) e 500 nm no painel (b).

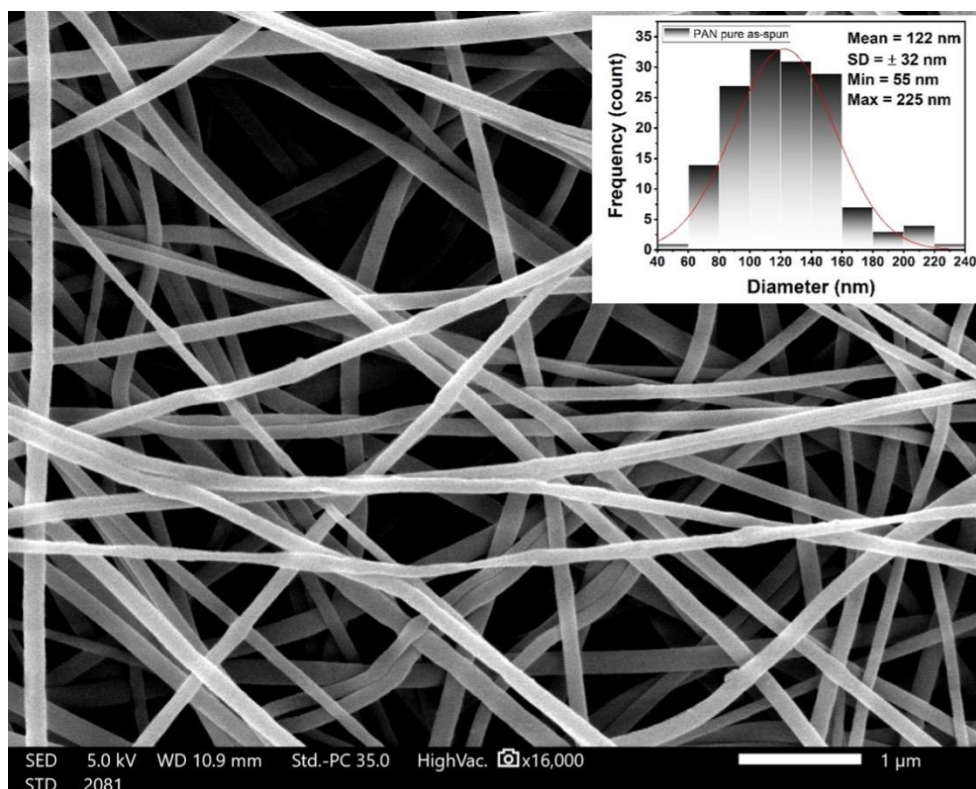


Figura Suplementar 8 - Nanofibras de PAN puras fiadas obtidas com os seguintes parâmetros: a taxa de fluxo de 0,3 mL/h, a voltagem aplicada de 6 kV e a concentração de PAN de 6% em peso em DMF. A inserção mostra a distribuição do diâmetro médio. A barra de escala é de 1 μm.

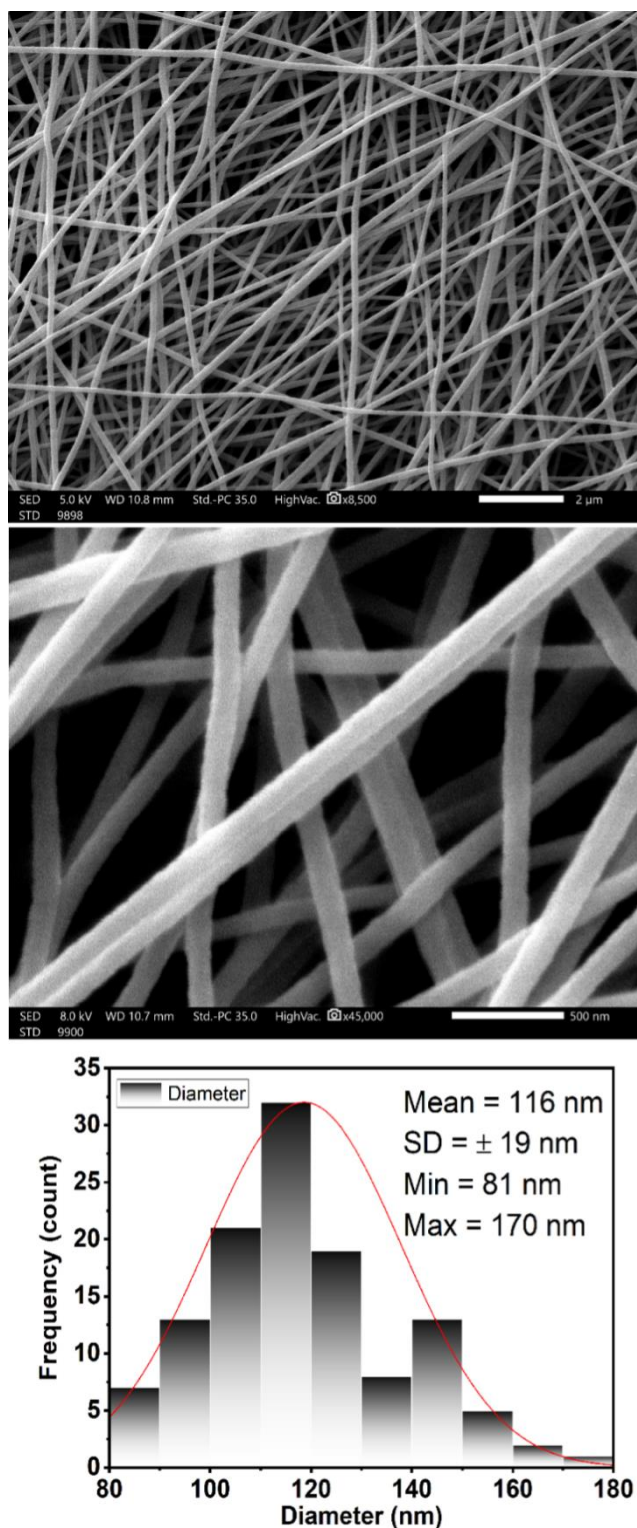


Figura Suplementar 9 - Imagens SEM (baixa e alta ampliação) e as distribuições de tamanho de nanofibras de fibras carbonizadas a 800 °C.

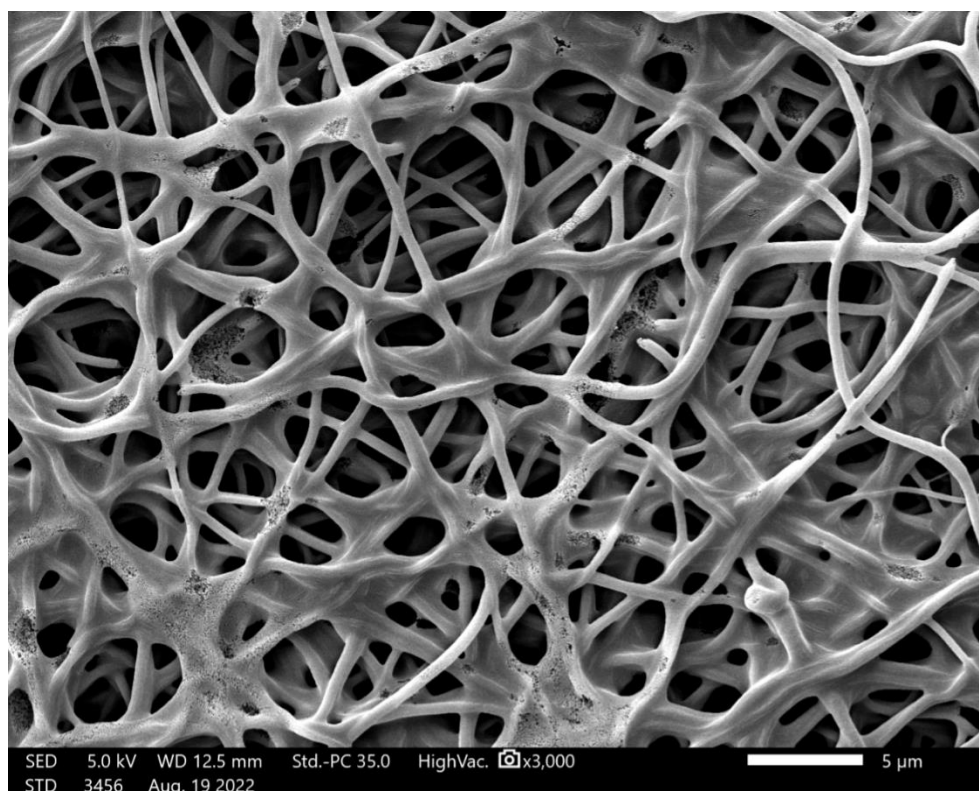


Figura Suplementar 10 - Imagem de FESEM (baixa ampliação) da amostra PAN-PhR carbonizada a 1000 °C.

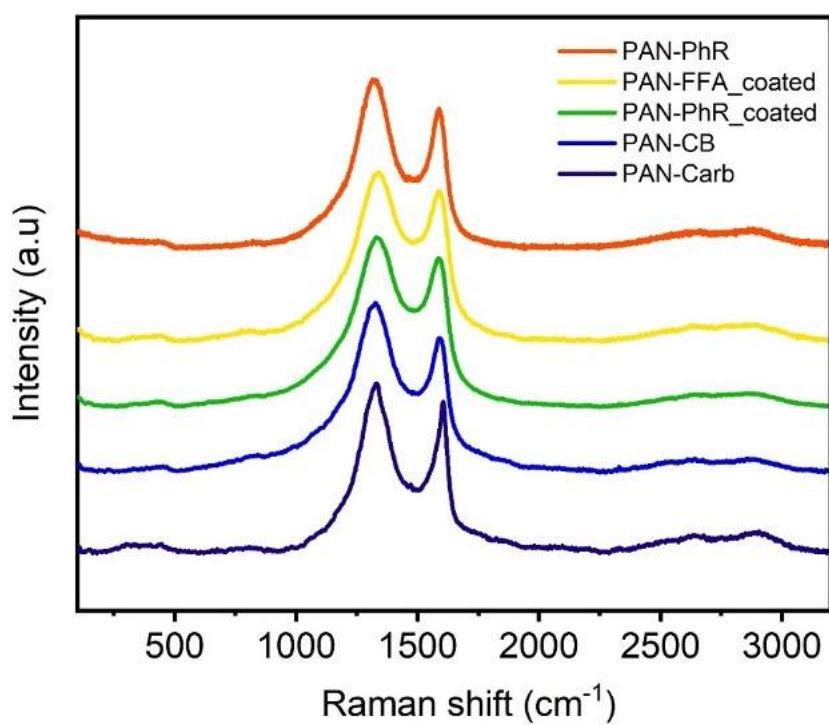


Figura Suplementar 11 - Faixa completa do espectro Raman.

Tabela Suplementar 2 - Valores para F1, F2, F3 e F4 representando a quantidade de cristais de grafite, o teor de carbono nas bordas dos cristais de grafite, o grau de defeito dos cristais de grafite e o teor de cristalito de carbono desordenado, respectivamente.

Amostra	F1	F2	F3	F4
PAN-Carb	0,17	2,45	2,85	3,70
PAN-CB	0,14	2,98	3,51	5,52
PAN-PhR	0,12	5,78	5,94	6,29
PAN-PhR_coated	0,13	3,60	4,27	5,93
PAN-FFA_coated	0,11	4,60	4,85	6,42

Tabela Suplementar 3 - Informações de deconvolução de pico para PAN-Carb.

Modelo	PAN-Carb (Voigt)				
Plot	Pico D1	Pico D2	Pico D3	Pico D4	Pico G
y_0	323,45736 ±	323,45736 ±	323,45736 ±	323,45736 ±	323,45736 ±
	11,07788	11,07788	11,07788	11,07788	11,07788
x_c	1329,80096 ±	1662,88965 ±	1501,63146 ±	1211,83798 ±	1600,98347 ±
	1,77605	206,77032	11,99446	21,89462	0,33437
A	1035264,71881	167431,38572	539809,71069	357072,26891	421787,33654
	±	±	±	±	±
wG	112582,99583	292865,75442	431484,80584	96745,26569	95113,23802
	131,83305 ±	320,83472 ±	194,18715 ±	199,40972 ±	23,53732 ±
wL	4,64169	195,36117	52,34901	26,15577	9,92916
	2,24815 × 10 ⁻¹³	1,52616 × 10 ⁻³⁶	0,01959 ±	2,14636 × 10 ⁻¹²	40,88386 ±
R^2 (COD)	± 0,36025	± 0	96,08804	± 0,37877	12,82619
			0,97777		

Tabela Suplementar 4 - Informações de deconvolução de pico para PAN-CB.

Model	PAN-CB (Voigt)				
Plot	Pico D1	Pico D2	Pico D3	Pico D4	Pico G
y_0	236,70136 ±	236,70136 ±	236,70136 ±	236,70136 ±	236,70136 ±
	11,38891	11,38891	11,38891	11,38891	11,38891
x_c	1326,06586 ±	1601,56578 ±	1496,63018 ±	1185,05592 ±	1592,31542 ±
	2,00744	151,69674	11,54575	66,80891	0,4827
A	2143391,86263	379387,2454	453409,08049	1443695,39861	719066,18872
	±	±	±	±	±
wG	1028440,60787	501869,92899	277997,97204	868125,14357	183010,03809
	112,75461 ±	316,10604 ±	156,57263 ±	226,34157 ±	42,62823 ±
wL	28,45597	132,73012	25,53942	79,99697	9,49076
	75,02403 ±	5,57908 × 10 ⁻³⁵	5,62132 × 10 ⁻¹³	201,33781 ±	44,8762 ±
	69,4881		± 0	25,37597	17,42596

R² (COD)	0,99173
--------------------------------	---------

Tabela Suplementar 5 - Informações de deconvolução de pico para PAN-PhR_coated.

Model	PAN-PhR_coated (Voigt)				
Plot	Pico D1	Pico D2	Pico D3	Pico D4	Pico G
y₀	300 ± 0	300 ± 0	300 ± 0	300 ± 0	300 ± 0
x_c	1335,22373 ± 7,82754	1585,53588 ± 218,95916	1487,8168 ± 6,3017	1183,76655 ± 89,46453	1585,22 ± 1,17602
A	6509371,82014 ± 6520868,19214	1194176,02675 ± 3238513,53422	1466913,93039 ± 4248653,25315	3010677,02933 ± 4110708,6267	1805730,24139 ± 1177967,95516
wG	116,13138 ± 80,99989	254,33926 ± 161,34524	79,69545 ± 103,30994	142,08024 ± 86,08587	84,38888 ± 15,50747
wL	93,33363 ± 183,56229	4,15357E-37 ± 1,31881E ¹⁴	71,31181 ± 239,39126	221,19446 ± 45,8675	1,21185 ± 47,08522
R² (COD)	0,99085				

Tabela Suplementar 6 - Informações de deconvolução de pico para PAN-FFA_coated.

Modelo	PAN-FFA_coated (Voigt)				
Plot	Pico D1	Pico D2	Pico D3	Pico D4	Pico G
y₀	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
x_c	1337,07966 ± 1,47993	1620 ± 0	1512,74508 ± 12,25518	1190 ± 0	1592,83607 ± 1,66815
A	2137812,28166 ± 698338,24538	115092,3968 ± 95361,0985	883225,15943 ± 482727,11384	727228,18555 ± 354565,65646	464560,91517 ± 291889,36691
wG	100,13434 ± 46,01772	172,05507 ± 51,68046	69,66918 ± 55,74204	0,01526 ± 551814,18207	69,79844 ± 18,97599
wL	122,56349 ± 76,58635	6,40612 ×10 ⁻²⁹	131,33218 ± 61,03454	285,52526 ± 52,58627	11,55581 ± 49,43707
R² (COD)	0,98181				

Tabela Suplementar 7 - Informações de deconvolução de pico para PAN-PhR.

Model	PAN-PhR (Voigt)				
Plot	Pico D1	Pico D2	Pico D3	Pico D4	Pico G
y₀	20 ± 0	20 ± 0	20 ± 0	20 ± 0	20 ± 0
x_c	1322,48822 ± 0	1620 ± 0	1524,41189 ± 0	1158,42316 ± 0	1588,58315 ± 0,38847

A	4178950,21544 ± 0	112756,47442 ± 0	857897,37675 ± 0	256681,7935 ± 0	722954,24079 ± 14651,90377
wG	59,5845 ± 0	50 ± 0	100 ± 0	182,98231 ± 0	57,20721 ± 2,76826
wL	145,84806 ± 0	50 ± 0	100 ± 0	3,11954E ⁻¹⁶ ± 0	14,99778 ± 3,4257
R² (COD)	0,96867				

Tabela Suplementar 8 - A relação I_{D1}/I_G calculada por meio da intensidade e da área do pico e, respectivamente, o tamanho da BSU.

Amostra	I_{D1}/I_G (Intensidade do pico)	I_{D1}/I_G or F_2 (Área do pico)	BSU (nm)
PAN-Carb	1,12	2,45	2,37
PAN-CB	1,27	2,98	1,94
PAN-PhR	1,23	5,78	1,00
PAN- PhR_coated	1,15	3,60	1,61
PAN- FFA_coated	1,13	4,60	1,26

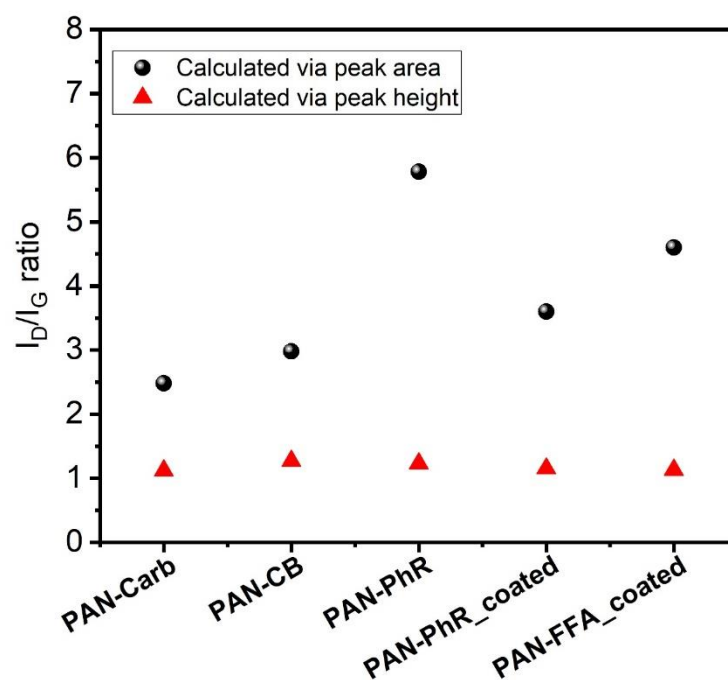


Figura Suplementar 12 - A relação I_{D1}/I_G calculada por meio da intensidade e área de pico.

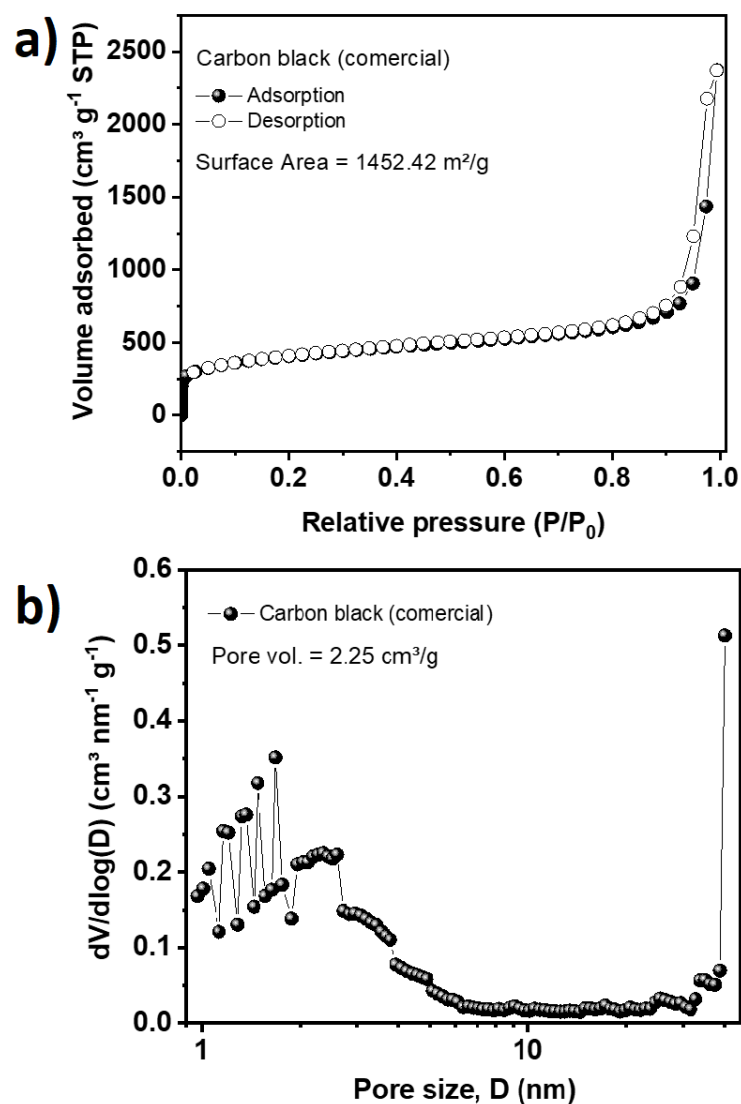


Figura Suplementar 13 - Caracterização da porosidade do pó de CB comercial, como recebido. (a) Adsorção de N_2 . (b) NLDFT revela a distribuição do tamanho dos poros. Para esta amostra, poros de forma cilíndrica foram usados para calcular o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos poros por NLDFT conforme referência [326].

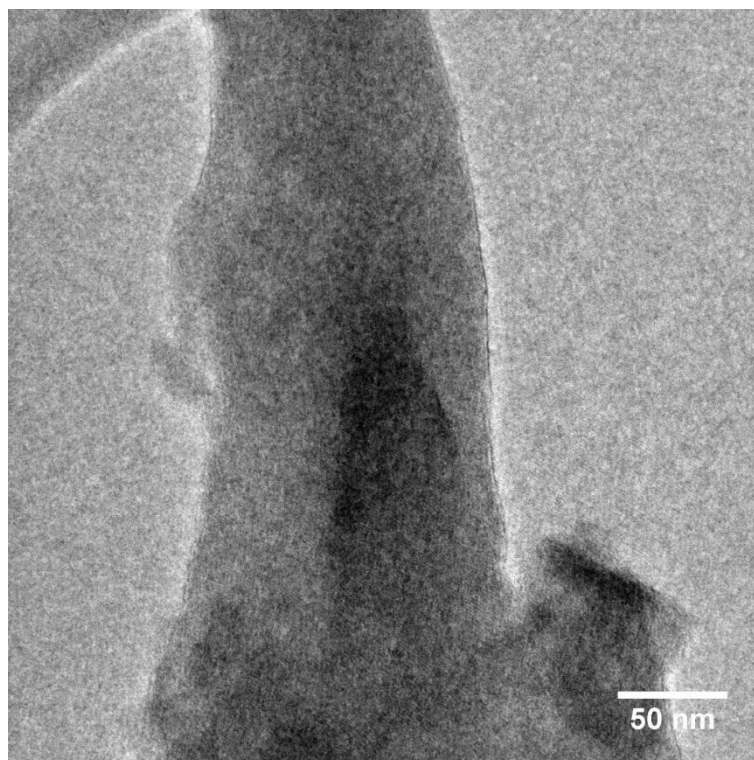


Figura Suplementar 14 - Imagem de TEM da amostra e PAN-CB, revela o CB (região escura) incorporado na nanofibra.

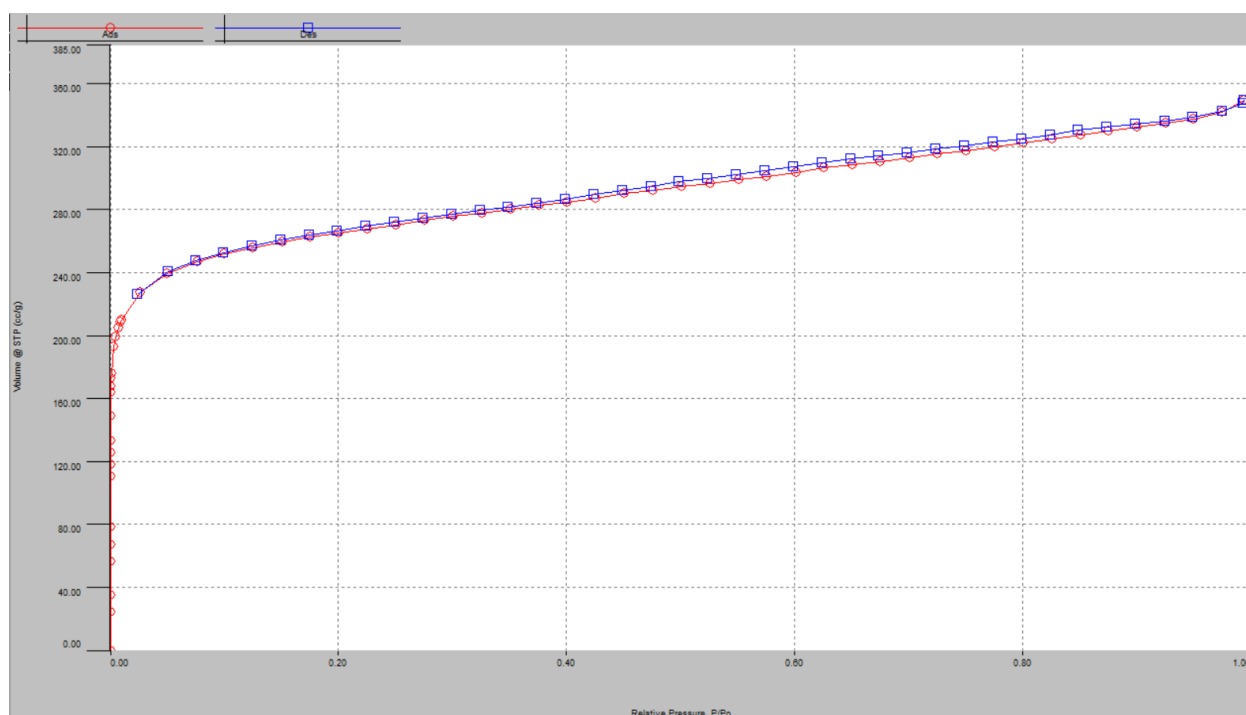


Figura Suplementar 15 - Isotherma de adsorção da amostra PAN-PhR.

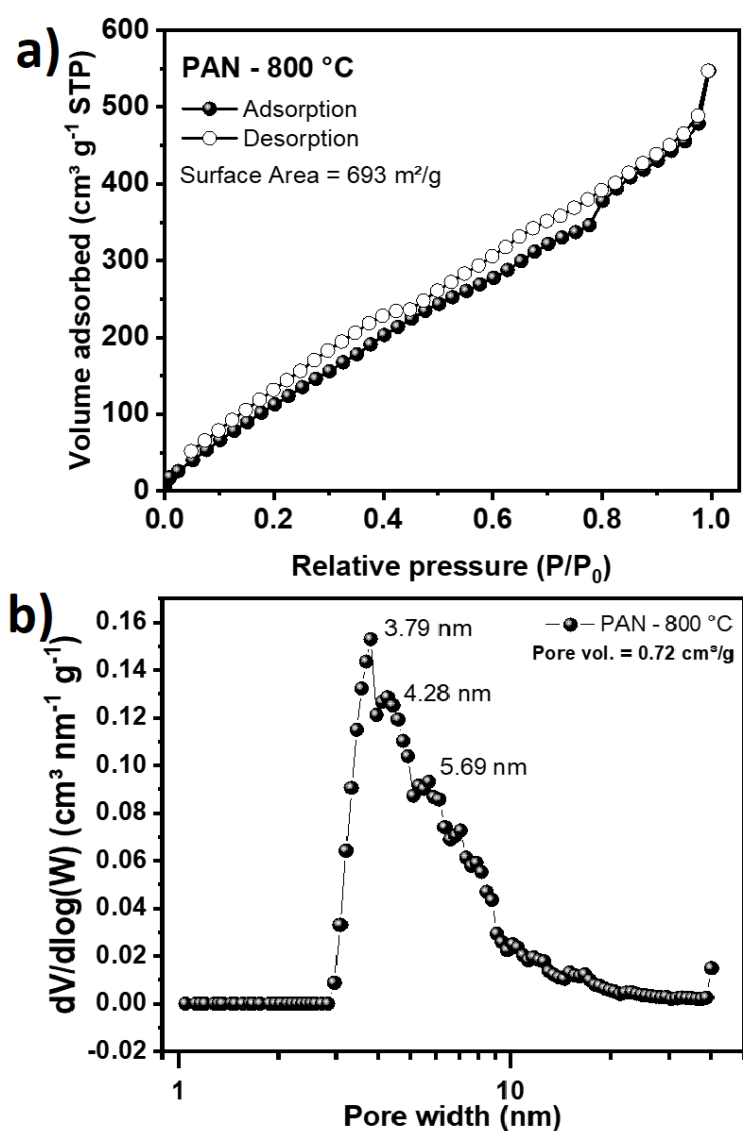


Figura Suplementar 16 - Caracterização da porosidade da amostra PAN-Carb-800. (a) isoterma de adsorção N₂, e (b) distribuição de tamanho de poros para nanofibras de carbono carbonizadas a 800 °C.

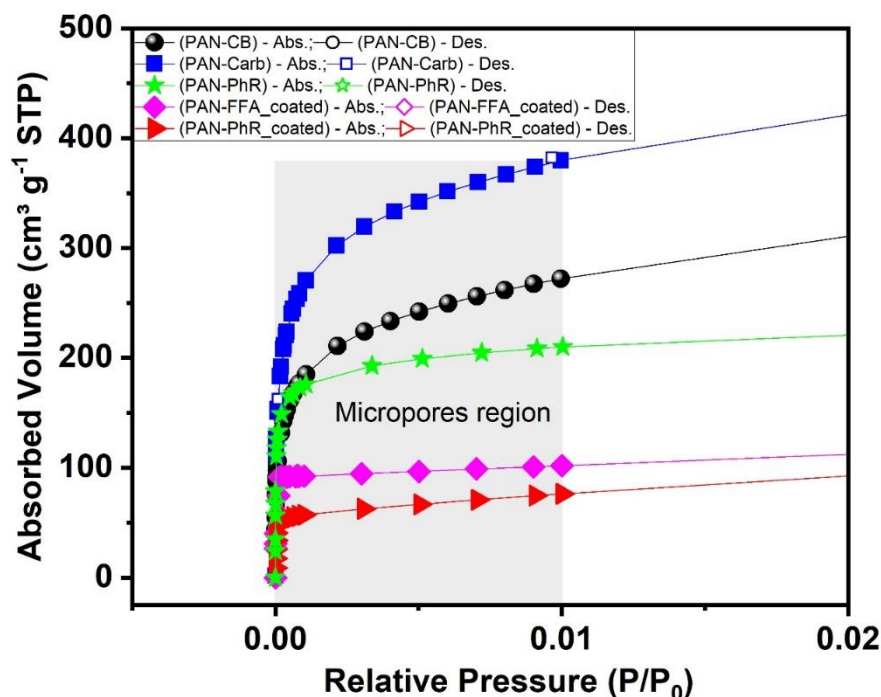


Figura Suplementar 17 - Destaque na região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,01$) onde ocorre a rápida adsorção de gás.

Tabela Suplementar 9 - Capacitâncias específicas de supercapacitores produzidos usando nanofibras de carbono independentes encapsuladas em uma célula tipo moeda compreendendo um sistema de dois eletrodos. A retenção da capacitância foi verificada após 1000 ciclos sobre as curvas de CV conduzidas na taxa de varredura de 50 mV/s.

Taxa de varredura (mV/s)	Capacitância específica (F/g)				
	PAN-CB	PAN-Carb	PAN-PhR	PAN-PhR_coated	PAN-FFA_coated
5	242,70	178,69	97,13	134,85	117,45
10	230,28	166,57	85,29	120,91	106,82
20	203,73	163,71	79,95	114,54	102,77
30	192,06	156,53	74,32	109,82	100,02
40	182,92	156,16	70,14	104,84	101,72
50	177,95	153,61	67,08	103,21	102,12
100	149,86	141,10	62,72	90,01	92,88
Retenção depois de 1000 ciclos de CV a 50 mV/s	95,5 %	92,3 %	100,3 %	95,6 %	95,4 %

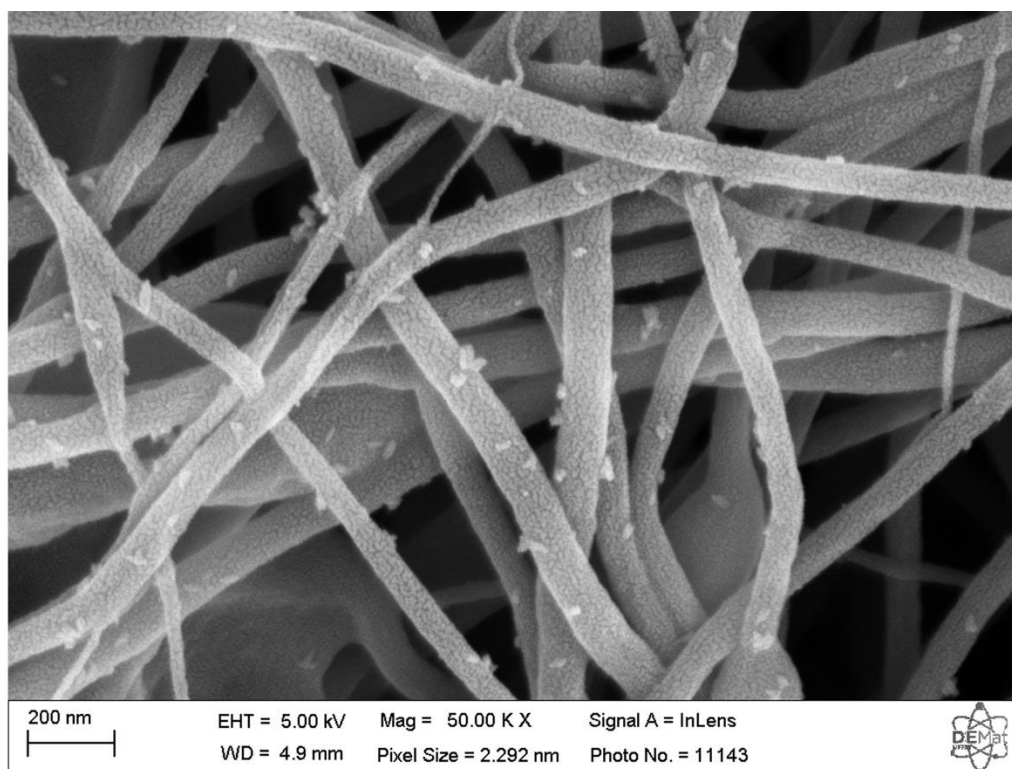


Figura Suplementar 18 - Imagem de FESEM da amostra PAN-CB após o teste de ciclagem de 5000 ciclos de CV a 100 mV/s. As partículas sobre as nanofibras é o sal do eletrólito cristalizado (NaClO₄) que fica após a lavagem da amostra para o preparo da análise.

5.7. NANOFIBRAS DE CARBONO@SiO₂ AUTOSSUPOSTADAS POR SUPERSONIC SOLUTION BLOWING COMO ANODO PARA BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Artigo em revisão no jornal *ACS Applied Energy Materials* (Fevereiro 2023)

Resumo: O desenvolvimento de eletrodos autossuportados livres de aglutinantes e aditivos é essencial para o aumento do desempenho e aplicações práticas de baterias de íon-lítio (LIBs). Com base nessa motivação, relatamos a síntese de compósitos de nanofibras de carbono (CNF) contendo nanopartículas de SiO₂ via *Supersonic Solution Blowing* (SSB) como eletrodos autossuportados para LIBs. Nanofibras com diâmetro médio variando de 86 a 271 nm e área superficial específica (SSA) entre 619 - 1981 m²/g foram obtidas. A concentração de SiO₂ alterou não apenas o diâmetro e a SSA, mas também a distribuição do tamanho dos poros. Curiosamente, um padrão bimodal de distribuição de tamanho de poros foi obtido para todas as amostras. Como um material de anodo autossuportado para LIBs, os eletrodos compostos à base de nanofibra de carbono atingiram alta capacidade reversível, alta taxa de capacidade e estabilidade de ciclo (305 - 444 mAh g⁻¹ a 0,1 A g⁻¹ após 200 ciclos), e a eficiência Coulômbica variou de 97 a 99%. Por fim, o aumento da capacidade pode ser atribuído à adição de nanopartículas de SiO₂ até concentrações de 2,5%, porém, para limites superiores, a perda de desempenho pode ser atribuída ao aumento do diâmetro médio e à redução drástica da SSA e da porosidade imposta pela presença de nanopartículas, quando presentes em maiores quantidades.

5.7.1. INTRODUÇÃO

No atual contexto da transição energética, há o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas aos combustíveis fósseis, para mitigar os efeitos causados pelos altos índices de emissão de CO₂. De fato, a redução de emissões só será eficiente por meio da integração de tecnologias alternativas de energia, ou seja, na geração, armazenamento e distribuição [25]. Assim, é essencial que os meios de geração de energia, como hidrelétrica, eólica e solar, trabalhem em conjunto com redes avançadas de armazenamento de energia para atingir a ambiciosa meta de neutralidade de carbono até o ano de 2050 [3]. No centro do desenvolvimento sustentável à base de fontes de energia limpa, os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, como as baterias, desempenham um papel crucial. Em sistemas estacionários de armazenamento de energia, as baterias podem ser aplicadas em todos os níveis da rede (geração, transmissão e distribuição de energia), armazenamento de energia offshore/marítimo e podem ser facilmente integradas com outras fontes de energia renováveis, como eólica, solar e células de combustível [26].

Em virtude da sua alta capacidade teórica (3.860 mA h⁻¹), alta densidade de energia e potência, alta ciclabilidade e vida útil, as baterias de íon de lítio (LIBs) dominam o mercado de dispositivos eletrônicos avançados e na eletrificação dos transportes [65]. Embora seja uma tecnologia com nível de maturidade relativamente alto, o custo de produção dessas baterias ainda é considerado alto, o que tem implicado em contínuas pesquisas para contornar esse problema. A engenharia do eletrólito [66,67] e de materiais de eletrodos [68] têm sido as principais estratégias empregadas.

Materiais nanoestruturados com 0D, 1D, 2D e 3D têm sido aplicados como eletrodos para baterias de íons de lítio devido a vantagens como alta área de superfície, curto caminho de difusão de íons e processos rápidos na interface sólido/eletrólito. No entanto, algumas nanoestruturas, em particular as 0D, 2D e 3D, são instáveis, pois sua energia de superfície aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, levando a propriedades e desempenhos eletroquímicos inesperados [70]. Geralmente, eletrodos de íon-lítio à base de nanopartículas apresentam baixa capacidade volumétrica devido ao grande espaço entre partículas, causado pela baixa densidade do eletrodo [70,351]. Outra desvantagem de morfologias como nanopartículas, nanocubos, nanoclusters e nanoesferas é a incapacidade de obter estruturas autossuportadas sem a necessidade de um suporte externo devido à limitação de suas morfologias. Portanto, quando aplicados como materiais de eletrodos para baterias, é necessário a preparação de uma pasta que contenha aditivos e ligantes, o

que aumenta drasticamente a resistência interna da bateria, além de apresentar aglomerações e não uniformidade [68,70]. Uma vez que eletrodos autossuportados são livres de ligantes e aditivos, eles são cruciais para aplicações práticas [352]. Por outro lado, os nanomateriais 1D, em particular as nanofibras, podem facilmente contornar os problemas oferecidos pelos nanomateriais 0D, 2D e 3D [70]. Isso ocorre porque a alta relação de aspecto (L/D , comprimento/diâmetro) permite aproveitar a dimensão 1D (< 100 nm) para a curta difusão de íons de lítio, enquanto a direção longitudinal favorece o transporte de elétrons [353]. Além disso, o resultado de uma matriz tridimensional composta por nanofibras é uma membrana altamente porosa que permite uma completa molhabilidade do material ativo pelo eletrólito [353]. Essas atrações tornaram as nanofibras excelentes candidatos a eletrodos para LIBs, permitindo até mesmo a engenharia de baterias recarregáveis completamente flexíveis [99].

O *electrospinning* (ES) é a técnica mais utilizada para obtenção de eletrodos nanofibrosos autossuportados para LIBs [303,354], mas seu alto custo e baixa produtividade limitam as aplicações em larga escala. Em contraste, o *Solution Blow Spinning* (SBS) é uma técnica mais segura e produtiva em larga escala [16,18], mas produz fibras com diâmetros médios em uma faixa mais ampla que a ES. Ainda assim, o SBS é um método eficiente para produzir nanofibras condutoras de lítio [355]. O grupo de Yarin [356] introduziu o *Supersonic Solution Blowing* (SSB), que combina elementos de ES e SBS, porém aplicando um fluxo de ar de alta velocidade (≈ 560 m s⁻¹) que causa um elevado estiramento no jato de polímero, reduzindo drasticamente o diâmetro das nanofibras.

As excelentes propriedades das nanofibras de carbono como alta condutividade elétrica, elevada área superficial específica e estrutura micro e mesoporosa permitem a engenharia de baterias com boa capacidade e ciclabilidade [288]. Considerando que vários trabalhos sobre materiais de anodo compostos à base de nanofibras de carbono por ES foram relatados [288,303,353,354,357,358]. No entanto, até onde sabemos, compósitos à base de nanofibras de carbono produzidos pela técnica SSB como eletrodos para LIBs ainda não foram relatados na literatura. Por esta razão, usamos o método SSB para preparar nanofibras compostas de carbono@SiO₂ para anodos de LIBs. Aqui, nanopartícula comercial de SiO₂ (10-20 nm) foram introduzidas na solução polimérica precursora para obter nanofibras de carbono finais com nanopartículas de SiO₂ incorporadas. Essa estratégia é mais eficiente para evitar o desprendimento das nanopartículas durante o desempenho de carga-descarga [303,357]. Dado que a técnica SSB permite a obtenção de nanofibras de carbono porosas de área superficial ultra-elevada (como

mostrado no estudo da seção 5.6), esta estrutura permite uma rápida cinética de difusão de íons de lítio nos reservatórios de armazenamento (ou seja, nanopartículas de SiO₂ e microporos das nanofibras de carbono). Como os resultados mostraram para nanofibras de carbono puras e compostas, foram alcançados ciclos estáveis em células do tipo moeda com mais de 500 ciclos.

5.7.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Poli(acrilonitrila) (PAN, $M_w = 150.000$ g/mol, Sigma-Aldrich-EUA), N, N-dimetilformamida (DMF, 99,8%, Sigma-Aldrich-EUA) e dióxido de silício (SiO₂, nanopós, 10-20 nm, 99,5%, produto 637238, lote MKBZ9437V, Sigma-Aldrich-EUA), hexafluorofosfato de lítio (LiPF₆, 99,9%, Sigma-Aldrich), carbonato de etileno (EC, C₃H₄O₃, 99%, Sigma-Aldrich-EUA) carbonato de dietila (DEC, (C₂H₅O)₂CO, 99 %, Sigma-Aldrich-EUA), disco de lítio (Li, 0,3 mm de espessura, Alfa Aesar-EUA) e separador de bateria de membrana Celgard® 2500 (espessura de 25 μ m, Celgard) foram os materiais usados.

Preparação da solução precursora e SSB: Para preparar as nanofibras de carbono puras (CNF), PAN foi dissolvido em DMF com concentração de 8% em peso sob agitação vigorosa a 60 °C por 8 h. Para preparar as fibras compostas (nanopartículas de carbono/SiO₂), obteve-se outra solução de PAN também com concentração de 8% em peso, e em seguida, nanopartículas de SiO₂ com diferentes concentrações (1, 2,5, 5, 10 e 20% em peso, em relação ao peso de PAN) foram adicionados à solução de PAN. Assim, os compósitos nanofibras de carbono/SiO₂ foram nomeados de acordo com a razão entre as massas, ou seja: nanofibras de carbono puras (CNF), CS1 (SiO₂ 1%), CS2.5 (SiO₂ 2,5%), CS5 (SiO₂ 5%), CS10 (SiO₂ 10%) e CS20 (SiO₂ 20%). As nanofibras de carbono puras e as nanofibras compostas foram obtidas por SSB de acordo com a referência [22]. A voltagem foi de 6 kV, vazão de 0,3 mL/h com agulha 25G (parâmetros otimizados no estudo anterior, seção 5.6). O processo de fiação foi realizado em temperatura ambiente (25°C), a umidade relativa na capela variou em 30-45%. Um coletor cilíndrico rotativo foi usado para obter as membranas fibrilares. O processo de carbonização a 1000 °C foi o mesmo da seção 5.6.2.

Caracterização estrutural e morfológica: A morfologia fibrilar foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM), usando um JEOL (JMS-IT500HR, FESEM). Microscópio eletrônico de transmissão (TEM), alta resolução (HRTEM) e difração eletrônica de área selecionada (SAED) foram realizados usando um JEOL (JEM-3010, TEM). O diâmetro médio da fibra foi calculado usando pelo menos 150 nanofibras medido com o

software ImageJ. Diferenças estatísticas no diâmetro da fibra foram calculadas por ANOVA *one-way* seguida pelo teste de comparação pareada de Tukey (com intervalo de confiança de 95%) usando o Minitab 17. A difratometria de raios X (DRX) foi obtida usando um modelo D8 Advance da Bruker e monocromador, na configuração de Bragg-Betano, e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A área superficial específica (SSA), o volume e os tamanhos dos poros foram determinados por isotermas físicas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) usando um analisador de adsorção Autosorb IQ da Quantachrome Instruments. Antes de cada medição, o processo desgaseificação foi aplicado por 16 h a 150 °C. A SSA foi determinada de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto a teoria funcional de densidade não-linear (NLDFT) foi usada para obter a distribuição de tamanho de poros. Os tamanhos dos poros foram calculados usando NLDFT com base na histerese de adsorção de N₂ [326].

Caracterização química: A análise por XPS foi realizada utilizando um Kratos AXIS-165 XPS, com uma fonte de raios X monocromática Al, na potência de 120 W (10 mA e 12 kV). A pressão total na câmara era $< 10^{-9}$ mbar. As amostras foram colocadas no suporte com auxílio de uma fita de carbono, porém, não causa interferência na análise uma vez que a faixa de profundidade do XPS é < 10 nm. Uma varredura de pesquisa foi realizada, na energia de passagem de 80 eV, para identificar os elementos presentes e as localizações de seus picos. Em seguida, cada pico foi escaneado em um tamanho de passo de 0,1 eV, com 400 ms de tempo de permanência e uma energia de passagem de 20 eV. O número de varreduras variou de acordo com a intensidade do sinal, 3 varreduras para C 1s, O 1s e 8 varreduras para Si 2p. O tratamento dos dados foi realizado por meio do software CasaXPS [359], versão 2.3.25PR1.0. Uma função Shirley no *background* foi aplicada, e os picos foram ajustados pelas funções Gaussiana-Lorentziana. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas usando um Via Reflex Raman da Renishaw. As amostras foram analisadas em todo o espectro 100-3500 cm⁻¹, usando uma lente de aumento de 50x, um laser verde (532 nm) a uma potência de 50% e com o acúmulo de dados de 5 aquisições. As razões I_D/I_G foram calculadas a partir da intensidade dos picos D ($\approx 1337 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\approx 1593 \text{ cm}^{-1}$).

Caracterização eletroquímica: Os testes eletroquímicos foram realizados no Potenciostato/Galvanostato BioLogic VMP3 e no ciclador de bateria Neware CT-4008 à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). O eletrólito foi o LiPF₆ 1 M em 1:1 v/v% de carbonato de etileno/carbonato de dietila (EC/DEC). Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram coletados na faixa de frequência de 1 MHz a 100 mHz à temperatura ambiente. Os voltamogramas foram registrados entre 0,01 V e 3 V (vs. Li|Li⁺) a uma taxa de varredura de 0,1 mV/s. O desempenho da ciclabilidade dos protótipos com os materiais à base de CNF e o eletrólito

líquido ($\sim 100 \mu\text{L}$) foram testados a 100 mA/g , usando células do tipo moeda padrão 2032 (material à base de $\text{CNF}|\text{Li}$), com um corte de tensão de $0,01 \text{ V}$ e 3 V (vs. $\text{Li}|\text{Li}^+$) para descarga e carga, respectivamente. O desempenho da taxa dos materiais à base de CNF e do eletrólito líquido padrão em diferentes taxas de carga/descarga também foi explorado. A Figura 55 resume todo o processo experimental, desde a produção das nanofibras até a montagem das células de baterias 2032.

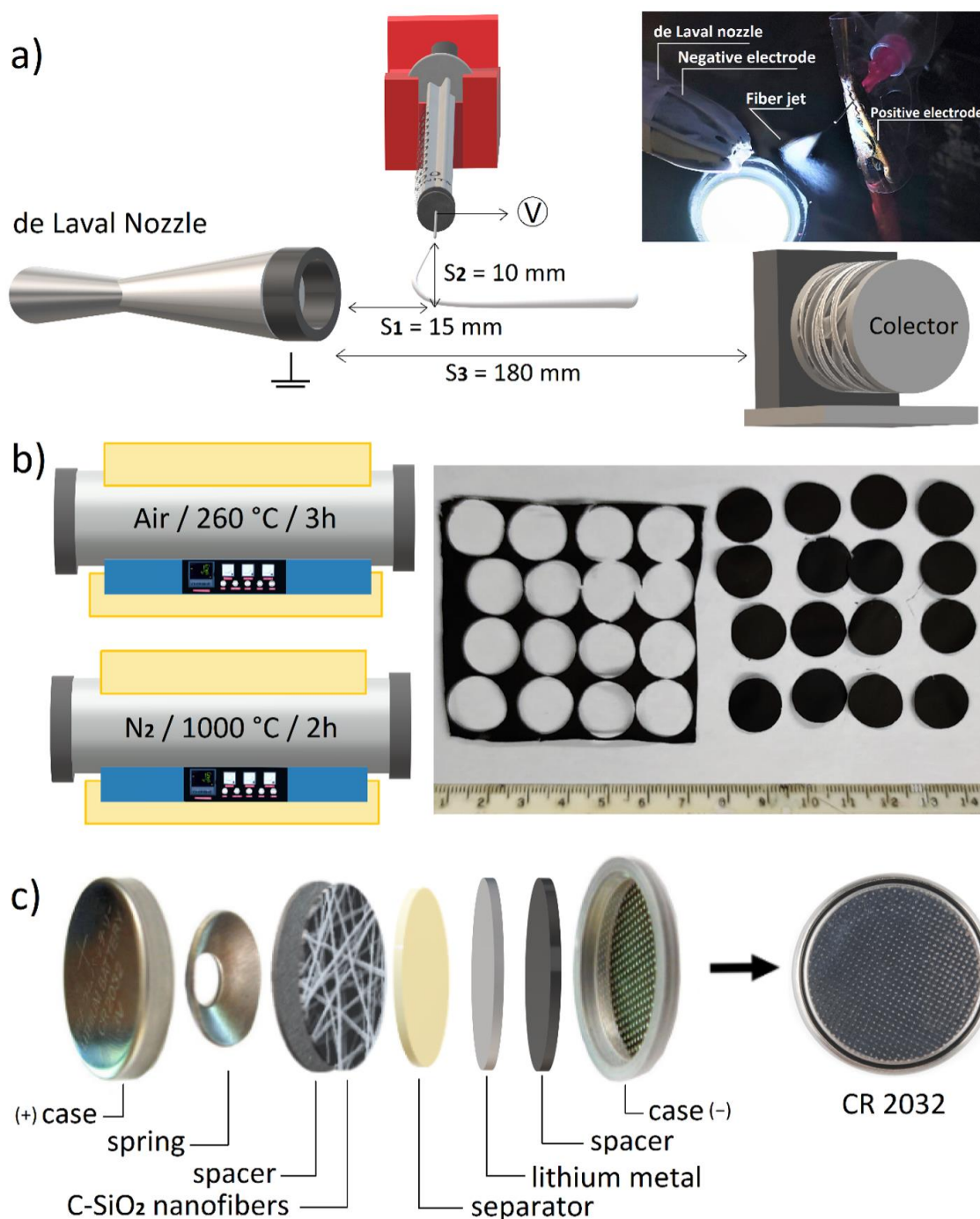


Figura 55 - (a) Configuração do SSB, e fotografia digital dos principais componentes do sistema SSB real. Em destaque é possível observar a curvatura do jato de fibras induzido pelo golpe supersônico. (b) Processo de carbonização de mantas fibrosas usadas para obter mantas compostas

de nanofibras de carbono-dióxido de silício. Fotografia digital de um exemplar da manta fibrilar carbonizada produzida com 60 x 60 mm, mostra que é possível montar até 16 células do tipo moedas com 14 mm de diâmetro cada. (c) Preparação das baterias de íon-lítio com amostras das mantas de nanofibras de carbono/SiO₂ autossuportadas usando uma célula tipo moeda CR032.

5.7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O painel contendo as imagens por FESEM das nanofibras de carbono e nanofibras compostas (carbono-SiO₂) carbonizadas a 1000 °C são mostrados na Figura 56 e revelam uma estrutura de reticulação nanofibrilar aleatória tridimensional característica para todas as amostras. A amostra CNF (Figura 56a) apresenta uma morfologia de superfície rugosa que pode ser devido à presença de microporos que são formados no processo de carbonização a 1000 °C (seção 5.6.3), sem a presença significativa de defeitos como *beads* ou *casting*, e faixa de diâmetro mais estreita com média de 86 nm, o que está de acordo com as nanofibras de carbono obtidas por SSB (seção 5.6.3). A adição de apenas 1% em peso de SiO₂, amostra CS1 (Figura 56b), produziu nanofibras com diâmetro médio de 88 nm (praticamente idêntico a CNF), porém houve o surgimento de alguns *beads* e *casting*, mesmo que em pequenas quantidades, e alguns *clusters* puderam ser observados devido à aglomeração de nanopartículas de SiO₂.

Ao adicionar 2,5% em peso de SiO₂ à solução precursora, amostra CS2.5 da Figura 56c, a presença de aglomerados ficou um pouco mais evidente, mas a superfície das fibras, que agora tem 93 nm de diâmetro, se tornou mais rugosa. Agora a presença de aglomerados (provavelmente SiO₂) podem ser observados externamente e internamente às fibras, o que sugere que uma dispersão incompleta dessas nanopartículas possa ser a causa. Assim, à medida que mais nanopartículas de SiO₂ de 10-20 nm são adicionadas à solução precursora de PAN, a dispersão completa dessas partículas torna-se mais difícil devido ao alto volume que assumem mesmo em uma quantidade muito pequena em peso. Isso fica mais evidente para amostras com maiores concentrações de nanopartículas de SiO₂ (ou seja, amostras CS5, CS10 e CS20), Figura 56d-f, onde a presença de *beads* ou *casting* não é mais evidente e agora há predominância de clusters na matriz fibrilar.

Especialmente nas seções transversais das nanofibras, imagens de grande aumento na Figura 56d-f, é possível notar que o interior é completamente poroso devido ao preenchimento parcial com as nanopartículas. Este tipo de estrutura era esperado visto que no processo de fiação simples, as cadeias poliméricas tendem a cobrir as partículas dispersas na solução. Com isso, o aumento da concentração de SiO₂ altera as características reológicas da solução polimérica, dificultando o fluxo do jato, resultando em fibras com diâmetros maiores [101]. Isso se refletiu no aumento acentuado no diâmetro médio das amostras CS5, CS10 e CS20, sendo 128, 205 e 271 nm, respectivamente.

Assim, fibras com diâmetro nanométrico foram obtidas principalmente para CNF, e amostras com baixo teor de SiO_2 (1 e 2,5%) amostras CS1 e CS2,5. No entanto, todas as amostras apresentam uma alta relação de aspecto L/D (comprimento/diâmetro), característica de nanofibras e que distingue esses materiais de fibrilas [14], às vezes atingindo dezenas de micrômetros de comprimento, o que aumenta a eficiência nas propriedades de transporte (carga e massa).

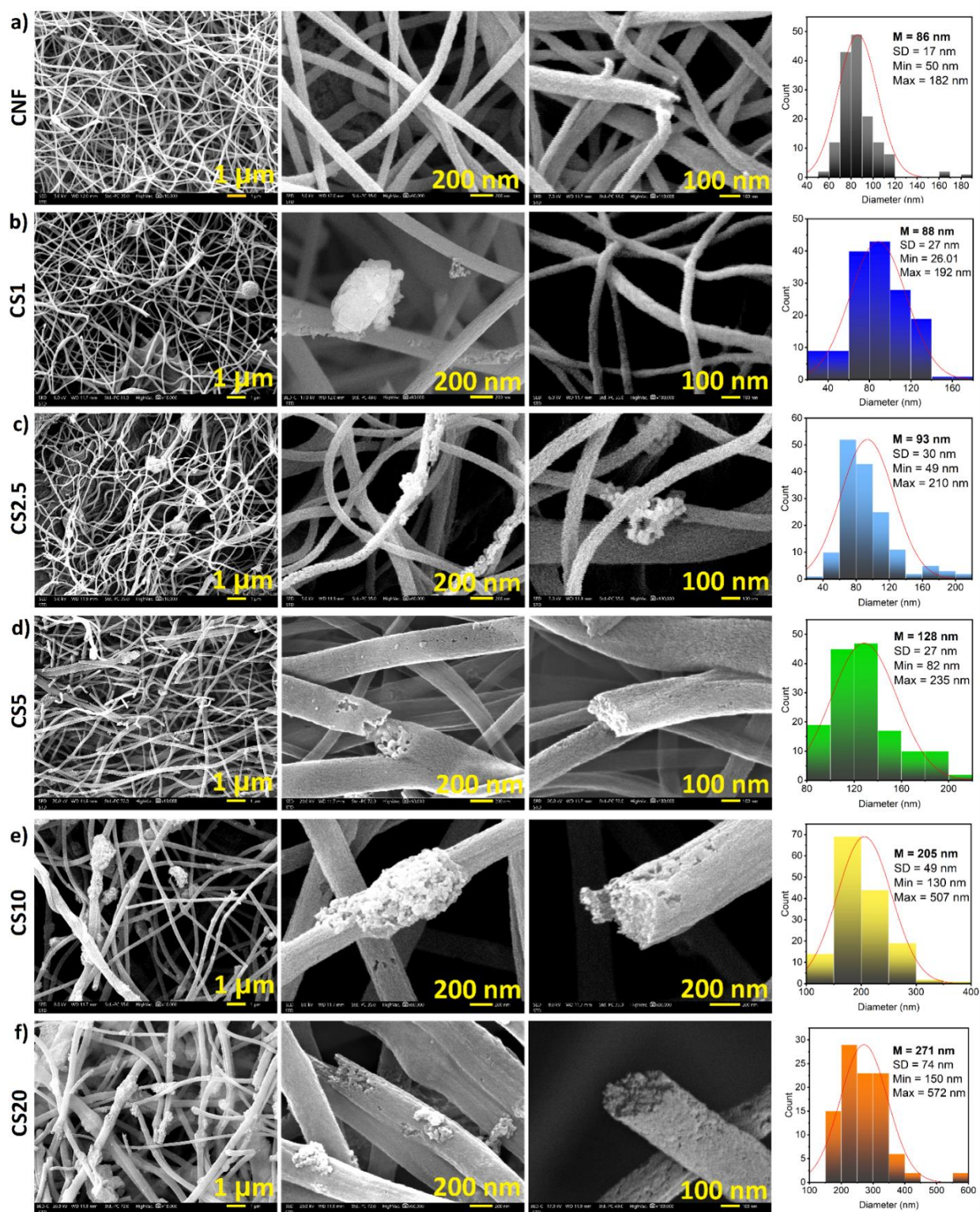


Figura 56 - FESEM das amostras obtidas. Em linhas horizontais: (a) CNF, (b) CS1, (c) CS2.5, (d) CS5, (e) CS10 e (f) CS20. As ampliações e a barra de escala são, respectivamente, 10 000x (1 μ m), 60 000x (200 nm) e 100 000x (100 nm).

A Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para estudar o efeito direto da adição de nanopartículas de SiO₂ sobre o diâmetro. Como os diâmetros medidos foram 86 ± 17 , 88 ± 27 , 93 ± 30 , 128 ± 27 , 205 ± 49 e 271 ± 74 nm para CNF, CS1, CS2.5, CS5, CS10 e CS20, respectivamente, os resultados da ANOVA mostraram valores de $p < 0,005$ (Tabela Suplementar 10 e Figura Suplementar 19), ou seja, para um nível de significância adotado ($\alpha = 95\%$) o fator analisado (concentração de nanopartículas de SiO₂) apresentou influência significativa sobre a variável resposta (diâmetro da nanofibra de carbono composta). Os resultados do teste de Tukey (Tabela Suplementar 11 e Figura Suplementar 20) mostram que para os espécimes CNF, CS1 e CS2.5 houve intervalo de confiança contendo zero, ou seja, não há diferença entre o diâmetro médio para essas amostras, isto é, adição de até 2,5% em peso de nanopartículas de SiO₂ não altera significativamente o diâmetro médio.

Para comparação, uma manta compósito CNF/SiO₂ foi preparada por deposição de ortossilicato de tetraetila (TEOS) em amostra pura de CNF, adaptando o processo relatado na referência [301]. Porém, aqui, a concentração de TEOS foi reduzida a uma fração de 1/10 para favorecer a obtenção de nanopartículas. Após o período de secagem, observou-se que a membrana fibrilar do compósito tornou-se quebradiça, perdendo completamente sua flexibilidade, tornando-o inviável para aplicações como eletrodo autossuportado, como é a proposta deste trabalho (Figura Suplementar 21a). De acordo com a análise da FESEM (Figura Suplementar 21b,c), isso foi resultado da formação de filme de SiO₂ entre as nanofibras que tende a aumentar a rigidez da membrana fibrosa.

Uma vez que a análise de FESEM revelou que todas as amostras têm uma superfície rugosa e porosa, a análise BET foi realizada para estimar a área de superfície específica (SSA) [321]. A Figura 57a apresenta as isotermas para as nanofibras de carbono obtidas, e a partir delas foi calculado que o SSA usando o método BET foi de 1981, 1825, 1811, 1500, 846 e 619 m²/g para as amostras CNF, CS1, CS2.5, CS5, CS10 e CS20, respectivamente. Esses valores estão alinhados, no entanto, sendo ainda maiores do que os relatados para nanofibras de carbono produzidas por *electrospinning* [11,323], e outros materiais de carbono com 1D, 2D e 3D [322].

É importante destacar que neste trabalho não foram utilizados templates como agente formador de poros, portanto a alta SSA pode ser explicada por dois fatores: 1) predominância de microporos em todas as amostras, que podem ser formados pelo mecanismo de auto-ativação, devido à liberação de gases formados durante a decomposição do polímero (e já discutido na seção

5.6.3); 2) contribuição do pequeno diâmetro médio das nanofibras (em destaque as amostras CFN, CS1 e CS2.5) [283].

Como o padrão de histerese na Figura 57a sugere que as amostras são constituídas por poros estreitos do tipo fenda [321], portanto, a teoria funcional de densidade não-local (NLDFT) foi aplicada para determinar o tamanho e a distribuição dos poros [326]. A Figura 57b mostra a área de superfície específica local e a contribuição da distribuição do tamanho dos poros para o valor de SSA obtido. Obviamente, os microporos contribuem muito para a elevada SSA das nanofibras de carbono. O mesmo padrão de distribuição de tamanho de poro é notado. A estrutura porosa observada nas nanofibras de carbono é composta predominantemente por microporos (< 2 nm) e sub-nanoporos (< 1 nm), conforme sugerido pela rápida adsorção de N_2 na região de baixa pressão ($P/P_0 < 0,01$, Figura Suplementar 22) [324], no entanto, alguns mesoporos com largura variando de 2 a 10 nm também foram encontrados. Ainda na Figura 57b, deve-se notar que todas as amostras apresentam uma distribuição bimodal de tamanhos de poros semelhante para micro e mesoporos, variando apenas em sua quantificação (área sob a curva). Essa quantificação de microporos é reduzida em função do aumento da concentração de SiO_2 e do diâmetro médio das nanofibras. Isso sugere que a técnica *Supersonic Solution Blowing* seguida de carbonização é um processo eficiente e reprodutível para a fabricação de nanofibras de carbono com distribuição hierárquica de tamanhos de poros, essencial para materiais de eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia [360].

As nanopartículas comercial de SiO_2 revelaram uma SSA de $1512 \text{ m}^2/\text{g}$, e a presença de microporos de 1-2 nm de largura, porém sendo compostos principalmente por mesoporos (Figura Suplementar 23). A Figura 57c resume a influência da concentração de nanopartículas de SiO_2 na SSA e no diâmetro médio das nanofibras. A redução da SSA com a adição de nanopartículas em até 2,5% (isto é, amostras CS1 e CS2.5) em comparação com a amostra pura de CNF, pode estar relacionada ao aparecimento de cluster de SiO_2 como observado na FESEM, Figura 56b e Figura 56c, pois o diâmetro médio é estaticamente idêntico para essas amostras. No entanto, para as amostras CS5, CS10 e CS20, o aumento no diâmetro médio pode ser atribuído como o principal motivo da redução da SSA, o que seria esperado para materiais 1D [11].

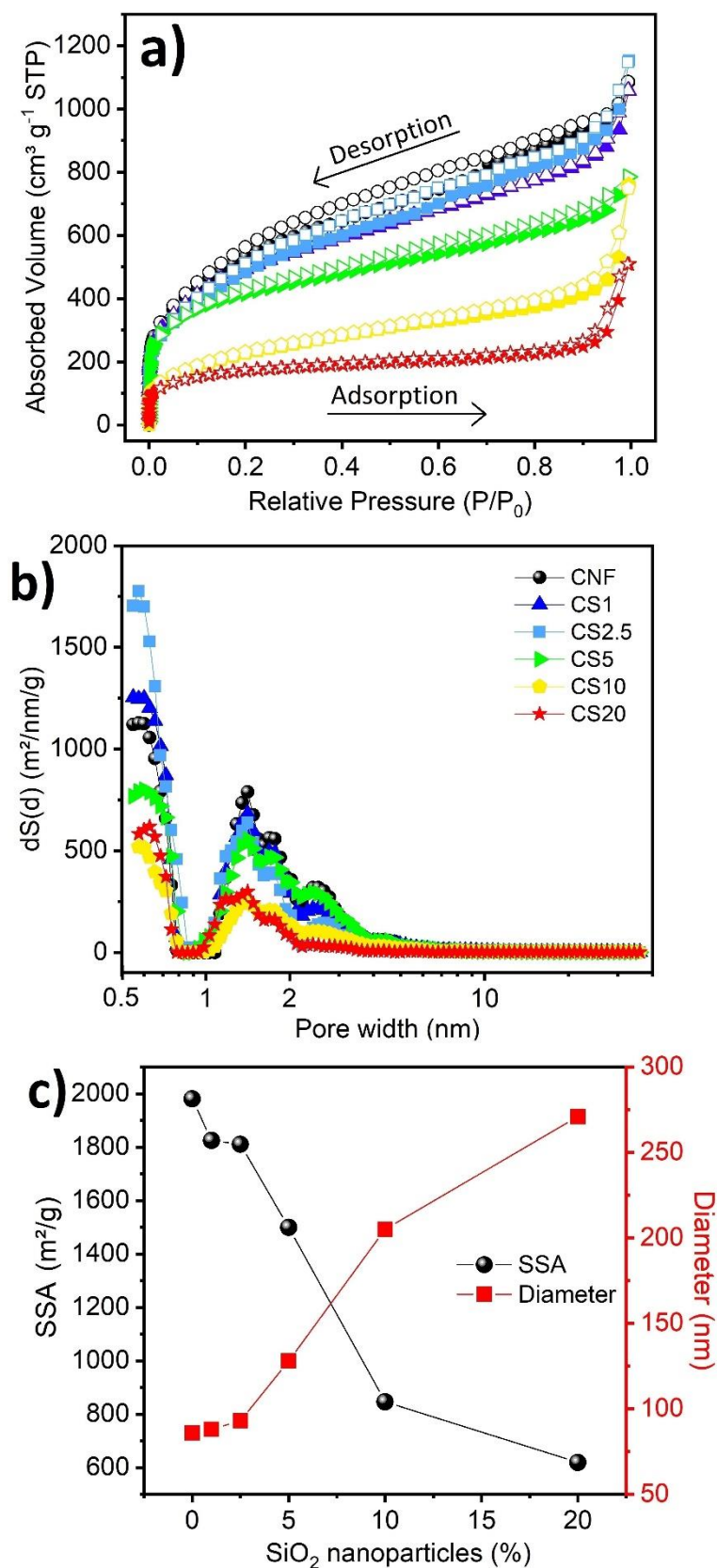


Figura 57 - (a) isotermas de adsorção de N_2 , e (b) as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas por NLDFT para todas as amostras. (c) SSA e diâmetro médio em função

da concentração de nanopartículas de SiO₂. Em (a) os símbolos cheios referem-se à adsorção, enquanto os símbolos abertos referem-se ao processo de dessorção.

É importante ressaltar que devido ao baixo sinal de detecção de Si para as amostras com menores quantidades de SiO₂, uma análise XPS detalhada foi realizada apenas para a amostra CS20. Isso seria esperado, pois a maior parte das nanopartículas de SiO₂ estaria dentro das nanofibras, quando a faixa de penetração do XPS varia entre 4 - 10 nm [166]. Dado que o mesmo tratamento de carbonização foi aplicado a todas as amostras, é muito seguro dizer que a composição química seja muito semelhante para todas. Isso pode ser corroborado pelo espectro do XPS da amostra CS2.5 (Figura Suplementar 24a), que mostra a presença dos mesmos elementos, porém uma deconvolução do espectro para o Si em baixa quantidade detectada, poderia levar a conclusões equivocadas (Figura Suplementar 24b).

A espectro geral do XPS da amostra CS20 na Figura 58a mostra os elementos e suas proporções: pico C 1s em 283,9 eV (72,09%), pico O 1s em 531,9 eV (14,06%), pico Si 2p em 102,9 eV (7,60%), e Si 2s atingem o pico em 154,9 eV (6,25 %), respectivamente. Não foram observadas evidências de impurezas, além do carbono adventício. O espectro deconvoluído para O 1s (Figura 58b), revela picos atribuíveis à presença de defeitos e/ou hidróxidos em 532,73 eV (84,28%), que podem estar associados a grupos hidroxila/espécies orgânicas e H₂O de absorção da atmosfera, ou absorção subcoordenada pelo oxigênio da rede. O pico em 530,42 eV (15,72%) foi atribuído à espécie de óxido metálico. Para o espectro C 1s (Figura 58c), foram observados picos sinalizados para SiC/(SiO₂+SiO) a 283,37 eV (77%) [361], as ligações C–C, e C–H a 284,68 (13,52 %), C–OH, e O–C–O a 286,11 eV (5,72 %), e C=O a 287,89 eV (3,76 %) possivelmente originária da decomposição da PAN. Os espectros de energia de ligação 2p do Si (Figura 58d), mostra a presença de SiO₂ a 103,7 eV (89,15 %) [362], e SiC a 101,00 eV (10,85 %) em acordo com [363].

Olhando para o espectro Raman, facilmente é observado dois picos principais correspondentes as bandas de defeitos ($D \approx 1337 \text{ cm}^{-1}$) e grafite ($G \approx 1593 \text{ cm}^{-1}$), que se destacam na Figura 58e. Calculando a razão entre a intensidade dos picos I_D/I_G , obtém-se um indicador de grafitização. Quanto menor o valor, maior a grafitização e melhor a condutividade elétrica [311]. Analisando os valores exibidos na Tabela Suplementar 12, as amostras são listadas como mais grafitizadas para menos, na seguinte ordem: $CS10 \geq CS5 > CS20 > CS1 > CS2.5 > CNF$. A Figura 58f mostra o DRX para as amostras CNF e CS20. Observa-se um padrão DRX basicamente

amorfo, característico de nanofibras de carbono [364] e para o compósito carbono/ SiO_2 [365]. É possível concluir que o processo de carbonização não induziu nenhuma alteração cristalina nas nanopartículas de SiO_2 .

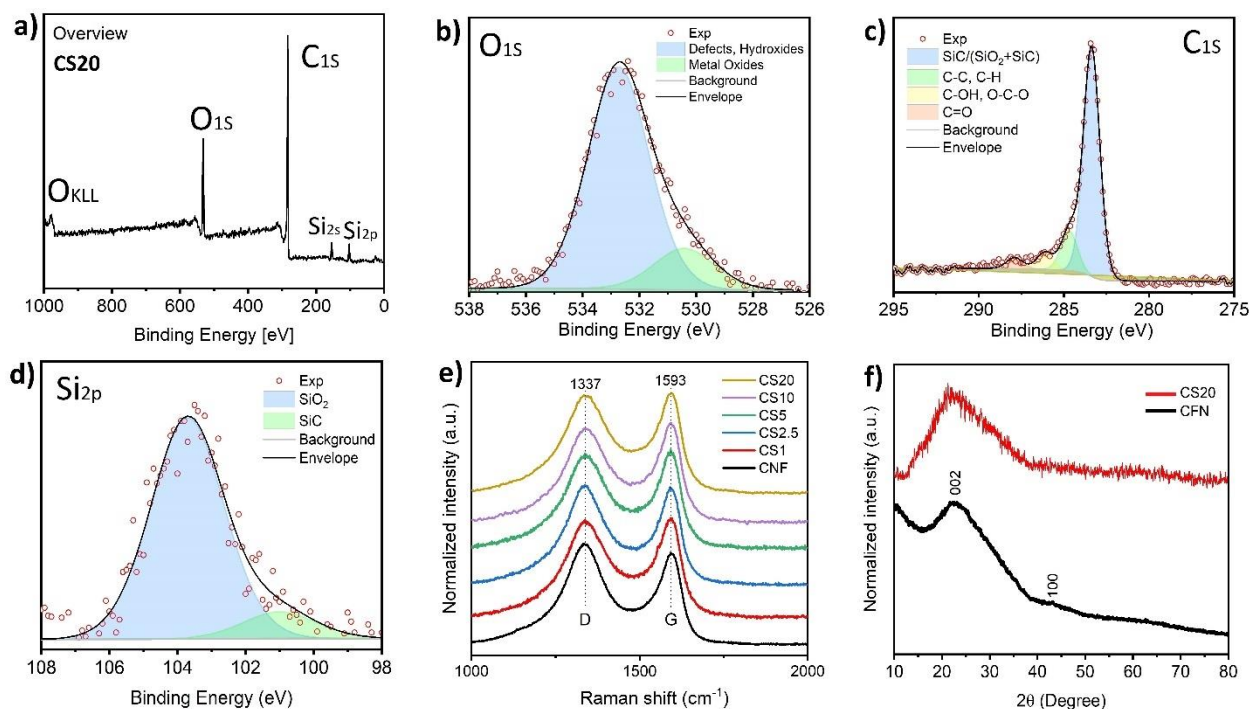


Figura 58 – (a) XPS da amostra CS20, e espectros de alta resolução para (b) O 1s, (c) C 1s e (d) Si 2p. (e) padrões de espalhamento Raman. (f) padrões de DRX das amostras CNF e CS20.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos à base de CNF preparados foi investigado usando células do tipo moeda 2032 com Li metálico como contraeletrodo. As estabilidades cíclicas do eletrodo CNFs puro, bem como nanofibras compostas (carbon@ SiO_2) a 100 mA g^{-1} são comparadas na Figura 59a para 100 ciclos. O eletrodo CNF carbonizado puro exibe estabilidade excepcional com capacidades de 305 mA h g^{-1} . Além disso, as eficiências Coulômbica permanecem em um nível estável de quase 100% a 100 mA g^{-1} após 100 ciclos, indicando excelente reversibilidade e estabilidade do eletrodo [366]. A comparação de todos os eletrodos à base de CNF revela que o eletrodo CS2.5 exibiu alta capacidade específica de 444 mAh g^{-1} após 100 ciclos, 1,45 vezes maior que o eletrodo CNF puro. Além disso, as eficiências coulombiana (CEs) de todos os materiais de eletrodo foram de 97 a 99% após os primeiros 25 ciclos, o que é atribuído à excelente reversibilidade da inserção/extração repetida de Li^+ , conforme mostrado na

Figura 59b. Dado que a amostra CS2.5 apresentou os resultados mais promissores, logo as demais caracterizações eletroquímicas foram conduzidas nessas amostras e comparadas com o CNF puro.

Curiosamente, o eletrodo CS2.5 exibe alta capacidade reversível de $1227,3 \text{ mAh g}^{-1}$ no ciclo inicial, que é relativamente maior do que o eletrodo CNF original ($1216,6 \text{ mAh g}^{-1}$) (Figura 59a). No entanto, todos os eletrodos contendo SiO_2 mostraram CEs menores do que CNF puro para o primeiro ciclo. De acordo com [367], a baixa CE no primeiro ciclo de materiais anódicos contendo SiO_2 é devido à formação irreversível de Li_4SiO_4 e Li_2O no processo inicial de intercalação de Li^+ , e a formação de camada *solid electrolyte interphase* (SEI) e reações laterais de interface. No entanto, Li_4SiO_4 e Li_2O podem atuar como substâncias inertes que retardam a expansão do volume do material quando os íons de lítio são repetidamente intercalados [367].

As curvas de carga/descarga galvanostática para os três ciclos iniciais são representadas na Figura 59d. Em comparação com os dois ciclos subsequentes, durante a primeira varredura catódica, três picos de redução irreversíveis adicionais em aproximadamente $\approx 1,43$, $\approx 0,89$ e $\approx 0,41 \text{ V}$ no primeiro ciclo foram observados. E podem estar relacionados à formação da SEI e a decomposição do eletrólito em diferentes superfícies ativas de ambos os materiais do eletrodo[368]. Ainda para o primeiro ciclo, a varredura anódica mostra dois picos mais fracos para o processo de oxidação em torno de $\approx 1,2$ e $\approx 2,3 \text{ V}$, o que está relacionado à decomposição parcial de componentes do SEI, como Li_2CO_3 e RCO_2Li , e à oxidação reversível de N por outros grupos funcionais [369]. Enquanto a intensificação da corrente catódica em uma região de potencial mais baixa ($0\text{--}0,25 \text{ V}$) pode estar relacionada à inserção de íons de lítio na estrutura da CNF.

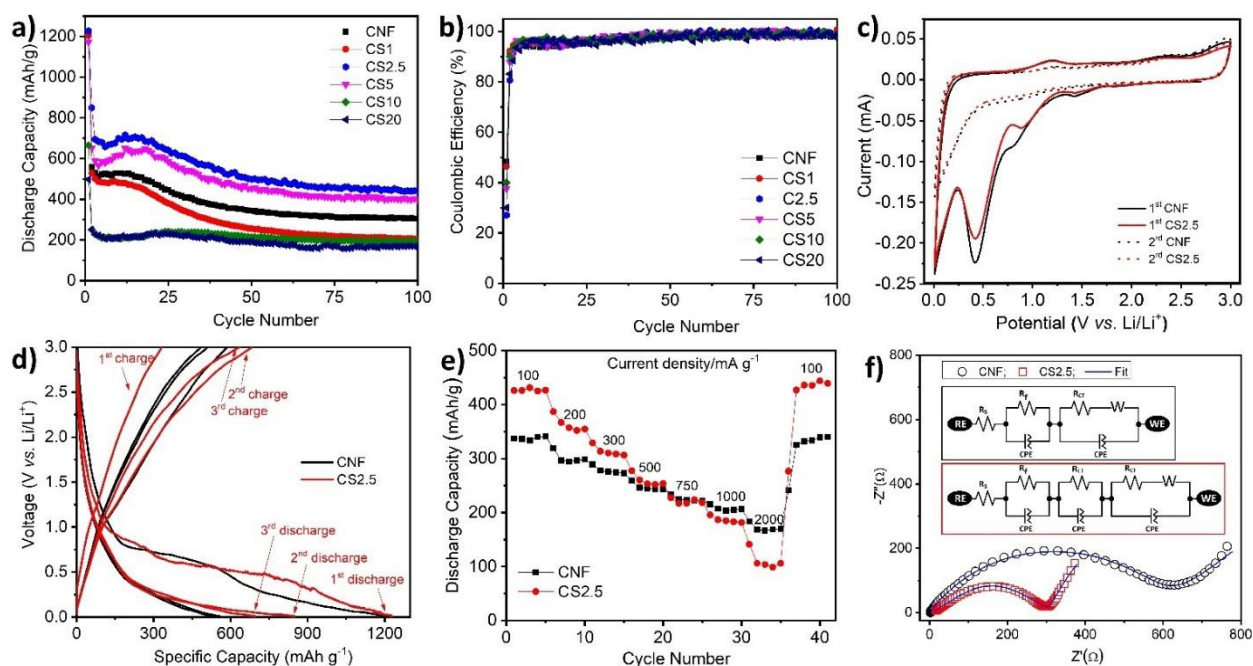


Figura 59 - (a) Curvas de descarga do anodo CNF e CS2.5 a 100 mA g^{-1} . (b) Desempenho de ciclagem e eficiência Coulômbica medidos sob a densidade de corrente aplicada de 100 mA g^{-1} para os protótipos à base de CNF e CS2.5. (c) Curvas de CV dos dois primeiros ciclos do ânodo CNF e CS2.5 entre 0,01 e 3,0 V. Taxa de varredura potencial de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ em eletrólito de 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$. (d) Perfis de voltagem de carga/descarga galvanostática para CNF e CS2.5. (e) Capacidade de taxa em várias densidades de corrente de $100 - 2000 \text{ mA g}^{-1}$. (f) EIS para as amostras CNF e CS2.5.

A Figura 59e mostra o desempenho da descarga galvanostática do eletrodo CNF e CS2.5 em várias densidades de corrente variando de 100 a 2000 mA g^{-1} e, finalmente, de volta a 100 mA g^{-1} . O anodo CNF puro fornece $339, 296, 275, 244, 223, 204$, e 168 mAh g^{-1} em diferentes densidades de corrente de $100, 200, 300, 500, 750, 1000$, e 2000 mA g^{-1} , respectivamente. Notavelmente, a capacidade de descarga pode se recuperar para aproximadamente 333 mAh g^{-1} quando a densidade de corrente da taxa de ciclo voltou para 100 mA g^{-1} , indicando seu excelente desempenho de taxa [367]. Enquanto isso, o anodo à base de CS2.5 possui menor capacidade de taxa do que o CNF, conforme confirmado pelos valores de capacidade de descarga de $426, 357, 310, 253, 217, 184$ e 103 em diferentes densidades de corrente de $100, 200, 300, 500, 750, 1000$ e 2000 mA g^{-1} , mostrando capacidades mais baixas em altas densidades de corrente. No entanto, o eletrodo à base de CS2.5 retorna sua capacidade original de 435 mAh g^{-1} quando a corrente volta à taxa inicial de 100 mA g^{-1} , também demonstrando ótima reversibilidade.

Para confirmar as diferenças do desempenho eletroquímico, os eletrodos também foram examinados por testes EIS, em frequências variando de 1 MHz a 100 mHz e amplitude de 10 mV, mostradas na Figura 59f. Como esperado, os gráficos de Nyquist mostram semicírculos nas regiões de alta e média frequência e uma linha inclinada na região de baixa frequência. Os resultados do EIS foram ajustados usando os circuitos mostrados na inserção da Figura 59f onde R_s representa a resistência do eletrólito, R_f (também chamado R_{SEI}) é a resistência SEI, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, que é atribuída à transferência de carga através do interface de eletrodo e eletrólito, e CPEs e Z_w representam capacitância de filme de superfície (ou capacitância de camada dupla) e impedância de Warburg, respectivamente [370]. Singularmente, a resistência de transferência de carga do eletrodo CS2.5 é significativamente menor do que a do eletrodo CNF. De fato, o eletrodo composto pode efetivamente melhorar a transferência de elétrons e cargas, reduzindo significativamente a resistência à transferência de carga e melhorando o desempenho eletroquímico do eletrodo [371]. Além disso, o eletrodo CS2.5 pode ser melhor ajustado considerando um processo de transferência de carga adicional que pode ser atribuído à presença de SiO_2 no nanocompósito, conforme mencionado anteriormente (inserção da Figura 59f).

5.7.4. CONCLUSÕES

Nanofibras compostas à base de carbono e SiO_2 foram produzidas pela primeira vez com sucesso pela técnica SSB. Observou-se que o aumento do diâmetro médio das nanofibras foi proporcional ao teor de SiO_2 , dada a influência na viscosidade da solução polimérica imposta pela presença das nanopartículas. Consequentemente, a SSA também foi reduzida em função das nanopartículas. E, curiosamente, foi obtido um padrão bimodal de distribuição de tamanho de poros, o que sugere que a técnica de fiação SSB seguida de carbonização é um processo eficiente e reproduzível para a elaboração de nanofibras de carbono com uma estrutura hierárquica de poros. A caracterização eletroquímica mostrou resultados promissores do compósito à base de nanofibras de carbono como material anódico autossuportado para LIBs. Embora a maioria dos testes tenham sido realizados nas amostras CNF e CS2.5, a estabilidade do ciclo e a eficiência Coulômbica para as demais amostras, sugerem bom desempenho e que mais estudos podem ser realizados, visto que este trabalho é uma prova de conceito da capacidade de produzir anodos autossuportados para LIBs usando a técnica SSB.

5.7.5. INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR

Tabela Suplementar 10 - Resultados obtidos por meio da Análise de Variância (ANOVA).

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F -Value	p-Value
Fator	5	3555870	711174	454,87	0.0000000
Erro	844	1319561	1563		
Total	849	4875431			

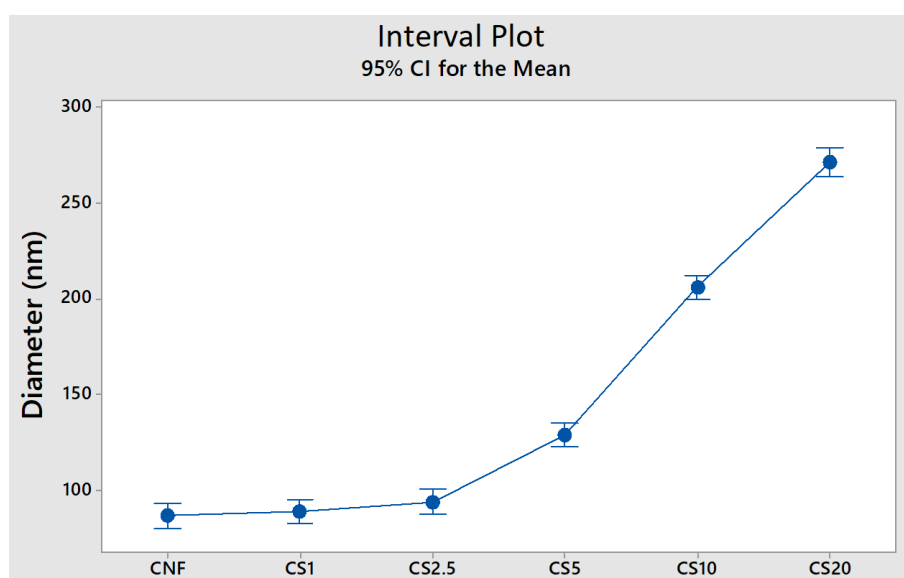


Figura Suplementar 19 - Análise de Variância (ANOVA).

Tabela Suplementar 11 - Resultados do teste de Tukey.

Fator	N	Média (nm)	Desvio	Grupo
CNF	150	86,09	17,76	A
CS1	150	88,44	27,21	A
CS2.5	150	93,59	30,25	A
CS5	150	128,52	27,71	B
CS10	150	205,84	49,39	C
CS20	100	271,55	74,40	D

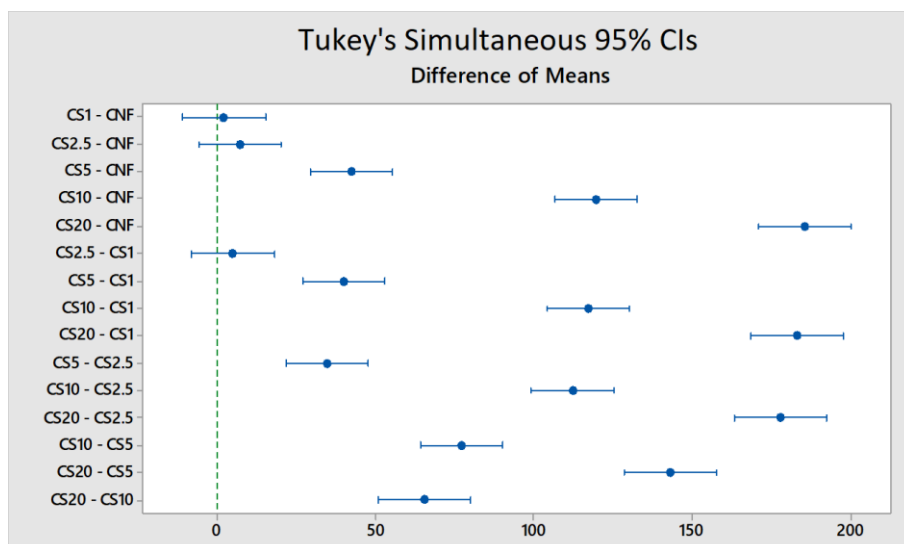


Figura Suplementar 20 - Teste de Tukey.

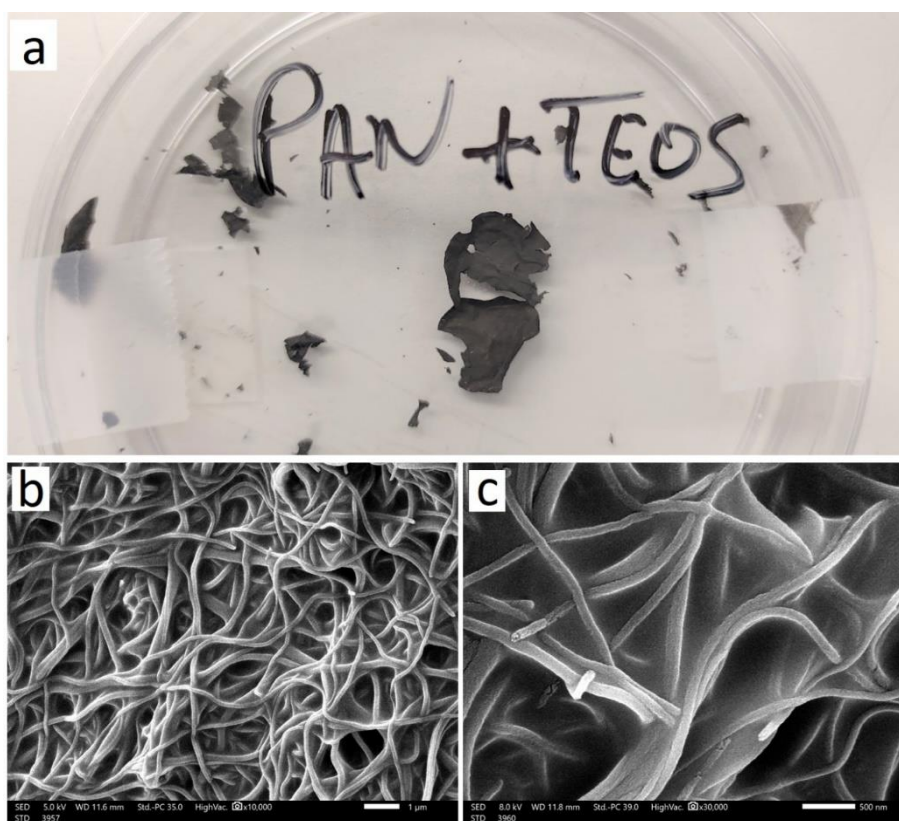


Figura Suplementar 21 - Fotografia digital do compósito CNF/SiO₂ preparado por deposição de TEOS; (b) e (c) imagens de FESEM da membrana CNF/SiO₂ por deposição TEOS.

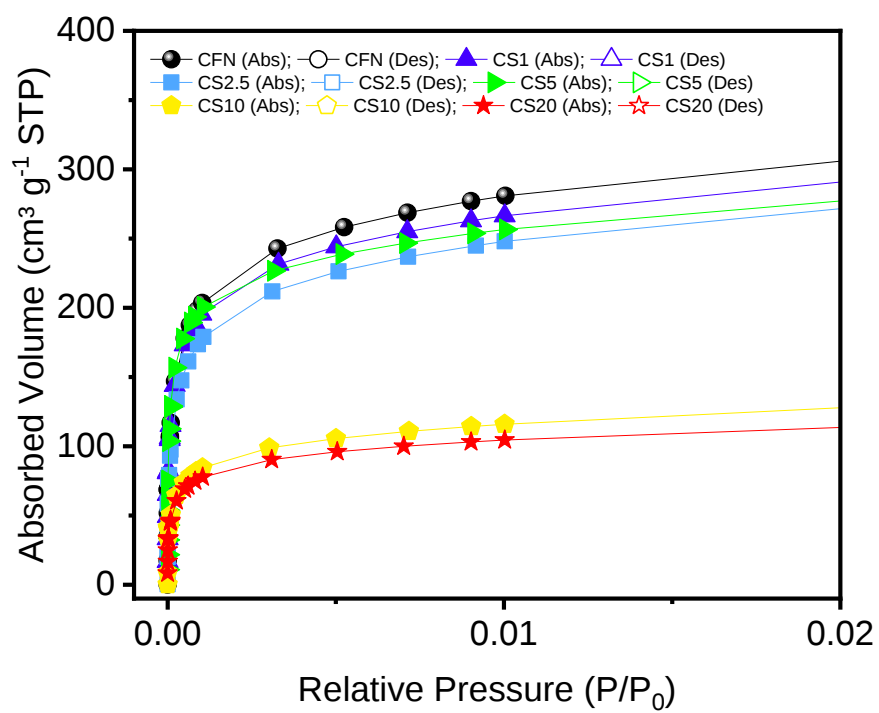


Figura Suplementar 22 - Região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,01$).

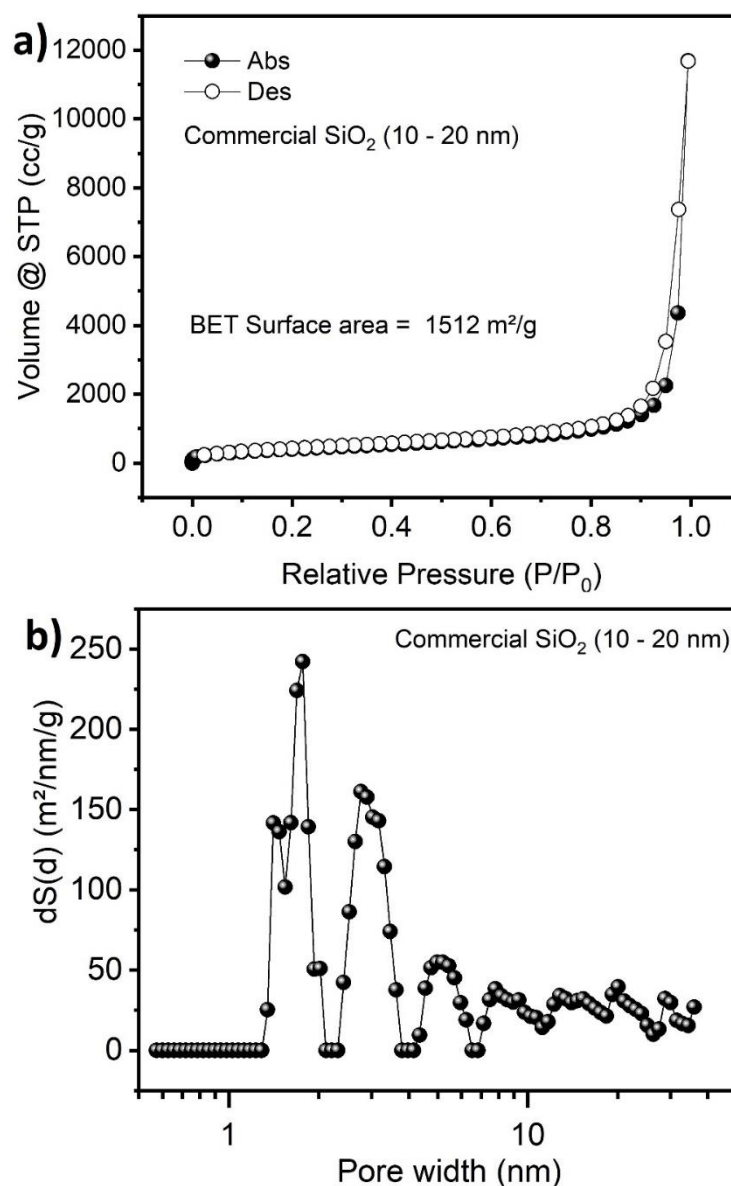


Figura Suplementar 23 - Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros correspondente para SiO₂ comercial (Sigma Aldrich – EUA, produto 637238, lote MKBZ9437V).

Tabela Suplementar 12 - Resultados da relação I_D/I_G calculados a partir da intensidade do pico de defeito de grafite do espectro Raman.

Amostra	I _D /I _G
CNF	1,10
CS1	0,99
CS2.5	1,02
CS5	0,95
CS10	0,95
CS20	0,98

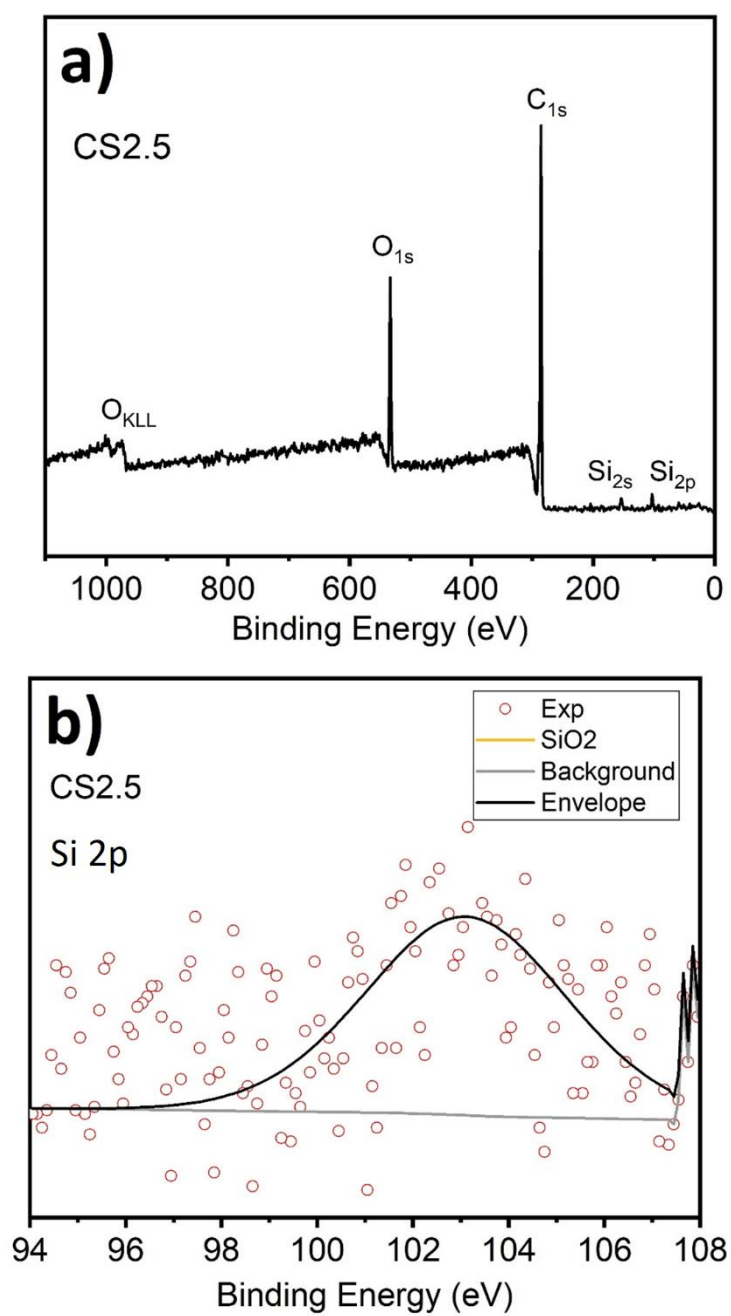


Figura Suplementar 24 - Espectro geral (a) e de alta resolução (b) do XPS para o Si 2p da amostra CS2.5.

6. CONCLUSÕES FINAIS

A importância e a aplicabilidade das nanofibras como eletrodos autossuportados para dispositivos de conversão e armazenamento de energia foi demonstrada neste trabalho. Assim, como também, a capacidade das técnicas SBS e SSB em produzir esses materiais com características específicas capazes de atender a urgência tecnológica atual por eletrodos eficientes. O fator que mais pode diferenciar as duas técnicas é a taxa de produtividade de cada. De fato, o SBS produz fibras com diâmetros mais largos, porém com capacidade em larga escala; enquanto o SSB facilmente fornece nanofibras com média abaixo dos 100 nm, mas sua produtividade ainda se limita a escala de laboratório. Entretanto, ambas as técnicas seguem como aplicáveis, e para o SBS, sem concorrência quanto a viabilidade industrial. Logo, o emprego da técnica a ser usada dependerá das características e do objetivo final do material fibroso desejável, como concluído adiante.

Dados as vantagens que as nanoestruturas ocas e porosas oferecem para o ecossistema de energia, a seção 5.1 introduziu um estudo sistemático para à obtenção de nanofibras ocas com o controle da estrutura tubular fabricadas por SBS aplicando um tratamento térmico que foi planejado aqui e, como ficou demonstrado, tal estratégia pode ser aplicada a uma variedade de óxidos com diferentes composições.

Quando a intenção foi obter um eletrodo com uma estrutura nanofibrosa que servisse como suporte para centros catalíticos, a seção 5.2 mostrou que o SBS seria a técnica melhor empregada, visto que a área superficial das nanofibras seria menos importantes que a do centro catalítico, neste caso. Assim, a membrana de nanofibras obtida foi aplicada como anodo em sistema de conversão de energia, ou seja, na catálise heterogênea para à produção de H_2 através da eletrólise da água, combinando os benefícios das nanoestruturas 0D e 1D para criar uma rede eficiente 3D. Portanto, com as nanofibras de carbono atuado como suporte para nanopartículas atuarem como centros ativos de um catalisador tridimensional para OER, ficou demonstrado que esta é a melhor configuração para o desenvolvimento de eletrodos autossuportados, uma vez que impede a desativação por coalescência, característica de eletrodos baseados unicamente em nanopartículas. Logo, a principal contribuição desse estudo foram os achados a respeito da influência do tipo de polímero, e das proporções entre dos diferentes tamanhos de nanopartículas que permitiram a manutenção da estrutura fibrilar após o tratamento térmico.

Na produção de nanofibras de óxidos metálicos aplicados diretamente na conversão e armazenamento de energia, verificou-se que a técnica SBS permitiu a obtenção desses materiais com propriedades eletroquímicas bastante competitivas. Assim, quando nanofibras de óxidos de alta entropia produzidas pela primeira vez pela técnica SBS, seção 5.3, foram usadas diretamente na catálise da OER, revelou desempenho catalítico global (atividade e estabilidade) superior a outras morfologias como filmes finos e nanopartículas. Para os eletrodos de armazenamento de energia, vimos que o emprego do estudo realizado na seção 5.1, possibilitou o desenvolvimento de eletrodos de nanofibras ocas de óxidos à base de níquel e cério, seção 5.4, com características eletroquímicas de eletrodos do tipo bateria, e desempenho superior à outras morfologias de mesma composição reportados na literatura.

Quando nanofibras de elevada área superficial, flexível e altamente porosas foram solicitadas para aplicações como eletrodos de supercapacitores, demonstramos pela primeira vez a potencialidade e exclusividade da técnica SSB para esta finalidade, onde a fabricação de nanofibras de carbono com área superficial acima de $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ foi possibilitada. Também na seção 5.6 foi proposto pela primeira vez na literatura, um coeficiente fundamental de área-diâmetro do eletrodo fibrilar [FEADC, medido em $\text{m}^2/(\text{g nm})$], que unifica os parâmetros diâmetro das nanofibras e área superficial, e relaciona com a resposta do supercapacitor. É sugerido que esse coeficiente seja introduzido para à análise da capacitância de eletrodos nanofibrosos de supercapacitores do tipo EDLC.

Por fim, a seção 5.7 demonstrou que eletrodos nanofibrosos, autossuportados e flexíveis à base de carbono e dióxido de silício, quando aplicados como anodo para baterias de íons de lítio apresentaram valores de capacidades superiores à capacidade teórica do grafite, que é o eletrodo usado comercialmente nos dias atuais. Além disso, a característica autossuportada desses eletrodos, dispensam o uso de ativos e outros processos que aumentam a impedância interna da bateria reduzindo sua eficiência. Portanto, podemos concluir que a aplicação das técnicas SBS e SSB geram resultados satisfatórios na produção de eletrodos nanofibrosos e autossuportados para dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Embora as técnicas apresentem taxas de produtividades diferentes, elas podem ser utilizadas de forma complementar e, de acordo com a necessidade que irá demandar a aplicação final dos materiais fibrosos de interesse.

7. REFERÊNCIAS

- [1] F. Suleman, I. Dincer, M. Agelin-Chaab, Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 6976–6987. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.123.
- [2] T. da Silva Veras, T.S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, A. da Silva César, Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 2018–2033. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [3] M.A. Tamor, E.B. Stechel, Electrification of transportation means a lot more than a lot more electric vehicles, *IScience*. 25 (2022) 104376. doi:10.1016/j.isci.2022.104376.
- [4] B. Ramasubramanian, R.P. Rao, V. Chellappan, S. Ramakrishna, Towards Sustainable Fuel Cells and Batteries with an AI Perspective, *Sustainability*. 14 (2022) 16001. doi:10.3390/su142316001.
- [5] A. da Silva César, T. da Silva Veras, T.S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, M.A. Conejero, Hydrogen productive chain in Brazil: An analysis of the competitiveness' drivers, *J. Clean. Prod.* 207 (2019) 751–763. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.157.
- [6] S. Giménez, J. Bisquert, The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design, in: S. Giménez, J. Bisquert (Eds.), *Photoelectrochem. Sol. Fuel Prod. From Basic Princ. to Adv. Devices*, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2016: p. 559. doi:10.1007/978-3-319-29641-8.
- [7] B. You, Y. Sun, Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 1571–1580. doi:10.1021/acs.accounts.8b00002.
- [8] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, J. Thomas, Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 702–730. doi:10.1039/C4EE03229B.
- [9] L. Li, S. Peng, J.K.Y. Lee, D. Ji, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, Electrospun hollow nanofibers for advanced secondary batteries, *Nano Energy*. 39 (2017) 111–139. doi:10.1016/j.nanoen.2017.06.050.
- [10] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 724–803. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.

- [11] S. Peng, L. Li, J. Kong Yoong Lee, L. Tian, M. Srinivasan, S. Adams, S. Ramakrishna, Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage, *Nano Energy*. 22 (2016) 361–395. doi:10.1016/j.nanoen.2016.02.001.
- [12] J. Li, G. Zheng, One-Dimensional Earth-Abundant Nanomaterials for Water-Splitting Electrocatalysts, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600380. doi:10.1002/advs.201600380.
- [13] J. Wang, Y. Cui, D. Wang, Design of Hollow Nanostructures for Energy Storage, Conversion and Production, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1801993. doi:10.1002/adma.201801993.
- [14] Y. Huang, J. Song, C. Yang, Y. Long, H. Wu, Scalable manufacturing and applications of nanofibers, *Mater. Today*. 28 (2019) 98–113. doi:10.1016/j.mattod.2019.04.018.
- [15] Z. Dong, S.J. Kennedy, Y. Wu, Electrospinning materials for energy-related applications and devices, *J. Power Sources*. 196 (2011) 4886–4904. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.090.
- [16] E.S. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso, Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2322–2330. doi:10.1002/app.30275.
- [17] A.M.C. Santos, M.F. Mota, R.S. Leite, G.A. Neves, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1681–1689. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.096.
- [18] A. Kolbasov, S. Sinha-Ray, A. Jijode, M.A. Hassan, D. Brown, B. Maze, B. Pourdeyhimi, A.L. Yarin, Industrial-Scale Solution Blowing of Soy Protein Nanofibers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 323–333. doi:10.1021/acs.iecr.5b04277.
- [19] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [20] J. Song, Z. Liu, Z. Li, H. Wu, Continuous production and properties of multi-level nanofiber air filters by blow spinning, *RSC Adv.* 10 (2020) 19615–19620. doi:10.1039/d0ra01656j.
- [21] C. Jia, L. Li, J. Song, Z. Li, H. Wu, Mass Production of Ultrafine Fibers by a Versatile

- Solution Blow Spinning Method, *Accounts Mater. Res.* 2 (2021) 432–446. doi:10.1021/accountsmr.1c00040.
- [22] S. Sinha-Ray, M.W. Lee, S. Sinha-Ray, S. An, B. Pourdeyhimi, S.S. Yoon, A.L. Yarin, Supersonic nanoblowing: a new ultra-stiff phase of nylon 6 in 20–50 nm confinement, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 3491. doi:10.1039/c3tc30248b.
- [23] S. Sinha-Ray, S. Sinha-Ray, A.L. Yarin, B. Pourdeyhimi, Application of solution-blown 20–50nm nanofibers in filtration of nanoparticles: The efficient van der Waals collectors, *J. Memb. Sci.* 485 (2015) 132–150. doi:10.1016/j.memsci.2015.02.026.
- [24] S. Guo, Q. Liu, J. Sun, H. Jin, A review on the utilization of hybrid renewable energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 1121–1147. doi:10.1016/j.rser.2018.04.105.
- [25] S. Henni, M. Schäffer, P. Fischer, C. Weinhardt, P. Staudt, Bottom-up system modeling of battery storage requirements for integrated renewable energy systems, *Appl. Energy* 333 (2023) 120531. doi:10.1016/j.apenergy.2022.120531.
- [26] A.A. Kebede, T. Kalogiannis, J. Van Mierlo, M. Bercibar, A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 159 (2022) 112213. doi:10.1016/j.rser.2022.112213.
- [27] Y.-P. Chen, S. Bashir, J.L. Liu, *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. doi:10.1007/978-3-662-53514-1.
- [28] F. Eljack, M.-K. Kazi, Prospects and Challenges of Green Hydrogen Economy via Multi-Sector Global Symbiosis in Qatar, *Front. Sustain.* 1 (2021) 1–15. doi:10.3389/frsus.2020.612762.
- [29] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 0003. doi:10.1038/s41570-016-0003.
- [30] S.Y. Tee, K.Y. Win, W.S. Teo, L.-D. Koh, S. Liu, C.P. Teng, M.-Y. Han, Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600337. doi:10.1002/advs.201600337.
- [31] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review,

- Nano Energy. 37 (2017) 136–157. doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [32] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Karthick, S. Sam Sankar, K. Sangeetha, P.E. Karthik, S. Kundu, Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 744–771. doi:10.1039/C7EE03457A.
- [33] J. Song, C. Wei, Z.-F. Huang, C. Liu, L. Zeng, X. Wang, Z.J. Xu, A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 2196–2214. doi:10.1039/C9CS00607A.
- [34] V.D. Silva, F.E.F. da Silva, E. Souto de Medeiros, T.A. Simões, Catalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions (HER/OER) in cells, in: *Heterog. Catal.*, Elsevier, 2022: pp. 457–470. doi:10.1016/B978-0-323-85612-6.00016-4.
- [35] V.R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P.P. Lopes, N.M. Markovic, Energy and fuels from electrochemical interfaces, *Nat. Mater.* 16 (2017) 57–69. doi:10.1038/nmat4738.
- [36] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5148–5180. doi:10.1039/C4CS00448E.
- [37] L. Zhang, J. Xiao, H. Wang, M. Shao, Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions, *ACS Catal.* 7 (2017) 7855–7865. doi:10.1021/acscatal.7b02718.
- [38] M. Zeng, Y. Li, Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14942–14962. doi:10.1039/C5TA02974K.
- [39] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23. doi:10.1149/1.1856988.
- [40] A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J.K. Nørskov, From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, *J. Catal.* 328 (2015) 36–42. doi:10.1016/j.jcat.2014.12.033.
- [41] E. Skúlason, V. Tripkovic, M.E. Björketun, S. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J.K. Nørskov, Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations, *J. Phys.*

- Chem. C. 114 (2010) 18182–18197. doi:10.1021/jp1048887.
- [42] K. Ojha, S. Saha, P. Dagar, A.K. Ganguli, Nanocatalysts for hydrogen evolution reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 6777–6799. doi:10.1039/C7CP06316D.
- [43] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 256–274. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
- [44] X. Li, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 11973–12000. doi:10.1039/C6TA02334G.
- [45] J. Mohammed-Ibrahim, A review on NiFe-based electrocatalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction, *J. Power Sources*. 448 (2020) 227375. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227375.
- [46] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 337–365. doi:10.1039/C6CS00328A.
- [47] L. Zhang, H. Zhao, D.P. Wilkinson, X. Sun, J. Zhang, *Electrochemical Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies*, 1st ed., CRC press, 2020.
- [48] M. Gong, H. Dai, A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts, *Nano Res.* 8 (2015) 23–39. doi:10.1007/s12274-014-0591-z.
- [49] Z. Wu, X.F. Lu, S. Zang, X.W. (David) Lou, Non-Noble-Metal-Based Electrocatalysts toward the Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1910274. doi:10.1002/adfm.201910274.
- [50] J. Li, G. Zheng, One-Dimensional Earth-Abundant Nanomaterials for Water-Splitting Electrocatalysts, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600380. doi:10.1002/advs.201600380.
- [51] V.D. Silva, D.A. Macedo, T.A. Simões, E.S. Medeiros, Comments on “A facile two-step synthesis of Ag/CuCo₂O₄ supported on nickel foam as a high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Materials Letters* 275 (2020) 128094.” *Mater. Lett.* 283 (2021) 128951. doi:10.1016/j.matlet.2020.128951.
- [52] G. Li, L. Anderson, Y. Chen, M. Pan, P.-Y. Abel Chuang, New insights into evaluating

- catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media, *Sustain. Energy Fuels*. 2 (2018) 237–251. doi:10.1039/C7SE00337D.
- [53] Y. Wang, H. Arandiyana, K. Dastafkan, Y. Li, C. Zhao, Common Pitfalls of Reporting Electrocatalysts for Water Splitting, *Chem. Res. Chinese Univ.* 36 (2020) 360–365. doi:10.1007/s40242-020-0107-1.
- [54] J. Zhao, A.F. Burke, Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance, *Energy Storage Mater.* 36 (2021) 31–55. doi:10.1016/j.ensm.2020.12.013.
- [55] L.M. Da Silva, R. Cesar, C.M.R. Moreira, J.H.M. Santos, L.G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 555–590. doi:10.1016/j.ensm.2019.12.015.
- [56] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1902007. doi:10.1002/aenm.201902007.
- [57] Y. Liu, Q. Wu, L. Liu, P. Manasa, L. Kang, F. Ran, Vanadium nitride for aqueous supercapacitors: a topic review, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 8218–8233. doi:10.1039/D0TA01490G.
- [58] N.R. Chodankar, H.D. Pham, A.K. Nanjundan, J.F.S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y. Han, D.P. Dubal, True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors, *Small*. 16 (2020) 2002806. doi:10.1002/smll.202002806.
- [59] H. Liu, X. Liu, S. Wang, H.-K. Liu, L. Li, Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review, *Energy Storage Mater.* 28 (2020) 122–145. doi:10.1016/j.ensm.2020.03.003.
- [60] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, *ACS Nano*. 12 (2018) 2081–2083. doi:10.1021/acsnano.8b01914.
- [61] H. Shao, Y.C. Wu, Z. Lin, P.L. Taberna, P. Simon, Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3005–3039.

doi:10.1039/d0cs00059k.

- [62] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [63] A.F. Burke, J. Zhao, Past, present and future of electrochemical capacitors: Technologies, performance and applications, *J. Energy Storage.* 35 (2021) 102310. doi:10.1016/j.est.2021.102310.
- [64] Y.-S. Hu, Y. Lu, 2019 Nobel Prize for the Li-Ion Batteries and New Opportunities and Challenges in Na-Ion Batteries, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 2689–2690. doi:10.1021/acseenergylett.9b02190.
- [65] M. Winter, B. Barnett, K. Xu, Before Li Ion Batteries, *Chem. Rev.* 118 (2018) 11433–11456. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00422.
- [66] N. Sanchez-Ramirez, B.D. Assresahegn, R.M. Torresi, D. Bélanger, Producing high-performing silicon anodes by tailoring ionic liquids as electrolytes, *Energy Storage Mater.* 25 (2020) 477–486. doi:10.1016/j.ensm.2019.09.035.
- [67] V.L. Martins, R.M. Torresi, Water-in-salt electrolytes for high voltage aqueous electrochemical energy storage devices, *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 62–68. doi:10.1016/j.coelec.2020.01.006.
- [68] J. Li, J. Fleetwood, W.B. Hawley, W. Kays, From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing, *Chem. Rev.* 122 (2022) 903–956. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00565.
- [69] R.N. de FARIA JUNIOR, L.M.C. ZARPELON, M.M. SERNA, Baterias recarregáveis: introdução aos materiais e cálculos, (2014). <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/26431> (accessed February 7, 2023).
- [70] S. Jung, I. Hwang, D. Chang, K.-Y. Park, S.J. Kim, W.M. Seong, D. Eum, J. Park, B. Kim, J. Kim, J.H. Heo, K. Kang, Nanoscale Phenomena in Lithium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6684–6737. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00405.
- [71] K. Zhou, S. Wang, S. Zhang, F. Kang, B. Li, Investigating the increased-capacity mechanism of porous carbon materials in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 14031–14042. doi:10.1039/D0TA04054A.

- [72] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, Y. Gogotsi, Energy storage: The future enabled by nanomaterials, *Science* (80-.). 366 (2019) 969. doi:10.1126/science.aan8285.
- [73] C. Roy, B. Sebok, S.B. Scott, E.M. Fiordaliso, J.E. Sørensen, A. Bodin, D.B. Trimarco, C.D. Damsgaard, P.C.K. Vesborg, O. Hansen, I.E.L. Stephens, J. Kibsgaard, I. Chorkendorff, Impact of nanoparticle size and lattice oxygen on water oxidation on NiFeOxHy, *Nat. Catal.* 1 (2018) 820–829. doi:10.1038/s41929-018-0162-x.
- [74] J.S. Kim, B. Kim, H. Kim, K. Kang, Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702774. doi:10.1002/aenm.201702774.
- [75] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [76] G. Prieto, H. Tüysüz, N. Duyckaerts, J. Knossalla, G.H. Wang, F. Schuth, Hollow Nano- and Microstructures as Catalysts, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14056–14119. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00374.
- [77] B.D. Malhotra, M.A. Ali, Nanomaterials in Biosensors, in: *Nanomater. Biosens.*, Elsevier, 2018: pp. 1–74. doi:10.1016/B978-0-323-44923-6.00001-7.
- [78] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 990–993. doi:10.1016/j.msec.2006.09.023.
- [79] A. Barhoum, K. Pal, H. Rahier, H. Uludag, I.S. Kim, M. Bechelany, Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications, *Appl. Mater. Today.* 17 (2019) 1–35. doi:10.1016/j.apmt.2019.06.015.
- [80] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications, *Chem. Rev.* 119 (2019) 5298–5415. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00593.
- [81] B. Chu, B.S. Hsiao, D. Fang, A. Okamoto, Electro-blowing technology for fabrication of fibrous articles and its applications of hyaluronan, (2010).
- [82] Z. Lewandowski, A. Ziabicki, L. Jarecki, The nonwovens formation in the Melt-Blown process, *Fibres Text. East. Eur.* 15 (2007) 77–81.

- [83] X. Zhang, G. Jin, W. Ma, L. Meng, H. Yin, Z. Zhu, Z. Dong, R. Wang, Fabrication and properties of poly(ϵ -lactide) nanofibers via blend sea-island melt spinning, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015). doi:10.1002/app.41228.
- [84] L. Ren, R. Ozisik, S.P. Kotha, P.T. Underhill, Highly Efficient Fabrication of Polymer Nanofiber Assembly by Centrifugal Jet Spinning: Process and Characterization, *Macromolecules*. 48 (2015) 2593–2602. doi:10.1021/acs.macromol.5b00292.
- [85] B. Zaarour, L. Zhu, X. Jin, A Review on the Secondary Surface Morphology of Electrospun Nanofibers: Formation Mechanisms, Characterizations, and Applications, *ChemistrySelect*. 5 (2020) 1335–1348. doi:10.1002/slct.201903981.
- [86] R. Schneider, M.H.M. Facure, P.A.M. Chagas, R.S. Andre, D.M. dos Santos, D.S. Correa, Tailoring the Surface Properties of Micro/Nanofibers Using 0D, 1D, 2D, and 3D Nanostructures: A Review on Post-Modification Methods, *Adv. Mater. Interfaces*. 8 (2021) 2100430. doi:10.1002/admi.202100430.
- [87] X. Xu, Y. Yue, D. Cai, J. Song, C. Han, Z. Liu, D. Wang, J. Xiao, H. Wu, Aqueous Solution Blow Spinning of Seawater-Stable Polyamidoxime Nanofibers from Water-Soluble Precursor for Uranium Extraction from Seawater, *Small Methods*. 4 (2020) 2000558. doi:10.1002/smt.202000558.
- [88] E.P. Nascimento, H.C.T. Firmino, A.M.C. Santos, H.B. Sales, V.D. Silva, D.A. Macedo, G.A. Neves, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Facile synthesis of hollow F-doped SnO₂ nanofibers and their efficiency in ethanol sensing, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 1297–1308. doi:10.1111/jace.17580.
- [89] V.D. Silva, A.M.C. Santos, J.E. Oliveira, E.S. Medeiros, Fruit ripeness sensors based on poly(lactic acid)/polyaniline solution blow-spun fibrous membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) e52386. doi:10.1002/app.52386.
- [90] D.M. dos Santos, D.S. Correa, E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, Advances in Functional Polymer Nanofibers: From Spinning Fabrication Techniques to Recent Biomedical Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 45673–45701. doi:10.1021/acsami.0c12410.
- [91] D. Puppi, X. Zhang, L. Yang, F. Chiellini, X. Sun, E. Chiellini, Nano/microfibrous polymeric constructs loaded with bioactive agents and designed for tissue engineering

- applications: A review, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 102 (2014) 1562–1579. doi:10.1002/jbm.b.33144.
- [92] M. Noruzi, Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry: a review, *J. Sci. Food Agric.* 96 (2016) 4663–4678. doi:10.1002/jsfa.7737.
- [93] Y. Xing, J. Cheng, H. Li, D. Lin, Y. Wang, H. Wu, W. Pan, Electrospun Ceramic Nanofibers for Photocatalysis, *Nanomaterials*. 11 (2021) 3221. doi:10.3390/nano11123221.
- [94] R. Das, W. Zeng, C. Asci, R. Del-Rio-Ruiz, S. Sonkusale, Recent progress in electrospun nanomaterials for wearables, *APL Bioeng.* 6 (2022) 021505. doi:10.1063/5.0088136.
- [95] A. Machín, K. Fontánez, J.C. Arango, D. Ortiz, J. De León, S. Pinilla, V. Nicolosi, F.I. Petrescu, C. Morant, F. Márquez, One-Dimensional (1D) Nanostructured Materials for Energy Applications, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 2609. doi:10.3390/ma14102609.
- [96] Q. Zeng, N. Deng, S. Wang, S. Luo, G. Wang, H. Gao, Y. Li, H. Wang, B. Cheng, W. Kang, A Review of One-Dimensional Nanomaterials as Electrode Materials for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis, *ChemElectroChem*. 9 (2022). doi:10.1002/celec.202200946.
- [97] S. Verma, S. Sinha-Ray, S. Sinha-Ray, Electrospun CNF supported ceramics as electrochemical catalysts for water splitting and fuel cell: A review, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 43–47. doi:10.3390/POLYM12010238.
- [98] P. Kallem, N. Yanar, H. Choi, Nanofiber-Based Proton Exchange Membranes: Development of Aligned Electrospun Nanofibers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 1808–1825. doi:10.1021/acssuschemeng.8b03601.
- [99] G. Qian, X. Liao, Y. Zhu, F. Pan, X. Chen, Y. Yang, Designing Flexible Lithium-Ion Batteries by Structural Engineering, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 690–701. doi:10.1021/acsenerylett.8b02496.
- [100] V.D. Silva, T.A. Simões, J.P.F. Grilo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 6648–6659. doi:10.1007/s10853-020-04481-1.
- [101] D.H. Reneker, A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2387–2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002.

- [102] M.S. Islam, B.C. Ang, A. Andriyana, A.M. Afifi, A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1248. doi:10.1007/s42452-019-1288-4.
- [103] A.M.C. Santos, E.L.G. Medeiros, J.J. Blaker, E.S. Medeiros, Aqueous solution blow spinning of poly(vinyl alcohol) micro- and nanofibers, *Mater. Lett.* 176 (2016) 122–126. doi:10.1016/j.matlet.2016.04.101.
- [104] K. Chen, J. Wu, A.L. Yarin, Electrospun membranes filtering 100 nm particles from air flow by means of the van der Waals and Coulomb forces, *J. Memb. Sci.* 644 (2022) 120138. doi:10.1016/j.memsci.2021.120138.
- [105] M.J. Silva, Y.J. Dias, A.L. Yarin, Electrically-assisted supersonic solution blowing and solution blow spinning of fibrous materials from natural rubber extracted from *havea brasilienses*, *Ind. Crops Prod.* 192 (2023) 116101. doi:10.1016/j.indcrop.2022.116101.
- [106] H. Esfahani, R. Jose, S. Ramakrishna, Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications, *Materials* (Basel). 10 (2017) 1238. doi:10.3390/ma10111238.
- [107] I. Donmez, F. Kayaci, C. Ozgit-Akgun, T. Uyar, N. Biyikli, Fabrication of hafnia hollow nanofibers by atomic layer deposition using electrospun nanofiber templates, *J. Alloys Compd.* 559 (2013) 146–151. doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.064.
- [108] M. Hedayati, E. Taheri-Nassaj, A. Yourdkhani, M. Borlaf, J. Zhang, M. Calame, T. Sebastian, S. Payandeh, F.J. Clemens, BaTiO₃ nanotubes by co-axial electrospinning: Rheological and microstructural investigations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1269–1279. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.078.
- [109] S. Sinha-Ray, A.L. Yarin, B. Pourdeyhyimi, The production of 100/400nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core–shell nanofibers, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 3575–3578. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.056.
- [110] Y. Miao, F. Li, Y. Zhou, F. Lai, H. Lu, T. Liu, Engineering a nanotubular mesoporous cobalt phosphide electrocatalyst by the Kirkendall effect towards highly efficient hydrogen evolution reactions, *Nanoscale.* 9 (2017) 16313–16320. doi:10.1039/C7NR05825J.
- [111] X. Zhao, Y. Wang, H. Chen, Y. Xu, Revisiting the calcination-induced multi-layer hollowing of electrospun solid fibers, *CrystEngComm.* 18 (2016) 8637–8644.

doi:10.1039/c6ce01863g.

- [112] P. Liu, Y. Zhu, J. Ma, S. Yang, J. Gong, J. Xu, Preparation of continuous porous alumina nanofibers with hollow structure by single capillary electrospinning, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 436 (2013) 489–494. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.07.023.
- [113] H.J. Fan, U. Gosele, M. Zacharias, Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review, *Small*. 3 (2007) 1660–1671. doi:10.1002/sml.200700382.
- [114] S.W. Chee, S.F. Tan, Z. Baraissov, M. Bosman, U. Mirsaidov, Direct observation of the nanoscale Kirkendall effect during galvanic replacement reactions, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1224. doi:10.1038/s41467-017-01175-2.
- [115] F. Mou, J. Guan, Z. Sun, X. Fan, G. Tong, In situ generated dense shell-engaged Ostwald ripening: A facile controlled-preparation for BaFe₁₂O₁₉ hierarchical hollow fiber arrays, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 736–743. doi:10.1016/j.jssc.2010.01.016.
- [116] L. Li, S. Peng, Y. Cheah, P. Teh, J. Wang, G. Wee, Y. Ko, C. Wong, M. Srinivasan, Electrospun porous NiCo₂O₄ nanotubes as advanced electrodes for electrochemical capacitors, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 5892–5898. doi:10.1002/chem.201204153.
- [117] X. Yin, Y. Guo, H. Xie, W. Que, L.B. Kong, Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Sol. RRL*. 3 (2019) 1900001. doi:10.1002/solr.201900001.
- [118] R.S. Kate, S.A. Khalate, R.J. Deokate, Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *J. Alloys Compd.* 734 (2018) 89–111. doi:10.1016/j.jallcom.2017.10.262.
- [119] J.H. Oh, M. Su Jo, S.M. Jeong, C. Cho, Y.C. Kang, J.S. Cho, New synthesis strategy for hollow NiO nanofibers with interstitial nanovoids prepared via electrospinning using camphene for anodes of lithium-ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.* 77 (2019) 76–82. doi:10.1016/j.jiec.2019.04.021.
- [120] T.P. Mokoena, H.C. Swart, D.E. Motaung, A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives, *J. Alloys Compd.* 805 (2019) 267–294. doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.329.
- [121] T. Herminio, M.R. Cesário, V.D. Silva, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, H.L.

- Tidahy, C. Gennequin, E. Abi-Aad, CO₂ reforming of methane to produce syngas using anti-sintering carbon-resistant Ni/CeO₂ fibers produced by solution blow spinning, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 895–903. doi:10.1007/s10311-020-00968-0.
- [122] V.D. Silva, L.S. Ferreira, A.J.M. Araújo, T.A. Simões, J.P.F. Grilo, M. Tahir, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Ni and Ce oxide-based hollow fibers as battery-like electrodes, *J. Alloys Compd.* 830 (2020) 154633. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154633.
- [123] 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, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2562–2569. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.044.
- [124] V.D. Silva, E.P. Nascimento, J.P.F. Grilo, T.A. Simões, R.R. Menezes, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Effect of two-step calcination on the formation of nickel oxide hollow nanofibers, *Open Ceram.* 5 (2021) 100087. doi:10.1016/j.oceram.2021.100087.
- [125] G.G. Couto, J.J. Klein, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, A.J.A. de Oliveira, A.J.G. Zarbin, Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 461–468. doi:10.1016/j.jcis.2007.03.045.
- [126] M.A.-F. Basha, Magnetic and optical studies on polyvinylpyrrolidone thin films doped with rare earth metal salts, *Polym. J.* 42 (2010) 728–734. doi:10.1038/pj.2010.60.
- [127] H. Liu, B. Zhang, H. Shi, Y. Tang, K. Jiao, X. Fu, Hydrothermal synthesis of monodisperse Ag₂Se nanoparticles in the presence of PVP and KI and their application as oligonucleotide labels, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2573. doi:10.1039/b719207j.
- [128] A.R. Polu, R. Kumar, H.-W. Rhee, Magnesium ion conducting solid polymer blend electrolyte based on biodegradable polymers and application in solid-state batteries, *Ionics (Kiel)*. 21 (2015) 125–132. doi:10.1007/s11581-014-1174-4.
- [129] S.A.A. Mansour, Spectroscopic and microscopic investigations of the thermal decomposition of nickel oxysalts, *Thermochim. Acta.* 228 (1993) 155–171. doi:10.1016/0040-6031(93)80286-J.
- [130] A.M. Gadalla, H.-F. Yu, Thermal behaviour of Ni(II) nitrate hydrate and its aerosols, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 319–331. doi:10.1007/BF02055934.

- [131] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Thermochim. Acta.* 456 (2007) 64–68. doi:10.1016/j.tca.2007.01.031.
- [132] Y. Ji, X. Zhang, Y. Zhu, B. Li, Y. Wang, J. Zhang, Y. Feng, Nickel nanofibers synthesized by the electrospinning method, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2426–2429. doi:10.1016/j.materresbull.2013.02.043.
- [133] S. He, L. Zhang, S. He, L. Mo, X. Zheng, H. Wang, Y. Luo, Ni/SiO₂ Catalyst Prepared with Nickel Nitrate Precursor for Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane: Characterization and Deactivation Mechanism Investigation, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 1–8. doi:10.1155/2015/659402.
- [134] C. Peniche, D. Zaldívar, M. Pazos, S. Páz, A. Bulay, J.S. Román, Study of the thermal degradation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry–FTIR, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993) 485–493. doi:10.1002/app.1993.070500312.
- [135] M.I. Loría-Bastarrachea, W. Herrera-Kao, J. V. Cauich-Rodríguez, J.M. Cervantes-Uc, H. Vázquez-Torres, A. Ávila-Ortega, A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone), *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 737–742. doi:10.1007/s10973-010-1061-9.
- [136] R.M. da C. Farias, R.R. Menezes, J.E. Oliveira, E.S. de Medeiros, Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS), *Mater. Lett.* 149 (2015) 47–49. doi:10.1016/j.matlet.2015.02.111.
- [137] E.P. Nascimento, R.N. Araujo, H.C.T. Firmino, V.R. Mastelaro, F.J.A. Loureiro, G.A. Neves, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Parallel-solution blow spun Al-SnO₂/F-SnO₂ fibers as an efficient room temperature ethanol sensor, *Ceram. Int.* 48 (2022) 13163–13174. doi:10.1016/j.ceramint.2022.01.193.
- [138] H.C.T. Firmino, E.P. Nascimento, R.F. Bonan, P.P. Maciel, L.R.C. Castellano, L.N.L. Santana, G.A. Neves, R.R. Menezes, Antifungal activity of TiO₂-CeO₂ nanofibers against *Candida* fungi, *Mater. Lett.* 283 (2021) 128709. doi:10.1016/j.matlet.2020.128709.
- [139] J.P.F. Grilo, C.G. Moura, D.A. Macedo, S. Rajesh, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, R.M. Nascimento, Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis, *Ceram. Int.* 43 (2017)

- 8905–8911. doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.027.
- [140] W.Q. Li, S.Y. Ma, J. Luo, Y.Z. Mao, L. Cheng, D.J. Gengzang, X.L. Xu, S.H. Yan, Synthesis of hollow SnO₂ nanobelts and their application in acetone sensor, *Mater. Lett.* 132 (2014) 338–341. doi:10.1016/j.matlet.2014.06.112.
- [141] Y. Liu, X. Yan, J. Lan, Y. Yu, X. Yang, Y. Lin, Phase-separation induced hollow/porous carbon nanofibers containing in situ generated ultrafine SnO_x as anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Chem. Front.* 1 (2017) 1331–1337. doi:10.1039/C6QM00377J.
- [142] J. Wu, D. Zeng, X. Wang, L. Zeng, Q. Huang, G. Tang, C. Xie, Mechanistic Insights into Formation of SnO₂ Nanotubes: Asynchronous Decomposition of Poly(vinylpyrrolidone) in Electrospun Fibers during Calcining Process, *Langmuir*. 30 (2014) 11183–11189. doi:10.1021/la5017559.
- [143] W.L. Noorduin, E. Vlieg, R.M. Kellogg, B. Kaptein, From Ostwald Ripening to Single Chirality, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 9600–9606. doi:10.1002/anie.200905215.
- [144] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 15072–15086. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [145] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [146] B. Singh, A. Indra, Surface and interface engineering in transition metal–based catalysts for electrochemical water oxidation, *Mater. Today Chem.* 16 (2020) 100239. doi:10.1016/j.mtchem.2019.100239.
- [147] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötz, T.J. Schmidt, Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3800–3821. doi:10.1039/C4CY00669K.
- [148] F. Song, L. Bai, A. Moysiadou, S. Lee, C. Hu, L. Liardet, X. Hu, Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7748–7759. doi:10.1021/jacs.8b04546.
- [149] X. Li, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 11973–12000.

doi:10.1039/C6TA02334G.

- [150] M.J. Ndolomingo, N. Bingwa, R. Meijboom, Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 6195–6241. doi:10.1007/s10853-020-04415-x.
- [151] J. Xue, J. Xie, W. Liu, Y. Xia, Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 1976–1987. doi:10.1021/acs.accounts.7b00218.
- [152] S. Jiang, J. Li, J. Fang, X. Wang, Fibrous-Structured Freestanding Electrodes for Oxygen Electrocatalysis, *Small*. 1903760 (2019) 1903760. doi:10.1002/sml.201903760.
- [153] H. Chen, X. Huang, L.J. Zhou, G.D. Li, M. Fan, X. Zou, Electrospinning Synthesis of Bimetallic Nickel-Iron Oxide/Carbon Composite Nanofibers for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis, *ChemCatChem*. 8 (2016) 992–1000. doi:10.1002/cctc.201501326.
- [154] Y. Zhao, J. Zhang, K. Li, Z. Ao, C. Wang, H. Liu, K. Sun, G. Wang, Electrospun cobalt embedded porous nitrogen doped carbon nanofibers as an efficient catalyst for water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 12818–12824. doi:10.1039/C6TA04244A.
- [155] T. Li, Y. Lv, J. Su, Y. Wang, Q. Yang, Y. Zhang, J. Zhou, L. Xu, D. Sun, Y. Tang, Anchoring CoFe₂O₄ Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanofibers for High-Performance Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700226. doi:10.1002/advs.201700226.
- [156] J.C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H.J. Bongard, A.A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 44–67. doi:10.3762/bjnano.5.5.
- [157] A. Bähr, G. Moon, H. Tüysüz, Nitrogen-Doped Mesostructured Carbon-Supported Metallic Cobalt Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 6672–6680. doi:10.1021/acsaem.9b01183.
- [158] V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 3798–3810. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.156.
- [159] D.S. Hall, D.J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B.R. MacDougall, Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed

- on Nickel, *J. Phys. Chem. A*. 116 (2012) 6771–6784. doi:10.1021/jp303546r.
- [160] J. Ju, W. Kang, N. Deng, L. Li, Y. Zhao, X. Ma, L. Fan, B. Cheng, Preparation and characterization of PVA-based carbon nanofibers with honeycomb-like porous structure via electro-blown spinning method, *Microporous Mesoporous Mater.* 239 (2017) 416–425. doi:10.1016/j.micromeso.2016.10.024.
- [161] S. Kumar, T. Rath, R.N. Mahaling, C.K. Das, Processing and characterization of carbon nanofiber/syndiotactic polystyrene composites in the absence and presence of liquid crystalline polymer, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1304–1317. doi:10.1016/j.compositesa.2006.11.006.
- [162] M. Dirican, M. Yanilmaz, K. Fu, O. Yildiz, H. Kizil, Y. Hu, X. Zhang, Carbon-confined PVA-derived silicon/silica/carbon nanofiber composites as anode for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A2197–A2203. doi:10.1149/2.0811414jes.
- [163] S.A.A. Mansour, Spectroscopic and microscopic investigations of the thermal decomposition of nickel oxysalts. Part 2. Nickel nitrate hexahydrate., *Thermochim. Acta*. 228 (1993) 155–171. doi:10.1016/0040-6031(93)80286-J.
- [164] Q. Jiang, X. Pang, S. Geng, Y. Zhao, X. Wang, H. Qin, B. Liu, J. Zhou, T. Zhou, Simultaneous cross-linking and pore-forming electrospun carbon nanofibers towards high capacitive performance, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 128–136. doi:10.1016/j.apsusc.2019.02.077.
- [165] A. Majeed, P. Hou, F. Zhang, H. Tabassum, X. Li, G. Li, C. Liu, H. Cheng, A Freestanding Single-Wall Carbon Nanotube Film Decorated with N-Doped Carbon-Encapsulated Ni Nanoparticles as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1802177. doi:10.1002/advs.201802177.
- [166] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [167] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, R. Vilkauskaitė, V. Jasulaitienė, Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1469–1479. doi:10.1007/s10008-007-0484-0.

- [168] Y. Matsumoto, E. Sato, Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction, *Mater. Chem. Phys.* 14 (1986) 397–426. doi:10.1016/0254-0584(86)90045-3.
- [169] Y. Xu, W. Tu, B. Zhang, S. Yin, Y. Huang, M. Kraft, R. Xu, Nickel Nanoparticles Encapsulated in Few-Layer Nitrogen-Doped Graphene Derived from Metal-Organic Frameworks as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605957. doi:10.1002/adma.201605957.
- [170] V. Vij, S. Sultan, A.M. Harzandi, A. Meena, J.N. Tiwari, W.G. Lee, T. Yoon, K.S. Kim, Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: Oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions, *ACS Catal.* 7 (2017) 7196–7225. doi:10.1021/acscatal.7b01800.
- [171] J. Yan, L. Kong, Y. Ji, J. White, Y. Li, J. Zhang, P. An, S. Liu, S.-T. Lee, T. Ma, Single atom tungsten doped ultrathin α -Ni(OH)₂ for enhanced electrocatalytic water oxidation, *Nat. Commun.* 10 (2019) 2149. doi:10.1038/s41467-019-09845-z.
- [172] K.S. Bhat, H.S. Nagaraja, In Situ Synthesis of Copper Sulfide-Nickel Sulfide Arrays on Three-Dimensional Nickel Foam for Overall Water Splitting, *ChemistrySelect.* 5 (2020) 2455–2464. doi:10.1002/slct.202000026.
- [173] J. Tian, N. Cheng, Q. Liu, X. Sun, Y. He, A.M. Asiri, Self-supported NiMo hollow nanorod array: an efficient 3D bifunctional catalytic electrode for overall water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 20056–20059. doi:10.1039/C5TA04723D.
- [174] S.H. Bae, J.E. Kim, H. Randriamahazaka, S.Y. Moon, J.Y. Park, I.K. Oh, Seamlessly Conductive 3D Nanoarchitecture of Core–Shell Ni-Co Nanowire Network for Highly Efficient Oxygen Evolution, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601492. doi:10.1002/aenm.201601492.
- [175] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16977–16987. doi:10.1021/ja407115p.
- [176] J. Lian, Y. Wu, H. Zhang, S. Gu, Z. Zeng, X. Ye, One-step synthesis of amorphous Ni–Fe–P alloy as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 12929–12938. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.107.

- [177] X. Lu, C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6616. doi:10.1038/ncomms7616.
- [178] D.A. Harrington, B.E. Conway, ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1703–1712. doi:10.1016/0013-4686(87)80005-1.
- [179] R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) H142–H154. doi:10.1149/2.015303jes.
- [180] M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 631 (2009) 62–70. doi:10.1016/j.jelechem.2009.03.019.
- [181] J.R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A.T. Bell, T.D. Tilley, Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 19022–19029. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05861.
- [182] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *J. Phys. Chem. Solids.* 139 (2020) 109325. doi:10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [183] A.A. Lourenço, V.D. Silva, R.B. da Silva, U.C. Silva, C. Chesman, C. Salvador, T.A. Simões, D.A. Macedo, F.F. da Silva, Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 582 (2021) 124–136. doi:10.1016/j.jcis.2020.08.041.
- [184] G. Li, P.-Y.A. Chuang, Identifying the forefront of electrocatalytic oxygen evolution reaction: Electronic double layer, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 425–432. doi:10.1016/j.apcatb.2018.08.037.
- [185] S.H. Ahn, I. Choi, H.-Y. Park, S.J. Hwang, S.J. Yoo, E. Cho, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, S.W. Nam, S.-K. Kim, J.H. Jang, Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water

- electrolysis, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9323. doi:10.1039/c3cc44891f.
- [186] S. Sun, C. Lv, W. Hong, X. Zhou, F. Wu, G. Chen, Dual Tuning of Composition and Nanostructure of Hierarchical Hollow Nanopolyhedra Assembled by NiCo-Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 312–319. doi:10.1021/acsaem.8b01318.
- [187] G.Q. Han, Y.R. Liu, W.H. Hu, B. Dong, X. Li, X. Shang, Y.M. Chai, Y.Q. Liu, C.G. Liu, Three dimensional nickel oxides/nickel structure by in situ electro-oxidation of nickel foam as robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 172–176. doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.097.
- [188] X. Wei, W. Chen, N. Liu, H. Fan, Dendritic FeNi₃ phase grown on copper foil by electrodeposition as electrocatalyst for efficient oxygen evolution reaction, *J. Alloys Compd.* 830 (2020) 154708. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154708.
- [189] K. Wan, J. Luo, X. Zhang, P. Subramanian, J. Fransaer, In-situ formation of Ni (oxy)hydroxide on Ni foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 8490–8496. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.043.
- [190] A. Sivanantham, P. Ganesan, S. Shanmugam, Hierarchical NiCo₂S₄ Nanowire Arrays Supported on Ni Foam: An Efficient and Durable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4661–4672. doi:10.1002/adfm.201600566.
- [191] J. Ren, Z. Hu, C. Chen, Y. Liu, Z. Yuan, Integrated Ni₂P nanosheet arrays on three-dimensional Ni foam for highly efficient water reduction and oxidation, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 1196–1202. doi:10.1016/j.jechem.2017.07.016.
- [192] E. Cossar, A. Oyarce Barnett, F. Seland, E.A. Baranova, The Performance of Nickel and Nickel-Iron Catalysts Evaluated As Anodes in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, *Catalysts.* 9 (2019) 814. doi:10.3390/catal9100814.
- [193] M. Al Samarai, A.W. Hahn, A. Beheshti Askari, Y.-T. Cui, K. Yamazoe, J. Miyawaki, Y. Harada, O. Rüdiger, S. DeBeer, Elucidation of Structure–Activity Correlations in a Nickel Manganese Oxide Oxygen Evolution Reaction Catalyst by Operando Ni L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy and 2p3d Resonant Inelastic X-ray Scattering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 38595–38605. doi:10.1021/acsaami.9b06752.

- [194] H. Li, L. Zhang, S. Wang, J. Yu, Accelerated oxygen evolution kinetics on NiFeAl-layered double hydroxide electrocatalysts with defect sites prepared by electrodeposition, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 28556–28565. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.155.
- [195] S. Sun, X. Jin, B. Cong, X. Zhou, W. Hong, G. Chen, Construction of porous nanoscale NiO/NiCo₂O₄ heterostructure for highly enhanced electrocatalytic oxygen evolution activity, *J. Catal.* 379 (2019) 1–9. doi:10.1016/j.jcat.2019.09.010.
- [196] Z.-F. Huang, J. Song, Y. Du, S. Xi, S. Dou, J.M.V. Nsanzimana, C. Wang, Z.J. Xu, X. Wang, Chemical and structural origin of lattice oxygen oxidation in Co–Zn oxyhydroxide oxygen evolution electrocatalysts, *Nat. Energy*. 4 (2019) 329–338. doi:10.1038/s41560-019-0355-9.
- [197] H. Han, S. Chao, X. Yang, X. Wang, K. Wang, Z. Bai, L. Yang, Ni nanoparticles embedded in N doped carbon nanotubes derived from a metal organic framework with improved performance for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 16149–16156. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.043.
- [198] X. Li, L. Zhao, J. Yu, X. Liu, X. Zhang, H. Liu, W. Zhou, Water Splitting: From Electrode to Green Energy System, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 131. doi:10.1007/s40820-020-00469-3.
- [199] X. Fu, R. Shi, S. Jiao, M. Li, Q. Li, Structural design for electrocatalytic water splitting to realize industrial-scale deployment: Strategies, advances, and perspectives, *J. Energy Chem.* 70 (2022) 129–153. doi:10.1016/j.jechem.2022.02.010.
- [200] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 337–365. doi:10.1039/C6CS00328A.
- [201] M.-I. Jamesh, X. Sun, Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review, *J. Power Sources*. 400 (2018) 31–68. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.125.
- [202] F. Dionigi, P. Strasser, NiFe-Based (Oxy)hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600621. doi:10.1002/aenm.201600621.
- [203] F. Lu, M. Zhou, Y. Zhou, X. Zeng, First-Row Transition Metal Based Catalysts for the

- Oxygen Evolution Reaction under Alkaline Conditions: Basic Principles and Recent Advances, *Small*. 13 (2017) 1701931. doi:10.1002/smll.201701931.
- [204] C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.P. Maria, Entropy-stabilized oxides, *Nat. Commun.* 6 (2015). doi:10.1038/ncomms9485.
- [205] Y. Ma, Y. Ma, Q. Wang, S. Schweidler, M. Botros, T. Fu, H. Hahn, T. Brezesinski, B. Breitung, High-entropy energy materials: Challenges and new opportunities, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2883–2905. doi:10.1039/d1ee00505g.
- [206] Z. Sun, Y. Zhao, C. Sun, Q. Ni, C. Wang, H. Jin, High entropy spinel-structure oxide for electrochemical application, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133448. doi:10.1016/j.cej.2021.133448.
- [207] Y. Gao, Y. Liu, H. Yu, D. Zou, High-entropy oxides for catalysis: Status and perspectives, *Appl. Catal. A Gen.* 631 (2022) 118478. doi:10.1016/j.apcata.2022.118478.
- [208] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science* (80-.). 355 (2017) eaad4998. doi:10.1126/science.aad4998.
- [209] D. Yao, L. Gu, B. Zuo, S. Weng, S. Deng, W. Hao, A strategy for preparing high-efficiency and economical catalytic electrodes toward overall water splitting, *Nanoscale*. 13 (2021) 10624–10648. doi:10.1039/D1NR02307A.
- [210] N.J. Usharani, R. Shringi, H. Sanghavi, S. Subramanian, S.S. Bhattacharya, Role of size, alio-/multi-valency and non-stoichiometry in the synthesis of phase-pure high entropy oxide (Co,Cu,Mg,Na,Ni,Zn)O, *Dalt. Trans.* 49 (2020) 7123–7132. doi:10.1039/D0DT00958J.
- [211] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, A. Altomare, A.G.G. Moliterni, X-ray powder diffraction ab initio structure solution of materials from solid state synthesis: the copper oxide case, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 213 (1998) 259–265. doi:10.1524/zkri.1998.213.5.259.
- [212] A. Mao, H.-Z. Xiang, Z.-G. Zhang, K. Kuramoto, H. Zhang, Y. Jia, A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 497 (2020) 165884. doi:10.1016/j.jmmm.2019.165884.
- [213] Vinícius D.Silva;, Luciena S.Ferreira;, Thiago A.Simões;, Eliton S.Medeiros;, Daniel

- A.Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [214] M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, L. Guo, Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction, *Nanoscale*. 7 (2015) 8920–8930. doi:10.1039/C4NR07243J.
- [215] F. Liu, M. Yu, X. Chen, J. Li, H. Liu, F. Cheng, Defective high-entropy rocksalt oxide with enhanced metal–oxygen covalency for electrocatalytic oxygen evolution, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 122–129. doi:10.1016/S1872-2067(21)63794-4.
- [216] R.L. Doyle, I.J. Godwin, M.P. Brandon, M.E.G. Lyons, Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13737. doi:10.1039/c3cp51213d.
- [217] L. Yu, H. Zhou, J. Sun, F. Qin, D. Luo, L. Xie, F. Yu, J. Bao, Y. Li, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, Hierarchical Cu@CoFe layered double hydroxide core-shell nanoarchitectures as bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting, *Nano Energy*. 41 (2017) 327–336. doi:10.1016/j.nanoen.2017.09.045.
- [218] A. Eftekhari, Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Mater. Today Energy*. 5 (2017) 37–57. doi:10.1016/j.mtener.2017.05.002.
- [219] D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao, W. Chen, R. Chen, Y. Wang, Y. Zou, S. Wang, Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 24211–24216. doi:10.1039/C9TA08740K.
- [220] M. Einert, M. Mellin, N. Bahadorani, C. Dietz, S. Lauterbach, J.P. Hofmann, Mesoporous High-Entropy Oxide Thin Films: Electrocatalytic Water Oxidation on High-Surface-Area Spinel (Cr 0.2 Mn 0.2 Fe 0.2 Co 0.2 Ni 0.2) 3 O 4 Electrodes, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 717–730. doi:10.1021/acsaem.1c03190.
- [221] S. Zhao, H. Wu, R. Yin, X. Wang, H. Zhong, Q. Fu, W. Wan, T. Cheng, Y. Shi, G. Cai, C. Jiang, F. Ren, Preparation and electrocatalytic properties of (FeCrCoNiAl_{0.1})Ox high-entropy oxide and NiCo-(FeCrCoNiAl_{0.1})Ox heterojunction films, *J. Alloys Compd.* 868 (2021) 159108. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159108.

- [222] Y. Zhang, T. Lu, Y. Ye, W. Dai, Y. Zhu, Y. Pan, Stabilizing Oxygen Vacancy in Entropy-Engineered CoFe 2 O 4 -Type Catalysts for Co-prosperity of Efficiency and Stability in an Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 32548–32555. doi:10.1021/acsami.0c05916.
- [223] Y. Zhang, W. Dai, P. Zhang, T. Lu, Y. Pan, In-situ electrochemical tuning of (CoNiMnZnFe)3O3.2 high-entropy oxide for efficient oxygen evolution reactions, *J. Alloys Compd.* 868 (2021) 159064. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159064.
- [224] T. Wang, H.C. Chen, F. Yu, X.S. Zhao, H. Wang, Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 545–573. doi:10.1016/j.ensm.2018.09.007.
- [225] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4269. doi:10.1021/cr020730k.
- [226] F. Yu, T. Huang, P. Zhang, Y. Tao, F.-Z. Cui, Q. Xie, S. Yao, F. Wang, Design and synthesis of electrode materials with both battery-type and capacitive charge storage, *Energy Storage Mater.* 22 (2019) 235–255. doi:10.1016/j.ensm.2019.07.023.
- [227] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828. doi:10.1039/C1CS15060J.
- [228] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5925–5950. doi:10.1039/c5cs00580a.
- [229] B.E. Conway, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539. doi:10.1149/1.2085829.
- [230] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614. doi:10.1039/c3ee44164d.
- [231] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C.P. Grey, B. Dunn, P. Simon, Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors, *Nat. Energy*. 1 (2016) 16070. doi:10.1038/nenergy.2016.70.
- [232] B. Ren, M. Fan, Q. Liu, J. Wang, D. Song, X. Bai, Hollow NiO nanofibers modified by citric acid and the performances as supercapacitor electrode, *Electrochim. Acta*. 92 (2013)

- 197–204. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.009.
- [233] N. Maheswari, G. Muralidharan, Supercapacitor Behavior of Cerium Oxide Nanoparticles in Neutral Aqueous Electrolytes, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 8246–8253. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02144.
- [234] S. Maiti, A. Pramanik, S. Mahanty, Extraordinarily high pseudocapacitance of metal organic framework derived nanostructured cerium oxide, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11717–11720. doi:10.1039/C4CC05363J.
- [235] N. Padmanathan, S. Selladurai, Electrochemical capacitance of porous NiO–CeO₂ binary oxide synthesized via sol–gel technique for supercapacitor, *Ionics (Kiel)*. 20 (2014) 409–420. doi:10.1007/s11581-013-0989-8.
- [236] A.J.M. Araújo, V.D. Silva, A.R.O. Sousa, J.P.F. Grilo, T.A. Simões, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, C.A. Paskocimas, Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: Synthesis, surface defects and electrochemical assessment, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7157–7165. doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.222.
- [237] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, *J. Energy Eng.* 139 (2013) 72–79. doi:10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102.
- [238] S. Faraji, F.N. Ani, Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors – A review, *J. Power Sources*. 263 (2014) 338–360. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.144.
- [239] M. Harilal, B. Vidyadharan, I.I. Misnon, G.M. Anilkumar, A. Lowe, J. Ismail, M.M. Yusoff, R. Jose, One-Dimensional Assembly of Conductive and Capacitive Metal Oxide Electrodes for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 10730–10742. doi:10.1021/acsami.7b00676.
- [240] S. Ci, Z. Wen, Y. Qian, S. Mao, S. Cui, J. Chen, NiO-Microflower Formed by Nanowire-weaving Nanosheets with Interconnected Ni-network Decoration as Supercapacitor Electrode, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11919. doi:10.1038/srep11919.
- [241] J. Iqbal, A. Numan, S. Rafique, R. Jafer, S. Mohamad, K. Ramesh, S. Ramesh, High performance supercapattery incorporating ternary nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes decorated with Co₃O₄ nanograins and silver nanoparticles as electrode material, *Electrochim. Acta*. 278 (2018) 72–82. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.040.

- [242] L. Yu, X.Y. Yu, X.W. (David) Lou, The Design and Synthesis of Hollow Micro-/Nanostructures: Present and Future Trends, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1800939. doi:10.1002/adma.201800939.
- [243] K. Wei, K.O. Kim, K.H. Song, C.Y. Kang, J.S. Lee, M. Gopiraman, I.S. Kim, Nitrogen- and Oxygen-Containing Porous Ultrafine Carbon Nanofiber: A Highly Flexible Electrode Material for Supercapacitor, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 424–431. doi:10.1016/j.jmst.2016.03.014.
- [244] H. Wang, S. Lin, S. Yang, X. Yang, J. Song, D. Wang, H. Wang, Z. Liu, B. Li, M. Fang, N. Wang, H. Wu, High-Temperature Particulate Matter Filtration with Resilient Yttria-Stabilized ZrO₂ Nanofiber Sponge, *Small.* 14 (2018) 1800258. doi:10.1002/sml.201800258.
- [245] M.W. Lee, S.S. Yoon, A.L. Yarin, Solution-Blown Core–Shell Self-Healing Nano- and Microfibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 4955–4962. doi:10.1021/acsami.5b12358.
- [246] R.M. da Costa Farias, L.L. Severo, D.L. da Costa, E.S. de Medeiros, G.M. Glenn, L.N. de Lima Santata, G. de Araújo Neves, R.H.G. Aliaga Kiminami, R.R. Menezes, Solution blow spun spinel ferrite and highly porous silica nanofibers, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10984–10989. doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.099.
- [247] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Electrochemical assessment of Ca₃Co₄O₉ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning, *Mater. Lett.* 221 (2018) 81–84. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.088.
- [248] S. Mahammadunnisa, P. Manoj Kumar Reddy, N. Lingaiah, C. Subrahmanyam, NiO/Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ} as an alternative to noble metal catalysts for CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 730–736. doi:10.1039/C2CY20641B.
- [249] R.O. Fuentes, L.M. Acuña, C.A. Albornoz, A.G. Leyva, N. Sousa, F.M. Figueiredo, Structural, physical and chemical properties of nanostructured nickel-substituted ceria oxides under reducing and oxidizing conditions, *RSC Adv.* 6 (2016) 64861–64870. doi:10.1039/C6RA14853K.
- [250] Q. CUI, X. DONG, J. WANG, M. LI, Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning, *J. Rare Earths.* 26 (2008) 664–669. doi:10.1016/S1002-0721(08)60158-

1.

- [251] Y. Zhang, R. Shi, P. Yang, X. Song, Y. Zhu, Q. Ma, Fabrication of electrospun porous CeO₂ nanofibers with large surface area for pollutants removal, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14028–14035. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.009.
- [252] Z.-M. Yang, S.-C. Hou, G.-F. Huang, H.-G. Duan, W.-Q. Huang, Electrospinning preparation of p-type NiO/n-type CeO₂ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 133 (2014) 109–112. doi:10.1016/j.matlet.2014.06.169.
- [253] M. Verma, R. Yadav, L. Sinha, S.S. Mali, C.K. Hong, P.M. Shirage, Pseudocapacitive-battery-like behavior of cobalt manganese nickel sulfide (CoMnNiS) nanosheets grown on Ni-foam by electrodeposition for realizing high capacity, *RSC Adv.* 8 (2018) 40198–40209. doi:10.1039/C8RA07471B.
- [254] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science* (80-.). 343 (2014) 1210–1211. doi:10.1126/science.1249625.
- [255] L.S. Ferreira, T.R. Silva, V.D. Silva, T.A. Simões, A.J.M. Araújo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni), *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 604–613. doi:10.1016/j.appt.2019.11.015.
- [256] M. Kumar, J.-H. Yun, V. Bhatt, B. Singh, J. Kim, J.-S. Kim, B.S. Kim, C.Y. Lee, Role of Ce³⁺ valence state and surface oxygen vacancies on enhanced electrochemical performance of single step solvothermally synthesized CeO₂ nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 284 (2018) 709–720. doi:10.1016/j.electacta.2018.07.184.
- [257] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189. doi:10.1149/2.0201505jes.
- [258] T.R. Silva, V.D. Silva, L.S. Ferreira, A.J.M. Araújo, M.A. Morales, T.A. Simões, C.A. Paskocimas, D.A. Macedo, Role of oxygen vacancies on the energy storage performance of battery-type NiO electrodes, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9233–9239. doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.176.
- [259] M.P. Chavhan, S. Som, C. Lu, Size-Controlled Ceria Nanocubes Obtained via Hydrothermal Route for Electrochemical Capacitors, *Mater. Lett.* (2019) 126598. doi:10.1016/j.matlet.2019.126598.

- [260] S.K. Meher, P. Justin, G. Ranga Rao, Microwave-Mediated Synthesis for Improved Morphology and Pseudocapacitance Performance of Nickel Oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 2063–2073. doi:10.1021/am200294k.
- [261] M.S. Kolathodi, M. Palei, T.S. Natarajan, Electrospun NiO nanofibers as cathode materials for high performance asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 7513–7522. doi:10.1039/c4ta07075e.
- [262] V. Tare, G. Mehrotra, J. Wagner Jr, Electrical transport in NiO-CeO₂ mixtures, *Solid State Ionics*. 18–19 (1986) 747–750. doi:10.1016/0167-2738(86)90255-9.
- [263] A.E. Elkholy, A.S. Dhmees, F.E.-T. Heakal, M.A. Deyab, Mesoporous ZnMoS₄ as a supercapacitor electrode material with battery-like behavior, *New J. Chem.* 43 (2019) 1987–1992. doi:10.1039/C8NJ05640D.
- [264] P. Malraut, A. Laha, S. Ramakrishna, Gelatin Nanofibers in Drug Delivery Systems and Tissue Engineering, *Eng. Sci.* 16 (2021) 71–81. doi:10.30919/es8d527.
- [265] Y. Ma, X. Xie, W. Yang, Z. Yu, X. Sun, Y. Zhang, X. Yang, H. Kimura, C. Hou, Z. Guo, W. Du, Recent advances in transition metal oxides with different dimensions as electrodes for high-performance supercapacitors, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 4 (2021) 906–924. doi:10.1007/s42114-021-00358-2.
- [266] Y. Huang, J. Song, C. Yang, Y. Long, H. Wu, Scalable manufacturing and applications of nanofibers, *Mater. Today*. 28 (2019) 98–113. doi:10.1016/j.mattod.2019.04.018.
- [267] K. Mondal, Recent Advances in the Synthesis of Metal Oxide Nanofibers and Their Environmental Remediation Applications, *Inventions*. 2 (2017) 9. doi:10.3390/inventions2020009.
- [268] M. M.A.C. Velo, T. R.L. Nascimento, C. K. Scotti, J. F.S. Bombonatti, A. Y. Furuse, V. D. Silva, T. A. Simões, E. S. Medeiros, J. J. Blaker, N. Silikas, R. F.L. Mondelli, Improved mechanical performance of self-adhesive resin cement filled with hybrid nanofibers-embedded with niobium pentoxide, *Dent. Mater.* 35 (2019) e272–e285. doi:10.1016/j.dental.2019.08.102.
- [269] N.C. Emeka, P.E. Imoisili, T.-C. Jen, Preparation and Characterization of Nb_xO_y Thin Films: A Review, *Coatings*. 10 (2020) 1246. doi:10.3390/coatings10121246.
- [270] A.M.C. Santos, E.S.E.L.G. Medeiros, J.J. Blaker, E.S.E.L.G. Medeiros, Aqueous solution

- blow spinning of poly(vinyl alcohol) micro- and nanofibers, *Mater. Lett.* 176 (2016) 122–126. doi:10.1016/j.matlet.2016.04.101.
- [271] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 544–549. doi:10.1107/S0021889813003531.
- [272] B. Buesser, A.J. Gröhn, S.E. Pratsinis, Sintering Rate and Mechanism of TiO₂ Nanoparticles by Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11030–11035. doi:10.1021/jp2032302.
- [273] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Prog. Mater. Sci.* 80 (2016) 1–37. doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.
- [274] V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, Engineering of Nb₂O₅ sub-micrometric fibers from metal oxide precursor nanoparticles by Solution Blow Spinning, *Ceram. Int.* (2023). doi:10.1016/j.ceramint.2023.01.156.
- [275] S.K. Choi, S. Kim, S.K. Lim, H. Park, Photocatalytic Comparison of TiO₂ Nanoparticles and Electrospun TiO₂ Nanofibers: Effects of Mesoporosity and Interparticle Charge Transfer, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 16475–16480. doi:10.1021/jp104317x.
- [276] S. Qi, R. Zuo, Y. Liu, Y. Wang, Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1213–1217. doi:10.1016/j.materresbull.2012.11.074.
- [277] N.K. Elumalai, R. Jose, P.S. Archana, V. Chellappan, S. Ramakrishna, Charge Transport through Electrospun SnO₂ Nanoflowers and Nanofibers: Role of Surface Trap Density on Electron Transport Dynamics, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 22112–22120. doi:10.1021/jp304876j.
- [278] J.S. Meth, S. Gam, J. Choi, C.-C. Lin, R.J. Composto, K.I. Winey, Excluded Volume Model for the Reduction of Polymer Diffusion into Nanocomposites, *J. Phys. Chem. B.* 117 (2013) 15675–15683. doi:10.1021/jp406411t.
- [279] P.J. Flory, *PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY*, 1st ed., Cornell University Press, New York, 1953.
- [280] E.J. Bailey, K.I. Winey, Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles

- in polymer nanocomposite melts: A review, *Prog. Polym. Sci.* 105 (2020) 101242. doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101242.
- [281] M. Iorio, J. Teno, M. Nicolás, R. García-González, V.H. Peláez, G. González-Gaitano, J. González-Benito, Conformational changes on PMMA induced by the presence of TiO₂ nanoparticles and the processing by Solution Blow Spinning, *Colloid Polym. Sci.* 296 (2018) 461–469. doi:10.1007/s00396-018-4268-0.
- [282] S.N. Cassu, M.I. Felisberti, Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blends: miscibility, microheterogeneity and free volume change, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 3907–3911. doi:10.1016/S0032-3861(96)00959-7.
- [283] M. Kopeć, M. Lamson, R. Yuan, C. Tang, M. Kruk, M. Zhong, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials, *Prog. Polym. Sci.* 92 (2019) 89–134. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.02.003.
- [284] R.M.D.C. Farias, M.F. Mota, L.L. Severo, E.S. De Medeiros, A.P. Klamczynski, R.D.J. Avena-Bustillos, L.N.D.L. Santana, G.D.A. Neves, G.M. Glenn, R.R. Menezes, Green synthesis of porous N-Carbon/Silica nanofibers by solution blow spinning and evaluation of their efficiency in dye adsorption, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 3038–3046. doi:10.1016/j.jmrt.2020.01.034.
- [285] A. Kobata, K. Kusakabe, S. Morooka, Growth and transformation of TiO₂ crystallites in aerosol reactor, *AIChE J.* 37 (1991) 347–359. doi:10.1002/aic.690370305.
- [286] F.A. Nichols, W.W. Mullins, Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity-Induced Surface Diffusion, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1826–1835. doi:10.1063/1.1714360.
- [287] P. Shen, B. Zhang, Y. Wang, X. Liu, C. Yu, T. Xu, S.S. Mofarah, Y. Yu, Y. Liu, H. Sun, H. Arandyan, Nanoscale niobium oxides anode for electrochemical lithium and sodium storage: a review of recent improvements, *J. Nanostructure Chem.* 11 (2021) 33–68. doi:10.1007/s40097-020-00367-5.
- [288] X. Zhou, B. Liu, Y. Chen, L. Guo, G. Wei, Carbon nanofiber-based three-dimensional nanomaterials for energy and environmental applications, *Mater. Adv.* 1 (2020) 2163–2181. doi:10.1039/D0MA00492H.
- [289] L. Dimesso, C. Spanheimer, W. Jaegermann, Y. Zhang, A.L. Yarin, LiCoPO₄—3D carbon

- nanofiber composites as possible cathode materials for high voltage applications, *Electrochim. Acta.* 95 (2013) 38–42. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.002.
- [290] S. Hong, S. Lee, U. Paik, Core-Shell Tubular Nanostructured Electrode of Hollow Carbon Nanofiber/Manganese Oxide for Electrochemical Capacitors, *Electrochim. Acta.* 141 (2014) 39–44. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.047.
- [291] B. Joshi, E. Samuel, Y. il Kim, A.L. Yarin, M.T. Swihart, S.S. Yoon, Review of recent progress in electrospinning-derived freestanding and binder-free electrodes for supercapacitors, *Coord. Chem. Rev.* 460 (2022) 214466. doi:10.1016/j.ccr.2022.214466.
- [292] J. Yin, W. Zhang, N.A. Alhebshi, N. Salah, H.N. Alshareef, Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications, *Small Methods.* 4 (2020) 1900853. doi:10.1002/smtd.201900853.
- [293] A. Kolbasov, S. Sinha-Ray, A.S. Joojode, M.A. Hassan, D. Brown, B. Maze, B. Pourdeyhyimi, A.L. Yarin, Industrial Scale Solution Blowing of Soy Protein Nanofibers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2015) 323–333. doi:10.1021/acs.iecr.5b04277.
- [294] S. Sinha-Ray, A.L. Yarin, B. Pourdeyhyimi, The production of 100/400nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core–shell nanofibers, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 3575–3578. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.056.
- [295] J.L. Daristotle, A.M. Behrens, A.D. Sandler, P. Kofinas, A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 34951–34963. doi:10.1021/acsami.6b12994.
- [296] A.L. Yarin, M.W. Lee, S. An, S.S. Yoon, *Self-Healing Nanotextured Vascular Engineering Materials*, Springer International Publishing, Cham, 2019. doi:10.1007/978-3-030-05267-6.
- [297] J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, W.J. Orts, E.S. Medeiros, Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013) 1–14. doi:10.1155/2013/409572.
- [298] A.G. Olabi, C. Onumaegbu, T. Wilberforce, M. Ramadan, M.A. Abdelkareem, A.H. Al – Alami, Critical review of energy storage systems, *Energy.* 214 (2021) 118987. doi:10.1016/j.energy.2020.118987.

- [299] W. Zhang, H. Liu, X. Zhang, X. Li, G. Zhang, P. Cao, 3D Printed Micro-Electrochemical Energy Storage Devices: From Design to Integration, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2104909. doi:10.1002/adfm.202104909.
- [300] M.K. Tiwari, A.L. Yarin, C.M. Megaridis, Electrospun fibrous nanocomposites as permeable, flexible strain sensors, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 044305. doi:10.1063/1.2885112.
- [301] Y. Zhang, A.L. Yarin, Carbon Nanofibers Decorated with Poly(furfuryl alcohol)-Derived Carbon Nanoparticles and Tetraethylorthosilicate-Derived Silica Nanoparticles, *Langmuir*. 27 (2011) 14627–14631. doi:10.1021/la203728k.
- [302] V.D. Silva, Y.J. Dias, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, A.L. Yarin, Freestanding, flexible, ultrahigh-surface area carbon nanofibers by supersonic solution blowing: Promising electrodes for supercapacitors, *Appl. Mater. Today*. 31 (2023) 101776. doi:10.1016/j.apmt.2023.101776.
- [303] B. Zhang, F. Kang, J.-M. Tarascon, J.-K. Kim, Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 319–380. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.08.002.
- [304] H. Wang, J. Yao, Use of Poly(furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6393–6404. doi:10.1021/ie0602660.
- [305] R. Schierholz, D. Kröger, H. Weinrich, M. Gehring, H. Tempel, H. Kungl, J. Mayer, R.-A. Eichel, The carbonization of polyacrylonitrile-derived electrospun carbon nanofibers studied by in situ transmission electron microscopy, *RSC Adv.* 9 (2019) 6267–6277. doi:10.1039/C8RA10491C.
- [306] H. Okuda, R.J. Young, D. Wolverson, F. Tanaka, G. Yamamoto, T. Okabe, Investigating nanostructures in carbon fibres using Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.* 130 (2018) 178–184. doi:10.1016/j.carbon.2017.12.108.
- [307] X. Tian, X. Li, T. Yang, K. Wang, H. Wang, Y. Song, Z. Liu, Q. Guo, C. Chen, Flexible carbon nanofiber mats with improved graphitic structure as scaffolds for efficient all-solid-state supercapacitor, *Electrochim. Acta.* 247 (2017) 1060–1071. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.103.

- [308] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.
- [309] H. Niu, J. Zhang, Z. Xie, X. Wang, T. Lin, Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 2380–2388. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.005.
- [310] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites, *C.* 1 (2015) 77–94. doi:10.3390/c1010077.
- [311] D.B. Schuepfer, F. Badaczewski, J.M. Guerra-Castro, D.M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, P.J. Klar, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.* 161 (2020) 359–372. doi:10.1016/j.carbon.2019.12.094.
- [312] O. Fromm, A. Heckmann, U.C. Rodehorst, J. Frerichs, D. Becker, M. Winter, T. Placke, Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: New insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance, *Carbon N. Y.* 128 (2018) 147–163. doi:10.1016/j.carbon.2017.11.065.
- [313] F. Bonhomme, J.C. Lassègues, L. Servant, Raman Spectroelectrochemistry of a Carbon Supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E450. doi:10.1149/1.1409546.
- [314] Y. Liu, X. Guo, X. Tian, Z. Liu, Coal-Based Semicoke-Derived Carbon Anode Materials with Tunable Microcrystalline Structure for Fast Lithium-Ion Storage, *Nanomaterials.* 12 (2022) 4067. doi:10.3390/nano12224067.
- [315] Z.E. Brubaker, J.J. Langford, R.J. Kapsimalis, J.L. Niedziela, Quantitative analysis of Raman spectral parameters for carbon fibers: practical considerations and connection to mechanical properties, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 15087–15121. doi:10.1007/s10853-021-06225-1.
- [316] C. Hu, H. Chu, Y. Zhu, Y. Xu, J. Cheng, L. Gao, S. Lai, X. Zhao, Differences and correlations between microstructure and macroscopic properties of mesophase cokes derived from the components of high temperature coal tar pitch, *Fuel.* 310 (2022) 122330. doi:10.1016/j.fuel.2021.122330.
- [317] X. Tian, Y. He, Y. Song, T. Yang, X. Li, Z. Liu, Flexible Cross-Linked Electrospun Carbon

- Nanofiber Mats Derived from Pitch as Dual-Functional Materials for Supercapacitors, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 14975–14985. doi:10.1021/acs.energyfuels.0c02847.
- [318] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 84 (2015) 479–490. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.030.
- [319] C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 928–933. doi:10.1002/jrs.1233.
- [320] Z. Zhou, T. Liu, A.U. Khan, G. Liu, Block copolymer-based porous carbon fibers, *Sci. Adv.* 5 (2019) 1–10. doi:10.1126/sciadv.aau6852.
- [321] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, *Can. J. Chem. Eng.* 97 (2019) 2781–2791. doi:10.1002/cjce.23632.
- [322] W. Gu, G. Yushin, Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (2014) 424–473. doi:10.1002/wene.102.
- [323] M. Inagaki, Y. Yang, F. Kang, Carbon Nanofibers Prepared via Electrospinning, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2547–2566. doi:10.1002/adma.201104940.
- [324] A. Noparvar-Qarebagh, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, Novolac phenolic resin and graphene aerogel organic-inorganic nanohybrids: High carbon yields by resin modification and its incorporation into aerogel network, *Polym. Degrad. Stab.* 124 (2016) 1–14. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.024.
- [325] M. Einert, C. Wessel, F. Badaczewski, T. Leichtweiß, C. Eufinger, J. Janek, J. Yuan, M. Antonietti, B.M. Smarsly, Nitrogen-Doped Carbon Electrodes: Influence of Microstructure and Nitrogen Configuration on the Electrical Conductivity of Carbonized Polyacrylonitrile and Poly(ionic liquid) Blends, *Macromol. Chem. Phys.* 216 (2015) 1930–1944. doi:10.1002/macp.201500169.
- [326] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol,

- K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [327] M.M. Amaral, R. Venâncio, A.C. Peterlevitz, H. Zanin, Recent advances on quasi-solid-state electrolytes for supercapacitors, *J. Energy Chem.* 67 (2022) 697–717. doi:10.1016/j.jechem.2021.11.010.
- [328] X. Bu, L. Su, Q. Dou, S. Lei, X. Yan, A low-cost “water-in-salt” electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 7541–7547. doi:10.1039/C9TA00154A.
- [329] R. Vicentini, R. Venâncio, W. Nunes, L.M. Da Silva, H. Zanin, New Insights on the Sodium Water-in-Salt Electrolyte and Carbon Electrode Interface from Electrochemistry and Operando Raman Studies, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 61139–61153. doi:10.1021/acsami.1c18777.
- [330] J.P.A. Santos, M.J. Pinzón, É.A. Santos, R. Vicentini, C.J.B. Pagan, L.M. Da Silva, H. Zanin, Boosting energy-storage capability in carbon-based supercapacitors using low-temperature water-in-salt electrolytes, *J. Energy Chem.* 70 (2022) 521–530. doi:10.1016/j.jechem.2022.02.055.
- [331] S. Fleischmann, Y. Zhang, X. Wang, P.T. Cummings, J. Wu, P. Simon, Y. Gogotsi, V. Presser, V. Augustyn, Continuous transition from double-layer to Faradaic charge storage in confined electrolytes, *Nat. Energy.* 7 (2022) 222–228. doi:10.1038/s41560-022-00993-z.
- [332] T. Chen, L. Dai, Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 10756. doi:10.1039/c4ta00567h.
- [333] L. Borchardt, D. Leistenschneider, J. Haase, M. Dvoyashkin, Revising the Concept of Pore Hierarchy for Ionic Transport in Carbon Materials for Supercapacitors, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1800892. doi:10.1002/aenm.201800892.
- [334] R. Heimböckel, F. Hoffmann, M. Fröba, Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 3122–3133. doi:10.1039/C8CP06443A.

- [335] X. Tian, N. Zhao, Y. Song, K. Wang, D. Xu, X. Li, Q. Guo, L. Liu, Synthesis of nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers with superior performance as efficient supercapacitor electrodes in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 185 (2015) 40–51. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.096.
- [336] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 194–206. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10582.
- [337] N.O. Laschuk, E.B. Easton, O. V. Zenkina, Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, *RSC Adv.* 11 (2021) 27925–27936. doi:10.1039/D1RA03785D.
- [338] A. Platek-Mielczarek, C. Nita, C. Matei Ghimbeu, E. Frackowiak, K. Fic, Link between alkali metals in salt templates and in electrolytes for improved carbon-based electrochemical capacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 2584–2599. doi:10.1021/acsami.0c18627.
- [339] W.G. Nunes, L.M. Da Silva, R. Vicentini, B.G.A. Freitas, L.H. Costa, A.M. Pascon, H. Zanin, Nickel oxide nanoparticles supported onto oriented multi-walled carbon nanotube as electrodes for electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 298 (2019) 468–483. doi:10.1016/j.electacta.2018.12.102.
- [340] R. Vicentini, J.P. Aguiar, R. Beraldo, R. Venâncio, F. Rufino, L.M. Da Silva, H. Zanin, Ragone Plots for Electrochemical Double-Layer Capacitors, *Batter. Supercaps.* 4 (2021) 1291–1303. doi:10.1002/batt.202100093.
- [341] C.G. Real, R. Vicentini, W.G. Nunes, A.M. Pascon, F.A. Campos, L.M. Da Silva, R.G. Freitas, H. Zanin, Analyses of dispersive effects and the distributed capacitance in the time and frequency domains of activated carbon nanofiber electrodes as symmetric supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 402 (2022) 139299. doi:10.1016/j.electacta.2021.139299.
- [342] X. Xin, N. Song, R. Jia, B. Wang, H. Dong, S. Ma, L. Sui, Y. Chen, Q. Zhang, L. Dong, L. Yu, N, P-codoped porous carbon derived from chitosan with hierarchical N-enriched structure and ultra-high specific surface Area toward high-performance supercapacitors, *J. Mater. Sci. Technol.* 88 (2021) 45–55. doi:10.1016/j.jmst.2021.02.014.

- [343] H. Liu, W. Song, A. Xing, In situ K₂S activated electrospun carbon nanofibers with hierarchical meso/microporous structures for supercapacitors, *RSC Adv.* 9 (2019) 33539–33548. doi:10.1039/C9RA06847C.
- [344] E. Taer, Apriwandi, F. Hasanah, R. Taslim, Nanofiber-enrich activated carbon coin derived from tofu dregs as electrode materials for supercapacitor, *Commun. Sci. Technol.* 6 (2021) 41–48. doi:10.21924/cst.6.1.2021.407.
- [345] L.-F. Chen, X. Zhang, H. Liang, M. Kong, Q. Guan, P. Chen, Z.-Y. Wu, S.-H. Yu, Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors, *ACS Nano.* 6 (2012) 7092–7102. doi:10.1021/nn302147s.
- [346] Y. Zhou, P. Jin, Y. Zhou, Y. Zhu, High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites, *Sci. Rep.* 8 (2018) 9005. doi:10.1038/s41598-018-27460-8.
- [347] Q. Cao, Y. Zhang, J. Chen, M. Zhu, C. Yang, H. Guo, Y. Song, Y. Li, J. Zhou, Electrospun biomass based carbon nanofibers as high-performance supercapacitors, *Ind. Crops Prod.* 148 (2020) 112181. doi:10.1016/j.indcrop.2020.112181.
- [348] X. Liu, Y. Wen, X. Chen, A. Dymerska, R. Wróbel, J. Zhu, X. Wen, Z. Liu, E. Mijowska, One-Step Synergistic Effect to Produce Two-Dimensional N-Doped Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Flexible Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 8562–8572. doi:10.1021/acsaem.0c01183.
- [349] J. Yan, J.-H. Choi, Y.G. Jeong, Freestanding supercapacitor electrode applications of carbon nanofibers based on polyacrylonitrile and polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Mater. Des.* 139 (2018) 72–80. doi:10.1016/j.matdes.2017.10.071.
- [350] T. He, Y. Fu, X. Meng, X. Yu, X. Wang, A novel strategy for the high performance supercapacitor based on polyacrylonitrile-derived porous nanofibers as electrode and separator in ionic liquid electrolyte, *Electrochim. Acta.* 282 (2018) 97–104. doi:10.1016/j.electacta.2018.06.029.
- [351] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M.T. McDowell, H. Lee, W. Zhao, Y. Cui, A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 187–192. doi:10.1038/nnano.2014.6.
- [352] G. Tan, F. Wu, Y. Yuan, R. Chen, T. Zhao, Y. Yao, J. Qian, J. Liu, Y. Ye, R. Shahbazian-

- Yassar, J. Lu, K. Amine, Freestanding three-dimensional core-shell nanoarrays for lithium-ion battery anodes, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11774. doi:10.1038/ncomms11774.
- [353] J.Y. Cheong, S. Cho, J. Lee, J. Jung, C. Kim, I. Kim, Multifunctional 1D Nanostructures toward Future Batteries: A Comprehensive Review, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2208374. doi:10.1002/adfm.202208374.
- [354] B. Joshi, E. Samuel, Y. Kim, A.L. Yarin, M.T. Swihart, S.S. Yoon, Progress and potential of electrospinning-derived substrate-free and binder-free lithium-ion battery electrodes, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132876. doi:10.1016/j.cej.2021.132876.
- [355] Z. Huang, A. Kolbasov, Y. Yuan, M. Cheng, Y. Xu, R. Rojaee, R. Deivanayagam, T. Foroozan, Y. Liu, K. Amine, J. Lu, A.L. Yarin, R. Shahbazian-Yassar, Solution Blowing Synthesis of Li-Conductive Ceramic Nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 16200–16208. doi:10.1021/acsami.9b19851.
- [356] S. Sinha-Ray, M.W. Lee, S. Sinha-Ray, S. An, B. Pourdeyhimi, S.S. Yoon, A.L. Yarin, Supersonic nanoblowing: a new ultra-stiff phase of nylon 6 in 20–50 nm confinement, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 3491. doi:10.1039/c3tc30248b.
- [357] Z. Xu, B. Zhang, J. Kim, Electrospun carbon nanofiber anodes containing monodispersed Si nanoparticles and graphene oxide with exceptional high rate capacities, *Nano Energy.* 6 (2014) 27–35. doi:10.1016/j.nanoen.2014.03.003.
- [358] W. Li, M. Li, K.R. Adair, X. Sun, Y. Yu, Carbon nanofiber-based nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 13882–13906. doi:10.1039/C7TA02153D.
- [359] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis, Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 5 (2021) 100112. doi:10.1016/j.apsadv.2021.100112.
- [360] R. FU, Z. LI, Y. LIANG, F. LI, F. XU, D. WU, Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage, *New Carbon Mater.* 26 (2011) 171–179. doi:10.1016/S1872-5805(11)60074-7.
- [361] C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, O. Dugne, A. Guette, R. Naslain, M. Lahaye, XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates, *Surf. Interface Anal.*

- 16 (1990) 440–445. doi:10.1002/sia.740160191.
- [362] J. Finster, SiO₂ in 6:3 (stishovite) and 4:2 Co-ordination—Characterization by core level spectroscopy (XPS/XAES), *Surf. Interface Anal.* 12 (1988) 309–314. doi:10.1002/sia.740120507.
- [363] D.R. Wheeler, S. V. Pepper, Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of epitaxially grown (100) β -SiC to 1300 °C, *Surf. Interface Anal.* 10 (1987) 153–162. doi:10.1002/sia.740100216.
- [364] Z. Zhang, X. Deng, J. Sunarso, R. Cai, S. Chu, J. Miao, W. Zhou, Z. Shao, Two-Step Fabrication of Li₄Ti₅O₁₂-Coated Carbon Nanofibers as a Flexible Film Electrode for High-Power Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 2286–2292. doi:10.1002/celec.201700351.
- [365] Y. Ju, J.A. Tang, K. Zhu, Y. Meng, C. Wang, G. Chen, Y. Wei, Y. Gao, SiO_x/C composite from rice husks as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 191 (2016) 411–416. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.095.
- [366] L. Tao, Y. Huang, Y. Zheng, X. Yang, C. Liu, M. Di, S. Larpiattaworn, M.R. Nimlos, Z. Zheng, Porous carbon nanofiber derived from a waste biomass as anode material in lithium-ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 95 (2019) 217–226. doi:10.1016/j.jtice.2018.07.005.
- [367] N. Sun, X. Wang, X. Dong, H. Huang, M. Qi, PVP-grafted synthesis for uniform electrospinning silica@carbon nanofibers as flexible free-standing anode for Li-ion batteries, *Solid State Ionics.* 374 (2022) 115817. doi:10.1016/j.ssi.2021.115817.
- [368] Y. Cao, L. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L. V Saraf, Z. Yang, J. Liu, Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications, *Nano Lett.* 12 (2012) 3783–3787. doi:10.1021/nl3016957.
- [369] B. Liu, X. Sun, Z. Liao, X. Lu, L. Zhang, G.-P. Hao, Nitrogen and boron doped carbon layer coated multiwall carbon nanotubes as high performance anode materials for lithium ion batteries, *Sci. Rep.* 11 (2021) 5633. doi:10.1038/s41598-021-85187-5.
- [370] X. Tang, G. Wen, Y. Zhang, D. Wang, Y. Song, Novel silicon nanoparticles with nitrogen-doped carbon shell dispersed in nitrogen-doped graphene and CNTs hybrid electrode for lithium ion battery, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 742–749.

doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.058.

- [371] R. Cong, J.-Y. Choi, J.-B. Song, M. Jo, H. Lee, C.-S. Lee, Characteristics and electrochemical performances of silicon/carbon nanofiber/graphene composite films as anode materials for binder-free lithium-ion batteries, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1283. doi:10.1038/s41598-020-79205-1.

Apêndice A – Lista de publicações da tese (arquivos em PDF)

Em ordem cronológica

Journal of Alloys and Compounds 830 (2020) 154633

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Ni and Ce oxide-based hollow fibers as battery-like electrodes

Vinícius D. Silva ^{a,b,***,1}, Luciana S. Ferreira ^{a,1}, Allan J.M. Araújo ^{c,1}, Thiago A. Simões ^{a,d}, João P.F. Grilo ^e, Muhammad Tahir ^f, Eliton S. Medeiros ^{a,b,**}, Daniel A. Macedo ^{a,*}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900, João Pessoa, Brazil
^b Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), UFPR, 58051-900, João Pessoa, Brazil
^c Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil
^d Center for Science and Technology in Energy and Sustainability, CETENS, UFRR, 44085-132, Feira de Santana, Brazil
^e Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal
^f Department of Physics, The University of Lahore, Lahore, Pakistan

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 7 November 2019
 Received in revised form 25 February 2020
 Accepted 3 March 2020
 Available online 5 March 2020

Keywords:
 NiO
 CeO₂
 Solution blow spinning
 Hollow fibers
 Battery-like electrodes

ABSTRACT

Minimizing the impact of fossil fuels has led to intense research for the development of new devices and components for energy applications. In this work, we have fabricated NiO, CeO₂ and NiO-CeO₂ hollow micro/nano fibers by Solution Blow Spinning (SBS) and evaluated their performance as electrodes for electrochemical energy storage. The electrochemical performance analysis based on cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectra (EIS) revealed a battery-like behavior for the electrodes. Morphological aspects, diffusive process limitations and electron conductivity are the reasons for the performance of electrodes of different compositions, according to Warburg impedance values of 14.37, 128.3 e 258.1 $\Omega s^{-0.5}$ and, charge transfer resistance of 1.03, 37.45 and 119.9 Ω for NiO, CeO₂ and NiO-CeO₂, respectively. However, hollow fiber electrodes of nickel and cerium-based oxides show better performance than literature reports for electrodes of same composition derived from conventional synthetic routes, which is understandable since battery-like electrodes involve diffusion-controlled processes.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Taking into account the environmental impacts of energy consumption/production from the fossil fuels, systems for electrochemical energy storage and conversion (known as “green devices”) including batteries, supercapacitors and fuel cells, have been developed [1,2]. Among them, several researchers have investigated supercapacitor and battery materials in order to improve their properties. In this regard, nanomaterials has received much attention, aiming at a new era of devices for energy storage with both high power and energy density, fast charge-discharge and long life cycle [3].

The increasing demand for the improvement of energy storage devices has motivated research groups in the fields of Electrochemistry and Materials Science. With this sense, charge storage mechanisms of electrode materials for energy storage systems are frequently discussed in the literature [4,5]. Active materials such as transition-metal based oxides have stood out due to their multiple oxidation states, which are associated with reversible redox reactions (faradaic processes) [6]. The charge storage mechanism of transition-metal oxides can be identified as pseudocapacitive or battery-like (or battery-type) behavior [7]. These different classifications may confuse readers if not properly discussed. In this respect, several authors have distinguished them based on cyclic voltammograms and galvanostatic charge-discharge curves, as discussed by Gogotsi's group [4,8], and introduced earlier by Conway [9]. The electrochemical behavior of materials during the charge/discharge process can be understood by the occurrence (or not) of a crystallographic phase-transformation, where battery-like electrode materials undergo this phase change during intercalation/de-intercalation of electrolyte ions into the crystal structure of active materials. On the other hand, redox

* Corresponding author.
 ** Corresponding author. Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900, João Pessoa, Brazil.
 *** Corresponding author. Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), UFPR, 58051-900, João Pessoa, Brazil.
 E-mail addresses: vinicius.silva@ct.ufpb.br (V.D. Silva), eliton@ct.ufpb.br (E.S. Medeiros), damedo@pq.cnpq.br (D.A. Macedo).
¹ These authors contribute equally.

<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2020.154633>
 0925-8388/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis

Vinícius D. Silva^{1,2,*} , Thiago A. Simões^{1,3}, João P. F. Grilo⁴, Eliton S. Medeiros^{1,2,*}, and Daniel A. Macedo^{1,*}

¹Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, João Pessoa 58051-900, Brazil

²Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), DEMAT, UFPB, João Pessoa 58051-900, Brazil

³Center for Science and Technology in Energy and Sustainability, UFRB, Feira de Santana 44085-132, Brazil

⁴Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Received: 12 November 2019

Accepted: 14 February 2020

Published online:

21 February 2020

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

ABSTRACT

The oxygen evolution reaction (OER) is still a barrier to energy generation technologies, motivating the development of new strategies to the rational use of electrodes for OER. This work reports the effect of the morphology of nickel oxide (NiO) nanostructures on their catalytic activity toward OER in alkaline medium. 1D hollow nanofibers (NiO-NFBs) synthesized by solution blow spinning are compared with 3D nanoparticles (NiO-NPTs) synthesized by a well-known citrate method. The intrinsic activity of the electrocatalysts was evaluated by linear sweep voltammetry (LSV), electrochemically active surface area (ECSA), turnover frequency (TOF), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results confirm the superiority of NiO-NFBs, with a remarkable difference of 133 mV versus RHE to generate $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. The NiO-NFBs showed a TOF value 122 times higher than NiO-NPTs. The Tafel analysis and EIS revealed that the hollow structure favors kinetics through a more efficient process of mass and charge transfer. Overall, results corroborate the thesis that the morphology imposes the main rule on the electrocatalyst performance. The morphology of NiO-NFBs is fully preserved after the electrolysis test, while NiO-NPTs degrade through a nanoparticle coalescence mechanism. This work is a contribution to the state of the art of nanostructured NiO-based electrodes for OER.

Introduction

The oxygen evolution reaction (OER) is the key to the viability of several technologies toward clean energy generation [1, 2]. A special focus has been given to

the hydrogen (H_2) production through electrochemical water splitting [2–4]. However, the slow kinetics of the OER causes a wide overpotential due to the multi-steps of reaction with various electron transfers. This has led to intensive research for developing OER catalytic electrode materials that could

Address correspondence to E-mail: vinicius.silva@ct.ufpb.br; eliton@ct.ufpb.br; damaced@pq.cnpq.br

Springer

<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04481-1>



Comments on "A facile two-step synthesis of Ag/CuCo₂O₄ supported on nickel foam as a high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. Materials Letters 275 (2020) 128094."

Vinícius D. Silva^{a,b,*}, Daniel A. Macedo^a, Thiago A. Simões^{a,c}, Eliton S. Medeiros^{a,b}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900 João Pessoa, Brazil

^b Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), DEMAT, UFPB, 58051-900 João Pessoa, Brazil

^c Center for Science and Technology in Energy and Sustainability, UFPB, Feira de Santana 44085-132, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 June 2020

Received in revised form 13 September 2020

2020

Accepted 1 November 2020

Available online 5 November 2020

Keywords:

Oxygen evolution reaction

OER

Water splitting

Overpotential

ABSTRACT

This is a comment on the paper *Materials Letters* 275 (2020) 128,094 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128094>) titled "A facile two-step synthesis of Ag/CuCo₂O₄ supported on nickel foam as a high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction". Herein, we conducted a critical assessment on interpretation of the experimental results, revealing that the reported overpotentials of only 36 and 68 mV vs. RHE for a current density of 20 mA cm⁻² toward OER are mistaken.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, the oxygen evolution reaction (OER) has been the subject of intense research for the scientific community. It has made achievable for electrocatalysis to become one of the central areas in modern technology. In fact, this is the main reason of the importance that OER has on modern technological devices with a great potential to reduce global dependence of fossil fuels [1]. From 2010 to 2019, about 17,000 publications on OER in the most diverse forms of documents (scientific papers, reviews, procedures, books, book chapters, etc.) were made available, encompassing several fields of knowledge as chemistry, materials science, energy fuels, electrochemistry, physics, engineering, and environmental sciences (Fig. 1). This interdisciplinarity is a positive aspect for the development of efficient OER electrodes, and in the production of knowledge for a better understanding of the electrocatalyst process. However, some misinterpretations about experimental results can be found in the literature. Therefore, it is essential for researchers to critically evaluate the published data, valuing the scientific quality of the produced works in this field.

2. Comments

The authors of the abovementioned paper report on the synthesis of Ag-doped CuCo₂O₄ catalysts by hydrothermal and electrodeposition methods directly on nickel foam (NF) for applications as electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline solution. However, after a careful analysis of the reported data in view of the extremely low overpotential of only 36 and 68 mV vs. RHE for a current density of 20 mA cm⁻², we conclude and show here some errors regarding the interpretation of the experimental results reported for Ag-doped CuCo₂O₄ catalysts in *Materials Letters* 275 (2020) 128094.

Upon observing the linear voltammetry curve (LSV, Fig. 3a in *Materials Letters* 275 (2020) 128094), it is possible to verify that the reading of the main electrochemical result (the overpotential (η)) was not conducted properly. The dashed line in Fig. 3a intersects the curve of samples Cu_{0.8}Ag_{0.2}Co₂O₄/NF and Cu_{0.6}Ag_{0.4}Co₂O₄/NF within a region that corresponds to the oxidation of the Cu, Co, and Ni (probably from NF) elements. The reading of the overpotential value must be performed outside the oxidation peak region, and above of onset potential, as explained in [2]. There is no oxygen evolution (water oxidation process) within the region of peak oxidation of electrode materials [2]. However, as the authors interpret their results within the oxidation range as they discuss on the

* Corresponding author at: Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900 João Pessoa, Brazil.

E-mail address: vinicius.silva@ct.ufpb.br (V.D. Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128951>
0167-577X/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

CHAPTER

16

Catalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions (HER/OER) in cells

Vinicius Dias Silva^a, Fabio Emanuel França da Silva^a,
Eliton Souto de Medeiros^a, and
Thiago Araujo Simões^{a,b,c}

^aMaterials Science and Engineering Postgraduate Program (PPCEM), Federal University of Paraíba (UFPB), João Pessoa, Brazil ^bPostgraduate Program in Science, Innovation and Modeling in Materials (PROCIMM), State University of Santa Cruz—UESC, Ilhéus, BA, Brazil ^cCenter for Science and Technology in Energy and Sustainability (CETENS), Federal University of the Recôncavo of Bahia (UFRB), Feira de Santana, Brazil

List of abbreviations

AIL	aprotic ionic liquid
CF	carbon fiber
DFT	density functional theory
ECSA	electrochemically active surface area
FC	full cell
FE	free energy
HER	hydrogen evolution reaction
IEA	International Energy Agency
IL	ionic liquid
JRC	Joint Research Centre
MOF	metal-organic framework
OER	oxygen evolution reaction
ORR	oxygen reduction reaction
PIL	protic ionic liquid
PVP	polyvinylpyrrolidone
RHE	reversible hydrogen electrode
SHE	standard hydrogen electrode
TMC	transition-metal chalcogenide
TMP	transition-metal phosphide
WS	water splitting

16.1 Introduction

Energy is vital for all activities in a contemporary society. The demand for energy in all social segments has increased due to several factors, such as the increase in population, modern lifestyle, large supply of electronic devices, mobility, and industry. Analyses suggest that the energy demand will grow by 56% between the years 2010 and 2040, with 78% of fossil fuels and 22% of renewable sources (Suleman et al., 2015). The International Energy Agency (IEA) predicts that the energy sector will increase CO₂ emissions from 50% in 2030 to 80% in 2050, generating international concern since almost all areas of society depend heavily on energy obtained mainly from fossil fuel sources (da Silva Veras et al., 2017).



Effect of two-step calcination on the formation of nickel oxide hollow nanofibers

Vinícius D. Silva ^{a,b,*}, Emanuel P. Nascimento ^{c,d}, João P.F. Grilo ^{a,e}, Thiago A. Simões ^{a,f},
Romualdo R. Menezes ^{c,d}, Daniel A. Macedo ^{a,**}, Eliton S. Medeiros ^{a,b,***}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPA, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^b Laboratory of Materials and Biomaterials (LAMAB), UFPA, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^c Laboratory of Materials Technology (LTM), UFPA, 58429-900, Campina Grande, Brazil

^d Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPA, 58429-900, Campina Grande, Brazil

^e Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

^f Center for Science and Technology in Energy and Sustainability (CETENS), UFPA, 44085-132, Feira de Santana, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Hollow nanofibers
Nickel oxide
Kirkendall effect
Ostwald ripening
Solution blow spinning

ABSTRACT

1D (one-dimensional) hollow nanofibers are of great technological interest. Their formation can be controlled by tuning the calcination process. However, the formation mechanism through the control of the burning stage is still debated in the literature. Herein, the influence of calcination in two steps on the morphology of hollow nanofibers of nickel oxide (NiO), prepared by solution blow spinning (SBS) technique, was investigated. A systematic study using a variety of characterization techniques suggests that a prolonged residence time in the initial step of calcination produces nanofibers with a better definition of the hollow region with better control of tubular wall thickness. Statistically, the calcination methodology studied here does not affect the outer diameter of nanofibers, as shown by Analysis of Variance (ANOVA) and Tukey's method. According to our findings, the formation mechanism is influenced by gas diffusion and phase separation during fiber spinning and heat treatment, which suggests that neither the Kirkendall effect nor the Ostwald ripening process can be solely responsible for the formation hollow fibers. These findings contribute to a better understanding of the formation of metal-oxide hollow nanofibers induced by heat treatment.

1. Introduction

One-dimensional (1D) nanostructures, such as nanofibers, are of great technological interest because of their unique properties. These nanostructures offer a high surface area in consequence of their decreased diameter as a result of a high aspect ratio (Length/Diameter, L/D) [1,2]. In the context of ceramic nanofibers, their properties can be increased when hollow structures are obtained. Hollow nanofibers offer far more advantages than their solids counterparts, such as improved transport properties, higher surface energy density, better sensory properties [3] and high electrochemical activity [4].

Hollow nanofibers can be obtained through template deposition [5], core-shell systems by co-axial electrospinning (EL) [6] and co-blowing by solution blow spinning (SBS) [7], and by controlling the calcination of

nanofibers obtained by both EL and SBS methods [8,9]. However, there is still no consensus in the literature about the heat treatment induced formation mechanism of hollow nanofibers [10]. Some authors attribute the Kirkendall effect as being responsible for the mechanism [8,11]. However, this approach may not always be appropriate as several nanoscale thermodynamic criteria must be observed [12,13]. Mou et al. produced hierarchical hexagonal barium ferrites ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) hollow fibers by electrospinning followed by a heat-treatment. The authors have proposed a formation mechanism based on the Ostwald ripening [14]. Others have suggested that the mechanism is driven by a relationship between evaporation and diffusion of the gases generated by the decomposition of the precursors during firing, which causes swelling of the fibrillar structure [15]. For this reason, the understanding of this phenomenon is crucial for the controlled synthesis of effectively hollow

* Corresponding author. Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPA, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

** Corresponding author.

*** Corresponding author. Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPA, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

E-mail addresses: vinicius.silva@et.ufpa.br (V.D. Silva), daniel.macedo@academico.ufpa.br (D.A. Macedo), esm@academico.ufpa.br (E.S. Medeiros).

<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100087>

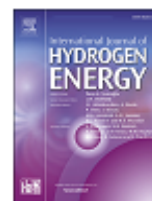
Received 23 December 2020; Received in revised form 17 February 2021; Accepted 8 March 2021

Available online 11 March 2021

2666-5395/© 2021 Published by Elsevier Ltd on behalf of European Ceramic Society. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation

Vinícius D. Silva^{a,b,*}, Rafael A. Raimundo^{c,d}, Thiago A. Simões^{a,e},
Francisco J.A. Loureiro^f, Duncan P. Fagg^f, Marco A. Morales^c,
Daniel A. Macedo^{a,**}, Eliton S. Medeiros^{a,b,***}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^b Laboratory of Materials and Biosystems (LAMAB), UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^c Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^d Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

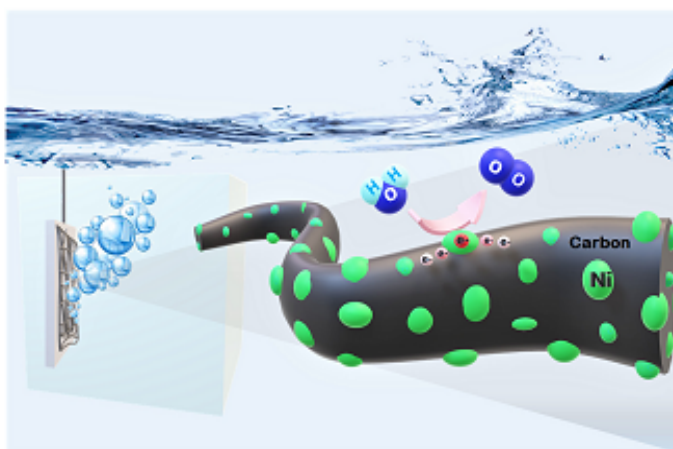
^e Center for Science and Technology in Energy and Sustainability (CETENS), UFRB, 44085-132, Feira de Santana, Brazil

^f Centre for Mechanical Technology and Automation, Mechanical Engineering Department, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal

HIGHLIGHTS

- Carbon nanofibers by aqueous solution blow spinning using PVA.
- Overpotential of 278 mV vs RHE and TOF = 1.38 s^{-1} at 10 mA cm^{-2} for OER.
- The performance of OER was promoted by the increase in the density of Ni^{3+} .
- Excellent long-term stability longer than 24 h was obtained for Ni–NiO/C electrodes.

GRAPHICAL ABSTRACT



* Corresponding author. Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

** Corresponding author.

*** Corresponding author. Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

E-mail addresses: vinicius.silva@ct.ufpb.br (V.D. Silva), daniel.macedo@academico.ufpb.br (D.A. Macedo), esm@academico.ufpb.br (E.S. Medeiros).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.156>

0360-3199/© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Engineering of Nb₂O₅ sub-micrometric fibers from metal oxide precursor nanoparticles by Solution Blow Spinning

Vinícius D. Silva^{a,*}, Eliton S. Medeiros^a, Daniel A. Macedo^a, Thiago A. Simões^{a,b,*}

^a Post-Graduation Program in Materials Engineering (PPCEM), Laboratory of Materials and Biosystems (LAMAB/DEMAT), UFPA, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^b Engineering Campus - UACSA, Federal Rural University of Pernambuco (UFPE), 54518-430, Cabo de Santo Agostinho, Brazil

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

Nb₂O₅
Sub-microfibers
Niobium pentoxide
Solution blow spinning

ABSTRACT

Niobium pentoxide (Nb₂O₅) sub-micrometric fibers were produced by Solution Blow Spinning (SBS) from oxide nanoparticles as starting material dispersed in polymer solutions used as a spinning aid. It was observed that the thermo-physical properties of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and poly(vinyl alcohol) (PVA) significantly influenced the consolidation of the fibrillar morphology after thermal treatment by calcination. However, the nanometric size of the oxide particles plays the leading role due to the kinetics of neck formation during sintering, according to the molecular dynamic simulations, being up to five orders of magnitude more efficient for nanoparticles of 6.5 nm in size. This work demonstrates the proof of concept of engineering metal-oxide fibers directly from nanopowder oxides used as precursors.

1. Introduction

Micro, sub-micrometric, and nanofibers are materials with numerous technological applications [1–5] due to their transport properties (charge and mass) [6]. Electrospinning is by far the most used technique for obtaining fibrillar structures [7]. However, Solution Blow Spinning (SBS) [8] has emerged as a safer, more cost-effective, and scalable technique to obtain micro, sub-micron, and nanofibers of polymers, ceramics, metallics, and composites [8,9]. Regardless of the technique used, the production of metallic oxide fibers occurs through the spinning of a polymeric solution containing dissolved metallic salts that are converted into the desired oxide phase by heat treatment to remove the spinning aid (polymer) and complete calcination [10]. Nevertheless, depending on the starting materials used, this process can be quite expensive, particularly if fibers based on rare earth metals are to be obtained, which makes practical applications difficult even with all the potential associated with fibrous materials [7]. Therefore, a cheaper alternative would be the use of oxides in their powdered form or directly as mined in nature to obtain fibrillar morphology. However, to the best of our knowledge, this is the first work that uses SBS to obtain metal-oxide sub-micrometric fibers.

Motivated by the scarcity of literature and the challenge of producing

metal-oxide fibers from particles dispersed directly in a polymer solution as precursor materials, in this work, we explore the use of the SBS technique to engineer metal-oxide fibers from their nanoparticles. Among several widely studied metal oxides, niobium pentoxide (Nb₂O₅) was chosen as a proof of concept due to its large number of applications in medicine, (photo)catalysis, sensors, supercapacitors, energy, and storage [11–15]. Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and poly(vinyl alcohol) (PVA) were used as spinning aids due to their low cost, environmentally friendly aspects, and good spinnability by SBS at high oxide/polymer ratios [16]. The strategy demonstrated here, in addition to being more economical, opens new possibilities for engineering metal oxides into fibrillar morphology starting directly from their particulate forms used as precursors.

2. Experimental

2.1. Materials

Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, Mw = 1,300,000 g/mol, Engenharia das Essências - Brazil), poly(vinyl alcohol) (PVA-110, Mw = 49,000 g/mol, Kuraray-Brazil), niobium oxide powders (99.99%, Nb₂O₅, was kindly donated by the AMG Brazil), ethanol (99%, Vetec-Brazil), and

* Corresponding author. Post-Graduation Program in Materials Engineering (PPCEM), Laboratory of Materials and Biosystems (LAMAB/DEMAT), UFPA, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

** Corresponding author.

E-mail addresses: vinicius.silva@ct.ufpb.br (V.D. Silva), thiago.araujosimoes@ufpe.br (T.A. Simões).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.156>

Received 25 October 2022; Received in revised form 18 January 2023; Accepted 19 January 2023

Available online 20 January 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Please cite this article as: Vinícius D. Silva, *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.156>



Freestanding, flexible, ultrahigh-surface area carbon nanofibers by supersonic solution blowing: Promising electrodes for supercapacitors

Vinícius D. Silva^{a,b}, Yasmin J. Dias^b, Daniel A. Macedo^a, Eliton S. Medeiros^{a,*}, Alexander L. Yarin^{b,c,**}

^a Post-Graduation Program in Materials Science and Engineering (PPCEM), Laboratory of Materials and Biosystems (LAMAB-DEMAT) UFPR, João Pessas 58051-900, Brazil

^b Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL 60607-7022, USA

^c School of Mechanical Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Republic of Korea

ABSTRACT

Carbon nanofibers are of great technological interest, yet their large-scale production is still a challenge. For the first time, carbon nanofibers are obtained by supersonic solution blowing (SSB). Here, we produced freestanding, porous, flexible, ultrahigh-surface area carbon nanofiber webs in a single-step carbonization process of polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. Specimens were additionally modified using phenolic resin, and furfuryl alcohol (FFA). The latter was intended to increase roughness and thus, gain surface area. It was found, however, that the modifications increased average diameter and reduced both surface area and pore volume, compared to the carbonized PAN nanofibers without surface modification. An additional modification, a specimen of composite nanofibers with embedded carbon black nanoparticles, was obtained with a fiber diameter of 60 nm and a surprising ultrahigh-surface area of 4026 m²/g. The surface-modified specimen, in which PAN nanofibers were dipped in furfuryl alcohol, revealed carbonized fibers with a diameter of 140 nm and a surface area of 1560 m²/g. When used as electrodes in symmetrical cells (coin cells), supercapacitance values in the 117–242 F/g range in aqueous electrolyte were measured, being comparable to those of commercial devices. The assembled symmetrical device based on specimen PAN-CB delivered high energy density and power output (27.2 Wh kg⁻¹ at 0.77 kW kg⁻¹ and 13.6 Wh kg⁻¹ at 192.6 kW kg⁻¹). Thus, the SSB technique can be used to obtain ultrahigh-surface area carbon nanofibers (> 4000 m²/g) as novel functional materials for freestanding energy storage devices without physical or chemical activation of the fibers being needed to achieve microporous structure. A fundamental fibrous electrode area-diameter coefficient FEADC [measured in m²/g nm] is introduced to characterize the dependence of the specific capacitance of supercapacitor electrodes on carbon nanofiber characteristics.

1. Introduction

Nanofibers are one-dimensional (1D) materials of great technological interest offering promising solutions for various fields such as biomedical, aerospace, energy, and environmental [1]. Multifunctional carbon nanofibers that have robustness, ultrahigh surface area and high electrical conductivity are expected to be excellent candidates for energy and environmental applications [2]. In particular, nonwoven carbon nanofiber mats are excellent candidates as electrodes for energy storage devices [3,4]. They provide a freestanding three-dimensional porous macrostructure with excellent transport properties (for charges and electrolytes), eliminating the need of supports and current collectors. This is beneficial because supports and current collectors increase the final cost and dimensions of the products, as well as require binders, which can increase the internal electrical resistance [5]. Some of the properties of carbon nanofibers can be maximized when surface area is

increased, which can be achieved through formation of pores or by inducing surface roughness [6]. As electrode materials for energy storage, a porous structure is a must because a high capacitance stems from the buildup of charges in an electrical-double layer on the pore surface. Hence, the higher the surface area, the higher is the energy storage capability [5,7]. Thus, facilitating pore formation and roughness in individual carbon nanofibers is one of the most attractive strategies for an enhancement of their properties. This strategy could imply chemical activation using organic or inorganic templates, self-template, carbonization-activation, pyrolysis of copolymers, and use of activation agents [6].

Electrospinning (ES) is a frequently used technique to produce micro- and nanofibers whose applications range from biomedical ones to the energy-related [8]. However, high cost and low productivity restrict large-scale applications of electrospinning. Solution blow spinning (SBS) has emerged, on the other hand, as an inexpensive alternative, due to its

* Corresponding author.

** Corresponding authors at: Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL 60607-7022, USA.
E-mail addresses: esm@academico.ufpr.br (E.S. Medeiros), ayarin@uic.edu (A.L. Yarin).

<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101776>

Received 1 October 2022; Received in revised form 20 January 2023; Accepted 12 February 2023
2352-9407/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Apêndice B – Lista de publicações no tema da tese em colaborações durante o doutorado (arquivos em PDF)

ARTICLE IN PRESS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY xxx (xxxx) xxx

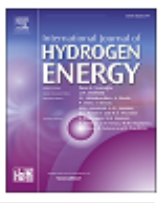


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro



Green synthesis of CuCo_2O_4 – CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction

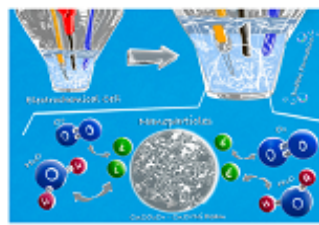
Thayse R. Silva ^{a,*}, Rafael A. Raimundo ^{b,**}, Vinícius D. Silva ^a,
 Jakeline R.D. Santos ^c, Allan J.M. Araújo ^{d,e}, João F.G. de A. Oliveira ^b,
 Laís C. de Lima ^f, Fauston F. da Silva ^f, Luciana dos S. Ferreira ^g,
 Daniel A. Macedo ^{a,***}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil
^b Department of Physics, Federal University of Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil
^c Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil
^d Centre for Mechanical Technology and Automation, Mechanical Engineering Department, UA, 3810-193, Portugal
^e LASI - Intelligent Systems Associate Laboratory, Portugal
^f Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil
^g State Department of Education of Amazonas, SEDUCAM, 69076-820, Manaus, Amazonas, Brazil

HIGHLIGHTS

- Green synthesis of CuCo_2O_4 – CuO on nickel foam substrate.
- Flaxseed oil (*Linum usitatissimum*) was used as a polymerizing agent.
- Two-step synthesis combining proteic sol-gel and hydrothermal routes.
- CuCo_2O_4 – CuO/Ni foam with overpotential of 289 mV vs RHE at $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
 Received 8 September 2022
 Received in revised form 9 December 2022
 Accepted 18 January 2023
 Available online xxx

ABSTRACT

Among the most critical components for water-derived hydrogen fuel, the study of electrocatalysts as anode for the oxygen evolution reaction (OER) is an important topic in the water splitting process. In this work, the CuCo_2O_4 – CuO composite electrode is synthesized directly on nickel foam to evaluate its potential as OER catalyst in an alkaline medium. An interesting strategy is to use flaxseed oil as a polymerizing agent in a sol-gel process combined with hydrothermal. A low overpotential value of 289 mV vs RHE at 10 mA cm^{-2} current density and a Tafel slope of 71 mV dec^{-1} were observed, which represents an

* Corresponding author.
 ** Corresponding author.
 *** Corresponding author.
 E-mail addresses: thayse.ricardo.silva@academico.ufpb.br (T.R. Silva), rar@academico.ufpb.br (R.A. Raimundo), daniel.macedo@academico.ufpb.br (D.A. Macedo).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>
 0360-3199/© 2023 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article as: Silva TR et al., Green synthesis of CuCo_2O_4 – CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science & Engineering B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mseb

Influence of particle size on the electrocatalytic activity and optical properties of NiO nanoparticles

Susane E.L. Medeiros^{a,*}, Rodolfo B. da Silva^{b,c}, Kelly C. Gomes^d, Vinícius D. Silva^e, Juliana A. Gonçalves^f, Daniel A. Macedo^e, Annaíres A. Lourenço^g, Fausthon F. da Silva^h, Sérgio Azevedo^{a,*}

^a Department of Physics, Federal University of Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil

^b Department of Physics, State University of Rio Grande do Norte, 59610-090 Mossoró, Rio Grande do Norte, Brazil

^c Department of Physics, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-900 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

^d Department of Renewable Energy Engineering, Federal University of Paraíba, 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil

^e Materials Science and Engineering Postgraduate Program (PPCEM), Universidade Federal da Paraíba, 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil

^f Federal Center for Technological Education of Minas Gerais (CEFET-MG), Campus Nova Gamela, 30510-000 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

^g Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

NiO nanoparticles

Optical Properties

Electrocatalytic Activity

Oxygen Evolution Reaction (OER)

Density Functional Theory (DFT)

Siesta

ABSTRACT

The study of nanoparticles becomes increasingly fascinating since their size can give them unusual behaviors, changing their properties. Due to their outstanding properties, nickel oxide nanoparticles have been applied in several research fields, such as catalysis and optical electronics. In this work, we have investigated the influence of particle size on the optical and electrocatalytic properties of NiO obtained through coprecipitation synthesis (Cp). Thermogravimetric analysis (TG/DTG) measurements reveal that the total decomposition of the precursors occurs at ≈ 545 °C. The X-ray diffraction measurements (XRD) show that it is possible for the formation of only one phase of NiO at 350 °C. Rietveld refinement indicates an increase in crystallite size with the rise of temperature and negative strain values associated with shrinkage of the crystalline lattice. Vibrational spectroscopy (infrared and Raman) data showed a symmetry break and imperfections/defects in the synthesized NiO nanoparticles. The optical properties of these samples were studied by spectrophotometry in the ultraviolet-visible and near-infrared region measurements (UV-vis-NIR). Band gap values decreased with increasing nanoparticle size. The Urbach tail energy estimates corroborate the vibrational spectroscopy measurements, indicating the presence of imperfections/defects in the samples. Density Functional Theory (DFT) studies have been applied from the XRD parameters implemented by the Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atom (SIESTA) to understand the experimental results better. Despite the computational limitations and the difficulty of describing the dynamic effect presented by the 3d orbitals of Ni, it was possible to obtain satisfactory results within the order of magnitude desired. Also, under the effect of the size of the nanoparticles, all samples present excellent electrocatalytic performance (overpotential of 312–335 mV for a current density of 10 mA/cm²) for Oxygen Evolution Reaction (OER) in alkaline medium.

1. Introduction

Nickel Oxide (NiO) nanoparticles have attracted great attention in recent years due to their physical properties, making this material a true research laboratory. Due to your excellent chemical stability, this oxide has promising applications in several areas of knowledge.

So, NiO nanoparticles are often used as the base material in fuel cells, thin films, electrochemical supercapacitors and magnetic materials [1].

Other technological applications are solar cells, photovoltaic and optoelectronic materials and functional sensor layers in chemical sensors [2–4]. NiO is a p-type semiconductor, which includes direct band gaps between 3.5 and 3.8 eV with weak absorption bands due to d-d transitions of 3d⁸ electrons in the visible region [5,6]. NiO nanoparticles with NaCl-type structure crystallize with cubic symmetry (space group *Fm-3m*) [7]. This compound has an antiferromagnetic (AFM) behaviour with Néel temperature (TN) of approximately 523 K [8].

* Corresponding authors.

E-mail address: sazevedo@fisica.ufpb.br (S. Azevedo).

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116266>

Received 25 August 2022; Received in revised form 9 December 2022; Accepted 6 January 2023

Available online 16 January 2023

0921-5107/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Synthesis and characterization of NiFe-carbon fibers by solution blow spinning and application for the oxygen evolution reaction

Rafael A. Raimundo^{a,b,*}, Vinícius D. Silva^{c,d}, Thayse R. Silva^c, Eliton S. Medeiros^{c,d}, Daniel A. Macedo^c, Uílame U. Gomes^b, Rodinei M. Gomes^a, Marco A. Morales^{b,**}

^a Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^b Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^c Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^d Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), DEMAT, UFPB, João Pessoa, 58051-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
NiFe-Carbon
Solution blow spinning
Magnetic properties
OER

ABSTRACT

NiFe-carbon fibers were obtained by Solution Blow Spinning (SBS) and had their microstructure, properties and electrochemical behavior as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER) systematically studied. Transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy showed that the samples are NiFe-carbon fibers and consist of sphere-like NiFe nanoparticles (with diameters in the range 4–12 nm) uniformly dispersed in the fibrillar carbon matrix. Raman spectroscopy revealed the carbon counterpart with D and G bands showing a intensity ratio of 0.8235. The magnetic hysteresis curve at 4 and 300 K are typical of ferromagnetic material. The catalytic activity of NiFe-carbon fibers towards OER under alkaline medium showed an overpotential of 296 mV vs. RHE at $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, and a high electrochemical stability over 15 h under an electrolysis current of $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

1. Introduction

NiFe alloys have been extensively studied due to their applicability in new technologies that require specific characteristics such as corrosion resistance, low thermal expansion coefficient, and magnetic properties. Some of these applications are related to transformers, magnetic materials for data storage, magnetic hyperthermia, electromagnetic wave absorbers, and energy conversion [1–5]. NiFe alloys have high saturation magnetization, high magnetic permeability, low coercive force and high Curie temperature [6–10].

Several synthetic methods have been used to prepare NiFe alloys including hydrothermal [11], mechanosynthesis [12], electrospinning [13], electrical explosion of wire [14], selective laser melting [15], polyol reduction [16], electroplating [17], gas phase condensation [18], vacuum induction melting [19] and chemical precipitation [20]. However, the synthesis methods mentioned above are not capable of producing nanostructures with micro- or nano-fiber morphology. Thus, the electrospinning [13] and solution Blow Spinning [21] techniques are technologically efficient for the production of nanofibers with high

surface area with diameter and length control. Due to their excellent structural properties, nanofibers have been applied in sensors, nanogenerators, capacitors and high-performance electrocatalysts [22,23].

According to recent reports [21,24], SBS is a rapid, facile and environmental friendly technique, and it has advantages over electrospinning, such as fewer process variables, absence of a large electric field and high processing capacity of polymeric solutions in laboratory scale. Miscellaneous fibers have been manufactured using the SBS technique, including MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni, Fe and Co}$) [25] and CaFe_2O_4 [26] spinels ferites, composites based on the chemical elements Ni, Fe, Ce, Ti [23, 27–31], Transition metal oxides (NiO , Fe_2O_3) [32,33], $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9$ [34], F-doped SnO_2 [35], bioactive glass scaffolds [36], N-Carbon/Silica [37], Alumina [38], Silica doped with silver [39] and calcium phosphate [40].

Recently, our group reported the use of functional magnetic fibers based on Ni and Fe [23,28] as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER, $4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$), fundamental reaction for energy conversion and storage technologies. In particular, NiFe-based alloys are classified as excellent electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER) due to their high performance,

* Corresponding author. Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

** Corresponding author.

E-mail addresses: Rafael.Alexandre19@hotmail.com (R.A. Raimundo), Morales@fisica.ufrn.br (M.A. Morales).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110311>

Received 19 April 2021; Received in revised form 23 July 2021; Accepted 7 August 2021

Available online 8 August 2021

0022-3697/© 2021 Published by Elsevier Ltd.



Article

Nanoparticles of Mixed-Valence Oxides $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Obtained with Agar-Agar from Red Algae (Rhodophyta) for Oxygen Evolution Reaction

Jakeline Raiane D. Santos ^{1,*}, Rafael A. Raimundo ², Thayse R. Silva ³, Vinícius D. Silva ³, Daniel A. Macedo ³, Francisco J. A. Loureiro ⁴, Marco A. M. Torres ¹, Domenica Tonelli ⁵ and Uilame U. Gomes ^{1,*}

¹ Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, Natal 59078-970, Brazil

² Department of Physics, UFPB, João Pessoa 58051-900, Brazil

³ Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, João Pessoa 58051-900, Brazil

⁴ Centre for Mechanical Technology and Automation, Mechanical Engineering Department, UA, 3810-193 Aveiro, Portugal

⁵ Department of Industrial Chemistry "Toso Montanari", Industrial Chemistry, UNIBO, V.le Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy

* Correspondence: jakelineedm@gmail.com (J.R.D.S.); umbelino@fisica.ufrn.br (U.U.G.)



Citation: Santos, J.R.D.; Alexandre, R.R.; Silva, T.R.; Silva, V.D.; Macedo, D.A.; Loureiro, F.J.A.; Torres, M.A.M.; Tonelli, D.; Gomes, U.U.

Nanoparticles of Mixed-Valence Oxides $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Obtained with Agar-Agar from Red Algae (Rhodophyta) for Oxygen Evolution Reaction. *Nanomaterials* 2022, 12, 3170. <https://doi.org/10.3390/nano12183170>

Academic Editor: Ioannis V. Yentekakis

Received: 8 August 2022

Accepted: 7 September 2022

Published: 13 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The development of efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER) is of paramount importance in sustainable water-splitting technology for hydrogen production. In this context, this work reports mixed-valence oxide samples of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ type ($0 \leq x \leq 1$) synthesized for the first time by the proteic sol-gel method using Agar-Agar as a polymerizing agent. The powders were calcined at 1173 K, characterized by FESEM, XRD, RAMAN, UV-Vis, FT-IR, VSM, and XPS analyses, and were investigated as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). Through XRD analysis, it was observed that the pure cubic phase was obtained for all samples. The presence of Co^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , and Mn^{4+} was confirmed by X-ray spectroscopy (XPS). Regarding the magnetic measurements, a paramagnetic behavior at 300 K was observed for all samples. As far as OER is concerned, it was investigated in an alkaline medium, where the best overpotential of 299 mV vs. RHE was observed for the sample (MnCo_2O_4), which is a lower value than those of noble metal electrocatalysts in the literature, together with a Tafel slope of 52 mV dec⁻¹, and excellent electrochemical stability for 15 h. Therefore, the green synthesis method presented in this work showed great potential for obtaining electrocatalysts used in the oxygen evolution reaction for water splitting.

Keywords: electrocatalyst; green synthesis; proteic sol-gel; mixed-valence oxides

1. Introduction

In recent decades, with the exponential growth of the population, the intensification of using fossil fuels has generated great impacts on the environment [1]. Given this, the energy transition from fossil fuels to clean energy sources has become necessary, and major renewable energy technologies have been developed [2], such as geothermal [3], wind [4], solar [5,6], and biomass [7]. However, to benefit resources even more, it is necessary to use efficient devices for energy storage and conversion [8,9].

One of the energy conversion processes that has received a lot of attention is water splitting via electrolysis for the production of hydrogen [10], which consists of two semi-reactions: the hydrogen evolution reaction (HER) [11] and the oxygen evolution reaction (OER) [12–14]. During the water-splitting process, the kinetic reaction that takes place at the anode (OER) is slow and requires high energy consumption (overpotential) due to the four electrons transferred in the reaction, causing its efficiency to decrease [15]. Therefore,



Original Research Paper

Spinel ferrite MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, \text{ or } Cu$) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction

Luciana S. Ferreira^{a,*}, Thayse R. Silva^a, Vinícius D. Silva^a, Rafael A. Raimundo^{b,c}, Thiago A. Simões^{a,d}, Francisco J.A. Loureiro^e, Duncan P. Fagg^e, Marco A. Morales^{f,*}, Daniel A. Macedo^a

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900 João Pessoa, Brazil

^b Department of Physics, UFPR, 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil

^c Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900 João Pessoa, Brazil

^d Center for Science and Technology in Energy and Sustainability, CETENS, UFPR, 44085-132 Feira de Santana, Brazil

^e Center for Mechanical Technology and Automation – TEMA, Mechanical Engineering Department, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal

^f Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970 Natal, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2021

Received in revised form 22 November 2021

Accepted 7 December 2021

Available online 23 December 2021

Keywords:

Proteic sol-gel synthesis

Spinel ferrites

Oxygen evolution reaction

ABSTRACT

In this work, spinels of MFe_2O_4 ($M = \{Ni, Co, Cu\}$) were successfully prepared by proteic sol-gel method using commercial flavorless gelatin as a chelating agent. To break down aggregated particles, the samples were milled in alcohol at 400 rpm for 1 h. According to Rietveld refinements and transmission electron microscopy, the samples had crystallite and particle sizes in the range of 36–53 nm and 44–147 nm, respectively, confirming the as-prepared samples in a nanoscale. X-ray diffraction and Rietveld refinement confirmed that the samples are single phase. In addition, Mössbauer spectroscopy analysis and X-ray photoelectron spectroscopy revealed the mixed spinel composition. Besides, X-ray photoelectron spectroscopy showed surface oxygen vacancies, given by ratio areas between oxygen vacancies (O_v) and oxygen in the lattice (O_L), of 0.63, 0.27 and 0.10 for $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ powders, respectively. Magnetic measurements showed ferrimagnetic behavior for all samples. Toward oxygen evolution reaction (OER), copper-oxygenated groups on the $CuFe_2O_4$ nanoparticle surface may play an important role, once $CuFe_2O_4$ showed superior electrocatalytic performance, with overpotentials of 369 mV ($CuFe_2O_4$) < 386 mV ($NiFe_2O_4$) < 448 mV ($CoFe_2O_4$) at a current density of 10 mA cm⁻² and Tafel slopes of 76.3 mV dec⁻¹ ($CuFe_2O_4$), 85.7 mV dec⁻¹ ($NiFe_2O_4$) and 148.1 mV dec⁻¹ ($CoFe_2O_4$). All samples exhibited mechanical stability during the OER process.

© 2021 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier BV and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.

1. Introduction

Spinel-type ferrites (MFe_2O_4) are well-known magnetic ceramics with metal ions occupying tetrahedral (A site) and octahedral (B sites) oxygen coordinated sites [1–5]. In most cases, divalent and trivalent ions occupy both A and B sites. Because of this, the cation distribution in the spinel structure can be given by the general formula $(M_1^{2+}Fe_2^{3+})[M_2^{2+}Fe_2^{3+}]O_4$, where parentheses and square brackets represent tetrahedral (A) and octahedral (B) sites, respectively, and δ is the inversion degree that defines the fraction of divalent M^{2+} ions and trivalent Fe^{3+} ions in (A) and (B) sites [6]. Depending on the δ value, the spinel structure is classified as

follows: $\delta = 0$ (normal spinel), $\delta = 1$ (inverse spinel), and $0 < \delta < 1$ (mixed spinel). As the chemical environments of A and B sites are different, and their magnetic coupling occurs via super-exchange interactions having the possibilities A-A, B-B and A-B, the properties of the ferrites can be modified by varying the divalent metal ion M [7–9] and also the occupancy of both M and Fe ions in the A and B sites [4–6].

Among these materials, MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, \text{ or } Cu$) ferrites are used in various fields and can be tailored for several applications, including microwave absorbers [1,3], ferrofluids [3,6,10], magnetic drug delivery [3,10], high-density information storage [3,10], sensors [6,10], catalysts for oxygen reduction/evolution reaction [11–15], photocatalysis [16], permanent magnets and magnetic resonance imaging [17], and magneto-hyperthermia [18–22]. This wide range of applications is due to attractive properties of $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, and $CuFe_2O_4$, such as: high magnetic

* Corresponding authors.

E-mail addresses: luciana.ferreira@ct.ufpb.br (L.S. Ferreira), morales@fisica.ufm.br (M.A. Morales).

<https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.12.010>

0921-8831/© 2021 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier BV and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.



Tuning chemical and surface composition of nickel cobaltite-based nanocomposites through solvent and its impact on electrocatalytic activity for oxygen evolution

Annaíres A. Lourenço¹, Vinícius D. Silva², Rodolfo B. Silva³, Ubiratan C. Silva³, C. Chesman³, C. Salvador⁴, Thiago A. Simões⁵, Francisco J. A. Loureiro⁶, Duncan P. Fagg⁶, Daniel A. Macedo^{2,*}, and Fausthon F. da Silva^{1,*}

¹Departamento de Química, UFPB, João Pessoa, PB 58051-900, Brazil

²Programa de Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia de Materiais - PPCEM, UFPB, João Pessoa, PB 58051-900, Brazil

³Departamento de Física, UFRN, Natal, RN 59078-900, Brazil

⁴Departamento de Física, UFPB, João Pessoa, PB 58051-900, Brazil

⁵Centro de Ciências E Tecnologia Em Energia E Sustentabilidade, UFRB, Feira de Santana, BA 44085-132, Brazil

⁶Centre for Mechanical Technology and Automation, Department of Mechanical Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Received: 22 September 2021

Accepted: 21 January 2022

Published online:

8 February 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

ABSTRACT

Recently, cobaltites derived from the Zeolitic Imidazolate Framework 67 (ZIF-67) have stood out as promising electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). However, it is still necessary to understand the experimental parameters in the synthesis of these materials and their impacts on electrocatalysis. Thus, this work reports the influence of the solvent on the impregnation of nickel ions into ZIF-67 for the obtention of nickel cobaltites and its impact on the electrocatalytic behavior. The impregnation process was conducted in methanol or ethanol and investigated via infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry, to understand the different mechanisms of interaction between nickel ions and ZIF-67. Electrocatalysts were obtained after calcination of the precursors at 350 °C in air. Both solvents lead to the formation of nanocomposites. However, the experiments in methanol resulted in the formation of the nanocomposite NiCo₂O₄/C, while the use of ethanol led to an additional crystalline phase of nickel oxide (NiCo₂O₄/NiO/C). Measured overpotentials in the alkaline medium were 333 and 341 mV

Handling Editor: Mark Bissett.

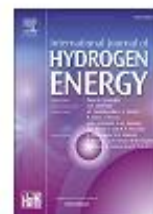
Address correspondence to E-mail: daniel.macedo@academico.ufpb.br; fausthon@quimica.ufpb.br

<https://doi.org/10.1007/s10853-022-06941-2>

Springer

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Fe_{0.5}Co_{0.5}-Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon composite nanofibers prepared by solution blow spinning: Structure, morphology, Mössbauer spectroscopy, and application as catalysts for electrochemical water oxidation

Rafael A. Raimundo ^{a,b,*}, Vinícius D. Silva ^{c,d}, Francisco J.A. Loureiro ^e,
Duncan P. Fagg ^e, Daniel A. Macedo ^c, Eliton S. Medeiros ^{c,d},
Márcio M. Soares ^a, Uílame U. Gomes ^{f,g}, Rodinei M. Gomes ^b,
Marco A. Morales ^{f,**}

^a Department of Physics, Federal University of Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil

^b Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^c Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^d Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), DEMAT, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^e Centre for Mechanical Technology and Automation, Mechanical Engineering Department, University of Aveiro, 3810-193, Portugal

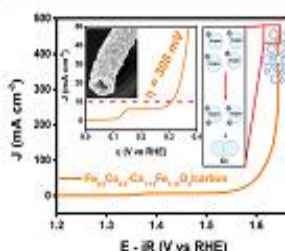
^f Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^g Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

HIGHLIGHTS

- Fe_{0.5}Co_{0.5}-Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon nanofibers prepared by solution blow spinning.
- Mössbauer studies at 100 K of nanofibrous materials.
- Nanofibers show a low overpotential of 308 mV vs RHE at $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ for electrochemical water oxidation.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 February 2022

Received in revised form

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis of Fe_{0.5}Co_{0.5}-Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon composite nanofibers by solution blow spinning (SBS) and study their structure, morphology, and catalytic activity toward the oxygen evolution reaction (OER, electrochemical water oxidation) in an

* Corresponding author. Department of Physics, Federal University of Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil.

** Corresponding author.

E-mail addresses: rafael.alexandre19@hotmail.com (R.A. Raimundo), marco.morales@ufrn.br (M.A. Morales).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.253>

0360-3199/© 2022 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Effect of Cu-doping on the activity of calcium cobaltite for oxygen evolution reaction

Thayse Silva^{a,1}, Vinícius Silva^{a,1,*}, Jakeline Santos^b, Thiago Simões^{a,c}, Daniel Macedo^{a,*}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900 Pessôa, Brazil

^b Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970 Natal, Brazil

^c Department of Materials Engineering, CETENS, UFRR, 44085-132 Feito de Santana, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2021

Received in revised form 24 April 2021

Accepted 5 May 2021

Available online 8 May 2021

Keywords:

Calcium cobaltite

Electrocatalyst

Oxygen evolution reaction

Cu-doping

Water splitting

ABSTRACT

Herein, the effect of Cu-doping on the OER activity of misfit calcium cobaltites ($\text{Ca}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9.4}$; $x = 0, 0.05, 0.10$, and 0.15) was evaluated under an alkaline medium. Powders obtained by a proteic sol-gel method were systematically studied using a variety of characterization techniques. Rietveld refinement from XRD data revealed that there was no change in the crystalline structure of the doped cobaltites. Electrochemical analyses showed that the performance of the catalysts decreases with increasing the amount of Cu. Electrochemical impedance spectroscopy revealed that the polarization resistance (R_p) increases with the degree of doping, harming the kinetics of faradaic processes in OER.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The oxygen evolution reaction (OER) plays a central role in the conversion and energy storage technologies. In this regard, the development of electrocatalysts for OER is urgently desirable to deal with the increased environmental generation and an impending global energy crisis [1]. Among the many useful advantages of transition metal oxides, their high electrochemical stability and low cost have given them an advantage over other precious metal catalysts for the OER processes, since they are highly active electrocatalysts in alkaline medium [2]. Calcium cobaltite $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{9.4}](\text{CoO}_2)$, here called C349, have been studied in thermoelectric systems and as oxygen electrode for Fuel Cells (IT-SOFCs) [3,4]. However, the use of this compound as electrocatalysts in the OER process was few reported in the literature [5–7], even if it is a material composed of elements abundant in the earth and of low cost.

One of the strategies used in the attempt to optimize electrocatalysts is the modulation of the electronic structure through chemical doping using transition metal ions in oxides [8,9]. This strategy aims at regulating chemical bonding with the oxygenated species in the progress of OER [10]. Mishra et al. studied the $\text{Ca}_2\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9.4}$

system ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) and reported that the performance of C349 for OER improved with the molybdenum concentration [5]. Lin and co-workers studied calcium cobaltite doped with transition metals ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, and Cu) for OER, however, the study was limited to analyzing a single doping concentration for Cu ($\text{Ca}_2\text{Co}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_9$) [7]. Thus, motivated by the scarcity of knowledge on the subject, this work aimed at investigating the electrochemical activity toward OER of the $\text{Ca}_2\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9.4}$ ($0 \leq x \leq 0.15$ mol of Cu^{2+}) in different doping concentrations.

2. Experimental

All experimental details can be found in the [Supplementary Data](#).

3. Results and discussion

The XRD patterns of C349 pure and Cu-doped powders (Fig. 1a) were indexed using ICSD cards 151437 and 151436. They confirm the attainment of misfit-layered Ca-cobaltite with monoclinic type structure consisting of the subsystems $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{9.4}]$ (single hexagonal layer) and $[\text{CoO}_2]$ (rock-salt-type layers, stacking along the c -axis) [11], as illustrated in Fig. 1b. The absence of secondary phases reinforces that the proteic sol-gel method is an efficient chemical route for the preparation of Cu-doped calcium cobaltites. The comparative study between the lattice parameters from refined data

* Corresponding authors.

E-mail addresses: vinicius.silva@ct.ufpb.br (V. Silva), damedo@pq.cnpq.br (D. Macedo).

¹ These authors contributed equally.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130026>
0167-577X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Fe-doped calcium cobaltites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction

Andrey J.M. Lima^a, Vinícius D. Silva^b, Rafael A. Raimundo^c, Marco A. Morales^d,
Thiago A. Simões^{b,c}, Francisco J.A. Loureiro^f, Duncan P. Fagg^f, Daniel A. Macedo^{b,*},
Rubens M. Nascimento^{a,**}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^b Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^c Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^d Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^e Center for Science and Technology in Energy and Sustainability (CETENS), UFRB, 44085-132, Feira de Santana, Brazil

^f Centre for Mechanical Technology and Automation, Mechanical Engineering Department, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:

Calcium cobaltite
Oxygen evolution reaction
Mössbauer spectroscopy
Electrochemical characterization

ABSTRACT

The electrolysis of alkaline solutions is one of the most used strategies for producing hydrogen (H₂). This process distinguishes itself by breaking the water molecule (water splitting) through two semi-reactions: Hydrogen Evolution Reaction (HER, cathodic reaction) and Oxygen Evolution Reaction (OER, anodic reaction). The OER is fundamental for several electrochemical technologies related to generate and store energy. New research for developing low-cost electrocatalysts with a good electrochemical activity using more earth-abundant elements has intensified in recent years. The current work aims to study the effect of Fe doping on the OER of calcium cobaltites, Ca₂Co_{1-x}Fe_xO₉ ($x = 0, 0.1, 0.4, \text{ and } 0.8$). Powders were obtained by a proteic sol-gel method using gelatin with calcination at 900 °C for 2 h. The resultant samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) provided information on the surface chemical states, while Mössbauer spectroscopy indicated that Fe has a strong preference for octahedral sites in the CoO₂ layer rather than in the Ca₂CoO₃ layer in the calcium cobaltite misfit-type structure. Linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to analyze the electrochemical performance. The results indicate that Ca₂Co_{0.2}Fe_{0.8}O₉ needs the lowest overpotential of 320 mV to generate a current density of 10 mA cm⁻².

1. Introduction

Molecular hydrogen (H₂) production through water electrolysis occurs from breaking the water molecule (water splitting) through two semi-reactions: Hydrogen Evolution Reaction (HER, cathodic reaction) and Oxygen Evolution Reaction (OER, reaction anodic) [1,2]. OER is fundamental for several electrochemical technologies related to energy generation and storage [3,4]. However, the large energy consumption necessary to break down water molecules is a limiting factor in water electrolysis. In this respect, the slow kinetics of OER is the main reason behind this limitation since it is a multi-step reaction that involves several electron transfers. Thus, there is a clear motivation for

developing new electrocatalysts with high performance to address the slow kinetics of the OER [1,2].

Pt-based materials and oxides such as IrO₂ and RuO₂ are the main electrocatalysts for HER and OER, respectively [5–8]. However, the high cost of these materials associated with their high degradation rate and instability under operating conditions has led to new research to develop low-cost electrocatalysts that can offer similar levels of electrochemical activity [7]. Although an extensive range of potential materials has been explored, metal oxides and perovskites provide some of the best performances for HER/OER reactions [9–12]. For energy-related applications, calcium cobaltites with the Ca₂CoO₉ composition (also known as C349) can offer excellent thermal and chemical stability for use in

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: daniel.macedo@academico.ufpb.br (D.A. Macedo), rmrabinondo@ufrnet.br (R.M. Nascimento).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.017>

Received 15 May 2021; Received in revised form 31 May 2021; Accepted 2 June 2021

Available online 11 June 2021

0272-8842/© 2021 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcis

Metal-organic frameworks as template for synthesis of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction



Annaíres A. Lourenço^a, Vinícius D. Silva^b, R.B. da Silva^c, U.C. Silva^c, C. Chesman^c, C. Salvador^d,
Thiago A. Simões^e, Daniel A. Macedo^{b,*}, Fausthon F. da Silva^{a,*}

^aDepartamento de Química, UFPA, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPCEM, UFPA, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil

^cDepartamento de Física, UFRN, 59078-900 Natal, RN, Brazil

^dDepartamento de Física, UFPA, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil

^eCentro de Ciências e Tecnologia em Energia e Sustentabilidade, UFRR, 44085-132 Feira de Santana, BA, Brazil

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 June 2020

Revised 17 July 2020

Accepted 11 August 2020

Available online 13 August 2020

Keywords:

ZIF-67 derivatives

Mn-doped cobaltites

Oxygen evolution reaction

ABSTRACT

Cobalt-based oxides are among the most promising electrocatalysts for oxygen evolution reactions (OER). In this context, this work reports the synthesis of manganese-doped cobaltites using the Zeolitic-Imidazolate Frameworks 67 (ZIF-67) as template. The incorporation of manganese ions into ZIF-67 structure was evaluated in ethanol and methanol, in order to obtain the best synthetic route. Non-doped (ZIF-67C) and Mn-doped cobaltites (Mn/ZIF-67C(E) and Mn/ZIF-67C(M)) were obtained after thermal treatment at 350 °C. Structural and morphological properties were investigated and presence of Mn^{3+} and Mn^{4+} was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data and magnetization curves. The electrocatalytic activity in OER was investigated in alkaline medium for manganese cobaltites, and compared to the ZIF-67C. Overpotentials to generate a current of 10 mA cm^{-2} were 338 mV and 356 mV for Mn/ZIF-67C(E) and Mn/ZIF-67C(M), respectively. These results are superior to those found for similar materials in the literature. The material obtained in methanol (Mn/ZIF-67C(M)) presents lower overpotential,

* Corresponding authors.

E-mail addresses: daniel.macedo@academico.ufpa.br (D.A. Macedo), fausthon@quimica.ufpa.br (F.F. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.041>

0021-9797/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.



CO₂ reforming of methane to produce syngas using anti-sintering carbon-resistant Ni/CeO₂ fibers produced by solution blow spinning

Thamyscira Herminio^{1,2} · Moisés R. Cesário¹ · Vinícius D. Silva^{2,3} · Thiago A. Simões⁴ · Eliton S. Medeiros^{2,3} · Daniel A. Macedo² · Haingomalala L. Tidahy¹ · Cédric Gennequin¹ · Edmond Abi-Aad¹

Received: 11 December 2019 / Accepted: 16 January 2020 / Published online: 20 February 2020
 © Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract

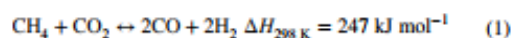
Climate change, greenhouse gas emissions and energy demand are actually calling for new methods to manage better carbon-containing compounds. In particular, the valorization of CH₄ and CO₂ by dry reforming of methane may both abate pollution and produce a syngas with a H₂/CO ratio close to 1, which is advantageous for industrial applications, and is a cheaper and cleaner alternative to fossil fuels. Yet this process has limitations such as secondary reactions and catalyst deactivation by carbon deposition. Ni-based catalysts with enhanced activity and high resistance against carbon deposition are therefore actually under investigation. Here we present the first use of Ni–ceria-based fibers synthesized by solution blow spinning, as catalyst to produce syngas used by the dry reforming reaction. Catalyst stability was tested at 700 °C. Our results show no significant deactivation after 30 h on stream. Thermal analysis and X-ray diffraction of the spent catalyst reveal that the deposited carbon species did not alter the stability of the catalyst. Overall, findings show that solution blow spinning is a promising technique to produce low-cost nickel fibers and anti-sintering, carbon-resistant, and stable fibrous materials for CO₂ reforming of methane.

Keywords Solution blow spinning · Fibrous catalyst · Ceria · Nickel · Dry reforming of methane

Introduction

The major challenges facing the world people include the environmental protection, the reduction in greenhouse gas emissions, which contribute to global warming, and the need for renewable sources of energy. The emission of greenhouse

effect pollutant gases into the atmosphere has called attention of researchers and world population (Azhar Khan et al. 2014; Gao et al. 2018; Kumar et al. (2018); Motevali and Tabatabaee Koloor 2017). In this sense, carbon dioxide and methane, a well-known greenhouse gas, can be effectively used to produce syngas with a stoichiometric H₂/CO ratio close to 1 through CO₂ reforming of methane according to Eq. 1. The dry reforming of methane is a highly strategic industrial goal today not only to reduce greenhouse gas emissions and to valorize the biogas, a mixture of methane and carbon dioxide, but also to produce the synthesis gas in order to convert the latter into higher value chemical compounds.



From thermodynamic point of view, the dry reforming of methane reaction must be carried out at relatively high temperatures between 800 and 1000 °C due to high endothermicity of the process. Under such typical operational conditions such as high temperature in reducing atmosphere, rapid catalyst deactivation would occur by carbon deposition or metal sintering (Abdullah et al. 2017; Aramouni et al. 2018;

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10311-020-00968-0>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Cédric Gennequin
 cedric.gennequin@univ-littoral.fr

¹ Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV, U.R. 4492), SFR Condorcet FR CNRS 3417, Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), 59140 Dunkerque, France

² Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, João Pessoa 58051-900, Brazil

³ Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), DEMAT, UFPB, João Pessoa 58051-900, Brazil

⁴ Department of Materials Engineering, CETENS, UFRB, Feira de Santana 44085-132, Brazil



Original Research Paper

Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe_2O_4 , $M = Cu, Co, Ni$)

Luciana S. Ferreira^a, Thayse R. Silva^a, Vinícius D. Silva^a, Thiago A. Simões^b, Allan J.M. Araújo^c, Marco A. Morales^d, Daniel A. Macedo^{a,*}

^aMaterials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPA, 58051-900 João Pessoa, Brazil

^bDepartment of Materials Engineering, CETENS, UFRB, 44085-132 Feira de Santana, Brazil

^cMaterials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970 Natal, Brazil

^dDepartment of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970 Natal, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 July 2019

Received in revised form 8 November 2019

Accepted 14 November 2019

Available online 26 November 2019

Keywords:

Powder synthesis

Proteic sol-gel method

Fe-based spinels

Electrochemical performance

Battery-type electrodes

ABSTRACT

Nanocrystalline Fe-based spinels (MFe_2O_4 , where $M = Cu, Co$ or Ni) were synthesized by a proteic sol-gel method. The effect of metal cation swap on the battery-type behavior was evaluated at room temperature in a three-electrode cell configuration in alkaline medium (3 M KOH). Raman spectroscopy was performed to assess the cationic distribution of divalent Cu, Co and Ni at the tetrahedral and octahedral sites, establishing a correlation with oxygen vacancies. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to confirm oxygen vacancies and oxidative states of metal elements. Rietveld refinement analysis combined with FESEM inspection reveals the attainment of mixed spinel ferrites with nanosized crystallites (39–77 nm) and particle sizes (44–92 nm). Cyclic voltammetry and discharging curves of spinel-based electrodes indicate an improved performance for $CuFe_2O_4$ ($Q_s = 183 \text{ C g}^{-1}$), followed by $CoFe_2O_4$ ($Q_s = 79 \text{ C g}^{-1}$) and $NiFe_2O_4$ ($Q_s = 32 \text{ C g}^{-1}$) at a specific current of 0.5 A g^{-1} . The remarkable electrochemical stability for $CuFe_2O_4$ is confirmed by retention capacity of 98% after 1000 charge-discharge cycles at a specific current of 1 A g^{-1} . The enhanced electrochemical performance of $CuFe_2O_4$ is due to an increase in Faradaic reactions boosted by a higher fraction of surface defects (determined by Raman and XPS spectroscopies) combined with a grain boundary-dependent effect responsible for a smaller charge transfer resistance as measured by electrochemical impedance spectroscopy.

© 2019 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier B.V. and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.

1. Introduction

Batteries and supercapacitors are electrochemical energy storage devices that have attracted significant attention due to their intrinsic characteristics of energy and power densities, cycling stabilities and charging-discharging rates. While supercapacitors can be fully charged in minutes, batteries need hours. Supercapacitors have low energy densities that limit their applications in comparison to batteries [1–3]. The development of functional materials for supercapacitor and battery-type electrodes is urgently encouraged to boost the energy and power density of these electrochemical devices. The current discussion on the differences between supercapacitors and battery-like materials is unclear, with different research groups reporting battery-like and supercapacitive behaviors for the same electrode material [4–7].

Therefore, relevant researchers in the field have drawn attention to the right classification as supercapacitor or battery-type with basis in cyclic voltammetry and galvanostatic discharging analyses [3,8–10].

IrO_2 and RuO_2 have been previously studied as electrode materials due to their multiple oxidation states that facilitate Faradaic charge transfer. However, their scarcity and expensive cost have led to the development of alternative materials [11–14]. In this context, a wide range of electrode materials has been investigated for energy storage devices [15]. Among them, transition metal oxides (TMOs) with spinel-type structure (AB_2O_4 , where A^{2+} and B^{3+} are transition metal cations) such as $MnCo_2O_4$, $ZnMn_2O_4$, $CoMoO_4$, and $NiMn_2O_4$ have been extensively studied due to their good electrical conductivity, low cost, superior structure stability, and relatively high ability to store electrical charge [16–19]. Among these materials, Fe-based spinels with general formula MFe_2O_4 ($M = Cu, Co, Ni$, etc.) can be considered as a multifunctional material due to its numerous applications,

* Corresponding author.

E-mail address: damed@pq.cnpq.br (D.A. Macedo).

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.015>

0921-8831/© 2019 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier B.V. and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.



Role of oxygen vacancies on the energy storage performance of battery-type NiO electrodes



Thayse R. Silva^{a,*}, Vinícius D. Silva^a, Luciana S. Ferreira^a, Allan J.M. Araújo^{b,***},
Marco A. Morales^c, Thiago A. Simões^{a,d}, Carlos A. Paskocimas^b, Daniel A. Macedo^{a,***}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^b Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^c Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^d Center for Science and Technology in Energy and Sustainability, UFRB, 44085-132, Feira de Santana, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

NiO
Facile synthesis
Battery-type electrodes
Electrochemical energy storage
Oxygen vacancies

ABSTRACT

In this study, the influence of the surface oxygen vacancies on the energy storage performance of electrodes based on nickel oxide (NiO) nanoparticles was investigated. NiO samples were synthesized by three facile and low-cost syntheses routes: nitrate calcination, citrate, and combustion methods. The concentration of surface defects in NiO powders was determined using XPS analyses, which showed a higher amount of oxygen vacancies for the sample obtained by nitrate calcination. According to the cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) curves, NiO-based electrodes were classified as battery-like. CV results suggest that redox reactions are diffusion-controlled processes with a faster diffusion rate for the sample obtained by the nitrate calcination method. This is in accordance with the GCD and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results, with higher specific capacity and higher electrical conductivity (lower equivalent series resistance) for the sample obtained by nitrate calcination. The results indicate that oxygen vacancies play an important role in the electrochemical performance of battery-type NiO electrodes.

1. Introduction

Electrochemical energy storage has been a hot topic in the electrochemistry community with several studies on electrode materials for battery and supercapacitor applications and their charge storage mechanisms [1–6]. The charge storage mechanism of electroactive materials can be classified into three categories: electric double layer capacitance (EDLC), pseudo-capacitance and battery-type behavior [7]. These latter two mechanisms (based on redox reactions) lead to a superior specific energy compared to EDLC, which is governed by a purely physical process (accumulation of electrostatic charge at the electrode/electrolyte interface) [8–11]. The charge storage mechanism of redox pseudo-capacitors and battery-type electrodes has been distinguished by a phase change behavior during charge/discharge electrochemical processes, in which battery-type materials undergo this “phase-transformation” [12,13]. Unfortunately, several papers have reported incorrect charge storage mechanisms and inappropriate performance

metrics for these devices because both have similar behavior, i.e. faradaic redox reactions [14–16]. Confronted with this, researchers in the electrochemistry field have categorized battery-like materials based on their electrochemical responses, in which cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge exhibited intense and clearly separated oxidative and reductive peaks and constant-current charge/discharge curves with obvious plateaus, respectively [15], and it has been taken into consideration in the current paper.

In light of this, transition metal oxides (TMOs) are excellent active materials in electrodes for energy storage applications due to their variable oxidation states [17]. $M-O$ (where M is Ru, Mn, Co, Ni, among others) have been studied as pseudo-capacitors or battery-type electrodes [18–21]. Among them, NiO has received increasing attention because of its low cost, easy synthesis, well-defined redox behavior (Ni^{2+}/Ni^{3+}) and electrical conductivity. It is well established that morphology, particle size, porosity, and specific surface area of particulate materials may be tuned by the synthesis method, having a great

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: thayserick@hotmail.com (T.R. Silva), allanjp1993@hotmail.com (A.J.M. Araújo), damacedo@pq.cnpq.br (D.A. Macedo).

[†] These authors contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.176>

Received 16 November 2019; Received in revised form 14 December 2019; Accepted 21 December 2019

Available online 23 December 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jpcs>

Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity

Rafael A. Raimundo^{a,b,**}, Vinícius D. Silva^{c,d}, Eliton S. Medeiros^{c,d}, Daniel A. Macedo^{c,*}, Thiago A. Simões^{c,e}, Uílame U. Gomes^a, Marco A. Morales^{a,***}, Rodinei M. Gomes^b

^a Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRN, 59078-970, Natal, Brazil

^b Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^c Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^d Materials and Biosystems Laboratory (LAMAB), DEMAT, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil

^e Department of Materials Engineering, CETENS, UFRB, 44085-132, Feira de Santana, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

NiFe–NiFe₂O₄

SBS

Composite nanofibers

OER

Magnetic properties

ABSTRACT

Multifunctional nanomaterials are of great technological interest due to a wide range of applications. This study reports the structure, magnetic properties and electrocatalytic activity to oxygen evolution reaction (OER) of NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers prepared by solution blow spinning (SBS) with an average diameter of 133.4 nm. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that NiFe alloy crystallites have an average size of 26.3 nm. The magnetization versus temperature (M_T) and magnetization versus magnetic field (M_H) measurements show saturation magnetization of 123 emu g^{−1} and thermal blocking temperature of 117 K. The M_T measurements show a quick response of the composite sample to magnetic field variations of ±0.3 Oe, indicating that the solution blow spun material has great potential for magnetic sensor applications. From an electrocatalytic point of view, nanofibers show a low overpotential of 316 mV vs RHE at J = 10 mA cm^{−2}, and a significant turnover frequency (TOF) of 4.03 s^{−1} at only 400 mV. NiFe–NiFe₂O₄ nanofibers have an excellent chemical stability as revealed by chronopotentiometry analysis along 15 h. These results stand solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers in line with the best NiFe-based catalysts reported in the literature.

1. Introduction

Multifunctional nanomaterials have attracted considerable attention in the fields of physics, chemistry and materials science due to their wide range of technological applications [1–3]. Among them, NiFe metal alloys have been used in applications such as sensors [4], transformers [5], catalysts [6], electromagnetic wave absorbers [7], energy storage [8], biotechnology/biomedicine [9], and magnetic hyperthermia [10]. NiFe alloys have high saturation magnetization, high magnetic permeability, low coercive force and high Curie temperature [11–15]. Methods used to prepare NiFe alloys includes electrodeposition [16], electrical explosion of wire [17], mechanosynthesis [18], electrospinning [19], and hydrothermal synthesis [20]. NiFe alloy nanostructures have shown several morphologies including spheres [20], nanochains [21] and nanowires [19] with controllable compositions [22].

The NiFe alloys (50–80 at.% Ni) and invar alloys (30–40 at.% Ni) are technologically important due to their magnetic properties and low thermal expansion coefficient [23]. For electromagnetic applications, alloys with Ni concentrations above 30 at.% are the most versatile among soft magnetic materials with high ferromagnetic Curie temperatures. Below 30 at.% Ni, these alloys have an antiferromagnetic face-centered cubic (FCC) structure with relatively low Néel temperature. The magnetic permeability is higher for alloys with Ni content close to 80 at.%, while saturation magnetization and electrical resistivity achieve their highest values in the vicinity of 50 and 30 at.% Ni, respectively [24].

In the field of materials for energy sustainability, NiFe-based electrocatalysts have been developed for hydrogen production through of the water splitting (WS) [25–27]. The WS occurs by two half-reactions, hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction

* Corresponding author.

** Corresponding author. Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPB, 58051-900, João Pessoa, Brazil.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: rafael.alexandre19@hotmail.com (R.A. Raimundo), damacedo@pq.cnpq.br (D.A. Macedo), marco.moralestorres@gmail.com (M.A. Morales).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109325>

Received 22 October 2019; Received in revised form 21 December 2019; Accepted 25 December 2019

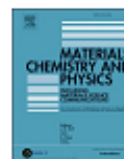
Available online 26 December 2019

0022-3697/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

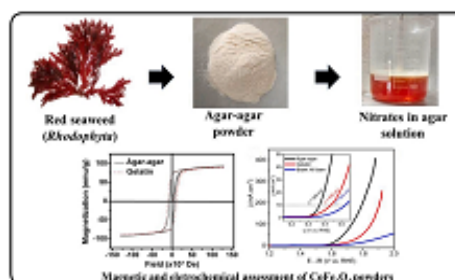
Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphysStructure, magnetic behavior and OER activity of CoFe_2O_4 powders obtained using agar-agar from red seaweed (*Rhodophyta*)Luciana S. Ferreira^a, Thayse R. Silva^a, Jakeline R.D. Santos^b, Vinícius D. Silva^a, Rafael A. Raimundo^c, Marco A. Morales^{d,*}, Daniel A. Macedo^{a,*}^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900, João Pessoa, Brazil^b Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRRN, 59078-970, Natal, Brazil^c Mechanical Engineering Postgraduate Program, UFPR, 58051-900, João Pessoa, Brazil^d Department of Theoretical and Experimental Physics, UFRRN, 59078-970, Natal, Brazil

HIGHLIGHTS

- Synthesis of CoFe_2O_4 powders using agar-agar from red seaweed (*Rhodophyta*).
- Cation site occupancy by Rietveld refinement and Mössbauer spectroscopy.
- Mössbauer and magnetic studies of CoFe_2O_4 at $T \leq 12$ K.
- CoFe_2O_4 as electrocatalyst for OER in alkaline medium.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Green synthesis
Agar-agar
 CoFe_2O_4
Magnetic properties
Oxygen evolution reaction

ABSTRACT

This work is the first report on the synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) powders by a proteic sol-gel green method that uses agar-agar from red seaweed (*Rhodophyta*). CoFe_2O_4 is also prepared using flavorless gelatin for the sake of comparison. The as-prepared powders are calcined at 1073 K and characterized by XRD, FESEM, Mössbauer spectroscopy (MS), and DC magnetometry. Electrodes made of CoFe_2O_4 powders were also investigated as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER), a reaction of high importance to produce pure H_2 through water splitting. The material obtained with agar-agar showed a particle size of 176 nm and effective magnetocrystalline anisotropy of 5.8×10^7 erg/cm³ (against 74 nm and 5.7×10^7 erg/cm³ for the gelatin-based sample). Magnetic assessment at 5 K showed a ferrimagnetic behavior for both samples. As an OER electrocatalyst, CoFe_2O_4 obtained with agar-agar attains an overpotential of 360 mV vs. RHE to generate 10 mA cm⁻², a Tafel slope of 69.2 mV dec⁻¹ and a turnover frequency (TOF) of 8.8×10^{-2} s⁻¹ (against 435 mV vs. RHE, 126.3 mV dec⁻¹ and 1.9×10^{-2} s⁻¹ for the gelatin-based sample). The electrocatalytic performance towards OER

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: marco.morales@ufpr.br (M.A. Morales), damed@pq.cnpq.br (D.A. Macedo).<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>

Received 11 April 2019; Received in revised form 29 June 2019; Accepted 10 July 2019

Available online 11 July 2019

0254-0584/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: Synthesis, surface defects and electrochemical assessment

Allan J.M. Araújo^{a,*}, Vinícius D. Silva^b, Angel R.O. Sousa^a, João P.F. Grilo^c, Thiago A. Simões^b, Daniel A. Macedo^{b,*}, Rubens M. Nascimento^a, Carlos A. Paskocimas^a

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFRN, 59078-970 Natal, Brazil

^b Materials Science and Engineering Postgraduate Program, UFPA, 58051-900 João Pessoa, Brazil

^c Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:

Powder synthesis

NiO

CeO₂

Doped ceria

Battery-like electrodes

ABSTRACT

NiO, CeO₂ and respective composites are extensively used in energy storage devices due to mostly their high electrochemical activity. However, the assessment of battery-like behavior of Ni-ceria based systems comprising (Ni or Gd)-doped ceria combined with NiO seems to be neglected in the literature. In this work, NiO and ceria-based solid solutions composite powders were obtained by a co-precipitation synthesis method. The structure and particle size of the calcined powders were investigated by X-ray diffractometry (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM), respectively. Oxidative states of composites were inspected by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performance of powders was evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and impedance spectroscopy. Refinement of the XRD patterns showed that powders have nanosized crystallites and mean size of particles within 20–70 nm were revealed by FESEM. The improved specific capacity of the NiO-CeO₂ electrode material (about 2.5 times higher than that of NiO-CGO at 5 mV s⁻¹) is due to an increase in Faradic reactions taken place on its surface with a higher fraction of defects (namely Ni³⁺, Ce³⁺ and oxygen vacancies), as determined by XPS. The superior electrochemical performance of the NiO-CeO₂ electrode is also confirmed by electrochemical impedance spectroscopy.

1. Introduction

Supercapacitors (also known as electrochemical capacitors) and batteries are promising electrochemical energy storage (EES) devices that have attracted significant attention due to the increasing demand for electrical energy supply. Unlike batteries, supercapacitors present higher power density, faster charge-discharge and longer cycle life. However, they have lower energy density than Li-ion batteries commonly used in domestic electronics [1–4]. Batteries are considered one of the most important and efficient energy storage devices due mostly to advances in their higher specific capacity and long cycling life [5]. Among other characteristics, the electrodes play a significant role in battery performance. In the electrodes, Faradic redox reactions responsible to the charge and discharge of the battery take place, therefore, transition metal oxides (TMOs) are preferably used to manufacture these components [6–9]. TMOs ions can present fast and reversible surface redox reactions properties with OH⁻, which is the most desirable scenario for enhanced performance of EES devices charge storage [10–13]. Additionally, TMOs as RuO₂, NiO, MnO₂,

Co₃O₄, and misfit-layered Ca₂Co₄O₉ compounds are known to have high electronic conductivity and electrochemical performances [5,14–21]. Research efforts are currently focused on producing low-cost electrodes with high theoretical capacities. Among promising electrode materials, NiO exhibits enhanced cycling properties and fast charge transfer when compared to others low-cost metal oxides with low capacity and limited power density [22–24]. In the current context, the discussion regarding capacitors and batteries, in which the electrochemical behavior is prevalently characteristic of battery-like materials rather than pseudocapacitive materials seem to be unclear observing the literature [10,11,25,26]. Independently, the materials selection for storage properties devices must take into consideration the close relation between specific surface of metal oxides particles and electrochemical activity properties.

CeO₂ (ceria) is also extensively studied because of its interesting redox properties (fast oxidation state change of Ce⁴⁺ to Ce³⁺ in a certain range of temperature and pressure of oxygen), high oxygen storage capacity (ability to store and release oxygen depending on the reaction condition), hydrophilic behavior (increasing the surface active sites),

* Corresponding authors.

E-mail addresses: allanmenezes@ufrn.edu.br (A.J.M. Araújo), damacedo@pq.cnpq.br (D.A. Macedo).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.222>

Received 3 November 2018; Received in revised form 27 December 2018; Accepted 30 December 2018

Available online 31 December 2018

0272-8842/ © 2018 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.