



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUACAO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPCEM

TESE DE DOUTORADO

**Otimização de espinélios à base de Cobalto para reação
de evolução de oxigênio em solução alcalina**

Thayse Ricardo da Silva

JOÃO PESSOA-PARAÍBA

Abril de 2024

Thayse Ricardo da Silva

**Otimização de espinélios à base de Cobalto para reação
de evolução de oxigênio em solução alcalina**

Tese apresentada à Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, junto ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

CO-ORIENTADORES: Dra. Luciana dos Santos Ferreira, Dr. Rafael Alexandre Raimundo e Dr. Allan Jedson Menezes de Araújo

JOÃO PESSOA-PARAÍBA

Abril de 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586o Silva, Thayse Ricardo da.

Otimização de espinélio à base de cobalto para
reação de evolução de oxigênio em solução alcalina /
Thayse Ricardo da Silva. - João Pessoa, 2024.
148 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo Macedo.

Coorientação: Luciena dos Santos Ferreira, Rafael
Alexandre Raimundo, Allan Jedson Menezes de Araújo.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Cobaltitas - Tipo espinélio. 2. Síntese verde. 3.
Reação de evolução do oxigênio. 4. Óxido de grafeno. I.
Macedo, Daniel Araújo. II. Ferreira, Luciena dos
Santos. III. Raimundo, Rafael Alexandre. IV. Araújo,
Allan Jedson Menezes de. V. Título.

UFPB/BC

CDU 546.73(043)

Otimização de espinélios à base de Cobalto para reação de evolução de oxigênio em solução alcalina

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, nível de doutorado, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em

Prof. Dr. _____ (UFPB)
Coordenador do PPCEM

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:



Documento assinado digitalmente
LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
Data: 30/04/2024 19:12:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Lizsandra Fernanda Araújo Campos (UFPB)

Examinador interno ao programa



Documento assinado digitalmente
RICARDO FRANCISCO ALVES
Data: 01/05/2024 12:46:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Ricardo Francisco Alves
Examinador externo ao programa

Assinado por: **Francisco José Almeida Loureiro**
Num. de identificação: 13434951
Data: 2024.04.29 14:43:24 -0100

Dr. Francisco José Almeida Loureiro



Documento assinado digitalmente
ALLAN JEDSON MENEZES DE ARAUJO
Data: 30/04/2024 08:30:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Allan Jedson Menezes de Araújo
Examinador externo à instituição e Co-orientador



Documento assinado digitalmente
RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO
Data: 01/05/2024 18:08:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Examinador externo à instituição e Co-orientador



Documento assinado digitalmente
LUCIENA DOS SANTOS FERREIRA
Data: 01/05/2024 18:18:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Luciena dos Santos Ferreira
Examinador externo à instituição e Co-orientadora



Documento assinado digitalmente
DANIEL ARAUJO DE MACEDO
Data: 02/05/2024 10:21:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo (UFPB)
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus,
A minha família, em especial, aos meus pais,
José Ricardo e Edite.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, cuja orientação, proteção e graça me conduziram ao longo desta jornada acadêmica. Sou profundamente grata por todas as experiências únicas que vivi, pelos desafios superados e pelas conquistas alcançadas.

Gostaria de dedicar um momento para expressar minha profunda gratidão a minha família, em especial, aos meus pais, José Ricardo e Edite. Seu apoio inabalável, amor incondicional e sacrifícios incansáveis foram fundamentais para minha realização acadêmica. Desde o início desta jornada, vocês estiveram ao meu lado, fornecendo orientação, encorajamento e apoio emocional.

Ao Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo, expresso minha profunda gratidão por sua confiança e orientação ao longo dos anos de graduação, mestrado e doutorado. Sua dedicação e apoio foram fundamentais para minha jornada acadêmica, permitindo-me alcançar meus objetivos e superar desafios. Agradeço sinceramente por sua mentoria e contribuição que foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal, e sou imensamente grata por tê-lo como orientador ao longo dessa jornada.

Aos meus co-orientadores Dra. Luciana dos Santos Ferreira, Dr. Allan Jedson Menezes de Araújo e o Dr. Rafael Alexandre Raimundo, pela parceria nos trabalhos publicados ao longo deste período e pela amizade sincera que compartilhamos. Sem a presença e o apoio de vocês, não teria sido possível alcançar essas conquistas.

Ao Prof. Dr. Duncan Fagg e co-supervisor Dr. Francisco Loureiro, expresso minha profunda gratidão pelo período do doutorado sanduíche em Portugal. Agradeço a oportunidade única e as experiências enriquecedoras que adquiri durante esse tempo. Também quero estender meu reconhecimento aos amigos do TEMA-UA, cuja companhia e apoio tornaram essa jornada ainda mais especial.

Aos meus amigos, quero expressar a minha profunda gratidão. A vocês, Alfredo, Glageane, Jakeline, Jess, Morena, Natália, Nelly, Rochana, Sloany, Thamy, Vinicius e Wesley, e em especial ao meu namorado João, sou imensamente grata. Suas palavras de incentivo, momentos de descontração e risadas foram essenciais para superar os desafios ao longo deste caminho. Cada um de vocês contribuiu de maneira única para tornar esta jornada mais significativa e alegre. Obrigada por estarem sempre ao meu lado, por me apoiarem nos momentos difíceis e celebrarem comigo nas conquistas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo: 200564/2022-6. Este estudo também foi financiado em parte pelos seguintes projetos:
<https://doi.org/10.54499/2020.02797.CEECIND/CP1589/CT0030>,
<http://doi.org/10.54499/PTDC/CTM-CTM/2156/2020>,
<https://doi.org/10.54499/PTDC/QUI-ELT/3681/2020>,

<https://doi.org/10.54499/2022.09319.PTDC>,
<https://doi.org/10.54499/2022.02498.PTDC>,
<https://doi.org/10.54499/UIDB/00481/2020> e
<https://doi.org/10.54499/UIDP/00481/2020> da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), e CENTRO-01-0145-FEDER-022083 do Programa Operacional da Região Centro - Portugal (Centro2020), no âmbito do Acordo de Parceria PORTUGAL 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Obrigada!

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos."

(Eleanor Roosevelt)

RESUMO

A melhoria da eficiência dos eletrocatalisadores utilizados como anodos na reação de evolução de oxigênio (OER) é crucial para avançar no processo de eletrólise da água, uma vez que esta etapa é determinante para a taxa global da eletrólise. Entre os materiais investigados para esta finalidade, as cobaltitas do tipo espinélio se destacam devido aos seus múltiplos estados de oxidação. Neste estudo, sintetizamos eletrodos de cobaltitas do tipo espinélio ($M\text{Co}_2\text{O}_4$, onde $M = \text{Cu}, \text{Mn}$) sobre espuma de níquel utilizando um método de síntese verde, empregando linhaça como agente polimerizante. Os eletrodos foram diretamente crescidos sobre o substrato poroso de níquel. As propriedades estruturais, microestruturais e químicas dos eletrodos foram investigadas por análises de DRX, MEV, TEM, FTIR e XPS. O eletrodo compósito $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ exibiu um baixo sobrepotencial de 340 mV vs RHE com densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} e uma inclinação Tafel de 71 mV dec^{-1} , demonstrando um desempenho eletrocatalítico superior a outros óxidos à base de Cu e Co relatados na literatura. O eletrodo MnCo_2O_4 mostrou um sobrepotencial de 319 mV (a uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}), uma inclinação Tafel de 82 mV dec^{-1} e excelente estabilidade eletroquímica por 15 horas. A partir disso, o eletrodo MnCo_2O_4 foi posteriormente otimizado com adição de óxido de grafeno, atingindo o menor sobrepotencial: 281 mV vs. RHE (40 mA cm^{-2}). Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) durante a OER demonstraram uma diminuição no componente resistivo associado a intermediários de superfície com a adição de óxido de grafeno. Esse fenômeno sugere uma reação faradaica intensificada, facilitada pela melhorada condução eletrônica. Além disso, foi demonstrada excelente estabilidade química e mecânica dentro da faixa de densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} a 60 mA cm^{-2} ao longo de 120 horas.

Palavras-chave: síntese-verde, cobaltitas do tipo espinélio, reação de evolução de oxigênio, óxido de grafeno.

ABSTRACT

Improving the efficiency of electrocatalysts used as anodes in the oxygen evolution reaction (OER) is crucial for advancing the water electrolysis process, as this step is decisive for the overall rate of electrolysis. Among the materials investigated for this purpose, spinel-type cobaltite stands out due to its multiple oxidation states. In this study, we synthesized spinel-type cobaltite electrodes (MCo_2O_4 , where $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$) on nickel foam using a green synthesis method, employing linseed as a polymerizing agent. The electrodes were directly grown on the porous nickel substrate. The structural, microstructural, and chemical properties of the electrodes were investigated by XRD, SEM, TEM, FTIR, and XPS analyses. The CuCo_2O_4 -CuO composite electrode exhibited a low overpotential of 340 mV vs RHE with a current density of 40 mA cm^{-2} and a Tafel slope of 71 mV dec^{-1} , demonstrating superior electrocatalytic performance to other Cu and Co-based oxides reported in the literature. The MnCo_2O_4 electrode showed an overpotential of 319 mV (at a current density of 40 mA cm^{-2}), a Tafel slope of 82 mV dec^{-1} and excellent electrochemical stability for 15 hours. Therefore, the MnCo_2O_4 electrode was further optimized with the addition of graphene oxide, achieving the lowest overpotential: 281 mV vs. RHE (40 mA cm^{-2}). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results during OER demonstrated a decrease in the resistive component associated with surface intermediates with the addition of graphene oxide. This phenomenon suggests an enhanced Faradaic reaction, facilitated by improved electronic conduction. Furthermore, excellent chemical and mechanical stability was demonstrated within the current density range of 10 mA cm^{-2} to 60 mA cm^{-2} over 120 hours.

Keywords: green synthesis, spinel-type cobaltite, oxygen evolution reaction, graphene oxide.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 O conceito de Economia do Hidrogênio verde	20
3.2 Tecnologias para produção de hidrogênio verde	21
3.3 Projeto de catalisadores para a produção de hidrogênio	24
3.4 Origem da atividade catalítica no Cobalto	28
3.4.1 Cobaltitas do tipo espinélio	29
3.4.2 Cobaltitas de cobre e manganês	31
3.4.3 Compósitos de óxido de grafeno reduzido $\text{MnCo}_2\text{O}_4(\text{GO})$ para OER	33
3.5 Eletrólise da água	34
3.5.1 Reações de evolução de hidrogênio e oxigênio	36
3.5.1.1 Mecanismo de OER	37
3.6 Descritores de atividade catalítica	39
3.6.1 Sobrepotencial	39
3.6.2 Análise de Tafel	40
3.6.3 Área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA)	41
3.6.4 Estabilidade	41
3.7 Crescimento direto de materiais nanoestruturados em espuma de níquel 3D	42
3.8 Síntese verde de nanopartículas	43
3.8.1 Linhaça (<i>Linum Usitatissimum</i>) como agente polimerizante	45
4 METODOLOGIA	47
4.1 Síntese das amostras	47
4.2 Preparação dos eletrodos de trabalho	48
4.2.1 Eletrodo $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$	48
4.2.2 Eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$	49
4.2.3 Eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GOx}$	50
4.3 Caracterização das amostras	51
4.3.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld	51
4.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	52

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	53
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	53
4.3.7 Caracterização eletroquímica para OER.....	53
5 RESULTADOS.....	57
<i>Capítulo I</i>	57
Síntese verde de nanopartículas do composto CuCo_2O_4 -CuO crescida na espuma de níquel para reação de evolução de oxigênio de alto desempenho ¹	57
<i>Capítulo II</i>	80
Síntese verde de nanopartículas de MnCo_2O_4 crescida em espuma de níquel 3D como eletrodo autossustentado para reação de evolução de oxigênio ²	80
<i>Capítulo III</i>	98
Otimização composicional de eletrocatalisadores MnCo_2O_4 com adição de óxido de grafeno para a reação de evolução de oxigênio ³	98
6 CONCLUSÃO	122
Referências.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das amostras.....	47
Tabela 2: Agente polimerizante utilizado nas sínteses.....	48
Tabela 3: Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e análise quantitativa de fase estimada pelo refinamento de Rietveld (índices de concordância também são mostrados).....	60
Tabela 4: Tipos de morfologias sintetizadas em espuma de Ni relatadas neste trabalho e na literatura.	62
Tabela 5: Atribuição de frequências de banda FT-IR observadas à espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$ e sua comparação com a literatura.	64
Tabela 6: Modos vibracionais da espectroscopia Raman da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ e sua comparação com a literatura.	67
Tabela 7: Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em CuCo_2O_4 para OER.....	70
Tabela 8: Resultados de ajuste dos dados EIS.	78
Tabela 9: Comparação da resistência à transferência de carga de diferentes catalisadores para OER.....	79
Tabela 10: Tamanho do cristalito, parâmetro de rede (a,b,c), análise quantitativa e fatores de concordância estimados pelo refinamento de Rietveld dos dados de XRD do pó MnCo_2O_4 e da espuma $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/NF}$ ($\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$).	83
Tabela 11: Ajuste dos resultados da EIS.....	94
Tabela 12: Comparação de propriedades de OER para diferentes eletrocatalisadores.	97
Tabela 13: Análise composicional da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e parâmetros ajustados dos espectros C 1s e O 1s do MCO e b) MCO-GO20.	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dados reais e futuros do consumo total global de energia dos anos 2020, 2030 e 2050. Adaptada de [47].	21
Figura 2 - Diferentes diagramas dos principais eletrolisadores comercialmente disponíveis. Adaptada de [47].	22
Figura 3 - Concepção racional de catalisadores que envolve etapas e metodologias para identificar e desenvolver novos materiais catalíticos com propriedades desejadas. Adaptada de [47].	26
Figura 4 - Estrutura da célula unitária (a) e distribuição de cátions (b, c) do espinélio MCo_2O_4 . Adaptado de [95].	30
Figura 5 - (a) Representação gráfica do reticulado hexagonal do grafeno, (b) Ligações σ e π resultantes da sobreposição de orbitais sp^2 e sobreposições de orbitais p, e (c) Grupos funcionais presentes na borda das folhas do óxido de grafeno. Fonte [111].	34
Figura 6 - Esquema dos ciclos de hidrogênio e oxigênio no sistema de armazenamento e conversão de energia renovável. Adaptado de [120].	35
Figura 7 - Representação esquemática das reações redox envolvidas na divisão da água. Adaptada de [118].	36
Figura 8 - (a) Mecanismo tradicional do processo OER no qual as transferências de prótons e elétrons estão envolvidas nos sítios metálicos. Adaptado de [133]. (b) Energia livre de reação de catalisadores reais e catalisadores ideais sob três potenciais de OER diferentes. Adaptado de [134].	38
Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo de transporte de íons para eletrocatalisadores (a) à base de pó e (b) à base de espuma de níquel 3D para eletrólise da água. Adaptado de [148].	43
Figura 10 - Mecanismo de síntese mediada por extratos vegetais de nanopartículas de metal e óxido metálico. Adaptado de [161].	47
Figura 11 - Ilustração esquemática da síntese dos eletrodos autossuportados (etapa a.1) na espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/GOx}$ e do eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ confeccionado pelo método convencional (etapa a.2).	51
Figura 12 - Método convencional para a obtenção do eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ e o método suportado na espuma de níquel para obtenção dos eletrodos $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{/CuO}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/GOx}$.	56
Figura 13 - (a) Padrão de DRX refinado do eletrodo $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$. Simulação das estruturas cristalinas das fases (b) Ni, (c) CuCo_2O_4 e (d) CuO realizada no software Vesta.	60
Figura 14 - Inspeção morfológica da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$. (a) imagem da espuma após a síntese, (b-e) imagens FESEM em diversas regiões acompanhadas da distribuição de tamanho de partícula e (f-j) mapeamento EDS da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$.	61
Figura 15 - Espectro FTIR do $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$.	63
Figura 16 - Espectros Raman da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ em: (a) $150\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ e (b) $150\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.	66
Figura 17 - Espectros XPS de alta resolução: a) O 1s; b) C 1s; c) Co 2p _{3/2} ; d) Cu 2p _{3/2} .	68
Figura 18 - Teste de desempenho OER de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$, espuma Ni e RuO_2 . (a) curva LSV (b) Tafel slope, (c) voltametria cíclica, (d) capacitância de dupla camada (C_{dl}), (e) área de superfície eletroquímica (ECSA), atividade de massa (J_m) e atividade específica (SA), e (f) cronopotenciometria em $J = 10\text{ mA cm}^{-2}$ por 15 h.	74
Figura 19 - (a) Voltametria de varredura linear (LSV) e (b) Padrões de difração de raios X da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ antes e depois dos testes eletroquímicos.	76

Figura 20 - (a) Gráficos representativos de Nyquist, (b) modelo de circuito equivalente e (c,d) gráficos de Bode.....	77
Figura 21 - Padrões de DRX refinados de (a) pó de MnCo_2O_4 e (b) espuma de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$.	82
Figura 22 - FESEM de MnCo_2O_4 crescida em espuma de Ni ($\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$): (a) imagem do eletrodo MnCo_2O_4 na espuma de Ni, (b) ampliação maior SEM, (c) alta resolução destacando as partículas de MnCo_2O_4 , (d, e, f, g, h, i) e mapeamento EDS correspondente a Ni, Mn, Co e O.	84
Figura 23 - (a) imagem TEM do pó de MnCo_2O_4 , (b) distribuição de tamanho de partícula, (c) imagem TEM de alta resolução e (d) SAED.	85
Figura 24 - (a) Espectro vibracional infravermelho de MnCo_2O_4 (b) e espectro Raman do MnCo_2O_4 cultivado em espuma de Ni ($\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$).	87
Figura 25 - Espectros do pó MnCo_2O_4 nas regiões (a) O 1s, (b) Mn 2p e (c) Co 2p.	88
Figura 26 - (a) Curvas LSV, (b) inclinações de Tafel, (c) corrente anódica (ia) em função da taxa de varredura e (d) ECSA.	90
Figura 27 - Espectros de impedância eletroquímica (EIS) de amostras de MnCo_2O_4 em (a) 1,1 V (a inserção mostra a amostra cultivada em espuma de Ni, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$), (b) 1,5 e (c) 1,7 vs. RHE. Os números indicam $\log_{10}$ da frequência medida. (d) Circuito equivalente utilizado para modelar os dados EIS.....	93
Figura 28 - (a) TOF vs η durante o regime OER, (b) Teste de cronopotenciometria realizado por 15 h em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, (c, d, respectivamente), Curvas LSV para teste inicial e após eletrólise por 15 h a 10 mA cm^{-2} dos eletrodos cultivados e depositados na espuma de Ni, (e) DRX refinado da amostra $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ antes e depois do teste de estabilidade.	95
Figura 29 - Imagens de MEV das amostras MCO e MCO/GO20: (a, b) imagens dos eletrodos na espuma de níquel, (c, d) maior ampliação de áreas selecionadas e (e,f) ampliação mostrando as nanopartículas de MCO e fase GO.	100
Figura 30 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS) da região C 1s para a) MCO e b) MCO-GO20 e da região O 1s para c) MCO e d) MCO-GO20.	102
Figura 31 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS) da região Co 2p para a) MCO e b) MCO-GO20 e da região de Mn 3s para c) MCO e d) MCO-GO20.....	104
Figura 32 - (a) Perfis LSV dos catalisadores a base de Co para OER em solução de KOH 1 M, (b) inclinação de Tafel e, (c) Capacitância eletroquímica de dupla camada calculada (C_{dl}) tratados em diferentes taxas de varredura CV.....	107
Figura 33 - (a) Curva do sobrepotencial para OER e (b) sobrepotenciais em diferentes densidades de corrente das amostras MCO e MCO-GO20. (c) áreas eletroquimicamente ativas (ECSA) a partir da capacitância eletroquímica de dupla camada (C_{dl}) calculada dos eletrodos MCO e MCO-GO20 tratadas em diferentes taxas de varredura a partir da CV.....	109
Figura 34 - Espectros de impedância típicos do eletrodo MCO medidos sob polarização anódica.	111
Figura 35 - Circuito equivalente para os eletrodos baseados em MCO.	112
Figura 36 - Resistências do eletrólito ($R_{el'lyte}$) e do eletrodo (R_{far} , R_s e R_p) em função da polarização DC aplicada (de 0,525 V a 0,8 V).....	113
Figura 37 - Diagramas de Bode para o eletrodo MCO em função do potencial aplicado: a) Gráficos de fase e b) Gráficos de magnitude.	113
Figura 38 - Valores de ajuste para C_{dl} e ϕ_{dl} em função do potencial.....	115
Figura 39 - Gráfico Tafel gerado a partir do EIS.	116
Figura 40 - Gráficos de Nyquist para os eletrodos baseados em MCO estudados, com frequência ($\log_{10}$) indicada por números.	117
Figura 41 - Resistências do eletrólito ($R_{el'lyte}$) e do eletrodo (R_s e R_p) em função do teor de óxido de grafeno.....	118

Figura 42 - a) DFRT das amostras MCO e MCO-GO20 usando uma metodologia descrita [292,293], b) C_ϕ para MCO e MCO-GO20.	119
Figura 43 - Cronoamperometria dos eletrodos (a) MCO e (b) MCO-GO20, (c) Solução do eletrólito após a cronoamperometria e, DRX dos eletrodos antes e após a Cronoamperometria dos eletrodos (d) MCO e (e) MCO-GO20.	121

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio (H₂) pode ser considerado um vetor energético, fazendo com que a produção de eletricidade a partir do H₂ seja uma das melhores soluções tecnológicas para a produção de energia limpa e totalmente renovável. Há uma grande disponibilidade e variação de insumos capazes de produzir hidrogênio e aplicar seu uso na geração de energia. Dentre os diversos meios de obtenção de H₂, a produção via eletrólise da água, por um processo denominado *water splitting*, tem se consolidado como o método mais promissor para a obtenção de H₂ como combustível [1,2].

Duas reações estão presentes no *water splitting*, a reação de evolução de hidrogênio (HER, sigla para *Hydrogen Evolution Reaction*) e a reação de evolução de oxigênio (OER, sigla para *Oxygen Evolution Reaction*) [3]. Em soluções alcalinas, a HER é a semi-reação catódica ($4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{(l)} + 2\text{H}_{2(g)}$), enquanto a OER é a semi-reação anódica e prossegue com a oxidação das espécies OH⁻ para formar água no estado líquido e gás oxigênio ($4\text{OH}^-_{(l)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} + 4\text{e}^-$). No entanto, a OER apresenta uma cinética lenta devido às múltiplas etapas da reação, o que eleva o consumo de energia para o processo completo [2].

Para aplicações em eletrocatalise, os eletrodos convencionais exigem moagem em pó para fabricação, além da adição de aglutinante para fortalecer a ligação entre as partículas e o coletor de corrente [4]. No entanto, o uso do aglutinante reduz a condutividade e bloqueia a estrutura porosa dos eletrodos, afetando o desempenho eletrocatalítico em longo prazo [5]. Sob tais circunstâncias, o desempenho eletrocatalítico de longo prazo em elevadas densidades de corrente não é viável devido à resistência interfacial inferior entre o coletor de corrente e o catalisador, bem como o descascamento do catalisador induzido pela formação de bolhas durante o seu uso em processos eletroquímicos [6]. Para serem utilizados em aplicações industriais, os catalisadores requerem exigências mais rigorosas, como a entrega de altas densidades de corrente com baixos sobrepotenciais, resistência mecânica e durabilidade em condições de evolução de gás intensa [7–10]. No entanto, até o momento, poucos catalisadores atendem a todos esses critérios simultaneamente. Portanto, há uma urgência no desenvolvimento de eletrocatalisadores autossustentáveis com elevado desempenho eletrocatalítico, estabilidade superior, condutividade eletrônica favorável e uma

estrutura macroscópica única, capazes de realizar eficientemente a oxidação da água em altas densidades de corrente com menores sobrepotenciais.

Os catalisadores à base de metais de transição, especialmente os que contêm cobalto (Co), têm sido extensivamente estudados como alternativas aos catalisadores à base de platina [11–16]. O cobalto é amplamente utilizado e pesquisado em diversas áreas da catálise, especialmente nos setores de energia. A excepcional atividade catalítica do Co é atribuída principalmente ao seu orbital d parcialmente preenchido ($3d^7$). Além de sua forma elementar, o cobalto também pode existir nos estados de oxidação Co^{2+} e Co^{3+} , facilitando a formação de compostos pela combinação com outros elementos ou suportes. Diversas nanoestruturas de compostos à base de Co têm sido exploradas para aumentar a atividade catalítica efetiva, expondo um maior número de sítios ativos. Do ponto de vista estrutural, os materiais tipo espinélio possuem a fórmula geral AB_2X_4 (sendo A e B íons metálicos), em que A representa cátions ocupando posições tetraédricas e B cátions ocupando posições octaédricas, enquanto os ânions do sítio X formam uma estrutura cúbica. É possível encontrar um grande número de espinélios com diferentes composições, devido as várias possibilidades de combinações entre os elementos metálicos existentes, o que abrange quase todos do grupo principal incluído os metais de transição [3].

A cobaltita de cobre ($CuCo_2O_4$) e o óxido de cobre (CuO) têm sido amplamente utilizados por representarem uma classe importante de materiais multifuncionais aplicados em diversos campos de pesquisa, como células a combustível, supercapacitores, baterias e eletrolisadores para OER [17–20]. As suas principais aplicações estão relacionadas às suas propriedades distintas: o CuO é um semicondutor do tipo p, com alta capacidade teórica e propriedades eletrocatalíticas, enquanto o $CuCo_2O_4$ apresenta estados de oxidação variados e abundância de sítios ativos [19,21,22]. Estudos recentes demonstraram que os nanocompósitos $CuCo_2O_4$ - CuO melhoram diversas propriedades, especialmente as propriedades eletroquímicas [23,24].

A cobaltita de manganês, como óxido binário, atrai considerável atenção em diversas áreas, como materiais magnéticos, catalisadores e materiais funcionais para supercapacitores [25]. Isso se deve à capacidade do $MnCo_2O_4$ de combinar as qualidades de ambos os componentes. Essa combinação resulta em excelentes propriedades eletroquímicas tornando o $MnCo_2O_4$ um eletrocatalisador promissor para OER [25–28]. Em particular, compostos contendo Co suportados em materiais

carbonáceos, como nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (N-CNTs) [29,30], óxido de grafeno reduzido (rGO) [31,32] e carbono poroso [33], têm demonstrado uma atividade eletrocatalítica aumentada, juntamente com uma melhoria na condutividade elétrica, facilitação do transporte de massa, melhor dispersão e exposição de locais catalíticos.

Diversos métodos de síntese foram aplicados para obtenção de cobaltitas, incluindo a síntese hidrotermal, a técnica de spray de plasma, o método de decomposição térmica, o método sol-gel e o *solution blow spinning* (SBS) [34–38]. Dentre esses, o método sol-gel vem se destacando por permitir a formação de materiais de forma muito rápida, simples e de baixo custo [39]. Como o bom desempenho eletroquímico dos eletrodos depende da alta área superficial, morfologia porosa e canais condutores, a rota sol-gel oferece a formação de estruturas únicas e promove contatos eletroativos [40].

Neste estudo, foi realizada a síntese de eletrodos de cobaltitas do tipo espinélio (MCo_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$) sobre a espuma de níquel. O método contempla a técnica sol-gel utilizando linhaça como agente polimerizante, onde o eletrodo é diretamente crescido sobre o substrato poroso de níquel. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos sintetizados foram avaliadas neste contexto. Os resultados encontram-se divididos em capítulos:

Capítulo 1 - Este capítulo apresenta o estudo das nanopartículas de CuCo_2O_4 -CuO crescidas no substrato de níquel e avalia seu desempenho na reação de evolução do oxigênio;

Capítulo 2 - Aborda uma comparação entre os eletrodos de MnCo_2O_4 preparados pelo método convencional (*drop-casting*) e pelo método crescido na espuma, destinados a serem utilizados como eletrocatalisadores para a reação de evolução do oxigênio; e

Capítulo 3 - Este capítulo discute a otimização composicional dos eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ para a reação de evolução do oxigênio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho de tese tem como foco o desenvolvimento de eletrolisadores, otimizando a síntese de materiais à base de cobalto, cobre e manganês como eletrodos para a reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar minuciosamente o impacto da síntese de MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$) diretamente sobre o substrato de níquel, focalizando nas propriedades eletroquímicas específicas relacionadas à oxidação da água (OER).
- Analisar a influência da adição de óxido de grafeno no desempenho eletroquímico do eletrodo MnCo_2O_4 .

Este trabalho de tese foi realizado em colaboração com pesquisadores da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e Universidade de Aveiro (UA). Essa colaboração permitiu o acesso a uma infraestrutura avançada e uma abordagem ampla dos problemas investigados, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias e produtos inovadores.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

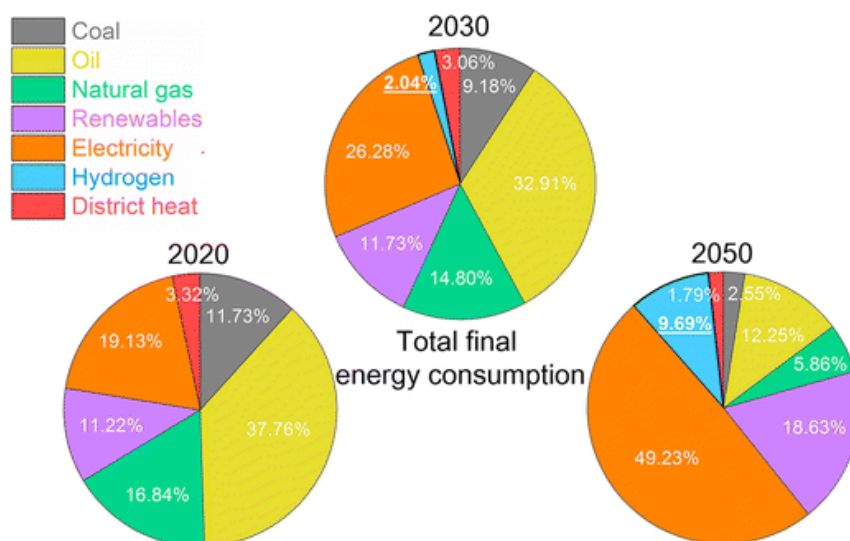
3.1 O conceito de Economia do Hidrogênio verde

Desde as revoluções industriais a crescente procura por recursos energéticos e o grande consumo de combustíveis fósseis não renováveis desencadearam severos problemas ambientais. Portanto, torna-se necessário como tópicos urgentes de investigação, o desenvolvimento sustentável de vetores de energia verde e suas principais explorações em meios de conversão e armazenamento de energia [41].

A economia do hidrogênio registrou um rápido crescimento na última meia década e mais ainda nos últimos dois anos. Mais de 30 países estabeleceram e anunciaram investimentos financeiros para apoiar o desenvolvimento de estratégias para o hidrogênio [42]. Este interesse no hidrogênio como portador de energia está atrelado ao seu potencial de descarbonização e no crescente potencial geopolítico e econômico no contexto da transição energética [43]. O hidrogênio é visto como um facilitador da transição devido à sua capacidade de atuar como matéria-prima essencial para produtos químicos e combustíveis sintéticos, descarbonizar sectores difíceis de reduzir, como a indústria pesada, e armazenar o excesso de eletricidade proveniente de energias renováveis intermitentes para a utilização posterior [44].

De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), a proporção da energia do hidrogênio na análise do consumo de energia final deverá aumentar para ~2% e ~10% em 2030 e 2050, respectivamente, juntamente com os níveis decrescente do consumo de combustíveis fósseis não renováveis, de acordo com o plano net-zero (Figura 1) [45]. Deverá ainda sofrer um aumento de ~0,51% e ~7,41% em 2030 e 2050, respectivamente, em comparação com 2020, nos níveis do consumo final das energias renováveis. E, conseqüentemente, o aumento nas demandas de energias renováveis promoverá o aumento no consumo de eletricidade de ~19,13% em 2020 para ~26,28% em 2030 e para ~49,23% em 2050 [46].

Figura 1 - Dados reais e futuros do consumo total global de energia dos anos 2020, 2030 e 2050. Adaptada de [47].



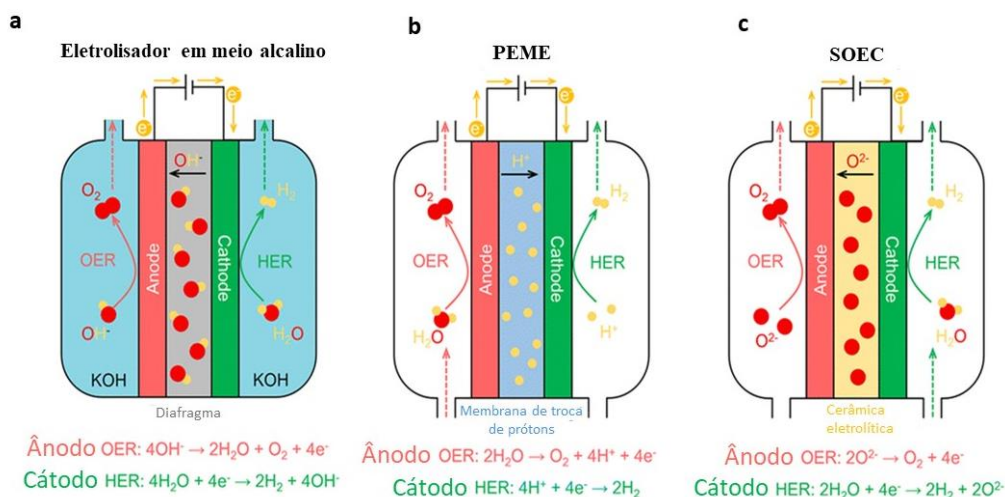
Dada a ampla aplicabilidade do hidrogênio em todos os setores e os crescentes compromissos financeiros e estratégicos globais, alguns investigadores previram a mudança do hidrogênio como uma tecnologia periférica, em grande parte não discutida, para uma tecnologia energética crítica que permeará as nossas casas, sistemas de energia, transporte, comunidades e a economia global [48].

3.2 Tecnologias para produção de hidrogênio verde

A produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água é um processo complexo que envolve vários aspectos físico-químicos e eletroquímicos [48]. Existem três tecnologias principais de eletrólise, categorizadas com base no eletrólito utilizado e na temperatura de operação. Essas tecnologias incluem eletrolisadores em meio alcalino, membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane electrolyser* - PEME) e célula eletrolisadora de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell* - SOEC) [48]. As principais diferenças entre esses tipos de células de eletrólise e as semirreações

eletroquímicas que acontecem no anodo e catodo são esquematizadas na Figura 2, considerando diferenças no eletrólito e nas faixas de temperatura de operação.

Figura 2 - Diferentes diagramas dos principais eletrolisadores comercialmente disponíveis. Adaptada de [47].



A eletrólise da água em um eletrolisador em meio alcalino (Figura 2a) é um processo que requer a presença de eletricidade. Este processo envolve duas reações distintas em meia célula: a reação de evolução do hidrogênio (HER) no catodo e a reação de evolução do oxigênio (OER) no anodo [49]. O eletrólito, que é líquido, atua como meio de transporte para as cargas químicas geradas durante a reação de um eletrodo para o outro. O transportador de carga iônica é o íon hidroxila (OH^-) com KOH/NaOH e água permeando através da estrutura porosa do diafragma para fornecer a funcionalidade da reação eletroquímica [50]. A tecnologia de eletrólise de água alcalina é madura e bem estabelecida, sendo empregada em escala de vários megawatts desde a década de 1920, principalmente em aplicações industriais [51]. Os eletrolisadores de água alcalina convencionais operam geralmente entre 70 °C e 90 °C, com uma densidade de corrente variando entre 0,1-0,5 A/cm² [48]. Esses eletrolisadores têm a capacidade de produzir hidrogênio com aproximadamente 99% de pureza [43]. Além disso, a flexibilidade dessa tecnologia permite a integração com fontes de energia renovável, como solar e eólica, o que pode contribuir para a redução do custo de capital associado ao processo [43].

A tecnologia de eletrólise de água PEME (Figura 2b) utiliza uma membrana de polímero sulfonado como eletrólito. Neste processo, os íons H^+ são os portadores de carga e a água permeia através da membrana, proporcionando a funcionalidade da reação eletroquímica. Comparada à eletrólise alcalina, a eletrólise de água PEME opera em temperaturas mais baixas (50-80 °C) e densidades de corrente mais altas (1-2 A/cm²), produzindo gases de alta pureza (99,99%) - hidrogênio e oxigênio [52]. Isso se deve à cinética mais rápida da reação de evolução do hidrogênio na eletrólise PEME, devido à área altamente ativa da superfície metálica dos eletrodos de Pt e ao pH mais baixo do eletrólito. Vários fabricantes de eletrolisadores de água PEME, em todo o mundo, desenvolvem sistemas em grande escala (até MW) para aplicações industriais e de transporte. Embora a estabilidade relatada do PEME seja de aproximadamente 60.000 horas com perda insignificante de desempenho, a estabilidade desejada é de 100.000 horas [53,54]. No entanto, os principais desafios associados à eletrólise de água PEME incluem o alto custo dos componentes, como materiais de eletrodo, coletores de corrente e placas bipolares.

A célula de eletrólise de água de óxido sólido (SOEC) converte energia elétrica em energia química, operando com água na forma de vapor em altas temperaturas (500-850 °C). Nesta abordagem é utilizada água na forma de vapor para produzir hidrogênio e oxigênio [55–57]. No lado do catodo, a molécula de água é reduzida a hidrogênio (H_2) e íons de oxigênio (O^{2-}) pela adição de dois elétrons. O hidrogênio é liberado da superfície do catodo e os íons de oxigênio restantes viajam através da membrana de troca iônica até o lado do anodo. No anodo, os íons de oxigênio são ainda oxidados para gerar oxigênio e elétrons. Esta forma pode reduzir significativamente o consumo de energia para dividir a água em hidrogênio e oxigênio, aumentando assim a eficiência energética. Esta melhoria na eficiência pode levar a uma redução substancial no custo do hidrogênio, uma vez que o consumo de energia é o principal contribuinte para o custo de produção de hidrogênio na eletrólise [58]. Além disso, a eletrólise de água com óxido sólido não requer o uso de eletrocatalisadores de metais nobres e oferece alta eficiência de conversão. No entanto, a comercialização dessa tecnologia tem sido travada pela estabilidade insuficiente a longo prazo. Até o momento, a estabilidade relatada é de apenas 20.000 horas com eletrólito fino de zircônia estabilizado com ítria [59].

A eletrólise da água é um processo eletroquímico bem estabelecido para a produção de hidrogênio verde, mas sua adoção mais ampla é crucial para reduzir os custos de produção e aumentar a eficiência. Para enfrentar os desafios globais das emissões líquidas zero e tornar o hidrogênio verde uma opção viável em larga escala, são necessárias melhorias e inovações significativas nesse processo. Isso inclui o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes, a redução dos custos dos materiais e componentes, bem como a implementação de práticas sustentáveis e ambientalmente amigáveis em toda a cadeia de produção de hidrogênio verde.

3.3 Projeto de catalisadores para a produção de hidrogênio

A eficiência global e a estabilidade desses eletrolisadores dependem grandemente dos eletrocatalisadores utilizados para as reações de oxigênio e hidrogênio. No entanto, os catalisadores de última geração para essas reações são frequentemente caros e escassos. Por exemplo, materiais como Pt, Pd e Rh são recursos limitados e caros para a HER, enquanto RuO_2 e IrO_2 são escassos e caros para a OER [60,61]. Essa limitação no acesso à materiais de alta qualidade pode representar um desafio para a produção em larga escala de eletrolisadores de água eficientes e economicamente viáveis. Recentemente, foram desenvolvidos alguns eletrocatalisadores promissores à base de metais não nobres para a OER, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. Entre esses catalisadores, destacam-se os espinélios à base de cobalto modificados com La e Mn, o Co_2MnO_4 , os óxidos de $\gamma\text{-MnO}_2$ [62] e o sal Ba em Co-poliânion fosfotungstato [63]. No entanto, esses materiais ainda requerem maior otimização e aprimoramento em relação à atividade e estabilidade para serem completamente viáveis em aplicações práticas. Além disso, devido às interações interfaciais da água com os catalisadores, que resultam na formação de prótons de hidrogênio, o HER em meio alcalino é mais lento em comparação com o HER em meio ácido [64]. Por essa razão, há uma demanda significativa para o projeto e desenvolvimento de alternativas que aumentem a estabilidade em meio ácido e facilitem o HER em meio alcalino [65].

Alguns autores têm discutido princípios e metodologias de projeto de catalisadores para a produção de hidrogênio verde, abordando aspectos como morfologias dos materiais, propriedades físico-químicas macroscópicas, informações estruturais em nível molecular e características estruturais eletrônicas. Além disso, eles

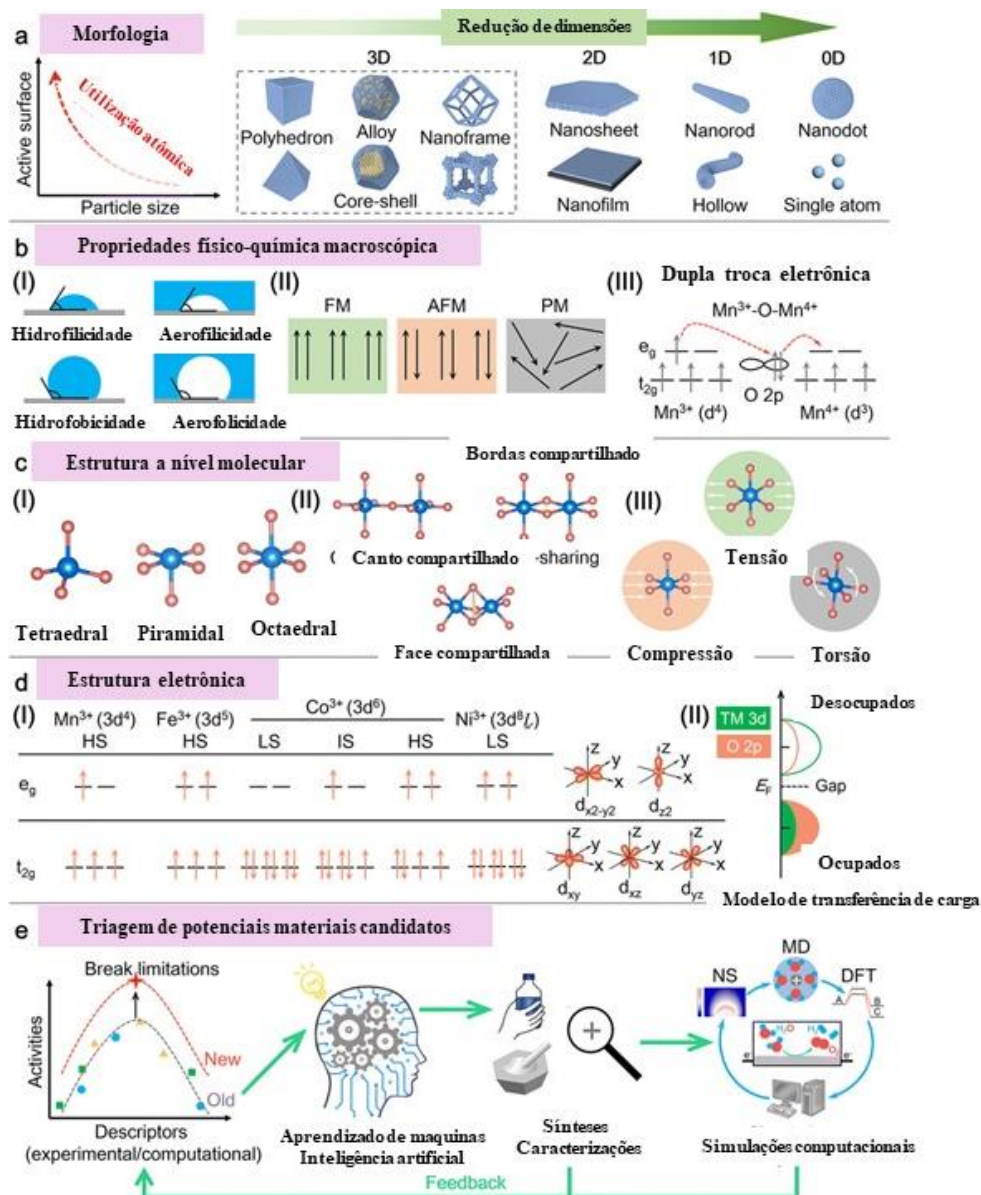
ofereceram informações sobre a triagem eficaz de candidatos a materiais promissores, visando reduzir o tempo e o custo necessários para o projeto e desenvolvimento do catalisador. Essa abordagem integrada busca otimizar a eficiência e a estabilidade dos catalisadores, promovendo avanços na produção de hidrogênio verde [57,66,67].

No que diz respeito às morfologias dos catalisadores, as nanotecnologias são amplamente aplicadas para aumentar as áreas superficiais dos materiais e melhorar a utilização atômica e o desempenho da catálise. A Figura 3a destaca que a redução do tamanho das partículas dos catalisadores aumenta as suas áreas superficiais ativas, o que é conhecido como efeito de tamanho [66]. A aplicação de diversas nanotecnologias pode reduzir efetivamente o tamanho das partículas do catalisador, beneficiando a sua eficiência. Para catalisadores à base de metais nobres, isso pode reduzir o uso de metais preciosos e diminuir os custos. No entanto, é necessário desenvolver nanomateriais rentáveis para futura comercialização. Além disso, a introdução de múltiplos elementos em eletrocatalisadores pode ter efeitos de alta entropia para reduzir sobrepotenciais e inclinações de Tafel para a OER e HER [68].

As propriedades físico-químicas macroscópicas, como o ângulo de contato líquido/gás-sólido do material, o magnetismo e a capacidade de transferência de elétrons, são frequentemente otimizadas para melhorar a eficiência catalítica. O ângulo de contato líquido/gás-sólido, quando menor que 90° , indica hidrofiliabilidade/aerofiliabilidade, enquanto acima de 90° , demonstra hidrofobicidade/aerofobicidade [69] (Figura 3b,I). A superfície hidrofílica/aerofílica pode facilitar a adsorção de reagentes, enquanto a aerofobicidade pode promover a dessorção dos produtos, evitando a cobertura nos sítios ativos do material, melhorando assim a cinética da reação [69]. O ajuste da superfície do material pode ser eficaz na moderação do ângulo de contato e na otimização da eficiência catalítica [70]. Em relação ao magnetismo dos materiais, o ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AFM) e paramagnetismo (PM) influenciam nas características de adsorção/dessorção de intermediários e no transporte de elétrons na divisão eletroquímica da água (Figura 3b,II). A aplicação de campos magnéticos externos pode aumentar esses efeitos em materiais contendo FM, acelerando a catálise e a eletrólise da água [71]. Quanto à transferência de elétrons (Figura 3b,III), a alta condutividade elétrica dos catalisadores impulsiona o transporte de elétrons e a cinética eletroquímica na divisão da água. Fenômenos como a dupla troca eletrônica e a supertroca podem acelerar a transferência

de elétrons e melhorar o desempenho na eletrólise da água, contribuindo para a eficiência catalítica do material [72].

Figura 3 - Concepção racional de catalisadores que envolve etapas e metodologias para identificar e desenvolver novos materiais catalíticos com propriedades desejadas. Adaptada de [47].



As propriedades estruturais dos materiais proporcionam locais ativos e estáveis em nível molecular, o que é crucial para a atividade e estabilidade da eletrólise da água. As menores unidades estruturais, como unidades tetraédricas, piramidais e octaédricas (Figura 3c,I), desempenham diferentes papéis na coordenação química para adsorver e dessorver reagentes, intermediários e produtos, afetando assim o desempenho da catálise [73–75]. A conexão entre essas unidades estruturais inclui configurações de compartilhamento de canto, borda e face, que determinam os diferentes estados de sítios ativos e estáveis [76,77] (Figura 3c,II). A curta distância entre íons adjacentes cria caminhos de reação mais eficientes, enquanto um maior número de ligações combinadas pode estabilizar a estrutura, melhorando a durabilidade da eletrólise da água. Compreender as estruturas moleculares dos materiais é essencial para o projeto racional do catalisador. Além disso, a deformação induzida pelas estruturas dos materiais pode ser ajustada para otimizar o desempenho da eletrólise da água, moderando as capacidades de adsorção e dessorção dos eletrocatalisadores [78] (Figura 3c,III).

Nas condições eletroquímicas da eletrólise da água ocorrem processos de oxidação e redução, acompanhados por variações nas propriedades estruturais e eletrônicas do material, como valência, spin e estados orbitais [79]. Entre os íons de metais de transição, os íons 4d e 5d geralmente exibem um estado de baixo spin devido aos seus fortes campos cristalinos [80], enquanto os íons 3d possuem estruturas eletrônicas mais complexas [81]. Por exemplo, íons 3d trivalentes (Figura 3d I) em uma configuração octaédrica se dividem em orbitais de alta e baixa energia, e sua ocupação determina se estão em estado de alto spin, baixo spin ou intermediário. Vários parâmetros estruturais eletrônicos, como ocupação, covalência e energia de transferência de carga, têm sido explorados como descritores de atividade para orientar o projeto de materiais para eletrólise de água. Modelos físicos, como o modelo de transferência de carga, têm sido utilizados para entender as correlações entre esses parâmetros estruturais eletrônicos [82,83]. A relação entre orbitais desocupados e ocupados e a energia de transferência de carga influencia a capacidade dos materiais de promover a adsorção/dessorção de prótons no HER e participar da reação de redução de oxigênio (Figura 3d,II). A covalência e a posição dos centros de banda orbitais também afetam a capacidade do material de facilitar essas reações [82,84]. Essas conclusões são cruciais para o projeto racional das propriedades estruturais eletrônicas dos materiais, visando otimizar o desempenho da eletrólise da água.

Para selecionar e explorar efetivamente eletrocatalisadores para a produção de hidrogênio verde são propostos caminhos e metodologias racionais e instrumentais (Figura 3e). Inicialmente, dados de diversos parâmetros físico-químicos experimentais e computacionais são coletados e utilizados como entrada em algoritmos de aprendizado de máquina. Esses algoritmos revelam relações entre os parâmetros físico-químicos dos materiais e seu desempenho, auxiliando na identificação de novos catalisadores promissores. Os materiais previstos são sintetizados experimentalmente e caracterizados, oferecendo insights detalhados sobre suas propriedades. Metodologias de projeto de experimentos e análises estatísticas ajudam a compreender as relações estrutura-atividade [85,86]. Os resultados experimentais e computacionais são usados para realizar simulações numéricas e cálculos teóricos, revelando possíveis mecanismos de catálise em diferentes níveis de escala. Esses dados podem complementar e superar limitações anteriores de estrutura-atividade, impulsionando o desenvolvimento de novos materiais. Por meio de triagem contínua e atualizações, mais eficientes e robustos são desenvolvidos, promovendo a futura comercialização de tecnologias de hidrogênio verde.

3.4 Origem da atividade catalítica no Cobalto

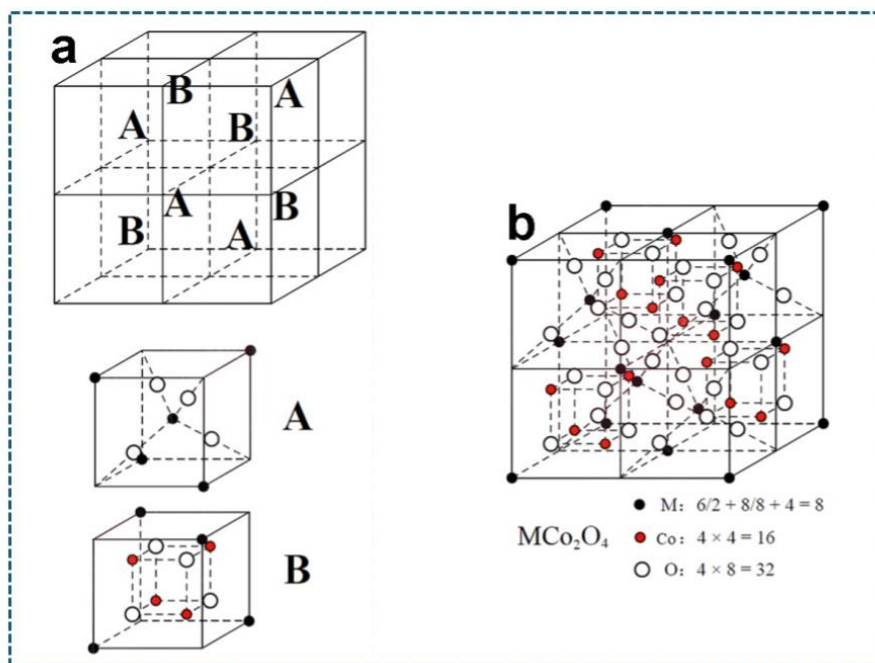
O cobalto, um metal de transição de primeira linha, destaca-se pela sua capacidade de trocar elétrons com espécies externas, estando presentes em uma variedade de estados de oxidação e podendo alternar facilmente entre esses estados [87–89]. O cobalto apresenta três orbitais d disponíveis, permitindo uma interação ideal com as espécies químicas que chegam à superfície, formando ligações que não são nem muito fortes nem muito fracas, auxiliando na absorção e dessorção de reagentes e produtos. Além disso, os defeitos estruturais, como lacunas na rede cristalina perto da superfície, tornam os sítios de cobalto ainda mais cataliticamente ativos devido à natureza descoordenada desses sítios [90]. O óxido de cobalto mais estável (Co_3O_4) é composto por dois estados de oxidação, Co^{2+} e Co^{3+} , podendo alterar sua proporção apenas empregando condições redox [91]. Essa característica é vantajosa para a formação de complexos com reagentes, pois o cobalto pode passar por reações redox para fornecer ou absorver elétrons conforme necessário para promover a reação [92]. Dessa forma, as espécies de cobalto têm a capacidade de formar mais de um íon para

exibir catálise na solução. Devido a todas essas propriedades únicas, cerca de 90% do cobalto é utilizado com interesse em diferentes setores, principalmente em duas aplicações principais: reações de dessulfurização para remover enxofre de porções do gás natural e produtos petrolíferos refinados, e processo Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis sintéticos a partir de gás natural [93].

3.4.1 Cobaltitas do tipo espinélio

Considerando que a distribuição de cátions na estrutura cristalina tem um impacto significativo no desempenho dos materiais espinélio, é crucial discutir os detalhes em escala atômica da estrutura cristalina do espinélio à base de cobalto MCo_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn, Cu, Fe$ e Mn) e a distribuição dos cátions na rede cristalina [94]. A célula unitária do espinélio é composta por oito pequenas unidades cúbicas, das quais quatro são do tipo A e quatro são do tipo B, conectadas entre si (Figura 4a). Cada unidade do tipo A ou do tipo B possui quatro íons de oxigênio (O^{2-}) com um total de 32. Os íons metálicos M estão localizados no centro (interstício tetraédrico) da unidade do tipo A e em metade dos vértices das oito pequenas unidades cúbicas, totalizando 8. Os íons de cobalto ocupam quatro interstícios octaédricos em cada pequena unidade cúbica, totalizando 16. Portanto, a fórmula geral da célula unitária do espinélio à base de cobalto é $M_8Co_{16}O_{32}$ e a fórmula química simplificada é MCo_2O_4 (Figura 4b) [95].

Figura 4 - Estrutura da célula unitária (a) e distribuição de cátions (b, c) do espinélio MCo_2O_4 . Adaptado de [95].



A estrutura cristalina do espinélio apresenta variações com base na distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Na estrutura do espinélio normal, representado pela fórmula $M[Co_2]O_4$, o cátion M (fora dos colchetes) e o cátion Co (dentro dos colchetes) ocupam, respectivamente, os interstícios tetraédricos e os interstícios octaédricos. Os ânions O^{2-} ocupam os vértices dos tetraedros nas ligações M-O e nos octaedros nas ligações Co-O. Na estrutura do espinélio inverso, representado pela fórmula $Co[MCo]O_4$, o cátion M e metade do cátion Co ocupam os interstícios octaédricos, enquanto a outra metade do cátion Co ocupa os interstícios tetraédricos. Para o caso de espinélio complexo, representado pela fórmula $Co_x M_{1-x}[M_x Co_{2-x}]O_4$, onde x é o parâmetro de inversão que varia entre 0 e 1, os íons M estão nos sítios tetraédricos e os íons Co estão nos sítios octaédricos. Quando $x = 0$, o espinélio é considerado normal, quando $x = 1$ é considerado inverso e para valores intermediários

de x , é considerado um espinélio complexo. Na prática, a maioria dos espinélios preparados apresenta alguns defeitos intrínsecos ou não está exatamente em uma posição intermediária entre a estrutura normal e a inversa. Portanto, a expressão pode ser modificada para $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}[\text{M}_x\text{Co}_{2-x}]\text{O}_4$, onde $0 \leq x \leq 1$. O parâmetro x é o parâmetro de inversão, definido como a fração de sítios M tetraédricos substituídos pelo cátion Co [94,96].

3.4.2 Cobaltitas de cobre e manganês

A dopagem é um fator bem estabelecido no aumento das atividades intrínsecas dos catalisadores. A substituição de uma fração apropriada dos íons em uma rede de óxido metálico de espinélio hospedeiro por outros íons metálicos pode aumentar sua atividade [97]. A dopagem causa distorções na estrutura do espinélio, que alteram a concentração de vacâncias de oxigênio e os sítios ativos formam, assim, catalisadores com novas morfologias e propriedades catalíticas aprimoradas. Em geral, os íons metálicos com estados de oxidação variáveis têm sido considerados modificadores ativos que podem ajustar a ligação química ou o estado superficial de eletrodos de óxido metálico, aumentando assim a atividade de oxidação catalítica [97].

Como abordado anteriormente, na estrutura cristalina do Co_3O_4 , muitos cátions divalentes podem substituem o Co^{2+} , formando óxidos bimetálicos MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}$ e Mn) [98]. A inclusão desses íons de metais de transição, especialmente aqueles com múltiplos estados de oxidação, induz reações redox mais variadas, uma atividade eletroquímica superior e uma condutividade elétrica ainda maior em comparação com MO monometálico e Co_3O_4 [99]. Essa substituição alivia os problemas de cinética estruturalmente lentos, resultando em melhorias a nível atômico. O acoplamento de dois metais de transição emerge como um método eficaz para aprimorar o desempenho do Co_3O_4 puro, gerando um efeito sinérgico que oferece potencial promissor para a melhoria da capacitância e condutividade.

Devido ao custo acessível e à compatibilidade ambiental do cobre [100,101], a incorporação de íons Cu^{2+} promove um aumento na condutividade elétrica do CuCo_2O_4 em comparação com o cobre isolado ou o óxido de cobalto [19,102]. Além disso, conforme mencionado anteriormente, a presença do par redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ favorece o

aumento da atividade eletroquímica [19]. Foram produzidos filmes de CuCo_2O_4 com diversas morfologias por meio de síntese hidrotérmica utilizando diferentes solventes químicos. Estes filmes foram então avaliados quanto às suas atividades bifuncionais, relacionadas ao armazenamento de energia e à reação de evolução de oxigênio, para a catálise da divisão da água em meio alcalino de KOH. A melhor atividade catalítica foi observada na amostra composta por nanofolhas de CuCo_2O_4 , apresentando um sobrepotencial de aproximadamente 290 mV a uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e uma inclinação de Tafel de 117 mV dec^{-1} [102]. Zhang e Hanwei [17] conseguiram com êxito depositar nanofolhas de CuCo_2O_4 diretamente na espuma de níquel. Essas nanofolhas demonstraram requerer apenas um baixo sobrepotencial de 220 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} para a Reação de Evolução de Oxigênio (OER), enquanto mantêm uma excelente durabilidade a longo prazo.

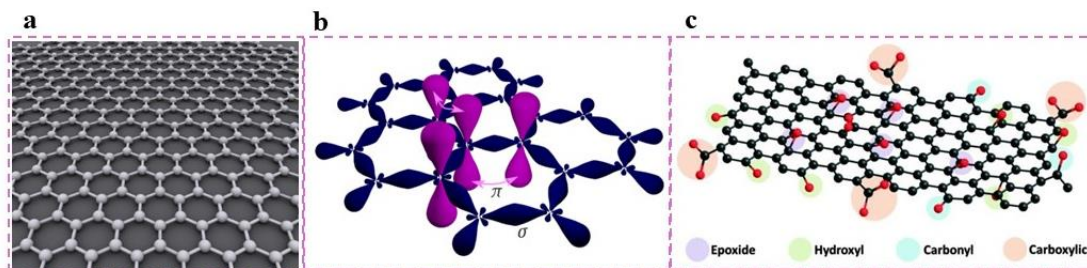
O MnCo_2O_4 apresenta reações redox distintas quando utilizado em análises eletroquímicas. Essa propriedade está relacionada às interações entre a distribuição dos cátions de manganês e cobalto alterando os parâmetros de síntese e a composição. A introdução de cátions de manganês facilita o aumento da condutividade elétrica intrínseca do material, resultando em uma diminuição da tensão de operação necessária [103]. Zhang e colaboradores conseguiram sintetizar $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{CoS}$ sobre a espuma de níquel de forma vertical pelo método hidrotérmico e posteriormente pelo método de deposição química. Os eletrodos apresentaram alta eficiência e estabilidade duradoura para a OER, o sobrepotencial de 280 mV a 20 mA cm^{-2} com inclinação de Tafel de 139,19 mV dec^{-1} [104]. No estudo realizado por Shim e colaboradores, nanoestruturas de MnCo_2O_4 foram sintetizadas diretamente na espuma de níquel por meio de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de reação: 3, 6, 12 e 24 horas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram a influência do tempo de reação na morfologia das nanoestruturas de MnCo. Além disso, os eletrocatalisadores sintetizados demonstraram uma boa atividade catalítica tanto para a HER quanto para OER em solução de 1,0 M de KOH. O eletrocatalisador MnCo-24 destacou-se entre os demais preparados, apresentando inclinações Tafel de 140 e 148 mV dec^{-1} e baixos sobrepotenciais de 200 e 178 mV para OER e HER, respectivamente, a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} [105]. Outra pesquisa significativa, liderada pelo grupo de Guan, envolveu a fabricação de nanofios de MnCo_2O_4 revestidos com uma camada de hidróxido duplo de NiFe (NiFe-LDH) ($\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$) como um

eletrocatalisador composto, preparado por um método hidrotérmico. Este eletrodo foi aplicado na eletrólise da água do mar e demonstrou baixos sobrepotenciais de 219 e 245 mV a uma densidade de corrente relativamente alta de 100 mA cm^{-2} em águas alcalinas simuladas e naturais, respectivamente, como eletrocatalisador anódico. Além disso, observou-se que a camada de NiFe-LDH nos nanofios de MnCo_2O_4 poderia atuar como uma barreira protetora contra íons cloreto (Cl^-), impedindo a corrosão do anodo, enquanto simultaneamente melhorava a área de superfície ativa e as propriedades intrínsecas dos nanofios de MnCo_2O_4 , permitindo uma rápida cinética. Enquanto isso, os estados de alta valência de Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} e Fe^{3+} desempenharam um papel vital nas reações eletroquímicas [106].

3.4.3 Compósitos de óxido de grafeno reduzido $\text{MnCo}_2\text{O}_4(\text{GO})$ para OER

A adição de materiais carbonáceos aos espinélios aumentam a área superficial e a condutividade eletrônica dos eletrodos [107–109]. O grafeno é composto por folhas de carbono organizadas em uma estrutura bidimensional hexagonal, formando uma espécie de "favo de mel". Cada átomo de carbono no grafeno está ligado a três outros átomos de carbono por meio de ligações covalentes sigma (σ) em uma configuração de hibridização sp^2 . Isso significa que os três orbitais híbridos sp^2 de cada átomo de carbono se sobrepõem com os orbitais sp^2 dos átomos de carbono vizinhos, formando uma rede planar, Figura 5(a,b). As ligações σ mantêm a estrutura planar do grafeno, enquanto as ligações π (resultantes da sobreposição de orbitais p) formam uma nuvem de elétrons acima e abaixo do plano da folha de grafeno. Essa nuvem de elétrons π é responsável pela alta condutividade elétrica do grafeno [110].

Figura 5 - (a) Representação gráfica do reticulado hexagonal do grafeno, (b) Ligações σ e π resultantes da sobreposição de orbitais sp^2 e sobreposições de orbitais p , e (c) Grupos funcionais presentes na borda das folhas do óxido de grafeno. Fonte [111].



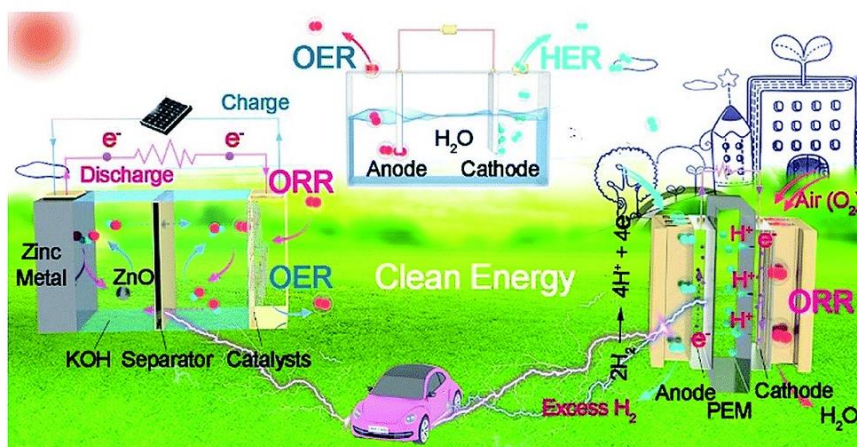
O óxido de grafeno (GO) é uma forma derivada do grafeno, consistindo em uma única camada de óxido de grafite. É geralmente produzido por meio do tratamento químico do grafite por oxidação, seguido pela dispersão e esfoliação em água ou solventes orgânicos apropriados. O GO contém vários grupos funcionais contendo oxigênio, principalmente grupos hidroxila e epóxi no plano basal, e em menor quantidade carboxila, fenol, lactona e quinona nas bordas da folha (Figura 5c). Esses grupos funcionais tornam o GO funcionais, permitindo a produção de soluções bem dispersas de folhas de GO individuais em água e solventes orgânicos. Essas características fazem do GO um material promissor para uma variedade de aplicações, incluindo nanocompósitos. O óxido de grafeno reduzido (rGO) é obtido através de tratamentos adicionais de esfoliação redutora do GO [112]. Em compósitos como MCo_2O_4/rGO , o rGO tem sido empregado para aumentar a área superficial e a condutividade eletrônica. Além disso, fornece canais eletricamente condutores nos quais os materiais ativos são decorados, o que melhora o desempenho de dispositivos como supercapacitores [113,114].

3.5 Eletrólise da água

A eletrólise da água é uma técnica estabelecida e simples, oferecendo uma promissora abordagem verde para a produção de hidrogênio sustentável e de alta pureza. Essa tecnologia se destaca ao ser conduzida com fontes renováveis de energia, sem gerar dióxido de carbono, um gás de efeito estufa [115,116]. Por exemplo, é possível converter eletricidade proveniente de fontes renováveis, como energia solar e eólica, em hidrogênio praticamente puro por meio da eletrólise da água em larga escala.

Dessa forma, as energias renováveis disponíveis que são intermitentes podem ser armazenadas e então utilizadas quando necessário. Além da eletrólise da água, existem outras técnicas para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, como a termólise e a fotoeletrolise [117]. A energia solar é particularmente vantajosa nesse contexto, sendo a mais abundante para suprir as demandas energéticas por meio da eletrólise da água utilizando células fotovoltaicas. Enquanto a termólise exige reatores de altas temperaturas para decompor as moléculas de água, a fotoeletrolise necessita de fotorreatores mais complexos. Notavelmente, esses sistemas dependem altamente de uma série de reações eletroquímicas, incluindo a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER), no sistema de armazenamento de energia por divisão eletrocatalítica de água, a reação de oxidação de hidrogênio (HOR) e a reação de redução de oxigênio (ORR) em células de combustível, e ORR e OER em baterias metal-ar recarregáveis eletroquimicamente (Figura 6) [118,119]. Portanto, para uma produção em larga escala de hidrogênio, a divisão eletroquímica da água, utilizando eletrocatalisadores bifuncionais, emerge como um método mais eficiente.

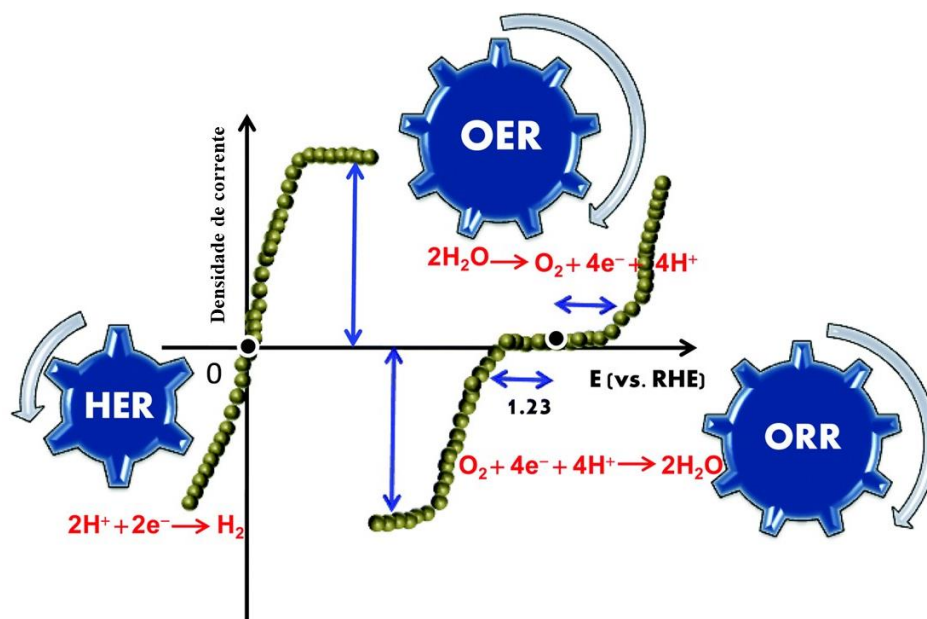
Figura 6 - Esquema dos ciclos de hidrogênio e oxigênio no sistema de armazenamento e conversão de energia renovável. Adaptado de [120].



3.5.1 Reações de evolução de hidrogênio e oxigênio

As reações de evolução do hidrogênio (HER) e de evolução do oxigênio (OER) desempenham papéis distintos nas metades catódicas (redutivas) e anódicas (oxidativas), respectivamente, do processo de divisão da água. A Figura 7 apresenta as equações de reação de meia célula e curvas típicas de polarização em estado estacionário para os processos mencionados acima. Uma dessas reações envolve a reação de HER, relacionada ao hidrogênio, com um potencial de equilíbrio de 0 V em relação ao eletrodo de hidrogênio reversível (RHE). A outra envolve a reação de OER, relacionada ao oxigênio, com um potencial de equilíbrio de 1,23 V. Entretanto, na prática, as barreiras energéticas precisam ser superadas, o que significa que apenas algumas reações podem ocorrer no potencial de equilíbrio termodinâmico. O potencial mínimo ou máximo em que uma reação catódica pode ocorrer e começar a produzir produtos é conhecido como potencial de início. Enquanto isso, o sobrepotencial (η) representa o excesso de potencial necessário para desencadear processos eletroquímicos acima do potencial de equilíbrio da linha de base [121,122]. No momento, há uma carência de eletrocatalisadores altamente ativos, de baixo custo e estáveis para viabilizar a produção de hidrogênio em larga escala [123–126].

Figura 7 - Representação esquemática das reações redox envolvidas na divisão da água.
Adaptada de [118].

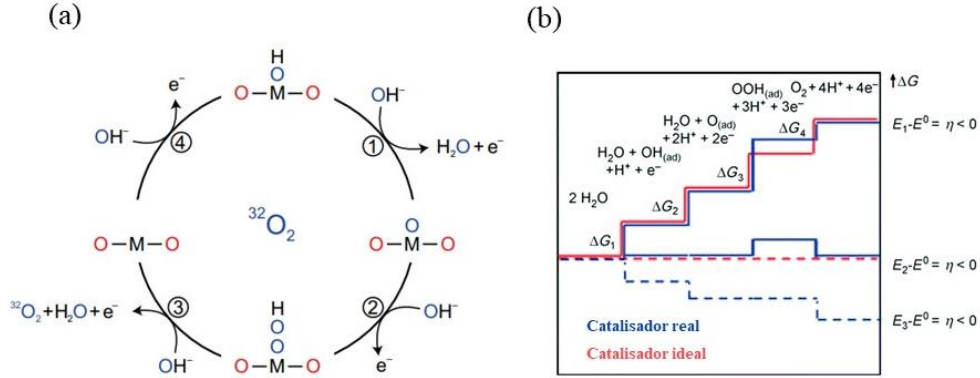


A reação de OER assume uma importância em diversas aplicações de conversão e armazenamento de energia, incluindo a divisão da água, baterias metal-ar e células de combustível [127–129]. Entre a HER e a OER, a OER tende a ter uma cinética mais lenta devido as etapas de transferência de elétrons acopladas a múltiplos prótons [130,131]. Eletrocatalisadores como IrO₂ e RuO₂, compostos por óxidos de metais preciosos, são frequentemente utilizados como referência para a OER. No entanto, a escassez e o alto custo desses materiais limitam sua aplicação em dispositivos de separação de água em larga escala. Um dos principais descritores para avaliar a atividade da OER é a energia livre de Gibbs do hidrogênio adsorvido, $|\Delta G_H|$. Um catalisador ideal seria aquele que adsorve o hidrogênio nem de forma muito forte nem muito fraca, ou seja, $|\Delta G_H|$ deve estar próximo de zero [132].

3.5.1.1 Mecanismo de OER

Na Figura 8a é apresentado o processo de OER tradicional de quatro etapas envolvendo quatro transferências consecutivas de próton-elétron na superfície do eletrodo em solução alcalina. Esse processo é fundamental para entender a dinâmica eletroquímica envolvida em reações eletroquímicas importantes, como a oxidação da água. Cada etapa dessas transferências é crucial para o funcionamento eficiente de sistemas eletroquímicos, especialmente em aplicações industriais que dependem da eficácia desses processos.

Figura 8 - (a) Mecanismo tradicional do processo OER no qual as transferências de prótons e elétrons estão envolvidas nos sítios metálicos. Adaptado de [133]. (b) Energia livre de reação de catalisadores reais e catalisadores ideais sob três potenciais de OER diferentes. Adaptado de [134].



Após ser exposto ao eletrólito, o íon hidroxila (OH^-) é adsorvido na superfície do catalisador de óxido metálico. Em seguida, outra molécula de íons hidroxilas reage com o grupo adsorvido OH^- para formar água, deixando uma ligação MO na superfície do óxido. Posteriormente, um terceiro íon hidroxila reage para formar M-OOH. Então, o intermediário OOH reage com outro íon hidroxila para se transformar em M-OO. Por fim, o oxigênio molecular ($^*\text{OO}$) é liberado da superfície do catalisador. Essas etapas detalhadas descrevem o processo sequencial de reações envolvidas na eletroquímica de catalisadores de óxidos metálicos em solução alcalina, como exemplificado a seguir [135]:



O processo de OER em um catalisador é limitado por estas quatro etapas de reação. O sobrepotencial de OER é determinado pelo valor mais positivo entre ΔG_1 , ΔG_2 , ΔG_3 e ΔG_4 (Figura 8b). Um catalisador ideal requer todas as quatro etapas elementares com energias livres de reação da mesma magnitude em $U = 0$ (ou seja, 1,23 V), mas esta situação ideal é quase impossível de alcançar [134,135]. Isso ocorre porque as energias de adsorção dos intermediários OER, incluindo as espécies HO^* , HOO^* e O^* que participam do processo, estão linearmente correlacionadas a cada ΔG [135]. Dessa forma, alcançar essa situação ideal é extremamente difícil na prática.

3.6 Descritores de atividade catalítica

É reconhecido que a atividade e a cinética da reação dos eletrocatalisadores são determinadas por suas propriedades eletrônicas e físico-químicas intrínsecas. Portanto, é essencial ter critérios consistentes para avaliar o desempenho catalítico de diferentes materiais. Os pesquisadores realizaram estudos abrangentes sobre a reação eletroquímica de HER e OER e estabeleceram critérios de avaliação de desempenho reconhecidos, incluindo inclinação de Tafel, sobrepotencial, área eletroquimicamente ativa (ECSA), impedância eletroquímica, estabilidade, entre outros. Esses parâmetros são indicativos da qualidade do desempenho catalítico na evolução eletroquímica do hidrogênio e estão inter-relacionados. Catalisadores avançados geralmente apresentam inclinações de Tafel mais baixas, sobrepotenciais mais baixos, ECSAs maiores, resistências de transferência de carga menores e excelente estabilidade. As seções a seguir apresentam esses descritores de atividade:

3.6.1 Sobrepotencial

O sobrepotencial refere-se à diferença entre o potencial necessário para induzir praticamente uma reação e o potencial de equilíbrio teoricamente estabelecido para essa mesma reação. Trata-se de um fator crucial na avaliação do desempenho de um catalisador de reação de eletrodo de água. No entanto, determinar o valor exato do sobrepotencial é desafiador. Assim, geralmente considera-se o potencial associado a uma densidade de corrente constante como uma medida do sobrepotencial. Tipicamente, utiliza-se uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} para calcular o sobrepotencial da

reação alvo [136]. Para a OER, o sobrepotencial é calculado como a diferença de potencial entre o potencial necessário para alcançar uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² e o potencial de equilíbrio de 1,23 V.

3.6.2 Análise de Tafel

A inclinação de Tafel é comumente apresentada para analisar a cinética e o mecanismo de uma reação, além de ser utilizada para comparar a atividade catalítica entre diferentes catalisadores. Esse conceito está relacionado à equação de Butler-Volmer,

$$i = i_o \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_a n F E}{RT} \right) + \left(\frac{\alpha_c n F E}{RT} \right) \right\} \quad (5)$$

onde “ i ” é a densidade de corrente, “ i_o ” é a densidade de corrente de troca, “ α_a ” é o coeficiente de transferência de carga anódica, “ α_c ” é o coeficiente de transferência de carga catódica, “ R ” é a constante universal do gás, “ F ” é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), “ n ” é o número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo, “ E ” é o potencial aplicado e “ T ” é a temperatura absoluta (K).

Quando há um sobrepotencial muito alto para o eletrodo anódico, na equação acima a corrente geral é em grande parte devida ao eletrodo anódico. Portanto, a equação pode ser simplificada como,

$$i \approx i_o \exp \left(\frac{\alpha_a n F E}{RT} \right) \quad (6)$$

conhecida como equação de Tafel [137]. Isso pode ser ainda mais reduzido, para,

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha F} \quad (7)$$

A inclinação de Tafel define a rapidez com que a corrente aumenta com o sobrepotencial aplicado. Para que um catalisador de OER seja considerado bom em atividade catalítica, ele deve possuir uma inclinação de Tafel baixa.

3.6.3 Área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA)

Para entender o mecanismo de reação dos catalisadores, a ECSA dos catalisadores é investigada com base na capacitância eletroquímica de dupla camada (Cdl). A Cdl pode ser calculada a partir de curvas CV, que são testadas em uma determinada janela de potencial sem que aconteçam processos faradaicos nessa região. Em geral, são obtidas 5 a 10 curvas CV consecutivas em diferentes velocidades de varredura (5 a 200 mV s⁻¹). Uma das formas de determinar a ECSA característica de um material é através de $ECSA = Cdl/CS$, em que Cdl é a capacitância de dupla camada e CS é a capacitância específica que, para materiais à base de metal em soluções alcalinas, é frequentemente considerado como sendo $CS = 0,040 \text{ mF cm}^{-2}$ [138].

3.6.4 Estabilidade

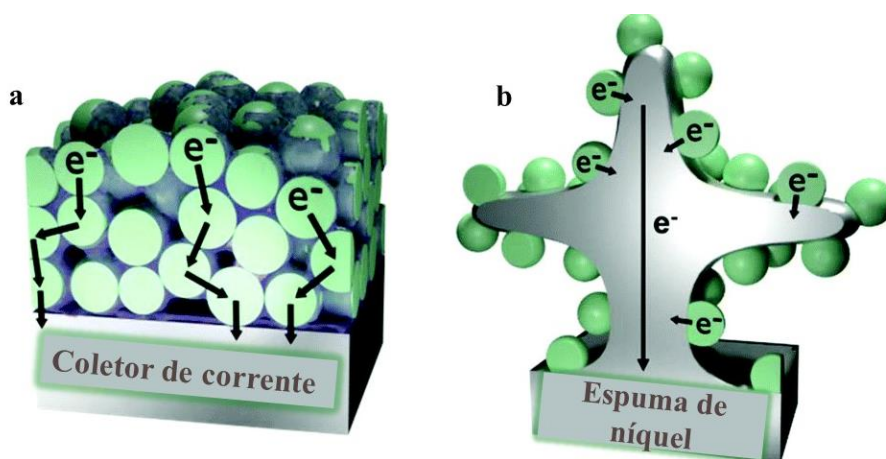
A estabilidade de um eletrocatalisador refere-se à mudança inalterada na atividade com a manutenção da fase estrutural. A estabilidade a longo prazo é um dos requisitos vitais para o emprego de eletrocatalisadores em aplicações industriais. A estabilidade mecânica dos eletrocatalisadores pode ser melhorada usando materiais de suporte como grafeno, espuma de Ni, etc., enquanto a estabilidade química dos eletrocatalisadores precisa ser cuidadosamente desenvolvida por engenharia sinérgica eficaz de estruturas eletrônicas [139]. Normalmente, a estabilidade é determinada pelo método voltamétrico cíclico que inclui teste de degradação acelerada. Outros métodos para determinar a estabilidade são métodos galvanostáticos e potenciostáticos, que incluem técnicas de cronopotenciometria e cronoamperometria [140]. A cronopotenciometria é geralmente realizada para avaliar a variação do sobrepotencial em uma densidade de corrente constante de 10 mA cm⁻² com o tempo, enquanto a cronoamperometria determina a variação na densidade de corrente em um potencial constante, geralmente por um período acima de 15 horas. A aplicação industrial de eletrocatalisadores oferece dupla importância de minimizar o sobrepotencial operacional e maximizar a estabilidade a longo prazo para aumentar a eficiência da divisão geral da água.

3.7 Crescimento direto de materiais nanoestruturados em espuma de níquel 3D

A arquitetura tridimensional (3D) das espumas de níquel (*Nickel foam*-NF) resulta em uma grande área superficial na qual as reações eletroquímicas podem ocorrer, tornando o NF um material altamente atrativo para diversas aplicações [141,142]. As rotas hidrotérmicas são amplamente empregadas e consideradas promissoras para a síntese direta de materiais nanoestruturados, pois permitem a manipulação da composição química, estrutura e morfologia resultantes. Além disso, essa abordagem é relativamente barata e simples para a produção de filmes de material ativo em substratos de NF. A espessura do eletrodo é determinada por vários fatores experimentais, como o tempo de reação e a temperatura. Nos últimos anos, intensivos esforços de pesquisa de diversos grupos resultaram em grande sucesso no desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em metais de transição em espuma de níquel para a oxidação eletroquímica da água. A deposição de catalisadores ativos em substratos bidimensionais (2D) geralmente encontra limitações devido ao número limitado de sítios ativos acessíveis e, como resultado, apenas algumas camadas externas permanecem em contato com os eletrólitos [10]. O desempenho dos catalisadores de divisão de água baseados em metais de transição tem enfrentado desafios práticos, uma vez que a maioria das técnicas sintéticas exige a presença de um aglutinante e de um agente condutor [143,144]. Isso resulta em um aumento significativo do "volume morto", o que consequentemente reduz o desempenho catalítico e a eficiência do material ativo [145]. Para superar esses problemas, são utilizadas nanoestruturas condutoras tridimensionais para suportar os materiais ativos não condutores, ao mesmo tempo em que atuam como coletores de corrente independentes [146]. Devido à sua estrutura porosa interconectada em 3D, a espuma de níquel oferece uma alta área superficial, boa condutividade elétrica e excelente estabilidade estrutural. Além disso, o crescimento direto de eletrocatalisadores em um substrato condutor fornece uma abordagem conveniente e livre de ligantes para criar um eletrocatalisador fortemente ancorado na espuma de níquel. Isso resulta em uma resistência de contato relativamente baixa devido ao contato direto entre o material ativo e o substrato. Portanto, o substrato poroso permite um fácil e rápido transporte de massa, uma vez que todas as nanoestruturas catalíticas estão em contato direto com o substrato. Isso garante que

todas as nanoestruturas do eletrodo participem da reação catalítica, conforme ilustrado na Figura 9 [147].

Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo de transporte de íons para eletrocatalisadores (a) à base de pó e (b) à base de espuma de níquel 3D para eletrólise da água. Adaptado de [148].



Portanto, a exploração do uso de espuma de níquel como substrato para o desenvolvimento de eletrocatalisadores nanoestruturados pode desempenhar um papel vital na implementação generalizada de sistemas de energia limpa. Até o momento, diversas nanoestruturas, como nanopartículas, nanofolhas, filmes, nanoarranjos, nanobastões, estruturas hierárquicas e compósitos, foram diretamente cultivadas em eletrodos de substrato espuma de níquel, demonstrando eficiências promissoras na OER e HER [73,149–152]. Assim, esses materiais podem servir como alternativas adequadas aos caros e escassos catalisadores à base de metais nobres.

3.8 Síntese verde de nanopartículas

Há mais de duas décadas, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA) criou o campo da química verde em resposta à crescente demanda por processos mais sustentáveis na indústria química. Seu objetivo é reduzir ou eliminar o uso de substâncias tóxicas e perigosas, além de minimizar ou prevenir a geração de resíduos durante as reações, mantendo a eficácia. Paul Anastas e

John C. Warner propuseram doze princípios que delineiam os requisitos da química verde, oferecendo orientações valiosas para sua implementação em processos químicos [153,154].

A síntese de nanopartículas tem recebido considerável atenção devido ao fornecimento de nanopartículas funcionais com diversas aplicações importantes em catálise, eletrônica, fotônica e medicina. Em 1993, Bawendi e seus colaboradores foram pioneiros na síntese controlada de CdE ($E = S, Se, Te$) em nanoescala, utilizando um método simples de pirolise em duas etapas, que consiste na nucleação seguida pelo crescimento [155]. A compreensão dessas duas etapas permitiu aos pesquisadores um controle mais eficaz da síntese de nanopartículas em termos de tamanho, morfologia e uniformidade. Durante a síntese de nanopartículas monodispersas, é de suma importância identificar os agentes polimerizantes (por exemplo, ácido oleico, poli propilenoimina), agentes redutores (como ácido cítrico, etanol etc.) e solventes de reação (como etanol, tolueno, oleilamina) [156]. Apesar de serem empregadas para regular a formação de nanopartículas em relação ao tamanho, morfologia e composição de maneira adequada, suas propriedades tóxicas as tornam desfavoráveis do ponto de vista ambiental. Entretanto, devido ao seu uso em quantidades reduzidas durante pesquisas laboratoriais, muitas vezes os impactos e os efeitos negativos no meio ambiente são negligenciados, uma questão que ganha relevância ao considerar a síntese em larga escala.

Sob uma abordagem de química verde, é essencial considerar o uso de agentes polimerizantes não tóxicos, agentes redutores menos perigosos e a escolha de solventes ambientalmente seguros. Estes três elementos (agentes de polimerizantes, agentes redutores e solventes) são cruciais para promover práticas mais sustentáveis [156]. Além disso, há uma crescente atenção voltada para o desenvolvimento de estratégias sintéticas verdes, especialmente aquelas que visam superar os desafios de eficiência energética associados aos métodos convencionais. Tais estratégias frequentemente dependem da otimização das correntes de convecção e da condutividade térmica dos materiais de reação.

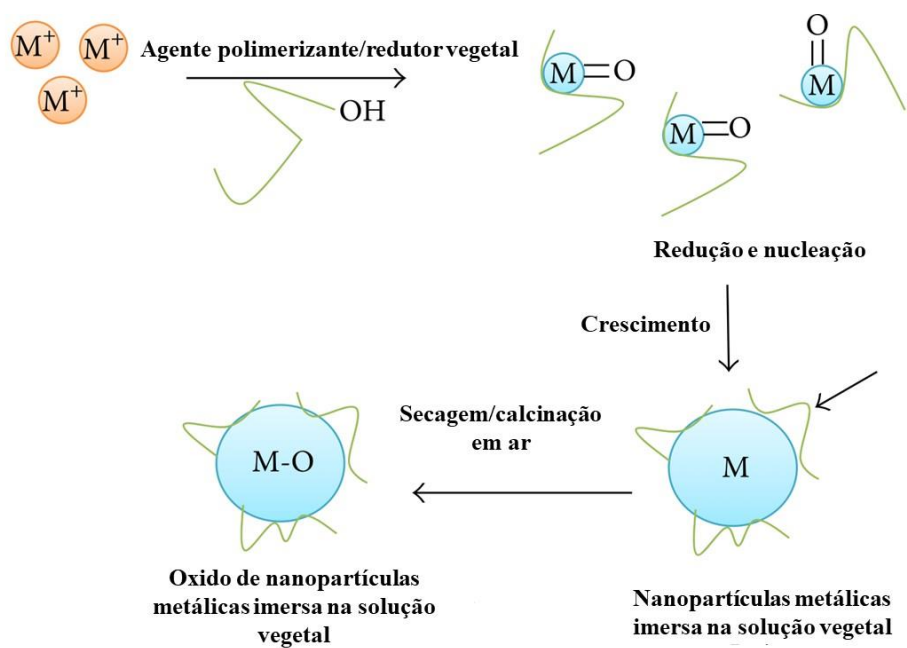
3.8.1 Linhaça (*Linum Usitatissimum*) como agente polimerizante

Os polissacarídeos são compostos estruturalmente por D-glucose e exibem uma boa solubilidade em água. Ao utilizar polissacarídeos como agentes polimerizantes na síntese de nanopartículas, torna-se viável o emprego de água como solvente, eliminando a necessidade de solventes tóxicos. As ligações químicas relativamente frágeis entre os polissacarídeos e as nanopartículas asseguram que as nanopartículas produzidas possam ser facilmente separadas das misturas de reação, o que contribui para uma produção mais eficiente em termos energéticos. Além disso, em certas situações, os polissacarídeos podem exercer tanto a função de agentes redutores quanto a de agentes polimerizantes [157].

Os grupos hidroxilas nas estruturas dos polissacarídeos conferem-lhes a capacidade de reduzir os precursores metálicos, permitindo que os polissacarídeos se dissolvam em água, evitando assim o uso de solventes orgânicos perigosos. Além disso, as nanopartículas sintetizadas por polissacarídeos podem ser aplicadas diretamente em aplicações farmacêuticas e biomédicas, uma vez que frequentemente não demonstram citotoxicidade significativa em células, apresentando forte biocompatibilidade [156].

A mucilagem extraída do linho, derivada das sementes de linhaça (*Linum Usitatissimum*), é facilmente liberada quando embebida em água. Quando hidratadas, as células da mucilagem aumentam de tamanho, liberando seu conteúdo na superfície das sementes [158]. A composição da mucilagem de linho varia, geralmente contendo entre 50-80% de carboidratos e 4-20% de proteínas e cinzas. Os principais constituintes da mucilagem de linho são dois polissacarídeos, neutros e ácidos, que incluem L-arabinose, D-galactose e L-galactose [159]. A liberação da mucilagem é alcançada ao imergir a semente em água à temperatura ambiente ou a uma temperatura mais alta, até que a viscosidade da mistura aumente. Em seguida, ocorre a adição de íons metálicos, resultando na complexação desses íons com os grupos funcionais disponíveis. A temperatura, o tempo de reação e a proporção dos precursores influenciam a fase de crescimento. Posteriormente, ocorre a precipitação, seguida de lavagem (se necessário), secagem e/ou calcinação para produzir as nanopartículas de óxidos metálicos [160]. A Figura 10 representa o diagrama esquemático para a síntese de nanopartículas de óxido metálico de origem vegetal.

Figura 10 - Mecanismo de síntese mediada por extratos vegetais de nanopartículas de metal e óxido metálico. Adaptado de [161].



4 METODOLOGIA

4.1 Síntese das amostras

A obtenção dos eletrodos $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/GOx}$ envolveu o uso dos reagentes listados na Tabela 1, enquanto o agente polimerizante foi selecionado de acordo com a Tabela 2. Para o processo de preparação dos eletrodos foi empregado um método de síntese verde, com a linhaça desempenhando o papel de agente polimerizante. Depois um reator foi utilizado para melhorar a aderência do gel à espuma de níquel. Para a síntese dos eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/GOx}$, uma dispersão de óxido de grafeno foi adicionada ao gel em todas as amostras, como parte do processo de fabricação.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das amostras.

Eletrodo	Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
$\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$	Nitrato de cobre pentahidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
	Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
MnCo_2O_4	Nitrato de manganês tetra hidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99%
	Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/GOx}$	Nitrato de manganês tetra hidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
	Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
	Óxido de grafeno disperso em água	0.4 % em massa	Graphena	95%

Fonte: A autora.

Tabela 2: Agente polimerizante utilizado nas sínteses.

Agente polimerizante	Fórmula química	Massa (g)	Marca	Pureza (%)
Linhaça	-	5.5	Vitao	95 %

Fonte: A autora.

4.2 Preparação dos eletrodos de trabalho

Antes de sua utilização, os pedaços de espuma de níquel de 1,0 cm x 1,0 cm passaram por um processo de limpeza por sonificação com uma solução de 1 M de HCl, seguida de etanol e água deionizada (DI), cada uma por 10 minutos, a fim de remover impurezas da superfície. Normalmente, a síntese hidrotérmica é realizada em temperaturas acima do ponto de ebulição da água (100 °C) para atingir uma alta pressão. No entanto, optou-se por conduzir a síntese com um reator abaixo do ponto de ebulição da água para evitar a evaporação da fase líquida. Essa abordagem foi adotada para preservar a composição e concentração da mistura em contato com a espuma de níquel. Mantendo a mistura reacional abaixo do ponto de ebulição, a fase líquida é mantida e as condições reacionais podem ser controladas com maior precisão. É importante ressaltar que foram realizadas algumas pequenas alterações nos procedimentos de síntese dos eletrodos com o objetivo de otimização. Essas modificações serão detalhadas a seguir. Além disso, nenhum agente de controle de partículas foi adicionado (ajuste de pH do sistema reacional, por exemplo) e, conseqüentemente, nenhuma etapa de lavagem com água DI e etanol foi necessária para remover qualquer possível contaminação superficial após a conclusão da reação no reator.

4.2.1 Eletrodo $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$

A síntese dos eletrodos foi iniciada adicionando 5,0 g de linhaça em 50 mL de água destilada e deixando a mistura repousar por 24 horas para formar a mucilagem da

linhaça. Em seguida, a síntese prosseguiu aquecendo-se a mistura a 50 °C. Foram então adicionados 4,7449 g (16,30 mol) de nitrato de cobalto, e a temperatura foi aumentada para 70 °C por 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 1,8996 g (8,1 mol) de nitrato de cobre, e a temperatura foi elevada para 90 °C e mantida até a completa formação do gel. Após isso, a espuma de níquel limpa foi completamente imersa no gel, enquanto agitava-se a solução. Posteriormente, o gel obtido juntamente com a espuma de níquel foi transferido para o reator de aço inoxidável revestida com teflon de 50 mL, mantida a 60 °C por 12 horas, e depois resfriada naturalmente até atingir a temperatura ambiente. O gel, junto com a espuma de níquel, foi então tratado termicamente a 80 °C por 12 horas e resfriado à temperatura ambiente para obter o material $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ depositado sobre a espuma de níquel. Após essa etapa, ocorreu a calcinação em atmosfera de ar a 420 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C/min e com tempo de permanência de 6 horas, para a formação final do material $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ sobre a espuma de níquel.

4.2.2 Eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$

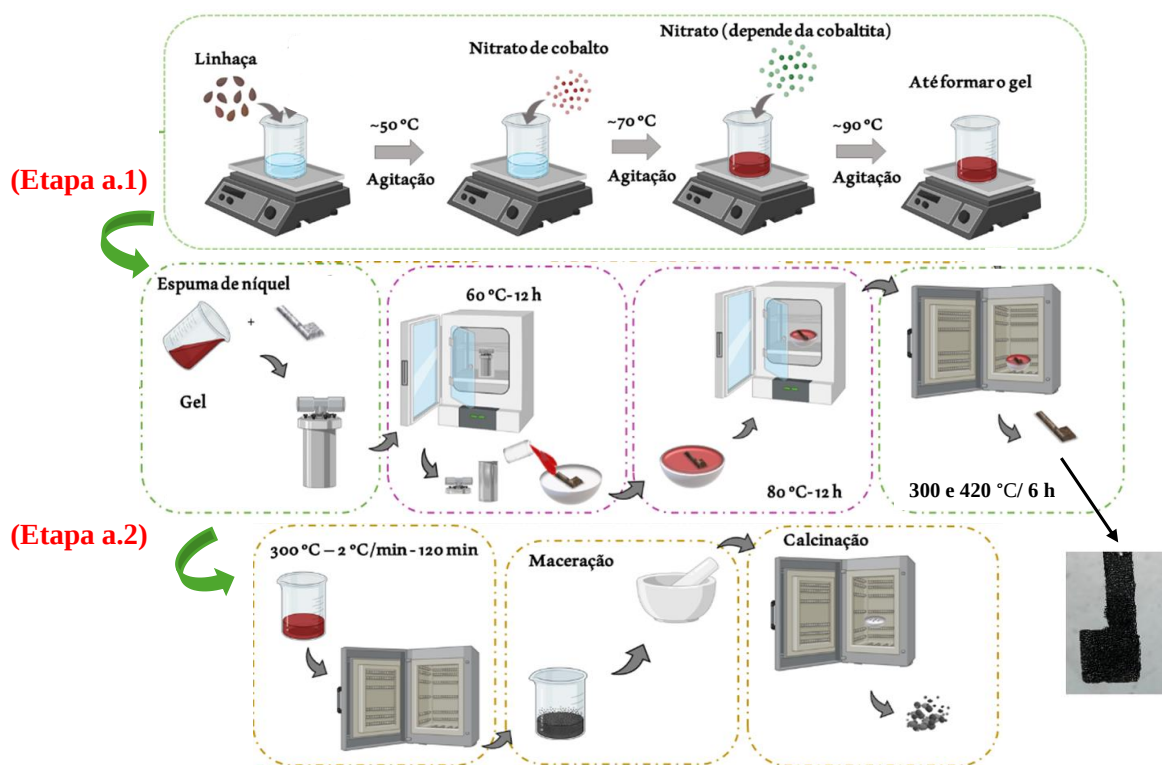
Neste procedimento, 5,4 g de linhaça foram dispersos em 50 mL de água destilada por 24 horas para permitir a completa liberação da mucilagem. Após esse período, a síntese foi iniciada aquecendo-se a solução a uma temperatura de 50 °C. Em seguida, foi adicionado nitrato de cobalto (4,913 g, 16,8 mol), e a temperatura foi elevada para 70 °C e mantida por 10 minutos, seguida pela adição de 2,12 g (8,4 mol) de nitrato de manganês. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 90 °C e mantida até a completa formação do gel. A espuma de níquel limpa foi então adicionada ao gel enquanto ainda estava sendo agitado, garantindo sua completa imersão. O gel homogêneo e o pedaço de espuma de níquel foram posteriormente transferidos para o reator e mantidos a 60 °C por 12 horas. A mistura de gel e espuma de níquel foi então colocada em uma cápsula de evaporação dentro de uma estufa a 80 °C por 12 horas. Finalmente, o MnCo_2O_4 foi obtido por calcinação em atmosfera de ar a 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min, por 6 horas. A amostra crescida na espuma de Ni foi nomeada $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e, para comparação dos resultados, uma amostra utilizando 5 mg de pó de MnCo_2O_4 retirado ao final de todo o processo de síntese foi depositada na

espuma de níquel pelo método convencional de deposição (drop-casting). Este eletrodo foi nomeado $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$.

4.2.3 Eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GOx}$

Já para os eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$, a síntese iniciou-se pela adição de semente de linhaça à água deionizada, mantendo-a a uma temperatura de 100 °C até que a mucilagem da semente fosse liberada e a solução adquirisse maior viscosidade. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 50 °C e os elementos adicionados. O nitrato de cobalto foi introduzido na mistura e mantido sob agitação por 10 minutos; em seguida, o nitrato de manganês foi adicionado, continuando a agitação. Após 10 minutos, a dispersão de óxido de grafeno (GO) foi incorporada à mistura, e a temperatura foi elevada para 90 °C, sendo mantida até a completa formação do gel. A espuma de Ni foi então adicionada ao gel, mantendo-se a agitação até completa imersão. O gel homogêneo e o pedaço de espuma de Ni foram transferidos para o reator e mantidos a 60 °C por 12 horas, seguidas de resfriamento natural até a temperatura ambiente. A mistura de gel e espuma de Ni foi colocada em uma cápsula de evaporação dentro de uma estufa a 80 °C por 12 horas. Por fim, o $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ foi obtido por calcinação em atmosfera de ar a 300 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, durante 6 horas [162,163]. Foram elaborados sete eletrodos, sendo um deles preparado contendo MnCo_2O_4 (MCO) sem adição de óxido de grafeno (GO), com o propósito de servir como referência para comparação. Posteriormente, foram preparados eletrodos adicionando-se GO em diferentes proporções: 2,91% em peso, 4,31% em peso, 5,66% em peso, 6,98% em peso, 10% em peso e 20% em peso de GO. As amostras foram então denominadas de acordo com a quantidade de %, em peso, de GO adicionada à cobaltita de manganês, ou seja, MCO, MCO-GO2,91, MCO-GO4,31, MCO-GO5,66, MCO-GO6,98, MCO-GO10 e MCO-GO20, respectivamente. Os processos da confecção dos eletrodos crescidos na espuma de níquel (etapa a.1) e obtido pelo método tradicional (etapa a.2) estão representados na Figura 11.

Figura 11 - Ilustração esquemática da síntese dos eletrodos autossuportados (etapa a.1) na espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/GOx}$ e do eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ confeccionado pelo método convencional (etapa a.2)



Fonte: A autora.

4.3 Caracterização das amostras

4.3.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld

Para caracterizar a estrutura cristalina dos eletrodos foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) com medidas realizadas no Laboratório de Combustíveis e

Materiais (LACOM/PPGQ) da UFPB utilizando um difratômetro (SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000) com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, dentro da faixa angular de 20 – 90° (2 θ) em um tamanho de passo de 2° e tempo de aquisição de 1 s. A identificação da fase de todas as amostras foi realizada utilizando cartas JCPDS que continham o código de cadastro no banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD). O refinamento Rietveld foi conduzido para obter uma análise quantitativa de fase, além de determinar o parâmetro de rede/tamanho do cristalito, utilizando o programa TOPAS.

4.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) foram realizadas no Instituto de física de São Carlos e no laboratório internacional de nanotecnologia - Portugal. Os estados químicos dos elementos na superfície das nanopartículas foram estudados usando um espectrômetro SPECS Phoibos 150 com uma fonte de raios X Al-K α monocromática de alta intensidade (1486,6 eV). As amostras foram dispersas em acetona e depositadas em suporte de silicone por gotejamento. A correção de carga foi feita usando carbono adventício de C1 a 284,8 eV. O software XPSPeak 4.1 foi utilizado para deconvolução dos espectros, obtendo assim a área e posição dos picos analisados. Todos os picos simétricos foram ajustados usando funções Gaussianas e Lorentzianas.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM/PPGQ) da UFPB e foram obtidas utilizando um espectrofotômetro da Shimadzu IRPrestige21 entre 500 e 4000 cm⁻¹, utilizando pastilhas KBr.

4.3.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da UFRN usando um espectrômetro do tipo LabRAM HR Evolution-Horiba. As medidas foram realizadas na faixa de 100-1000 cm^{-1} à temperatura ambiente utilizando um laser com 532 nm como fonte de excitação. A potência do laser foi mantida em 1 mW (1%) com tempo de aquisição de 10 s e número de acumulação de 20.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das morfologias dos eletrodos foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Materiais da UFRN e utilizou o microscópio do tipo FESEM (Carl Zeiss), modelo supra 35-VP equipado com um detector EDS da Bruker (XFlash 410-M). A análise quantitativa da distribuição do tamanho das partículas foi feita através do software ImageJ.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As medidas de TEM das amostras foram realizadas no Laboratório de Multiusuário de microscopia de alta resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás - UFG e foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão, JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific.

4.3.7 Caracterização eletroquímica para OER

As análises eletroquímicas foram conduzidas para avaliar a eficácia dos eletrodos na Reação de Evolução de Oxigênio (OER). Utilizou-se um analisador eletroquímico PGSTAT204 com módulo FRA32M (Metrohm Autolab) em temperatura ambiente. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma configuração típica de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (*working electrode* - WE), um contra-eletrodo (*counter electrode* - CE) e um eletrodo de referência (*reference*

electrode - RE) imersos em uma solução eletrolítica de 1 M de KOH (pH = 13,8), Figura 12. Os eletrodos preparados e apresentados no item 4.2 foram usados como eletrodos de trabalho, enquanto o de platina foi empregado como contra eletrodo e Hg/HgO (1 M KOH) como eletrodo de referência. Todos os potenciais medidos foram calibrados para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a seguinte equação: $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0,059 \cdot pH + 0,098$ [164].

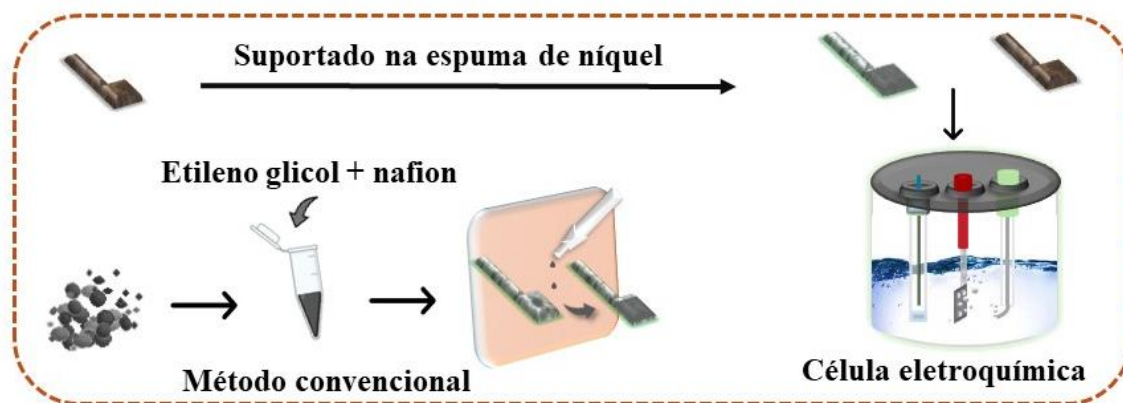
Para quantificar a atividade de OER, foram realizados testes de voltametria de varredura linear (LSV). As características da curva LSV dependem de vários parâmetros importantes, incluindo janela de potencial aplicada, taxa de varredura e eletrodo de trabalho. Geralmente, o potencial inicial da medição começa sempre em um valor muito inferior ao potencial de início da OER. Isso é feito para permitir a avaliação da resposta eletroquímica do sistema em uma ampla faixa de potenciais antes de atingir o ponto de partida da OER. Além disso, a análise é realizada a uma taxa de varredura pequena, uma vez que a corrente de capacitância não faradaica tem uma relação linear com a taxa de varredura. Portanto, a dupla camada elétrica está mais próxima de condições em estado estacionário, o que limita a contribuição da corrente capacitiva na dupla camada elétrica [165]. A capacitância eletroquímica de dupla camada (C_{dl}) dos eletrodos obtidos foi medida a partir de sua capacitância eletroquímica em uma região não faradaica usando um método simples de voltametria cíclica com dependência de taxa de varredura. A taxa de varredura da voltametria cíclica foi ajustada de 5 mV/s a 200 mV/s. A capacitância específica pode ser convertida na área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) usando o valor de capacitância específica ($C_s = 40 \mu F/cm^2$) pela seguinte equação de $ECSA = C_{dl}/C_s$ [166].

A espectroscopia de impedância (EIS) consiste em um sinal de corrente alternada (CA) de pequena amplitude com diferentes frequências, que é empregado para medir a relação entre a tensão do sinal CA e a corrente. Essa relação é a impedância do sistema, e varia com a variação da frequência senoidal (ω) ou do ângulo de fase (Φ) da impedância em relação a ω . A EIS pode sondar a cinética da reação de separação da água e as reações da interface eletrodo/eletrolito. No gráfico de Nyquist, o semicírculo atribui-se à resistência de transferência de carga (R_{ct}), que está relacionada ao processo de transferência de carga na interface do eletrodo. Um diâmetro menor dos semicírculos indica uma menor R_{ct} , enquanto o menor valor de R_{ct} indica uma taxa de reação mais rápida [167]. A faixa de frequência aplicada foi de 0,01 a 1 MHz e uma amplitude de

tensão de 10 mV. Os potenciais DC utilizados foram determinados a partir das curvas de LSV e representam os espectros de impedância antes, na iminência e no regime da OER. Os testes de estabilidade foram conduzidos por análise de cronopotenciometria por um período constante de 15 h e em várias etapas, no intervalo de 10 mA cm⁻² a 20 mA cm⁻² (incrementado a cada 1000 s). Nos eletrodos MCO e MCO/GO20 foi realizada uma cronoamperometria por um período constante de 120 h (5 dias), em densidades de corrente que variaram entre 10-60 mA cm⁻² com incrementos de 10 mA cm⁻² a cada 20 h.

Os experimentos eletrocatalíticos foram realizados tanto nos eletrodos crescidos na espuma de níquel quanto no eletrodo preparado pelo método convencional, apresentado no Capítulo II, usando-se 5 mg de pó de MnCo₂O₄ que foram retirados ao final do processo de síntese e depositados sobre a espuma de níquel. A massa ativa dos eletrodos foi obtida pela diferença entre o peso da espuma de níquel antes e depois da síntese, e o cálculo foi realizado de forma a representar apenas a área de 1 cm². Para o eletrodo CuCo₂O₄/CuO, a massa ativa foi de 7,5 mg. Para o eletrodo MnCo₂O₄ crescido na espuma de níquel, denominado MnCo₂O₄-G, a carga de massa foi também de 7,5 mg. No caso do eletrodo MnCo₂O₄ fabricado pelo método convencional, a tinta foi formulada misturando 5 mg de pó de MnCo₂O₄, 50 µL de Nafion (5% em peso) e 950 µL de álcool etílico. A tinta foi então depositada sobre a espuma de níquel e seca em temperatura ambiente por 24 horas para obtenção do eletrodo de trabalho. A carga de massa ativa foi de 0,6 mg e rotulada como MnCo₂O₄-D. A massa ativa dos eletrodos MnCo₂O₄@GOx foi em aproximadamente de 7,7 mg. A montagem dos eletrodos de trabalho utilizados neste trabalho está ilustrada na Figura 12.

Figura 12 - Método convencional para a obtenção do eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ e o método suportado na espuma de níquel para obtenção dos eletrodos $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GOx}$.



Fonte: A autora.

5 RESULTADOS

Capítulo I

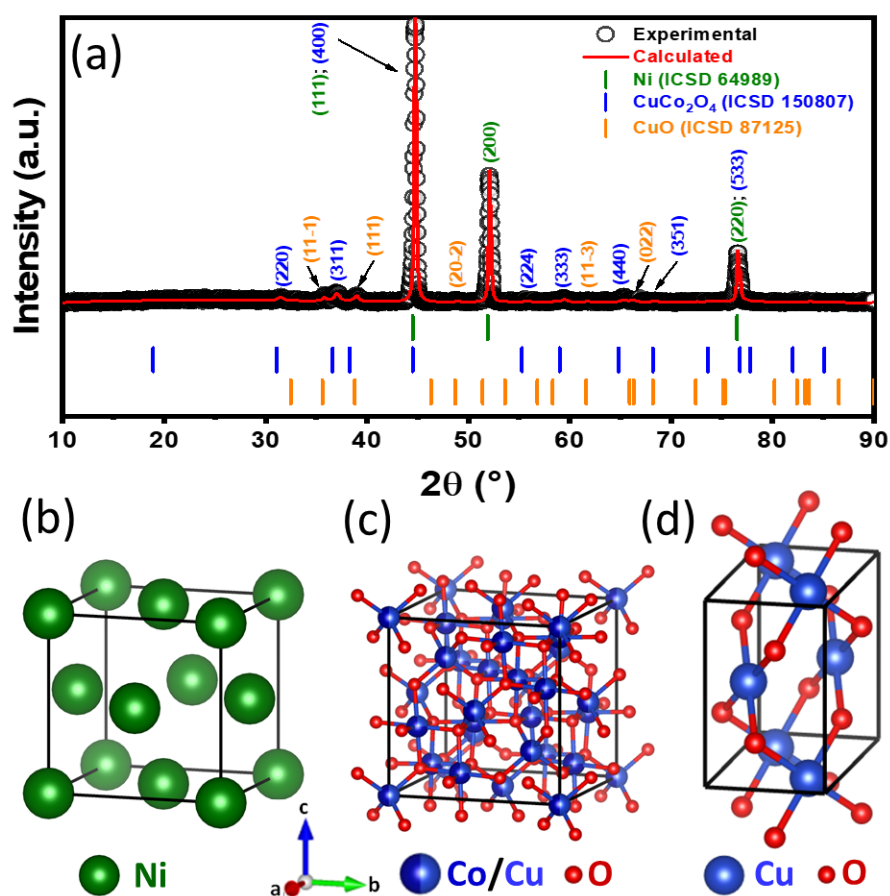
Síntese verde de nanopartículas do compósito $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ crescida na espuma de níquel para reação de evolução de oxigênio de alto desempenho¹

¹ Manuscrito publicado no International Journal of Hydrogen Energy.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>

Caracterização estrutural

Os padrões refinados de raios X (observados, calculados e a diferença) de nanopartículas compostas de $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ cultivadas no substrato de espuma de Ni juntamente com posições de Bragg e estruturas cristalinas das fases são mostrados na Figura 13. Todos os picos foram indexados a Ni (estrutura do tipo fcc, com parâmetro de rede $a = b = c = 3,5263 \text{ \AA}$, ICSD n° 64989, grupo espacial Fm-3m (225), ver Figura 13b [168], CuCo_2O_4 (estrutura do tipo Spinel# MgAl_2O_4 , com parâmetro de rede $a = b = c = 8,1076 \text{ \AA}$, ICSD n° 150807, grupo espacial Fd-3mS (227), Figura 1c) [169] e CuO (com parâmetros de rede $a = 4,6955 \text{ \AA}$, $b = 3,4249 \text{ \AA}$ e $c = 5,1381 \text{ \AA}$, ICSD n° 87125, grupo espacial C2/C (15), Figura 1d) [170]. Nenhum sinal de outras fases cristalinas pôde ser detectado, indicando a pureza das nanopartículas do composto $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ obtido. Dentro dos limites da técnica de detecção de DRX, a ausência de picos de NiO nas posições $37,25^\circ$ (111), $43,29^\circ$ (200), $62,88^\circ$ (220), $75,42^\circ$ (311) e $79,41^\circ$ (222) decorrentes da oxidação da espuma de níquel durante o processo de calcinação indica que o oxigênio reagiu apenas com os sais nitratos para formar as fases CuCo_2O_4 e CuO. Três picos foram detectados nas posições $2\theta = \{44,53^\circ, 51,89^\circ \text{ e } 76,45^\circ\}$ e indexados aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, que são característicos da fase Ni. Os picos localizados nas posições $2\theta = \{31,54^\circ, 36,96^\circ, 44,62^\circ, 55,86^\circ, 59,40^\circ, 64,73^\circ, 68,07^\circ \text{ e } 76,75^\circ\}$ e $2\theta = \{35,52^\circ, 38,79^\circ, 48,75^\circ, 61,67^\circ \text{ e } 66,29^\circ\}$ confirmaram a presença das fases CuCo_2O_4 e CuO, respectivamente. As intensidades dos picos das fases de óxido são inferiores aos picos da fase Ni. Isto é característico de óxidos que cresceram em espuma de Ni e vários estudos revelaram este tipo de comportamento em padrões de DRX [17,171].

Figura 13 - (a) Padrão de DRX refinado do eletrodo CuCo₂O₄-CuO/NF. Simulação das estruturas cristalinas das fases (b) Ni, (c) CuCo₂O₄ e (d) CuO realizada no software Vesta.



Parâmetros de rede (a), tamanhos de cristalitos (DRX) e índices de concordância (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) do refinamento Rietveld do compósito CuCo₂O₄-CuO/NF são mostrados na Tabela 3. Os tamanhos médios de cristalitos de CuCo₂O₄, CuO e Ni são 13,8, 25,2 e 60,4 nm, respectivamente, confirmando assim a natureza nanoestruturada das fases obtidas. As concentrações das fases através do refinamento Rietveld são 3,991% para CuCo₂O₄, 3,429% para CuO e 92,58% para Ni. Os valores encontrados para R_{wp} e R_{exp} são 6,69% e 6,22%, respectivamente. $\chi^2 \leq 1,08$ indica uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo ajustado. Não foram observadas alterações substanciais nos parâmetros de rede refinados das fases CuCo₂O₄, CuO e Ni, que concordam com os arquivos ICSD acima mencionados.

Tabela 3: Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e análise quantitativa de fase estimada pelo refinamento de Rietveld (índices de concordância também são mostrados).

<i>CuCo₂O₄-CuO/espuma de Ni</i>			
<i>Célula unitária</i>	Ni	CuCo ₂ O ₄	CuO
<i>a</i> (Å)	3,5263	8,1076	4,6955
<i>b</i> (Å)	3,5263	8,1076	3,4249
<i>c</i> (Å)	3,5263	8,1076	5,1381
<i>Cristalito</i> (nm)	60,4	13,8	25,2
<i>Análise quantitativa</i> (%)	[92,58]	[3,991]	[3,429]
<i>Índices de concordância</i>			
<i>R_{wp}</i> (%)	6,69		
<i>R_{exp}</i> (%)	6,22		
χ^2	1,08		

A Figura 14 mostra imagens FESEM do compósito CuCo₂O₄-CuO cultivado em espuma de Ni. A Figura 14a apresenta uma imagem da espuma de níquel cultivada com nanopartículas compostas após remoção do reator. Uma imagem de baixa ampliação (2000x, Figura 14b) permite observar que a estrutura da espuma de Ni é semelhante àquela obtida após o processo de calcinação. Uma ampliação maior (20.000x) revela a presença de nanopartículas de CuCo₂O₄-CuO maiores que 100 nm cultivadas na espuma de Ni (ver Figura 14c). Em maior ampliação (50.000x) diversas nanopartículas são observadas e estas estão distribuídas homogeneamente na espuma de Ni (Figura 14d). Todas as nanopartículas observadas são maiores que 20 nm (Figura 14d). A distribuição de tamanho de partícula obtida após a análise de 100 partículas revela nanopartículas variando de 20,6 a 52,6 nm, com pico em $\pm 36,1$ nm, porém, a contagem de frequência diminui para tamanhos acima de 45 nm (Figura 14d). O mapeamento dos elementos mostrado na Figura 14e, que possui escala de 200 μ m, sugere a presença dos elementos Ni, Cu, Co e O (Figuras 14f-j), mostrados em amarelo, vermelho, verde e azul, respectivamente. Como pode ser observado, o mapeamento revela a distribuição uniforme dos elementos na espuma de Ni, implicando na formação do compósito CuCo₂O₄-CuO/NF.

Diversas estruturas já foram sintetizadas em espuma de Ni, como visto na Tabela 4. Porém, todos os trabalhos relatados na Tabela 4 utilizaram reagentes químicos extras, incluindo ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), fluoreto de amônio (NH_4F) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$). Em nosso trabalho, diferentemente dos relatados na Tabela 4, utilizamos apenas óleo de linhaça (*Linum usitatissimum*) como agente de polimerização.

Figura 14 - Inspeção morfológica da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$. (a) imagem da espuma após a síntese, (b-e) imagens FESEM em diversas regiões acompanhadas da distribuição de tamanho de partícula e (f-j) mapeamento EDS da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$.

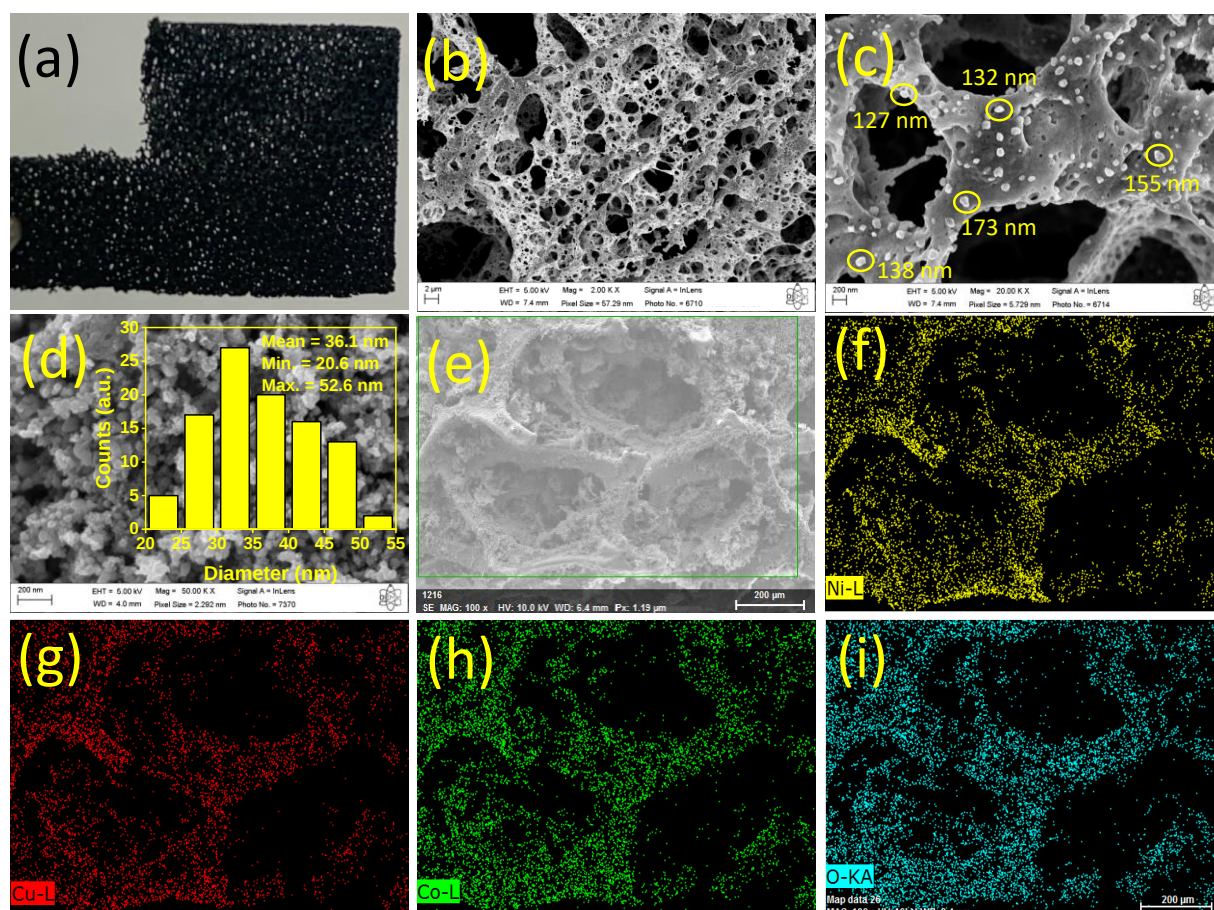


Tabela 4: Tipos de morfologias sintetizadas em espuma de Ni relatadas neste trabalho e na literatura.

Amostra	Temperatura (°C)	Método de síntese	Morfologia do óxido crescido	Referência
CuCo₂O₄-CuO/NF	420 °C/2h	Síntese verde utilizando linhaça	Nanopartículas	Este trabalho
CuCo₂O₄/NF	380 °C/2h	Hidrotermal	Aparência de ouriço	[171]
CuCo₂O₄/NF	300 °C/2h	Hidrotermal	Flores	[172]
CuCo₂O₄@NF	350 °C/3h	Hidrotermal / recozimento	Nanofloresta	[173]
CuCo₂O₄/NF	300 °C/3h	Hidrotermal	Nanoagulha Nanobastão Nanofolha	[174]
NiCo₂O₄/CuCo₂O₄ on NF	300 °C/3h	Hidrotermal	Nanofolhas/ nanobastões	[175]
CuCo₂O₄/NF	300 °C/2h	Eletrodeposição rápida	Nanofolhas	[100]
CuCo₂O₄/NF	400 °C/2h	Hidrotermal	Nanofolhas	[17]
CuCo₂O₄/NF	350 °C/2h	Hidrotermal	Estrutura mista de nanofolhas	[176]
CuCo₂O₄@NF	350 °C	Hidrotermal / recozimento	Folha de cedro	[177]
CuCo₂O₄/NF	450, 550 e 650 °C / 200 min.	Hidrotermal	Aparência de ouriço	[178]

O espectro FT-IR do nanocompósito CuCo₂O₄-CuO cultivado em espuma de Ni (Figura 15) mostra os sinais característicos da vibração de alongamento M-O em 567 cm⁻¹ e 656 cm⁻¹. Em cobaltitas de metais de transição, a distribuição de cátions nos sítios octaédricos (O_h) e tetraédricos (T_d) depende da natureza do cátion e do grau de substituição dos cátions de cobalto [179–181]. Como o CuCo₂O₄ possui uma estrutura do tipo espinélio inversa (Co³⁺[Co²⁺Cu²⁺]O₄) [180], o sinal em 567 cm⁻¹ está relacionado ao estiramento assimétrico de Co³⁺-O nos locais T_d, enquanto a banda em 656 cm⁻¹ é devida ao estiramento assimétrico de Co³⁺-O e Cu²⁺-O nos sítios O_h. Os modos de vibração Cu-O no óxido de cobre foram sobrepostos pelos sinais de espinélio, como já observado na literatura para compósitos semelhantes [179]. Além disso, as bandas centradas em 3427 e 1629 cm⁻¹ estão relacionadas aos modos de vibração assimétricos de estiramento e flexão das ligações O-H, de grupos hidroxila na superfície do óxido e/ou moléculas de água adsorvidas. Os sinais em 2,968 cm⁻¹, 2,924 cm⁻¹ e 2.854 cm⁻¹ são devidos ao estiramento C-H assimétrico e ao estiramento

assimétrico/simétrico dos grupos metileno, respectivamente. Estas bandas estão relacionadas à matéria orgânica residual relacionada ao método de síntese aplicado para obtenção do nanocompósito $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$. Bandas típicas de absorção de Ni-O não foram observadas na região de 430 a 490 cm^{-1} [182], confirmando a ausência da fase NiO, em boa concordância com a análise de DRX. Os modos de vibração $\text{Cu}^{2+}\text{-O}$ e $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ do CuCo_2O_4 obtidos neste trabalho estão de acordo com os relatados na literatura, conforme observado na Tabela 5.

Figura 15 - Espectro FTIR do $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$.

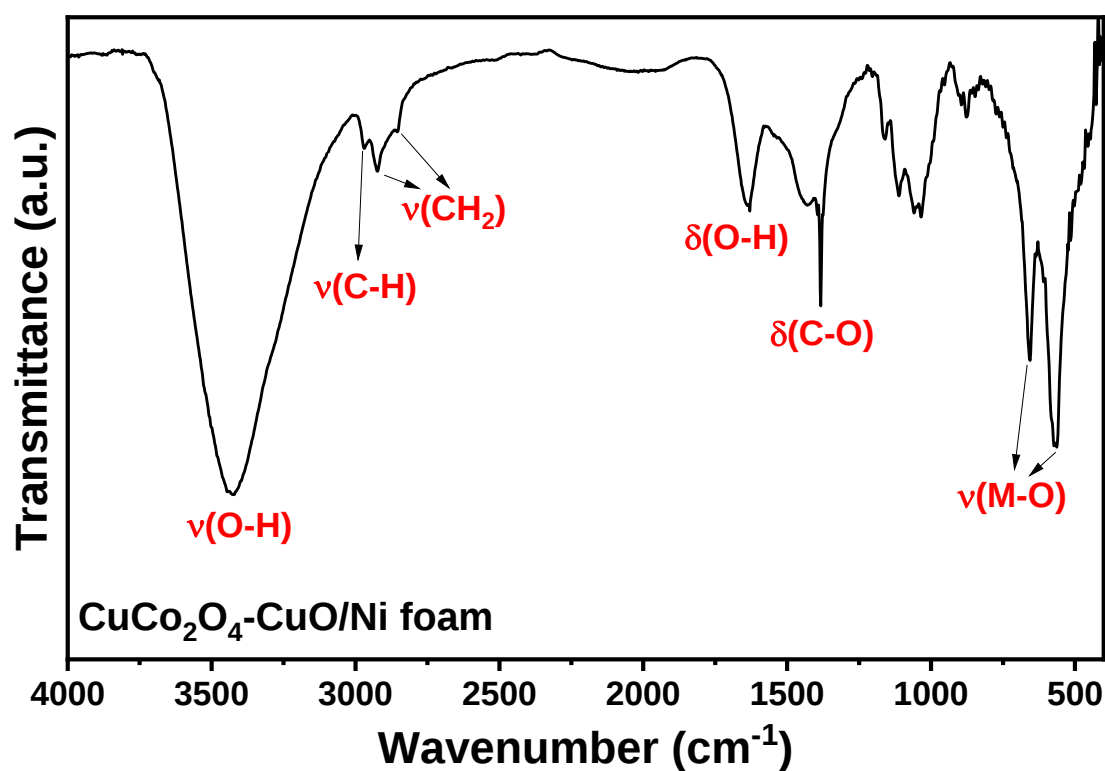


Tabela 5: Atribuição de frequências de banda FT-IR observadas à espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$ e sua comparação com a literatura.

Amostra	Temperatura (°C)*	Método de síntese	Posição tetraédrica de Co-O	Posição octaédrica de Co/Cu-O	Referência
Nanopartícula $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$	420 °C/2h	Síntese verde utilizando linhaça	567	656	Este trabalho
Nanocompósitos $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{/CuO}$	400 °C/3h	Micro-ondas assistida	571	664	[179]
CuCo_2O_4	500 °C/3h	Co-precipitação	577	665	[183]
Compósito $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{/rGO}$	400 °C/3h	Hidrotérmico de microondas de etapa única	560	653	[184]
Fibras de CuCo_2O_4	600 °C/2h	Eletrospinning	568	666	[180]
	700 °C/2h		576	668	
	800 °C/2h		585	678	
Partículas CuCo_2O_4	550 °C/4h	Solvotérmico	563	648	[185]
CuCo_2O_4	400 °C/2h	Hidrotermal	572	676	[186]
Nanopartículas CuCo_2O_4	400 °C/2h	Hidrotermal	554	648	[187]
Flocos CuCo_2O_4	400 °C/4h	Hidrotermal	568	657	[188]
Flores CuCo_2O_4			568	657	
Lâmina CuCo_2O_4			568	657	
Fios CuCo_2O_4			568	657	
Partículas de CuCo_2O_4 semelhante a folhas de pinheiro	300 °C/4h	Hidrotermal	563	668	[189]
Nanopartículas CuCo_2O_4	350 °C/2h	Hidrotermal	551	648	[190]
Nanopartículas CuCo_2O_4	350 °C/2h	Hidrotermal	551	658	[191]

*Temperatura de calcinação.

A espectroscopia Raman foi aplicada para investigar as propriedades estruturais dos óxidos cultivados na espuma de Ni. O espectro Raman deconvoluído do nanocompósito $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ registrado na região de 150 a 700 cm^{-1} é mostrado na Figura 16. Assinaturas dos modos vibracionais $F_{2g(1)}$, E_g , $F_{2g(2)}$, $F_{2g(3)}$ e A_{1g} do espinélio CuCo_2O_4 são visualizadas nas posições 179, 452, 497, 620 e 645 cm^{-1} , enquanto dois modos ativos de vibração A_g e B_{2g} localizados em 270 e 592 cm^{-1} são característicos do CuO. A banda localizada em 179 cm^{-1} está no CoO_4 dos sítios tetraédricos pertencentes à simetria $F_{2g(1)}$ [192]. A banda Raman em 645 cm^{-1} é devida à espécie A_{1g} na simetria espectroscópica O_h dos sítios octaédricos ($\text{Cu}(\text{Co})\text{O}_6$). Na verdade, apenas assinaturas

correspondentes às ligações Co-O e Cu-O foram visíveis [192]. Nenhum outro modo vibracional foi observado neste espectro, de 150 a 2000 cm^{-1} (Figura 16b). Por exemplo, as bandas de vibração da fase NiO estão geralmente localizadas nas posições 400, 530, 730, 900 e 1090 cm^{-1} [193]. Isto confirma a pureza do material compósito $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ obtido pela rota de síntese propostas. O resultado Raman da fase CuCo_2O_4 é consistente com aqueles relatados na Tabela 6, e os modos vibracionais da fase CuO estão de acordo com os relatos de Prakash *et al.* [194] and Monu Verma *et al.* [195]. Como pode ser observado na Tabela 6, os modos ativos do CuCo_2O_4 variam em posição, ou seja, as propriedades estruturais são modificadas através da metodologia de síntese e da temperatura de calcinação. Conforme a Tabela 6, os valores mínimo e máximo dos modos $F_{2g(1)}$, E_g , $F_{2g(2)}$ e A_{1g} são 179-198 cm^{-1} , 452-481 cm^{-1} , 497-529 cm^{-1} e 645- 682 cm^{-1} , respectivamente. As posições dos modos vibracionais da amostra de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ preparada neste trabalho mostram posições de deslocamento Raman mais baixas do que aquelas relatadas na literatura (ver Tabela 6). Como se sabe, o deslocamento dos picos Raman está associado ao “fortalecimento” ou “enfraquecimento” das ligações entre os átomos relacionados aos modos observados no espectro. Se a ligação ficar mais forte, ocorre uma aproximação entre os átomos, caso em que o pico se desloca para um comprimento de onda maior, ou seja, um aumento no deslocamento Raman [196,197]. Se a ligação for mais fraca, então o pico deve mudar para valores mais baixos de deslocamento Raman, uma vez que o número de onda é proporcional à energia de ligação entre os átomos [196,197].

Figura 16 - Espectros Raman da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ em: (a) 150-700 cm^{-1} e (b) 150-2000 cm^{-1} .

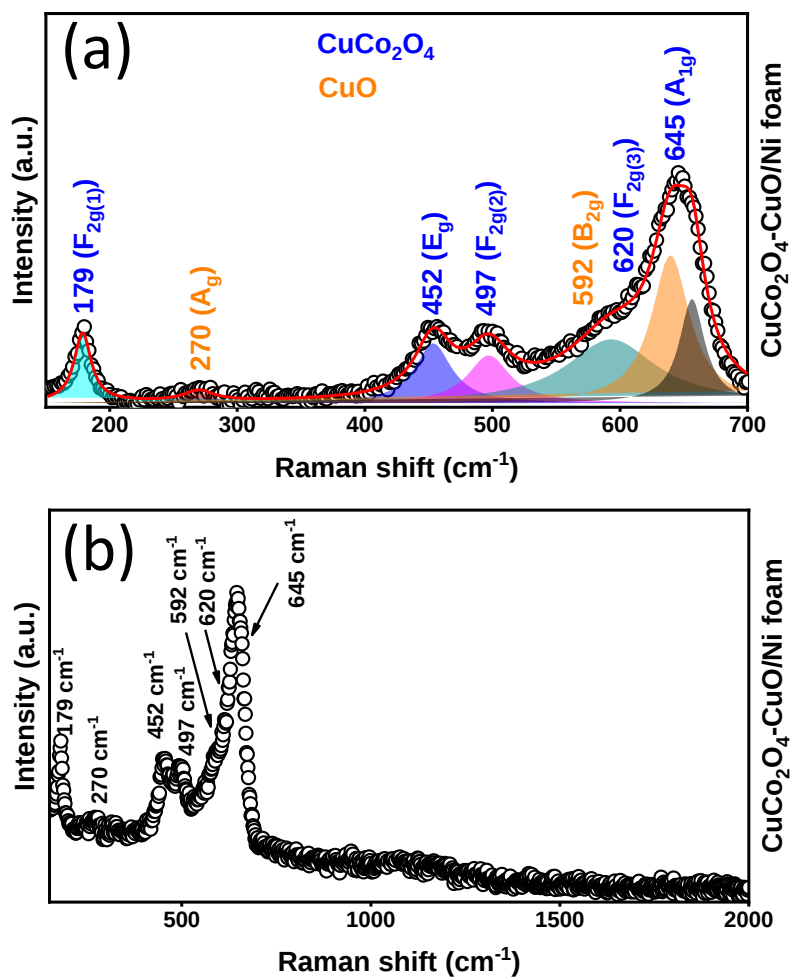


Tabela 6: Modos vibracionais da espectroscopia Raman da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ e sua comparação com a literatura.

Amostra	Temperatura (°C)*	Método de síntese	Banda $F_{2g(1)}$	Banda E_g	Banda $F_{2g(2)}$	Banda A_{1g}	Referência
Nanopartículas de $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$	420 °C/2h	Síntese verde utilizando linhaça	179	452	497	645	Este trabalho
Filmes finos CuCo_2O_4	200 - 400 °C/2h	Sol-gel	187	460	508	660	[198]
Octaedros de CuCo_2O_4	400 °C/4h	Método hidrotermal	187	458	524	678	[199]
Nanobastões CuCo_2O_4	400 °C/3h	Método hidrotermal	198	479	524	680	[184]
Nanopartículas de CuCo_2O_4	400 °C/4h	Método hidrotermal	196	481	521	673	[200]
Folhas CuCo_2O_4	400 °C/12h	Processo de redução termal	188	462	506	670	[201]
Compósitos $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{/rGO}$	300 °C/4h	Heteromontagem em escala molecular	196	480	527	682	[192]
Nanotubos CuCo_2O_4	350 °C/2h	Eletrospinning	196	476	509	664	[202]
Flocos CuCo_2O_4	400 °C/6h	Método de precipitação química	185	471	529	677	[203]
Folhas CuCo_2O_4	400 °C/4h	Método hidrotermal	187	479	524	678	[187]
Agulhas finas CuCo_2O_4	300 °C/3h	Co-precipitação	194	480	518	681	[204]

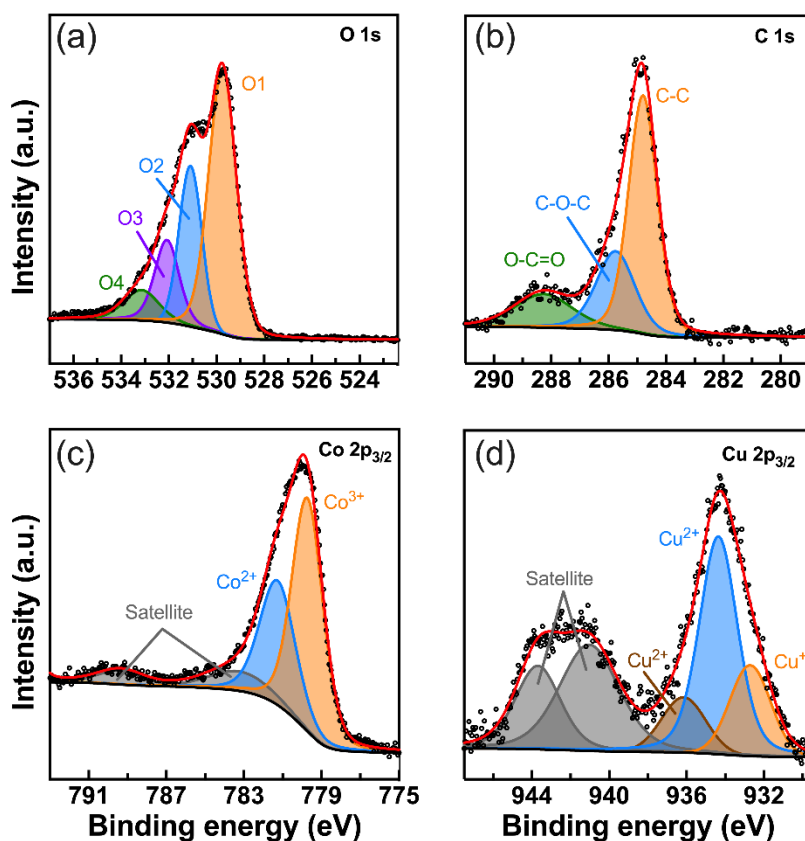
*Temperatura de calcinação.

A composição química da superfície foi investigada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A Figura 17a-d mostra os espectros XPS de alta resolução de O 1s, C 1s, $\text{Co}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{3/2}$. Como mostrado na Figura 17a, o O 1s foi deconvoluído usando quatro componentes. O componente O1 a 529,7 eV é característico de ligações metal-oxigênio. Foi relatado que a contribuição de 531,1 eV (O2) está associada a grupos OH^- [205–207]. O componente em 532,1 eV (O3) pode estar correlacionado com locais defeituosos com baixa coordenação de oxigênio, seguindo o trabalho de Marco *et al.* [205]. O último componente (O4), em 533,1 eV, está associado a espécies orgânicas (por exemplo, CO). As áreas relativas para estes componentes são 52%, 24%, 15% e 8%, respectivamente. O ajuste de pico para a região do nível central C 1s está representado na Figura 17b. O carbono adventício C-C, a 284,8 eV, foi usado como referência de carga para os espectros XPS. As contribuições em 285,7 eV e 288,3 eV estão geralmente associadas aos estados químicos de C-O-C e O-C=O, respectivamente. A Figura 17c mostra o espectro XPS para o nível central Co

2p_{3/2}. Esta região foi ajustada considerando dois spin-órbita e dois satélites *shake-up*, segundo Marco *et al.* [208]. As energias de ligação em 779,7 eV e 781,3 eV estão associadas a diferentes estados de oxidação do cobalto. Portanto, uma relação Co³⁺/Co²⁺ foi encontrada como 0,62. O Co³⁺ foi relatado como o sítio ativo para a reação de evolução do oxigênio em sistemas de óxido de cobalto [67,209]. Finalmente, a Figura 17d mostra a região Cu 2p_{3/2}. Esta região foi deconvoluída usando cinco componentes, onde os dois componentes com as maiores energias de ligação são feições de satélite associadas ao Cu²⁺. As contribuições em 932,7 eV e 934,4 eV correspondem a Cu⁺ e Cu²⁺, respectivamente. Íons Cu⁺ podem surgir devido à redução de Cu²⁺ induzida por raios X [210]. O componente em 936,2 eV foi relatado como Cu²⁺ em posições tetraédricas da fase espinélio [210].

Também foram calculadas as relações Co:Cu e O:M (M = Co+Cu) na superfície, sendo estas 4,20 e 1,48, respectivamente, e que estão de acordo com o trabalho Rosa-Toro [210]. A área do pico de cada região foi dividida pelos fatores correspondentes da seção transversal de fotoionização [211].

Figura 17 - Espectros XPS de alta resolução: a) O 1s; b) C 1s; c) Co 2p_{3/2}; d) Cu 2p_{3/2}.



O comportamento eletroquímico dos eletrodos de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ e espuma de Ni foi avaliado em KOH 1 M por LSV, CV, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). De acordo com os dados da LSV (Figura 18a) obtidos a uma taxa de 5 mV s^{-1} , o compósito de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ apresenta atividade eletrocatalítica superior, com um sobrepotencial de 289 mV vs RHE à uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , que é inferior ao valor encontrado para espuma de Ni pura (515 mV vs RHE). No entanto, o RuO_2 (óxido de rutênio (IV), Sigma-Aldrich, 99,9% com base em metais traço) apresentou o menor sobrepotencial (235 mV a 10 mA cm^{-2} , Figura 18a), como esperado. Os sobrepotenciais (η) para OER registrados em diferentes densidades de corrente para o eletrodo de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ foram 310, 340, 360 e 415 mV para 20, 50, 100 e 400 mA cm^{-2} , respectivamente. Notoriamente, o eletrodo de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ tem um sobrepotencial de 360 mV vs RHE para gerar 400 mA cm^{-2} , próximo ao necessário para aplicações industriais em eletrocatalisadores (500 mA cm^{-2}) [10], mostrando a alta atividade eletrocatalítica da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$. O sobrepotencial da amostra $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ é compatível com o dos óxidos metálicos à base de Cu e Co relatados por Xiaoqiang Du *et al.* (microflores CuCo_2O_4 , $\eta = 296 \text{ mV}$) [212], Abu Talha *et al.* (nanofolhas CuCo_2O_4 , $\eta = 290 \text{ mV}$) [102], Guijuan Wei *et al.* (esferas ocas $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{@CQDs}$, $\eta = 290 \text{ mV}$) [213], Wei Sun *et al.* ($\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, $\eta = 284 \text{ mV}$) [214] e Yifei Zhang *et al.* ($\text{N-CuCo}_2\text{O}_4\text{@CNFs}$, $\eta = 298 \text{ mV}$) [215] sintetizado pelas rotas hidrotérmica, solvotérmica e eletrofiação. O baixo valor de sobrepotencial apresentado pelo nosso eletrocatalisador $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ está alinhado com os dados da literatura para óxidos à base de Cu e Co, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação do desempenho de vários eletrocatalisadores baseados em CuCo_2O_4 para OER.

Amostra	Temperatura (°C)*	Métodos de síntese	ECSA (cm^2)	Substrato	η_{10} (mV vs RHE, at 10 mA cm^{-2})	Tafel slope (mV dec^{-1})	Referências
Nanopartículas CuCo_2O_4-CuO/NF	420 °C/2h	Síntese verde utilizando linhaça	2100	Espuma de níquel	289 (1 M KOH)	73	Este trabalho
Microflores CuCo_2O_4/NF	300 °C/2h	Método hidrotermal	5550	Espuma de níquel	296** (1 M KOH)	50	[212]
CuCo_2O_4/NrGO	300 °C/2h	Método solvotérmico	146,5	Carbono vítreo	360 (1 M KOH)	64	[216]
CuCo_2O_4	400 °C/5h	Nanocasting a partir de um modelo de sílica SBA-15	-	Carbono vítreo	460 (1 M KOH)	101	[217]
Nanofolhas CuCo_2O_4	300 °C/2h	Método hidrotermal	7595	Espuma de níquel	290* (1 M KOH)	117	[102]
Nanofolhas CuCo_2O_4	400 °C/2h	Método hidrotermal	602,5	Espuma de níquel	220 (1 M KOH)	92.5	[17]
CuCo_2O_4@CQDs	400 °C/1h	Método hidrotermal	146,5	Espuma de níquel	290 (1 M KOH)	64	[213]
CuCo_2O_4	---	Co precipitação por transferência de fase modificado	294	Carbono vítreo	346 (1 M KOH)	75.9	[218]
CuCo_2O_4	500 °C/6h	Método hidrotermal	188	Carbono vítreo	423 (1 M KOH)	136	[219]
Nanotubos CuCo_2O_4@C	350 °C/2h	Técnica de eletrofiação coaxial simples	313,8	Carbono vítreo	327 (1 M KOH)	74	[220]
CuCo_2O_4/rGO	500 °C/2h	Método solvotermico	-	Carbono vítreo	284 (1 M KOH)	71.1	[214]
N-CuCo_2O_4@CNFs-800	800 °C/2h	Eletrospinning	836,25	Carbono	298	77	[215]

				vítreo	(1 M KOH)		
Nanofolhas CuCo₂O₄	25 °C	Eletrodeposição	4712,5	Espuma de níquel	260** (1 M KOH)	64	[221]

*Temperatura de calcinação; **Determinado a 20 mA cm⁻².

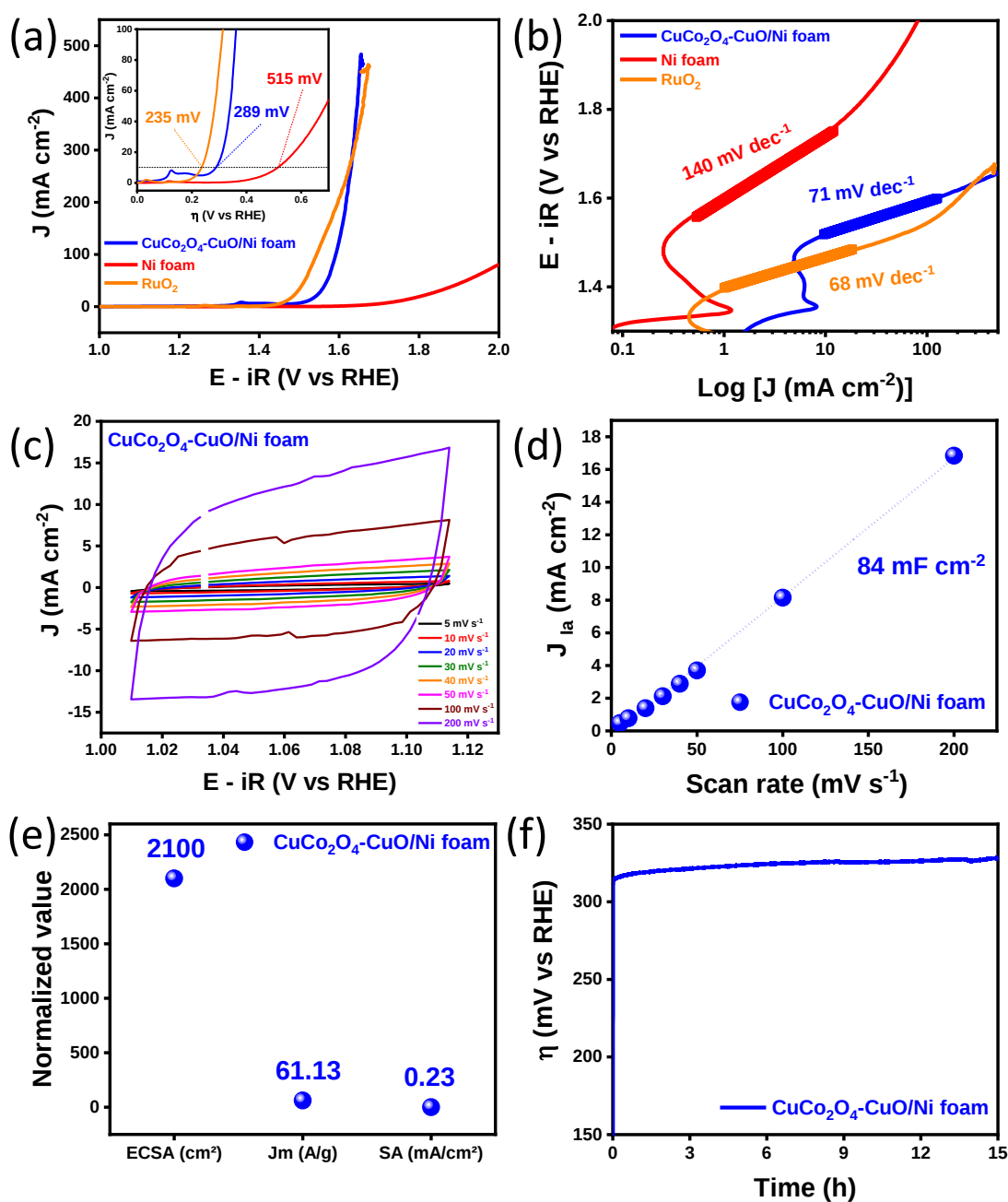
Para entender a cinética do eletrodo, as inclinações de Tafel também foram avaliadas e obtidas através da curva LSV, utilizando a equação $\eta = a + b \log j_0$, onde: η é o sobrepotencial, j_0 é a densidade de corrente, a é o intercepto relativo à densidade de corrente de troca j_0 e b é a inclinação de Tafel. Como esperado, a espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ exibe uma baixa inclinação Tafel (71 mV dec^{-1}) em comparação com a espuma Ni (140 mV dec^{-1}), o que mostra sua atividade efetiva em relação ao OER, (Figura 18b). RuO_2 mostrou uma inclinação Tafel de 68 mV dec^{-1} (Figura 18b). A inclinação Tafel da amostra $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ é semelhante à de CuCo_2O_4 ($75,9 \text{ mV dec}^{-1}$) [218], CuCo_2O_4 @nanotubos de carbono (74 mV dec^{-1}) [220] e $\text{N-CuCo}_2\text{O}_4$ @CNF-800 (77 mV dec^{-1}) [215] preparado pelas metodologias de síntese do método de coprecipitação por transferência de fase modificada, técnica de eletrofiação coaxial simples e eletrofiação, respectivamente. Uma comparação mais detalhada da inclinação Tafel também é mostrada na Tabela 7. A inclinação Tafel acima de 60 mV dec^{-1} para espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ sugere que a adsorção de espécies intermediárias $^*\text{OOH}$ é a etapa determinante da taxa para este eletrodo, com base em um modelo de reação proposto por Krasil'shchikov [222] para OER.

Voltamogramas cíclicos (Figura 18c) da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ foram obtidos em uma faixa de taxa de varredura e potencial de $5\text{-}200 \text{ mV s}^{-1}$ e $1.01\text{-}1.11 \text{ V}$ vs. RHE, respectivamente, para determinação de capacitância de dupla camada (C_{dl}) e área de superfície eletroquímica (ECSA). A C_{dl} foi extraída da relação linear entre densidade de corrente anódica (J_{ia}) e taxa de varredura (v), de acordo com $J_{ia} = v \times C_{dl}$, enquanto ECSA é calculada pela equação: $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ [222,223]. Um valor típico de $C_s = 0,04 \text{ mF cm}^{-2}$ foi usado para eletrodos à base de Cu e Co em solução alcalina [216]. A Figura 18d mostra o resultado gráfico de J_{ia} versus v , com a inclinação correspondente representando a C_{dl} (84 mF cm^{-2}). A ECSA calculada para o eletrodo de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ foi de 2100 cm^2 (ver Figura 18e). Neste trabalho também foi realizado um estudo em altas densidades de corrente, seguindo a metodologia relatada por Guang Liu *et al.* [6], e os resultados são mostrados na Figura 18e, utilizando os parâmetros J_m (A g^{-1}) e SA (mA cm^{-2}), que representam a atividade de massa e atividade específica, respectivamente, e são calculados através das equações $J_m = J/m$ e $\text{SA} = J/\text{ECSA}$, onde J e m são a densidade de corrente (450 mA cm^{-2} no sobrepotencial de 420

mV) e a massa ativa do catalisador (7,5 mg). Como mostrado na Figura 18e, J_m e SA foram determinados como sendo 61,13 A g⁻¹ e 0,23 mA cm⁻². A atividade de massa (J_m) relatada neste trabalho (61,13 A g⁻¹) é consistente com a amostra NiFe/NF relatada por Guang Liu *et al.* [6]. O baixo valor de atividade específica (SA) se deve à alta massa ativa do catalisador e isso é característico de materiais que foram cultivados em espuma de níquel.

Outro parâmetro importante é a estabilidade do catalisador de espuma CuCo₂O₄-CuO/Ni em manter o sobrepotencial quando submetido a uma densidade de corrente fixa. Para avaliar este parâmetro, medidas cronopotenciométricas (1 M KOH) foram realizadas durante 15 horas a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² e seu resultado é mostrado na Figura 18f. Conforme observado, o eletrodo de espuma CuCo₂O₄-CuO/Ni apresenta um ligeiro aumento no sobrepotencial (η) após 15 h. Isto se deve ao aprisionamento e liberação de bolhas de O₂ na superfície do eletrodo. Este resultado confirma o excelente desempenho eletrocatalítico e a estabilidade eletroquímica de curto prazo do eletrodo de espuma CuCo₂O₄-CuO/Ni.

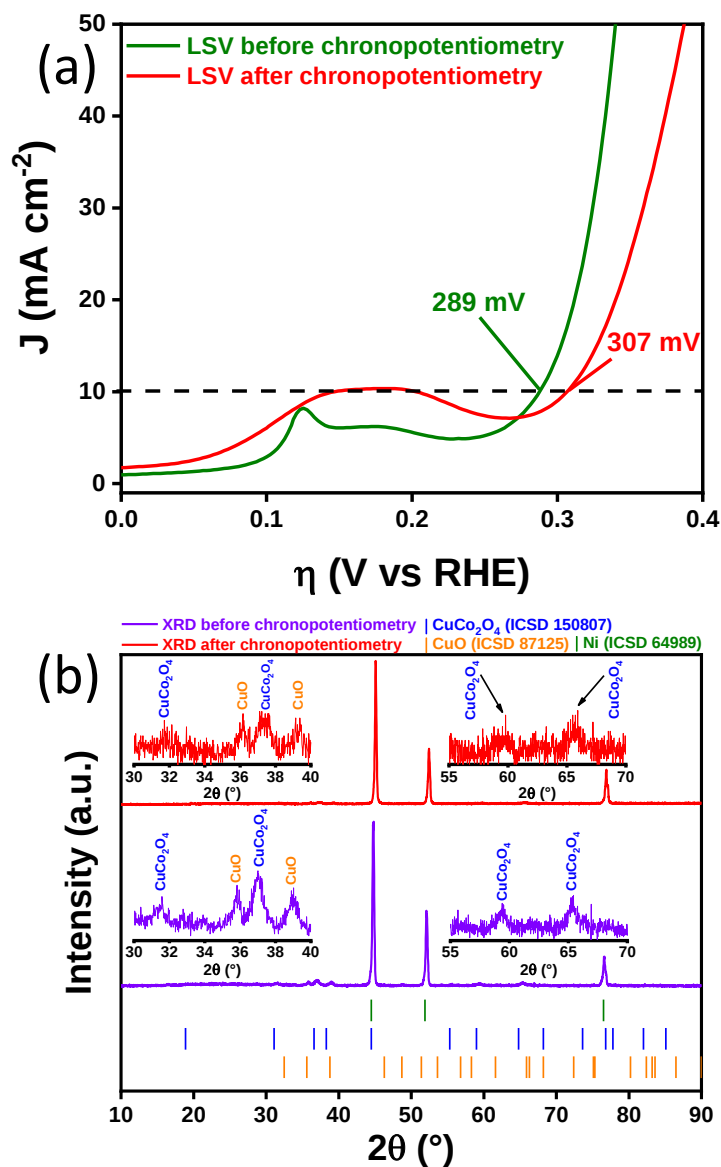
Figura 18 - Teste de desempenho OER de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$, espuma Ni e RuO_2 . (a) curva LSV (b) Tafel slope, (c) voltametria cíclica, (d) capacitância de dupla camada (C_{dl}), (e) área de superfície eletroquímica (ECSA), atividade de massa (J_m) e atividade específica (SA), e (f) cronopotenciometria em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 h.



Para comprovar a durabilidade do eletrodo de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ após a realização de todos os testes eletroquímicos, foram realizadas curvas LSV e padrões de difração de raios X, e os resultados são mostrados na Figura 19. Um ligeiro aumento de 18 mV no sobrepotencial foi observado após 15 h a 10 mA cm^{-2} , sugerindo que a atividade eletrocatalítica é mantida (Figura 19a). Este aumento no sobrepotencial já foi relatado anteriormente em outros trabalhos. Zhang *et al.* [17] observaram um aumento no sobrepotencial após 2000 ciclos de voltametria de varredura linear em nanofolhas de CuCo_2O_4 cultivadas diretamente em espuma de Ni que foram sintetizadas pela rota hidrotérmica. Ainda na Figura 19a, o aumento no pico de oxidação corresponde à transição de Co^{3+} para Co^{4+} que é dependente do tempo e do potencial [224].

Além disso, a análise de difração de raios X (Figura 19b) da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ após os testes de estabilidade sugere a alta estabilidade química das fases CuCo_2O_4 e CuO cultivadas no substrato de espuma Ni. Apenas Ni (ICSD 64989, picos localizados em $2\theta = 44,53^\circ$, $51,89^\circ$ e $76,45^\circ$), CuCo_2O_4 (ICSD 150807, picos localizados em regiões 2θ de $30\text{-}40^\circ$ e $55\text{-}70^\circ$) e CuO (ICSD 87125, picos localizados em regiões 2θ de $30\text{-}40^\circ$) são observados antes e depois dos experimentos eletrocatalíticos sob condições altamente alcalinas ($\text{pH} = 13,8$), indicando a alta robustez do eletrocatalisador de espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$. DRX e LSV após teste de cronopotenciometria mostraram que a estrutura cristalina e a estabilidade química da fase ativa do compósito são mantidas. No entanto, o FESEM, após análise de estabilidade de curto prazo, mostrou que algumas partículas haviam sido coalescidas e isso foi observado para alguns catalisadores baseados em nanopartículas [225,226].

Figura 19 - (a) Voltametria de varredura linear (LSV) e (b) Padrões de difração de raios X da espuma $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/Ni}$ antes e depois dos testes eletroquímicos.



A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foi empregada para estudar a atividade OER do eletrodo $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ (Figura 20). As medições EIS foram realizadas em 1,2, 1,5 e 1,7 V vs. RHE. Semicírculos incompletos são observados em 1,2 V vs. RHE, o que é indicativo de limitações de transporte de massa antes do regime OER [223]. Por outro lado, em 1,5 e 1,7 V vs. RHE, os gráficos de Nyquist exibem semicírculos que podem ser atribuídos ao ganho de capacitância devido à corrente faradaica OER [227]. Os gráficos de Bode demonstram que o desempenho eletroquímico pode ser descrito com um único processo. Além disso, a forma sugere

elementos R||Q (Resistor||Constant Phase Element) para ajustar as contribuições. Portanto, os espectros de 1,5 e 1,7 V vs RHE foram modelados por elementos R e R||Q dispostos em série. Entretanto, não ajustamos em 1,2 V para evitar resultados incertos devido ao semicírculo indefinido em $\omega \rightarrow 0$. A impedância pode ser definida por:

$$Z_Q = Q_i^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (8)$$

onde Q_i é a pseudo-capacitância e n é o expoente da frequência angular (ω), descrevendo a depressão do semicírculo. A capacitância efetiva é calculada por:

$$C = R^{(1-n)/n} Q^{1/n} \quad (9)$$

Freqüentemente, o elemento CPE substitui um capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema. Os valores correspondentes para as capacitâncias verdadeiras são dados na Tabela 8.

Figura 20 - (a) Gráficos representativos de Nyquist, (b) modelo de circuito equivalente e (c,d) gráficos de Bode.

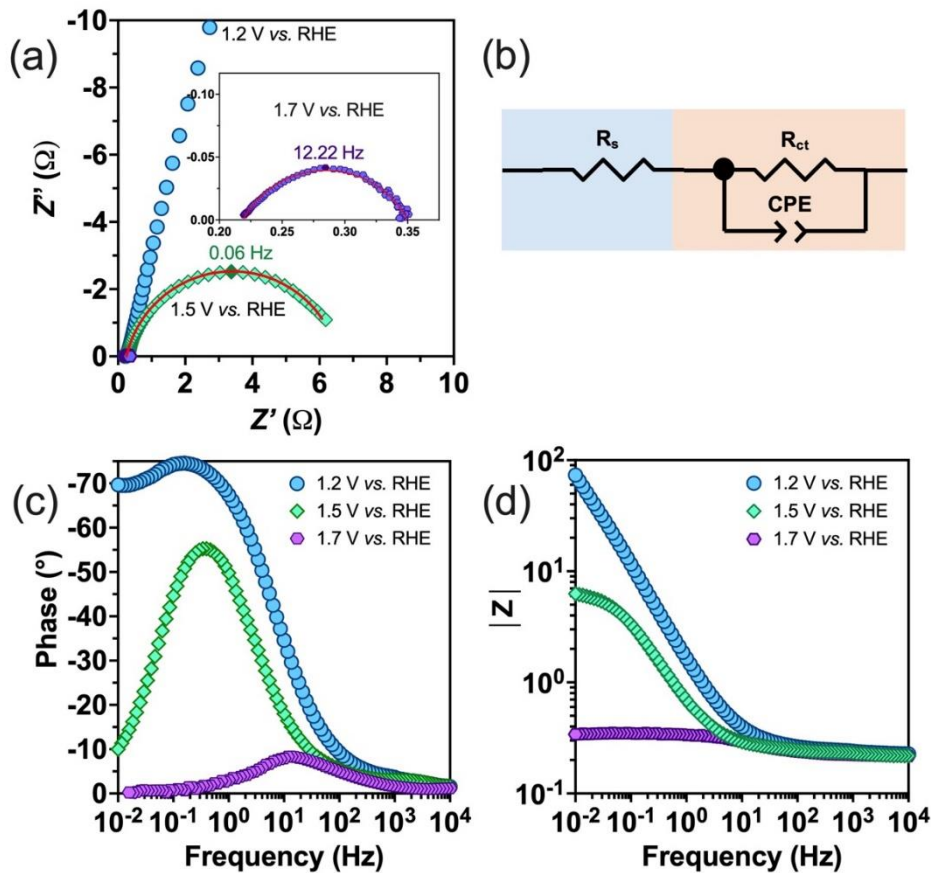


Tabela 8: Resultados de ajuste dos dados EIS.

Potencial (V vs. RHE)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	$\frac{CPE}{T}$	n	C_{dl} (mF)	τ (s)
1.5	0.25	6.31	0.35	0.86	402.83	2.54
1.7	0.22	0.13	0.39	0.69	99.33	0.01

Para padronizar a aplicação do circuito, optou-se por uma janela de frequência (0,01 a 10 kHz) para excluir o loop relacionado à resistência do filme. R_s descreve a resistência não compensada da solução. Na primeira inspeção, a resistência à transferência de carga, R_{ct} , diminuiu com o aumento da polarização, sugerindo o efeito benéfico da polarização anódica com uma queda de quase um fator de 48. Além disso, como observado, a constante de tempo (τ) também diminuiu quando o aplicado aumentos potenciais, o que indica um processo de transferência de carga mais rápido.

A resistência total do eletrodo (R_{ct}) é muito competitiva com outros eletrocatalisadores, conforme comparado na Tabela 9, o que sugere uma taxa geral de OER mais alta com a metodologia proposta para o crescimento de eletrocatalisadores em substratos condutores. Esta característica, combinada com o baixo sobrepotencial (289 mV a 10 mA cm⁻²), é muito interessante e faz com que o composto CuCo₂O₄-CuO/NF aqui preparado ofereça desempenho eletrocatalítico superior, em contraste com outras rotas de preparação, onde os pós são gotejados e revestido no substrato (espuma de Ni).

Tabela 9: Comparação da resistência à transferência de carga de diferentes catalisadores para OER.

Electrocatalisador	Substrato	Método de deposição	Eletrólito	Potencial (V vs. RHE)	R_{ct} (Ω)	Referência
CuCo ₂ O ₄ -CuO	Espuma de níquel	Crescida na espuma	1 M KOH	1,7	0,13	Este trabalho
Fibras de NiO	Espuma de níquel	Drop casting	1 M KOH	1,75	0,68	[227]
Nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	Espuma de níquel	Drop casting	1 M KOH	1,8	0,81	[228]
Fibras de CuFe ₂ O ₄	Espuma de níquel	Drop casting	1 M KOH	1,675	2,26	[229]
Fibras de CoFe ₂ O ₄	Espuma de níquel	Drop casting	1 M KOH	1,675	3,84	[229]
Fibras de NiFe ₂ O ₄	Espuma de níquel	Drop casting	1 M KOH	1,675	9,71	[229]

Capítulo II

Síntese verde de nanopartículas de MnCo_2O_4 crescida em espuma de níquel 3D como eletrodo autossustentado para reação de evolução de oxigênio²

² Manuscrito publicado na Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131626>

Caracterização estrutural

Os padrões refinados de difração de raios X das amostras de MnCo₂O₄-D (MnCo₂O₄) e MnCo₂O₄-G (MnCo₂O₄/NF) são mostrados na Figura 21a e Figura 21b, respectivamente. Como observado, todos os picos combinam bem com a fase MnCo₂O₄ (estrutura do espinelio, com parâmetros de rede $a = b = c = 8.28(2)$ Å, ICSD n° 18544, grupo espacial Fd-3mZ (227)) [230] e Ni (tipo de estrutura fcc-ccp#Cu, com parâmetro de rede $a = 3.5238$ Å, ICSD n° 64989, e grupo espacial Fm-3m (225)) [231], ambos com célula unitária cúbica. Os picos característicos da fase MnCo₂O₄ são observados nas posições $2\theta = \{18,56^\circ, 30,53^\circ, 35,97^\circ, 37,63^\circ, 43,72^\circ, 54,27^\circ, 57,86^\circ, 63,56^\circ, 72,15^\circ, 75,25^\circ, 80,33^\circ \text{ e } 88,33^\circ\}$ e são indexados aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440), (602), (533), (444) e (624), respectivamente. Três picos adicionais detectados para a espuma MnCo₂O₄/Ni (Figura 21b) em ângulos $2\theta = \{44,53^\circ, 51,89^\circ \text{ e } 76,45^\circ\}$ são característicos da fase Ni, sendo indexados aos planos (111), (200) e (220), respectivamente. Os picos localizados nas posições $2\theta = \{35,97^\circ, 37,63^\circ, 57,86^\circ \text{ e } 63,56^\circ\}$ confirmam a deposição da fase MnCo₂O₄ no substrato de espuma de Ni.

Os tamanhos dos cristalitos (D_{XRD}) e os parâmetros de rede (a) são mostrados na Tabela 10. Os tamanhos dos cristais (D_{XRD}) das fases MnCo₂O₄ e Ni foram determinados como sendo 6,3 e 42 nm, respectivamente. A amostra de MnCo₂O₄ preparada neste trabalho apresentou tamanho de cristalito menor que a amostra preparada pelo método de combustão em solução a baixa temperatura (50 nm) relatado por Shanmugavadivel *et al.* [232]. Os parâmetros de rede do pó de MnCo₂O₄ ($a = 8,1768(1)$ Å e $a = 8,1547(8)$ Å, ver Tabela 10) e espuma de Ni ($a = 3,5283(8)$ Å, ver Tabela 10) estão de acordo com aqueles encontrados no ICSD 18,544 e 64,989, respectivamente. A partir da quantificação das fases pelo refinamento Rietveld, pode-se observar que a amostra de espuma MnCo₂O₄/NF é composta por 80% em peso de espuma de Ni e 20% em peso de MnCo₂O₄. Os valores de qualidade de ajuste obtidos ($\chi^2 \leq 2,03$, ver Tabela 10) indicam excelente concordância entre os dados e os modelos refinados.

Figura 21 - Padrões de DRX refinados de (a) pó de MnCo_2O_4 e (b) espuma de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$.

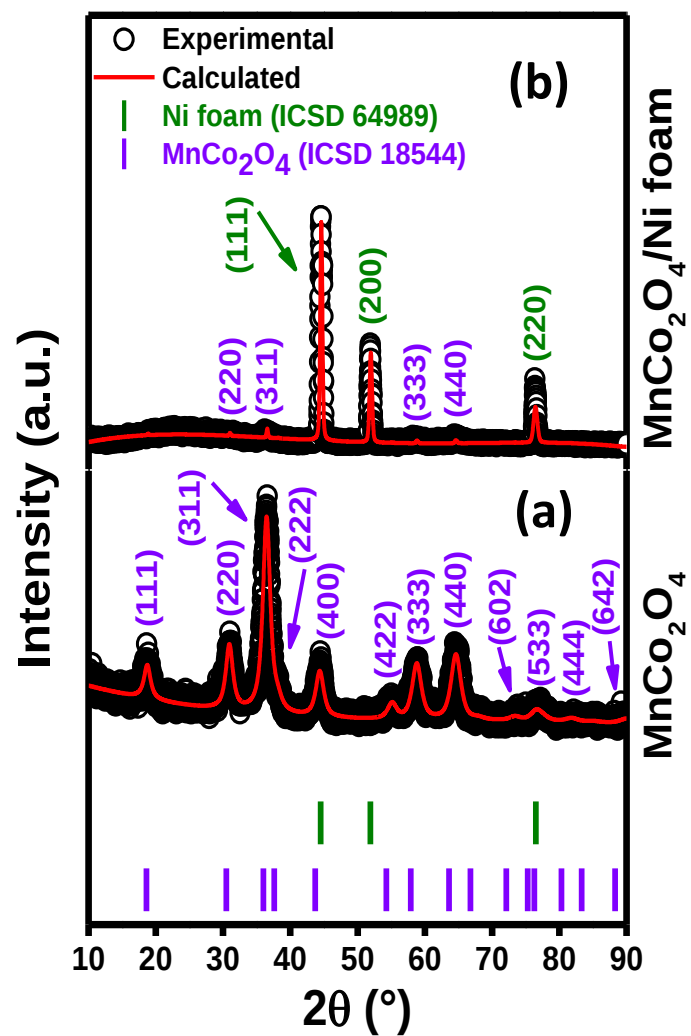
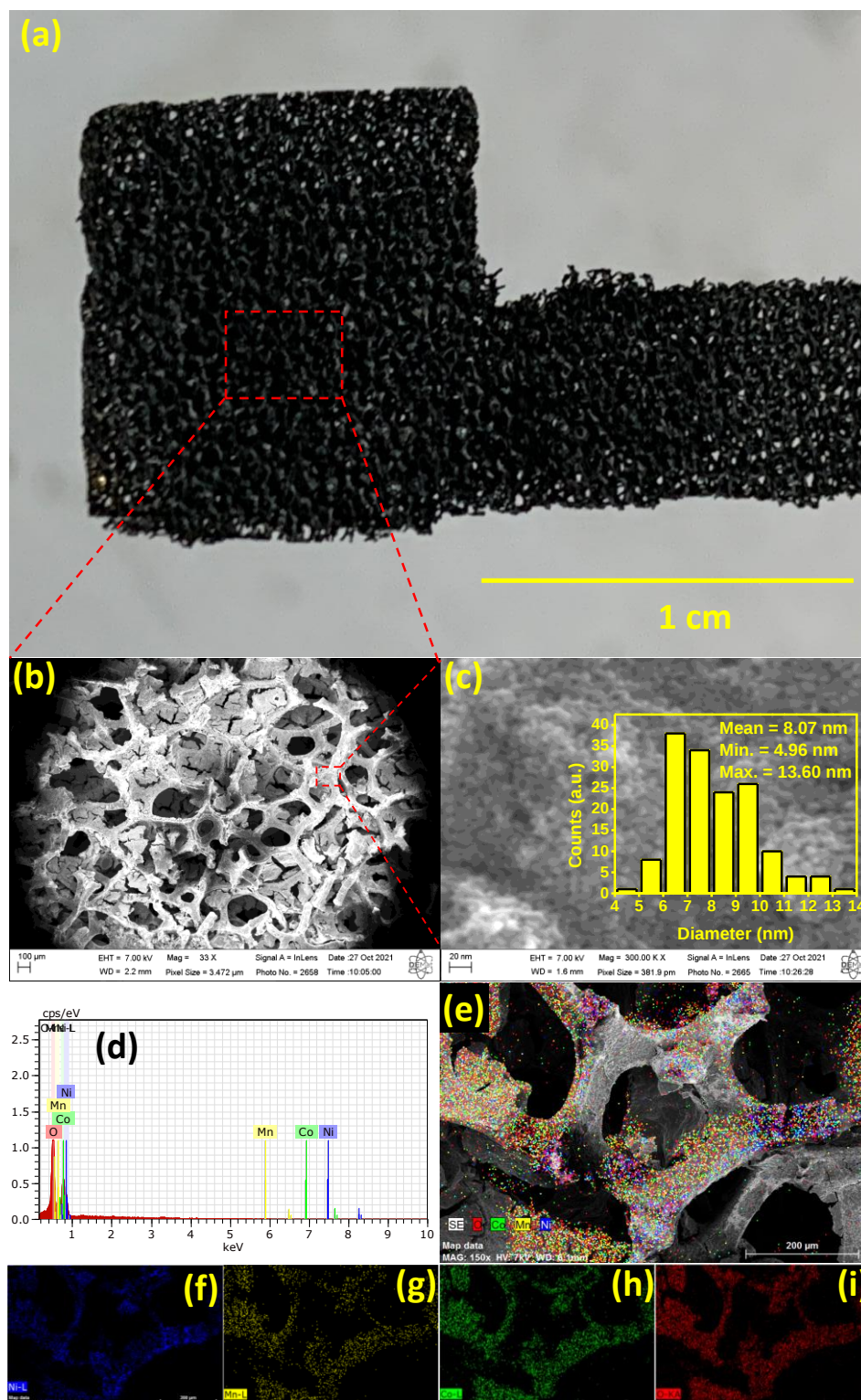


Tabela 10: Tamanho do cristalito, parâmetro de rede (a,b,c), análise quantitativa e fatores de concordância estimados pelo refinamento de Rietveld dos dados de XRD do pó MnCo_2O_4 e da espuma $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ ($\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$).

<i>Célula unitária</i>	<i>MnCo_2O_4</i>		<i>$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$</i>
	MnCo_2O_4 – ICSD 18544	Ni – ICSD 64989	MnCo_2O_4 – ICSD 18544
<i>a</i> (Å)	8.1768(1)	3.5283(8)	8.1547(8)
<i>b</i> (Å)	8.1768(1)	3.5283(8)	8.1547(8)
<i>c</i> (Å)	8.1768(1)	3.5283(8)	8.1547(8)
<i>Cristalito</i> (nm)	6.3	42	6.3
<i>Quantificação</i> (wt.%)	100	80	20
<i>Fatores de concordância</i>			
<i>R_{wp}</i> (%)	14.26		8.50
<i>R_{exp}</i> (%)	6.99		6.43
χ^2	2.03		1.32

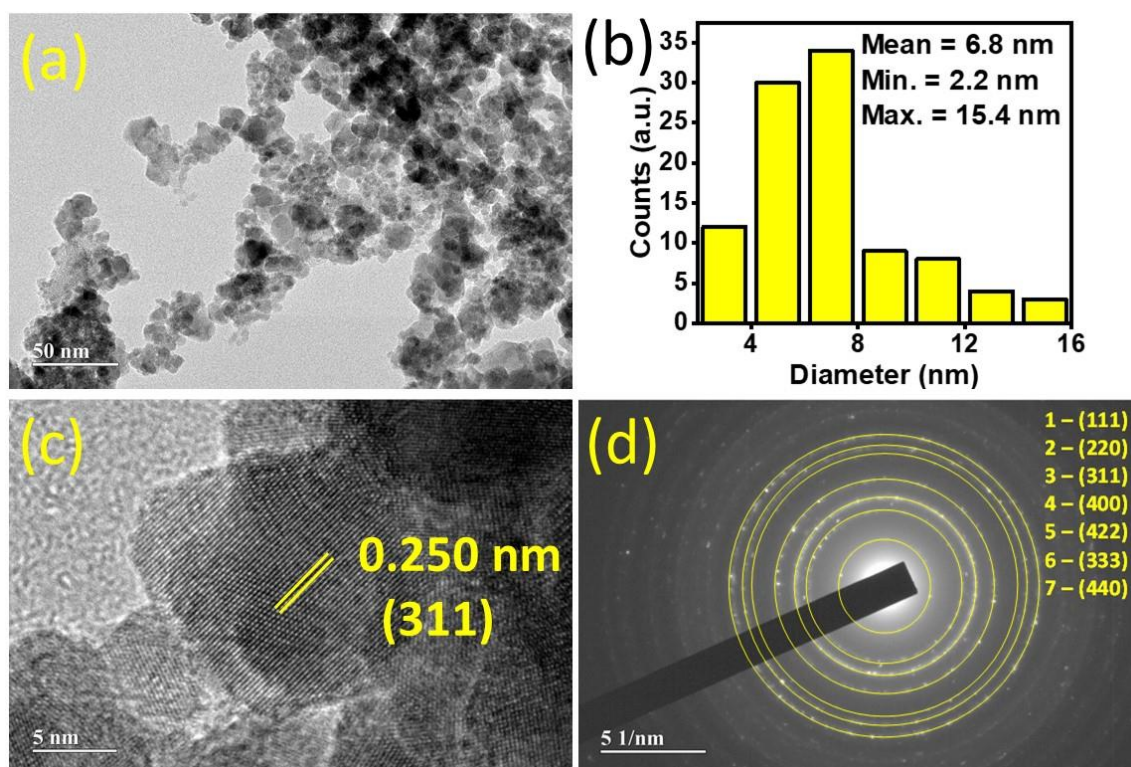
Imagens FESEM do eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ são mostradas na Figura 22. Conforme observado, a superfície do eletrodo é áspera, ao contrário da espuma de Ni (conforme recebida), que possui uma superfície lisa e livre de defeitos superficiais. A Figura 22c mostra uma imagem em alta resolução da região demarcada na Figura 22b. As nanopartículas de MnCo_2O_4 estão distribuídas homogeneamente na espuma de Ni. Todas as nanopartículas observadas são menores que 15 nm. A imagem da Figura 22c mostra a distribuição do tamanho das partículas após uma aproximação de 100 partículas. O tamanho de partícula varia de 4,96 a 13,60 nm, com pico em ± 8 nm. A composição química e distribuição dos elementos Mn, Co e O na espuma de Ni são mostradas na análise de mapeamento EDS, Figuras 22e-i. Como pode ser observado, o mapeamento revela uma distribuição uniforme dos elementos na espuma de Ni, implicando na formação de cobaltita de manganês após a rota de síntese.

Figura 22 - FESEM de MnCo_2O_4 crescida em espuma de Ni ($\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$): (a) imagem do eletrodo MnCo_2O_4 na espuma de Ni, (b) ampliação maior SEM, (c) alta resolução destacando as partículas de MnCo_2O_4 , (d, e, f, g, h, i) e mapeamento EDS correspondente a Ni, Mn, Co e O.



Caracterização morfológica adicional foi realizada por TEM. Imagens típicas de MnCo_2O_4 são mostradas na Figura 23. Elas mostram nanopartículas de MnCo_2O_4 em forma de esfera (Figura 23a). A Figura 23b mostra a distribuição de tamanho de partícula obtida após análise de 100 partículas de diferentes regiões. A distribuição do tamanho das partículas varia de 2 a 16 nm, semelhante à observada por MEV (Figura 23b). A Figura 23c mostra uma partícula saliente de diâmetro em torno de 12 nm e mostra franjas relacionadas a planos atômicos com espaçamento de 0,250 nm atribuído ao plano (311) de MnCo_2O_4 . A Figura 23d mostra o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para MnCo_2O_4 . Eles exibem anéis de difração observados a partir dos planos cristalinos (111), (220), (311), (400), (422), (333) e (440). Os planos são numerados a partir do menor anel.

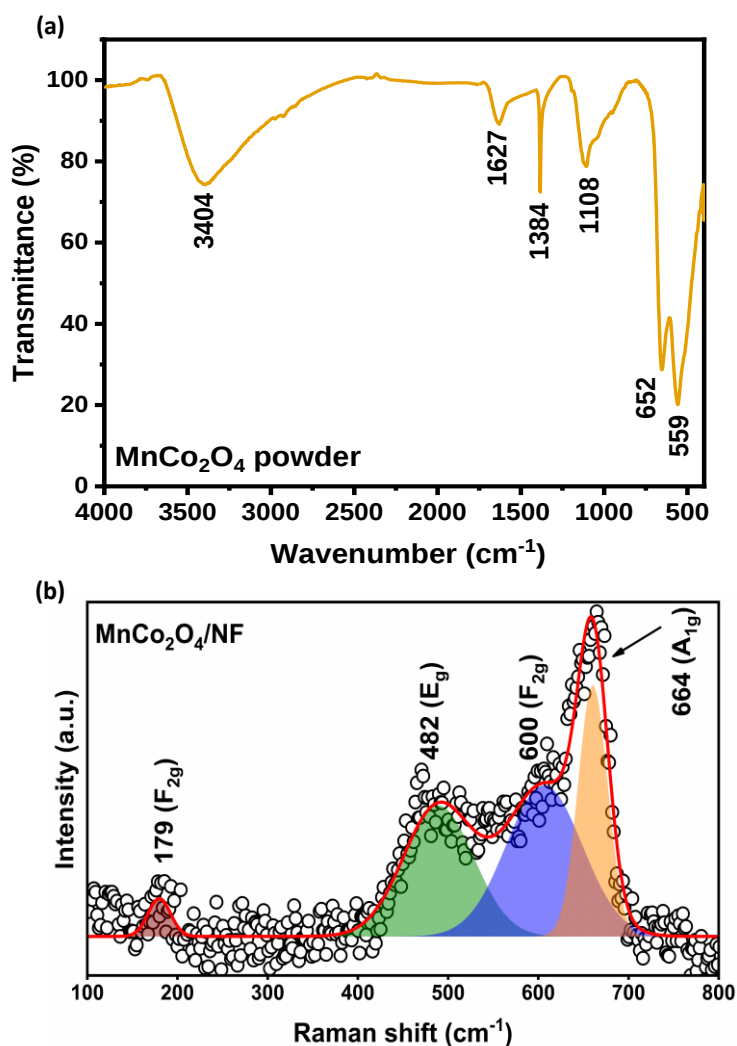
Figura 23 - (a) imagem TEM do pó de MnCo_2O_4 , (b) distribuição de tamanho de partícula, (c) imagem TEM de alta resolução e (d) SAED.



A espectroscopia infravermelha é um método usado para identificar grupos funcionais químicos pela absorção de luz na região do comprimento de onda infravermelho. Portanto, a Figura 24a mostra o espectro infravermelho entre 4000-400 cm^{-1} para a amostra de MnCo_2O_4 . As bandas de absorção em 3404 e 1627 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento assimétrico e às vibrações de flexão das ligações O-H das moléculas adsorvidas de hidroxila e água na superfície do material [233–235]. A banda em 1384 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional C-C dos resíduos orgânicos, como a linhaça, que foi utilizada como agente polimerizante no método de síntese. Enquanto a banda em 1108 cm^{-1} é característica de vibrações de estiramento C-O [236]. Além disso, as outras duas bandas de absorção em 559 e 652 cm^{-1} são atribuídas à vibração metal-oxigênio (Mn-O e Co-O) em locais tetraédricos e octaédricos, respectivamente [235,237–239]. Esses sinais apresentam desvio para o vermelho quando comparados à cobaltita livre [240], o que pode indicar a presença de manganês em ambos os sítios de coordenação (T_d e O_h) [241], confirmando também a formação de fase pura de MnCo_2O_4 [238,239]. A diminuição nas frequências vibracionais M-O também está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio, conforme confirmado posteriormente nos dados XPS [241].

Para compreender a composição e estrutura da amostra MnCo_2O_4 -G, também foram realizadas análises Raman de 100 a 800 cm^{-1} (Figura 24b). Picos deconvoluídos localizados nas posições 179, 482, 600 e 664 cm^{-1} são atribuídos aos modos F_{2g} , E_g , F_{2g} e A_{1g} , respectivamente. Segundo Sannasi *et al.* [242], a formação de MnCo_2O_4 é confirmada através do pico intenso em torno de 482 cm^{-1} , enquanto o pico localizado em 664 cm^{-1} é característico das bandas de ligação de Mn-O e Co-O [243]. Não foram observados outros modos de vibração no espectro do MnCo_2O_4 , confirmando mais uma vez a pureza do material MnCo_2O_4 obtido pela rota de síntese utilizada neste trabalho.

Figura 24 - (a) Espectro vibracional infravermelho de MnCo_2O_4 (b) e espectro Raman do MnCo_2O_4 cultivado em espuma de Ni ($\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$).

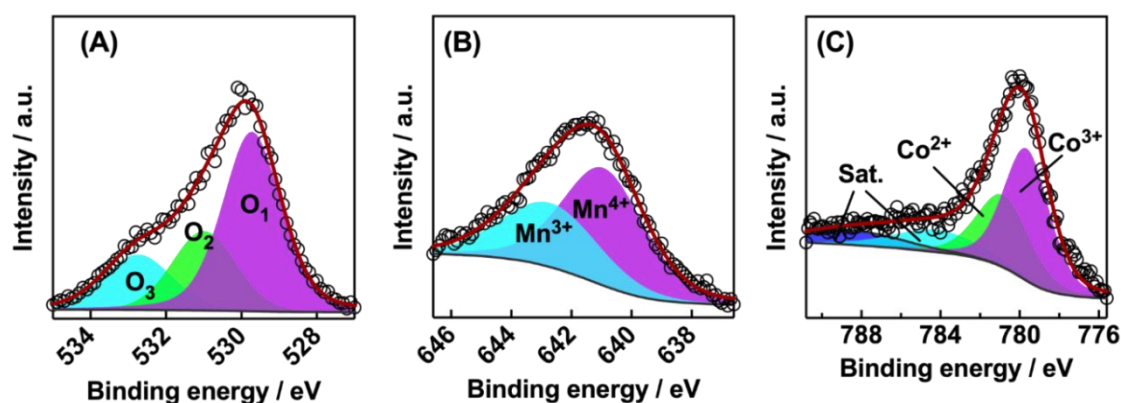


Os estados de oxidação superficial da amostra de MnCo_2O_4 foram analisados por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS). A Figura 25 mostra os espectros de Co 2p, Mn 2p e O 1s de alta resolução obtidos na análise. Todos os dados foram corrigidos para a posição do pico de carbono (284,8 eV). Os espectros de alta resolução O 1s (Figura 25a) foram deconvoluídos em três picos principais atribuídos a óxidos metálicos, O1 (529,73 eV), locais defeituosos, O2 (530,99 eV) e água/espécies orgânicas, O3 (532,74 eV), de acordo com relatórios anteriores sobre compostos semelhantes [244,245], com um conteúdo correspondente de 51%, 32% and 16%.

Os espectros de Mn 2p (Figura 25b) mostram a existência de dois picos, relacionados às principais linhas de fotoelétrons de Mn^{4+} (640,93 eV) e a Mn^{3+} (642,72

eV), que possuem posições de pico semelhantes àsquelas encontradas em trabalhos anteriores [244,246], e com relação $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+} = 1,65$. Por outro lado, os espectros de Co 2p (Figura 25c) denotam quatro picos correspondentes às espécies Co^{3+} (779,64 eV) e Co^{2+} (780,84 eV) e à típica agitação de dois picos satélite, em energias de ligação mais altas (784,18 eV e 788,48 eV), de acordo com o relatado anteriormente [82,83]. A partir dos espectros, calculamos uma relação $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ superior à unidade (ou seja, 1,59), indicando um maior teor de estados de oxidação mais elevados na superfície. Sabe-se que a elevada presença de íons Co^{3+} e Mn^{4+} na superfície favorece a atividade catalítica no OER, uma vez que esses cátions são os dois principais promotores do processo eletrocatalítico [241].

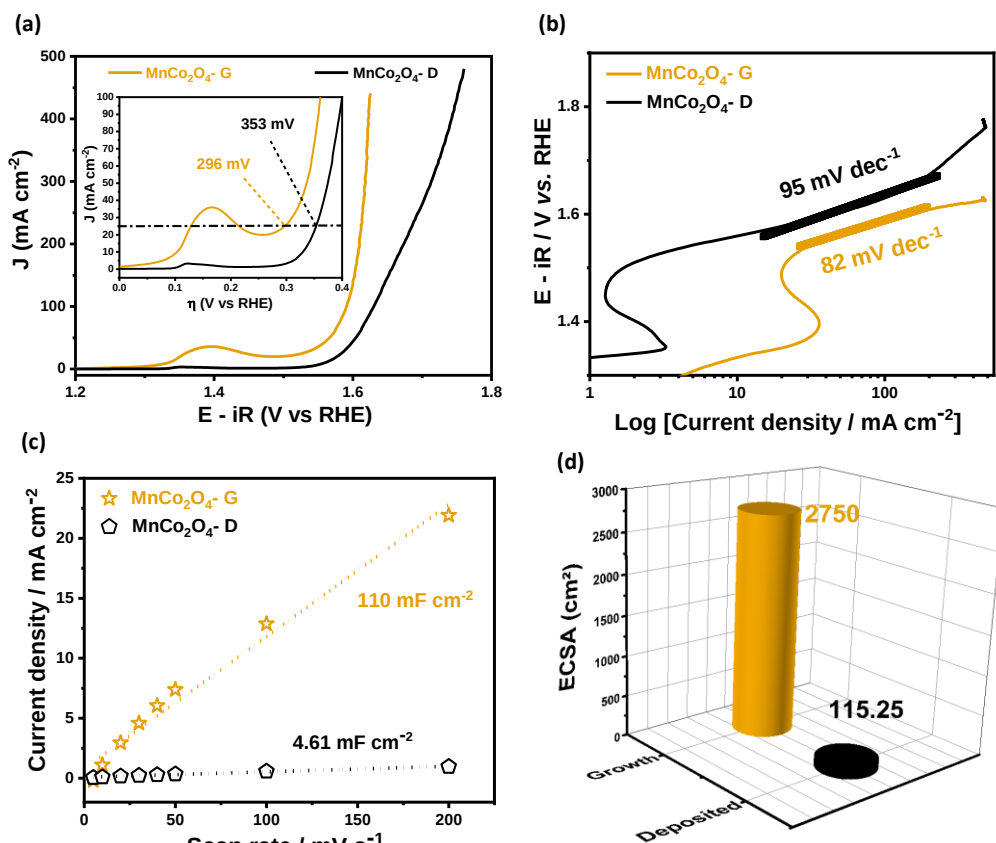
Figura 25 - Espectros do pó MnCo_2O_4 nas regiões (a) O 1s, (b) Mn 2p e (c) Co 2p.



Caracterização eletroquímica

O desempenho eletrocatalítico de ambos os eletrodos foi avaliado medindo a voltametria de varredura linear (LSV) em eletrólito alcalino de KOH 1 M. De acordo com a Figura 26a, a primeira observação que notamos é o pico de oxidação de ambas as amostras mostradas na figura do encarte. Para a amostra MnCo₂O₄-G, o pico de oxidação foi muito maior do que na amostra MnCo₂O₄-D. Isso ocorre porque a quantidade de material ativo na amostra cultivada na espuma de Ni (7,5 mg) é maior do que no eletrodo depositado pelo método convencional (0,6 mg), o que pode gerar mais sítios ativos [247]. Além disso, esses picos de oxidação para essas amostras de cobaltita de manganês correspondem à geração de pares oxidativos Co²⁺/Co³⁺ e Mn³⁺/Mn⁴⁺ na superfície do eletrodo, sendo estes os sítios ativos para a oxidação da água. Dada a impossibilidade de leitura do sobrepotencial em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ devido à intensidade do pico de oxidação, a leitura foi realizada em $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$. Para essa densidade de corrente, podemos observar um sobrepotencial de 296 mV e 353 mV para os eletrodos MnCo₂O₄-G e MnCo₂O₄-D, respectivamente. Com uma diferença de 57 mV no sobrepotencial, o eletrodo cultivado na espuma de Ni apresenta atividade catalítica superior. Isto pode ser atribuído principalmente ao seu método de obtenção, que não exigiu o uso de ligantes poliméricos. O material ativo foi cultivado diretamente sobre a espuma de níquel, aumentando assim a superfície de contato entre eles [248]. A contribuição da espuma de Ni para o OER pode ser eliminada devido à sua atividade extremamente inferior. Em particular, o eletrodo MnCo₂O₄-G possui excelente atividade OER, com densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e sobrepotencial de 360 mV. Este resultado mostra um desempenho melhor que o catalisador de rutênio comercial (o sobrepotencial é de 470 mV a 100 mA cm^{-2}) [6]. Além disso, este desempenho do eletrodo MnCo₂O₄-G é comparável ao desempenho eletrocatalítico de vários eletrodos para OER [10,249–252].

Figura 26 - (a) Curvas LSV, (b) inclinações de Tafel, (c) corrente anódica (ia) em função da taxa de varredura e (d) ECSA.



A influência do potencial ou sobrepotencial na densidade de corrente do gráfico Tafel permite avaliar a cinética de cada eletrodo. O gráfico foi ajustado a uma combinação de b, de Tafel $\eta = \log j +$ onde os parâmetros η de corrente, respectivamente, e a representação, de Tafel, de velocidade e intercepto, densidade. Na Figura 26b, a tendência foi calculada a partir da dependência linear do potencial versus $\log(j)$ da porção linear das curvas de polarização para configurações. Os valores da inclinação Tafel para os eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ foram 82 mV dec^{-1} e 95 mV dec^{-1} , respectivamente. A inclinação de 82 mV dec^{-1} corresponde à transferência seguida pela formação de oxihidróxido e evolução de O_2 [253]. Isto implica uma cinética rápida e uma alta atividade de OER. A melhor atividade eletrocatalítica do eletrodo crescido na espuma de Ni também pode ser confirmada pela menor resistência

à transferência de carga na Figura 27, bem como pela menor inclinação de Tafel para este eletrodo.

Os valores da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) fornecem resultados de desempenho eletrocatalítico para catalisadores OER em sua atividade e excelentes desempenhos representam valores mais elevados de ECSA [6,254]. Assim, esses valores estão relacionados às capacitâncias de dupla camada (C_{dl}) de cada eletrodo, sendo estas retiradas da voltametria cíclica (CV) para cada taxa de varredura relacionada. O processo de transferência de carga que ocorre na região do potencial não faradaico é desprezível e a corrente resultante emergiu apenas da carga e descarga da dupla camada elétrica (C_{dl}).

A ECSA foi calculada pela fórmula:

$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (10)$$

onde, C_{dl} é a capacitância eletroquímica de dupla camada e C_s denota a capacitância eletroquímica específica de dupla camada do substrato de superfície lisa que é relatada como sendo $0,04 \text{ mF cm}^2$ [255]. O gráfico entre a taxa de varredura e a densidade de corrente na Figura 26c deu origem a um ajuste linear. O valor da inclinação obtido no gráfico, ou seja ($i = C(dE/dt)$), corresponde à capacitância de dupla camada (C_{dl}) [256]. Em termos de investigação, o maior valor de C_{dl} encontrado neste trabalho foi para o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ (110 mF cm^{-2}), com valor de ECSA de 2750 cm^2 . Este resultado está diretamente relacionado à maior quantidade de material ativo presente na superfície do eletrodo encontrada na amostra cultivada sobre a espuma de Ni.

Os espectros de impedância antes, em eminência e durante o regime OER, são mostrados na Figura 27a-c. Para facilitar a comparação, a resistência ôhmica (R_s , do eletrólito) foi subtraída. Nesse sentido, foram realizadas medições eletroquímicas em diferentes potenciais DC (1,11, 1,56 e 1,7 V vs. RHE). Conforme observado na Figura 27a-c, ambas as amostras apresentaram semicírculos completos apenas em potenciais elevados (1,56 e 1,7 V vs. RHE, Figura 27b,c), sugerindo que sob baixa polarização, Figura 27a, os processos de transferência de massa podem limitar a taxa [222]. Considerando eventos mais complexos envolvendo espécies intermediárias adsorvidas, os dados de impedância foram ajustados usando um modelo de circuito equivalente (EQM) proposto por Harrington e Conway [257], conforme demonstrado em trabalhos anteriores [222,223,241,258,259]. O circuito equivalente é mostrado

na Figura 27d. Portanto, os espectros foram modelados por R_s – resistência ôhmica (principalmente da contribuição do eletrólito), R_p – resistência de polarização (relacionada à taxa global do OER e à soma das resistências de transferência de carga), R_{ad} (resistência associada com espécies adsorvidas na superfície do eletrodo) e CPE_{dl} – pseudocapacitância de dupla camada. Os elementos R_p , R_{ad} e CPE_{dl} descrevem os processos faradaicos relacionados à cinética em relação ao OER [222]. No caso do elemento de fase constante (CPE), a impedância pode ser definida por:

$$Z_{CPE} = Q_i^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (11)$$

onde Q_i e n são os parâmetros usuais que caracterizam a pseudo-capacitância e o expoente da frequência angular (ω), respectivamente. A capacitância efetiva é calculada por:

$$C = R^{(1-n)/n} Q^{1/n} \quad (12)$$

Os valores correspondentes para as capacitâncias verdadeiras são dados na Tabela 11.

Figura 27 - Espectros de impedância eletroquímica (EIS) de amostras de MnCo_2O_4 em (a) 1,1 V (a inserção mostra a amostra cultivada em espuma de Ni, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$), (b) 1,5 e (c) 1,7 vs. RHE. Os números indicam $\log_{10}$ da frequência medida. (d) Circuito equivalente utilizado para modelar os dados EIS.

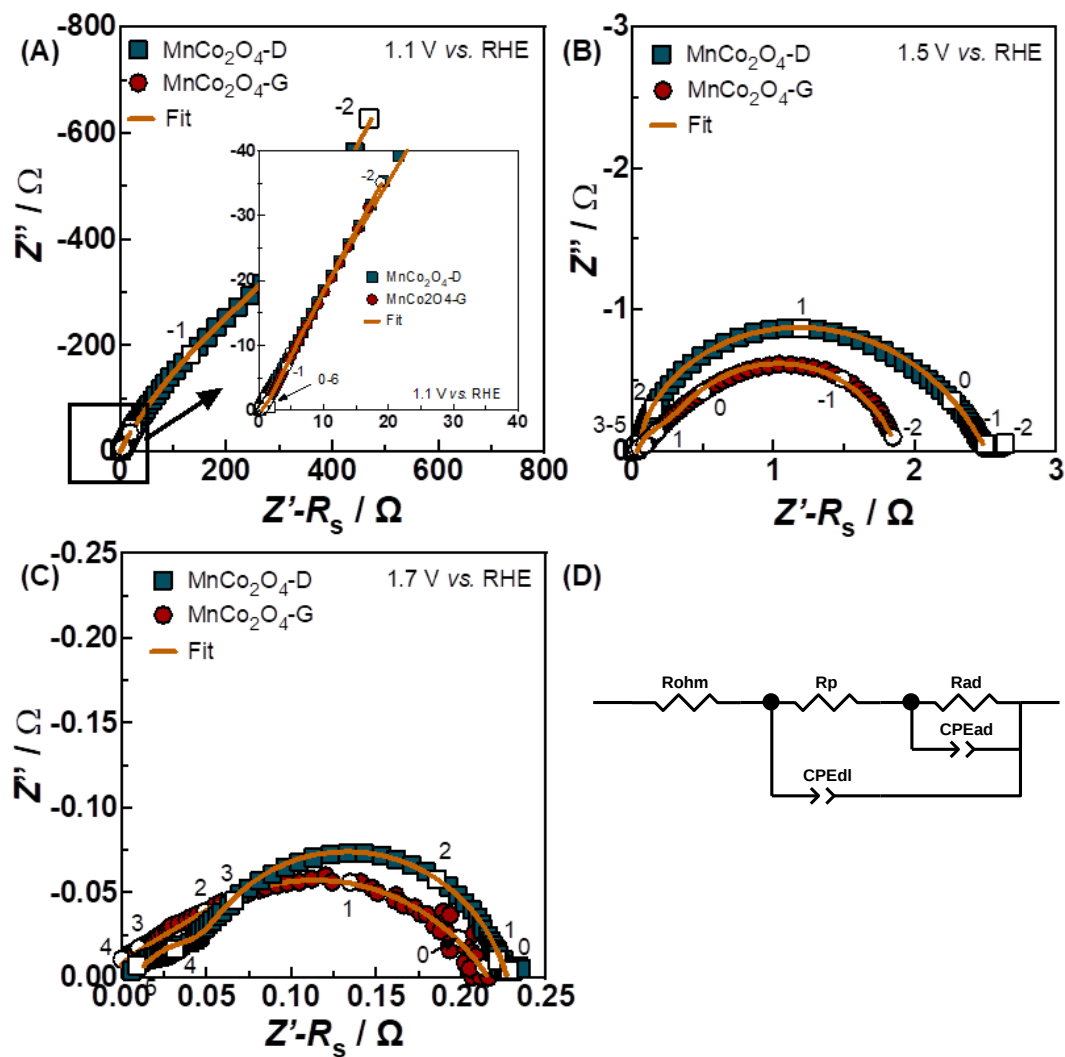


Tabela 11: Ajuste dos resultados da EIS.

Potencial / V vs. RHE	R_s / Ω	R_p / Ω	C_{dl} / mF	R_{ad} / Ω	C_{ad} / mF
MnCo₂O₄-D					
1.1	0.20	1469	27.15	4450	11.23
1.56	0.16	0.15	5.01	2.3	2.11
1.71	0.17	0.07	1.23	0.13	2.71
MnCo₂O₄-G					
1.1	0.50	5.34	1287.63	1379	190.29
1.56	0.45	0.64	147.02	1.17	324.11
1.71	0.41	0.09	19.85	0.11	35.57

Como esperado, a resistência total do eletrodo diminui com o aumento da polarização para ambos os eletrodos devido ao progresso da taxa geral de OER. Uma tendência semelhante é observada para o parâmetro R_{ad} , como resultado de processos Faradaicos [222]. Em valores elevados de polarização anódica (1.56 e 1.7 V vs. RHE), os R_p são consideravelmente baixos, o que sugere uma alta taxa geral de OER facilitada por processos de transferência de carga [260]. Porém, em ambas as amostras, esta contribuição não domina a resistência total do eletrodo ($R_p + R_{ad}$), como observado pelos seus baixos valores de R_p quando comparados aos valores de R_{ad} em 1,56 e 1,7 V vs RHE limitado por uma sequência mais complexa de adsorção de espécies intermediárias. Portanto, estes resultados indicam a validade do circuito equivalente utilizado para ajustar os dados EIS. Em termos de comportamento global, as resistências totais do eletrodo confirmam que a cinética do processo eletrocatalítico em direção ao OER é maior para o eletrodo MnCo₂O₄-G.

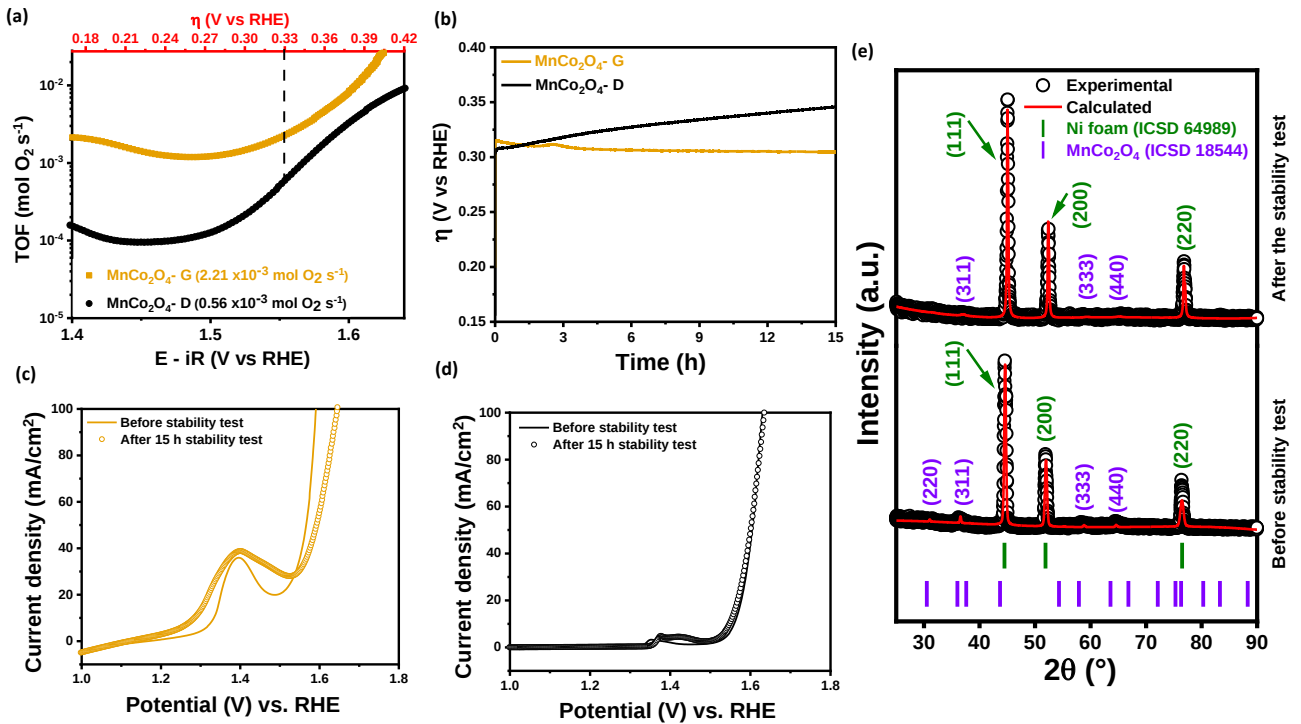
Os valores de C_{dl} estão de acordo com os obtidos pelo método CV. Foi encontrado um valor máximo de C_{dl} para o eletrodo MnCo₂O₄-G em 1,1 V vs. RHE, o que pode estar relacionado a um processo de oxidação e à corrente faradaica do início da OER [241,258]. Por outro lado, em 1.7 V vs. RHE, o valor de C_{dl} diminui devido a uma forte turbulência causada pela liberação de bolhas de oxigênio [223,241,258]. A

frequência de rotatividade (TOF), em $\text{mol O}_2 \text{ s}^{-1}$, foi utilizada para complementar os resultados do desempenho eletrocatalítico dos eletrodos e foi obtida por [10,261]:

$$\text{TOF} = j \cdot A / 4 \cdot F \cdot n \quad (13)$$

onde j é a densidade de corrente em um sobrepotencial determinado (calculado sobre uma faixa de sobrepotenciais), A é a área de superfície do eletrodo (1 cm^2), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), 4 é o número de elétrons envolvidos no OER, e n é o número de moles de Ni (assumindo que todos os sítios ativos estão participando da reação). De acordo com os cálculos, os eletrodos apresentaram valores consideráveis de TOF na densidade de corrente do seu respectivo sobrepotencial, sendo para o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ de $2,21 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ a 296 mV e para o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ de $0,56 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$ a 353 mV . O TOF mais alto para o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ é esperado devido ao seu melhor sobrepotencial e resultados de ECSA. Como pode ser visto na Figura 28a, esta vantagem se estende por toda a faixa de sobrepotencial avaliada.

Figura 28 - (a) TOF vs η durante o regime OER, (b) Teste de cronopotenciometria realizado por 15 h em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, (c, d, respectivamente), Curvas LSV para teste inicial e após eletrólise por 15 h a 10 mA cm^{-2} dos eletrodos cultivados e depositados na espuma de Ni, (e) DRX refinado da amostra $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ antes e depois do teste de estabilidade.



Os testes de estabilidade são cruciais na avaliação do desempenho eletrocatalítico dos catalisadores. Portanto, o teste de estabilidade também foi realizado por cronopotenciometria por 15 horas a uma densidade de corrente constante de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. A Figura 28b mostra o comportamento dos eletrodos, sendo evidente que há alteração no valor do sobrepotencial no início do teste em ambas as amostras. Isto é muito comum, devido ao bloqueio dos sítios ativos pelo oxigênio formado no início da reação, já que no ensaio LSV o potencial é aplicado progressivamente [241].

Verificou-se que o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ possui maior estabilidade que o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$. Além disso, foi possível observar que a amostra cultivada na espuma de Ni conseguiu manter seu desempenho eletrocatalítico em altas densidades de corrente por mais de 15 horas sob o potencial aplicado. A menor estabilidade da amostra $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ pode ser atribuída a vários fatores, como adsorção de espécies não reativas, reconstrução de dupla camada durante reações de evolução de oxigênio e bloqueio de sítios ativos por bolhas de oxigênio, contribuindo para menor exposição de sítios ativos [146,262]. As Figuras 28c,d evidenciam a LSV dos eletrodos $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ antes e depois dos testes de estabilidade, respectivamente. Para o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$ (Figura 28c), o pico oxidativo apresentou uma LSV com maior área após o teste de estabilidade, o que sugere um aparecimento de amostras mais oxidativas na superfície do eletrodo. O eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ (Figura 28d) também apresentou um pequeno aumento do pico oxidativo e consequentemente de sua área após estabilidade, além disso, as duas curvas LSV quase se sobrepõem, sugerindo a excelente estabilidade para OER. Os valores de sobrepotencial mostrados neste trabalho revelam-se competitivos quando comparados com aqueles relatados anteriormente para outros catalisadores (ver Tabela 12). A estabilidade do eletrodo também foi confirmada por DRX após o teste de cronopotenciometria contínua por 15 horas a 10 mA cm^{-2} . Como observado, os picos de difração da amostra após o teste de estabilidade combinaram bem com os picos da amostra de MnCo_2O_4 cultivada em espuma de Ni (Figura 28e). Dentro dos limites da técnica de detecção de DRX, nenhum sinal de outras fases cristalinas pôde ser detectado, indicando a alta pureza e estabilidade das nanopartículas de MnCo_2O_4 cultivadas na espuma.

Tabela 12: Comparação de propriedades de OER para diferentes eletrocatalisadores.

Amostra	T (°C)*	Método de síntese	ECSA	Substrato	η (mV)	Tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
MnCo ₂ O ₄ -G	300	Síntese verde + Hidrotermal adaptado	2750	Ni foam	296 (@25 mA cm ⁻²)	82	Este trabalho
MnCo ₂ O ₄ -D	300	Síntese verde + Hidrotermal adaptado	115,25	Ni foam	353 (@25 mA cm ⁻²)	95	Este trabalho
Mn _{1,4} Co _{1,6} O ₄	600	Sol-Gel	-	Ni foam	327 (@10 mA cm ⁻²)	78.9	[28]
MnCo ₂ O ₄	500	Co precipitação	-	Carbono vítreo (GC)	560 (@10 mA cm ⁻²)	167	[263]
Mesoporus MnCo ₂ O ₄	-	Spray pirólise	-	Eletrodo de disco rotativo (GC-RDE)	400 (@10 mA cm ⁻²)	90	[149]
Microesferas MnCo ₂ O ₄	400	-	-	Eletrodo de disco rotativo (GC-RDE)	510 (@10 mA cm ⁻²)	55	[150]
MnCo ₂ O ₄ @NCNTs	150	Solvotérmico	-	Eletrodo de disco rotativo (GC-RDE)	470 (@10 mA cm ⁻²)	106	[151]
MnCo ₂ O ₄ /rGO	350	Hidrotermal	3,87	Carbono vítreo (GC)	400 (@10 mA cm ⁻²)	178	[152]
MnCo ₂ O ₄ /NF	400	Hidrotermal	4425	Ni foam	360 (@20 mA cm ⁻²)	223	[104]
Pristine MnCo ₂ O ₄	500	Solvotérmico	32,1	Carbono vítreo (GC)	500 (@20 mA cm ⁻²)	112	[264]
MnCo ₂ O ₄ /CeO ₂	90	Molde ZIF-67	207,5	Carbono vítreo (GC)	389 (@50 mA cm ⁻²)	87	[265]

* Temperatura de calcinação.

Capítulo III

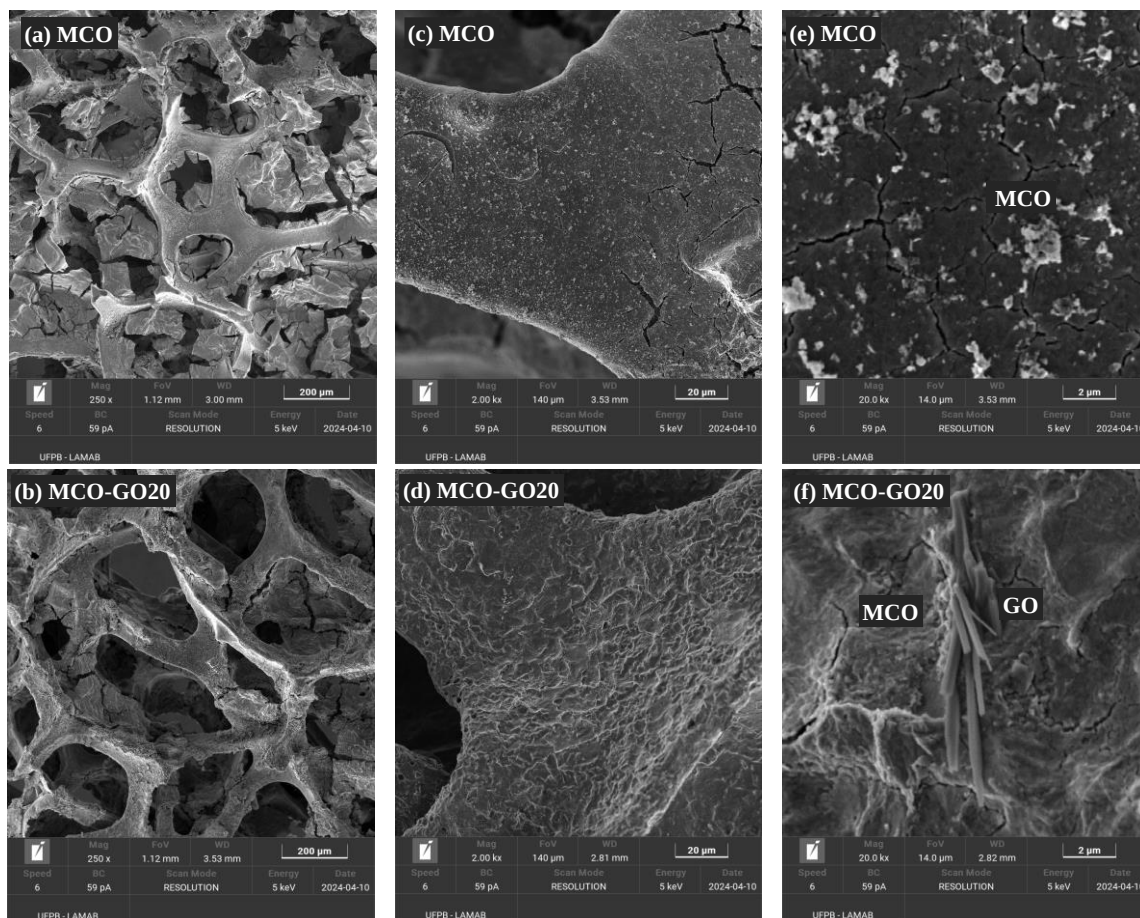
Otimização composicional de eletrocatalisadores MnCo_2O_4 com adição de óxido de grafeno para a reação de evolução de oxigênio³

³ Manuscrito sendo preparado para posterior publicação.

Caracterização microestrutural e química

As características morfológicas dos eletrodos MCO e MCO/GO20 são apresentadas na Figura 29. Na Figura 29 a,b, é possível observar a estrutura do suporte de níquel com canais que facilitam a molhabilidade do eletrólito de KOH com o catalisador. A adição de óxido de grafeno ao eletrodo MCO resultou em diferenças morfológicas na superfície do eletrocatalisador, conforme visto nas Figuras 29c (MCO) e 29d (MCO/GO20). Nas Figuras 29c,d, também é possível observar a presença das partículas de MCO sobre a espuma de níquel, como apresentado na ampliação da Figura 29e, para o eletrodo puro. Enquanto na Figura 29d, a característica é completamente diferente, com folhas do óxido de grafeno. Com a ampliação na Figura 29f, é possível observar os dois materiais no compósito com 20% de óxido de grafeno.

Figura 29 - Imagens de MEV das amostras MCO e MCO/GO20: (a, b) imagens dos eletrodos na espuma de níquel, (c, d) maior ampliação de áreas selecionadas e (e,f) ampliação mostrando as nanopartículas de MCO e fase GO.

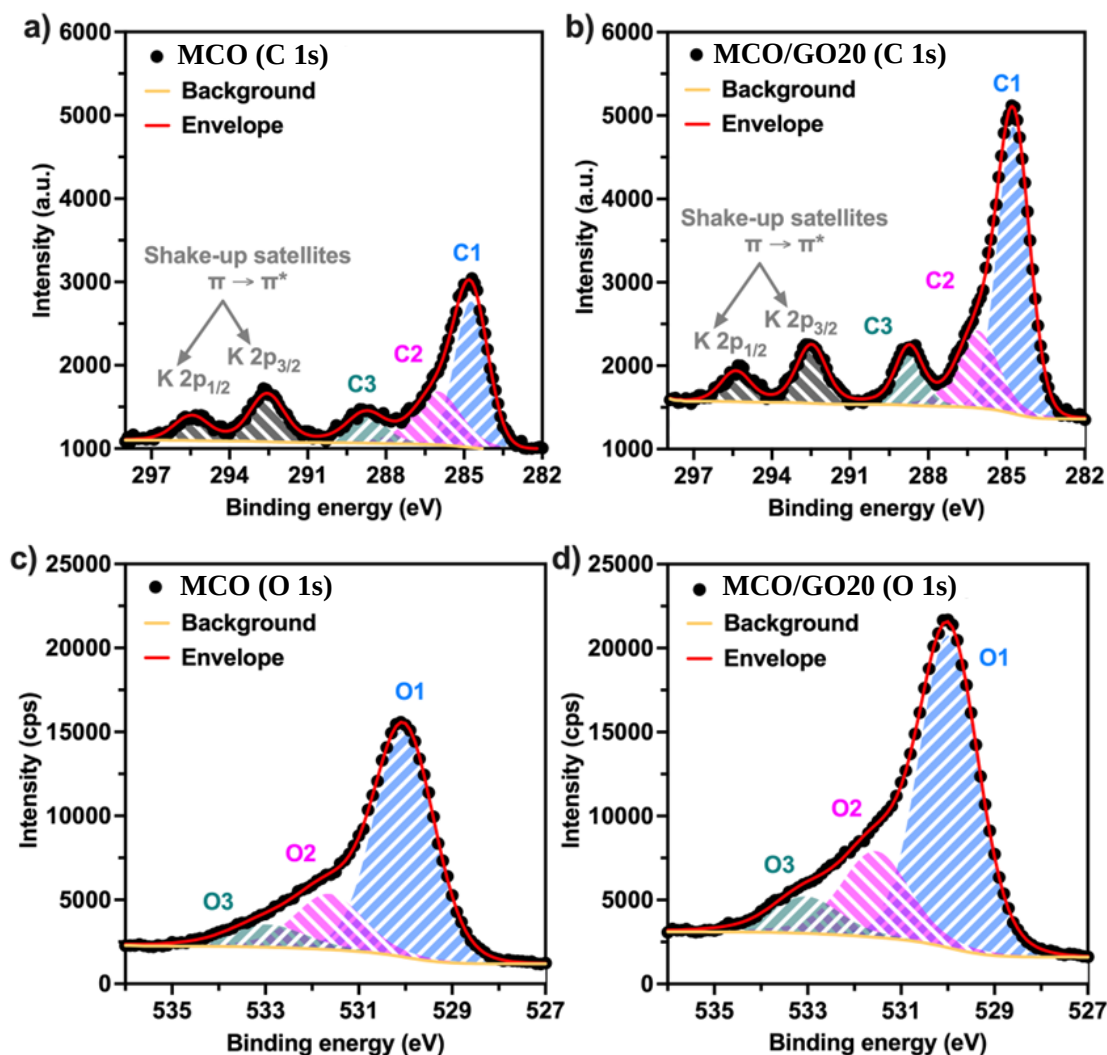


A composição da superfície das amostras MCO e do compósito MCO-GO20 foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). As Figuras 30a e b mostram os espectros de nível central C1s de alta resolução, apresentando as características típicas do carbono adventício, que pode surgir devido à interação inevitável com o ambiente [266,267]. Em particular, o carbono não oxigenado C1 (C – C) é representado em 284,72 eV e 284,73 eV (pico C1), a ligação simples do oxigênio ao carbono (C – O) em 286,03 eV e 286,12 eV (pico C2), e o carbono carboxilato (O – C = O) a 288, 76 eV e 288, 73 eV (pico C3), respectivamente, das amostras MCO e MCO-GO20. Além disso, dois picos de satélite também foram identificados para ambas as amostras em 292,56 eV e 295,46 eV para a amostra MCO e 292,49 eV e 295,39 eV

para a amostra MCO-GO20. Essas características podem ter surgido das transições de agitação $\pi \rightarrow \pi^*$, nas quais os elétrons nos orbitais moleculares mais ocupados são promovidos para os orbitais moleculares mais baixos desocupados [268,269].

No entanto, a análise das intensidades do pico C 1s XPS indica um nível mais alto de carbono para a amostra MCO-GO20, com o C no pico C-C representando 15,45% (Tabela 1). Isto indica que ~64% de todos os carbonos não estão funcionalizados, enquanto no caso da amostra MCO, este valor é de apenas ~54% (o pico C-C representa 11,45%, Tabela 14). Esses números também são concomitantes com a maior razão atômica C/O de 0,49 para a amostra MCO-GO20, em comparação com aquela encontrada para a amostra MCO (C/O = 0,42). Portanto, é razoável supor que o pico C 1s XPS obtido para a amostra MCO-GO20 contém também as características associadas ao componente de óxido de grafeno adicionado além daquelas do carbono adventício. A este respeito, sabe-se que o espectro C 1s XPS do GO puro indica um grau considerável de oxidação com os componentes relacionados às ligações C-O e O-C=O apresentando intensidades muito maiores [270,271]. No entanto, embora o espectro C1s XPS da amostra MCO-GO20 também exiba esses grupos funcionais de oxigênio, suas intensidades de pico são muito mais fracas do que aquelas esperadas em GO totalmente oxidado, o que pode estar relacionado com a desoxigenação do precursor GO para a fase rGO no material compósito final, durante o aquecimento térmico em atmosfera de ar. Porém, mais estudos são necessários para comprovar este fenômeno.

Figura 30 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS) da região C 1s para a) MCO e b) MCO-GO20 e da região O 1s para c) MCO e d) MCO-GO20.



Enquanto isso, os níveis centrais de O 1s de ambas as amostras (Figura 30c e d) representam três picos proeminentes em 530,03 eV (O1), 531,64 eV (O2) e 532,97 eV (O3) para a amostra MCO; e 529,98 eV (O1), 531,55 eV (O2) e 533,04 eV (O3) para a amostra MCO-GO20. Com relação à fase MCO, esses picos podem estar associados à presença de oxigênio na rede superficial (O_{lat} , O^{2-}), espécies de oxigênio adsorvidas (O_{ads} , O^{2-} , O_2^{2-} e O^-) e espécies de água adsorvidas (O_{H_2O}), respectivamente [209,272]. Além disso, as respostas relacionadas ao carbono carboxilato ($O - C = O$), à ligação simples do oxigênio ao ($C - O$) e aos grupos carboxílicos ($C-OH$) que ocorrem na fase

GO também podem ser sobrepostas nos espectros O1s, correspondentes, respectivamente, aos picos O1, O2 e O3 [270,271,273].

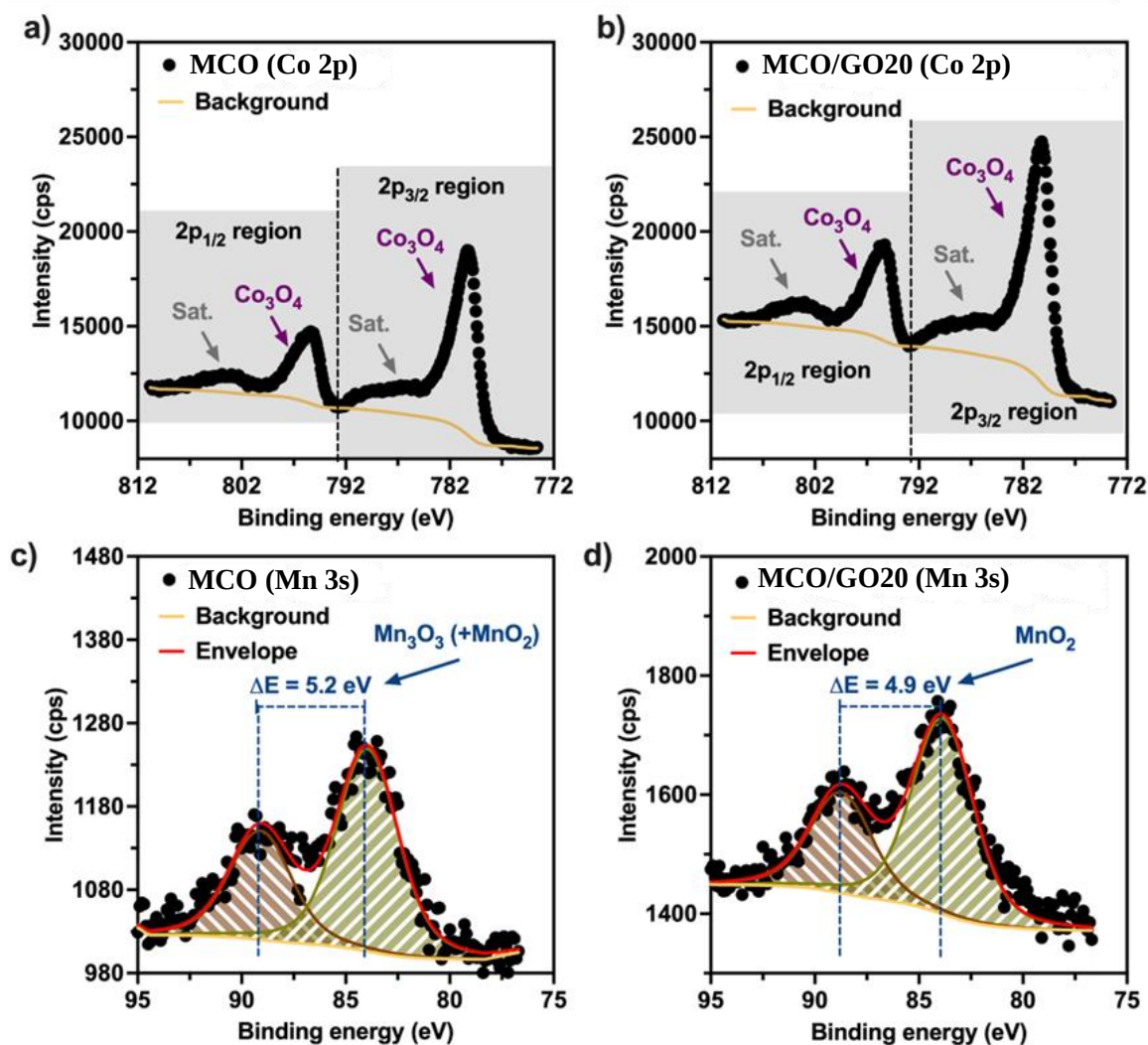
Tabela 13: Análise composicional da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e parâmetros ajustados dos espectros C 1s e O 1s do MCO e b) MCO-GO20.

Amostra	Pico	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (P) CPS.eV	Atômico (%)
MCO	C1	284,72	1,50	2803,54	11,45
	C2	286,03	2,16	1627,16	6,65
	C3	288,76	1,75	717,13	2,93
	O1	530,03	1,52	22212,73	34,66
	O2	531,64	1,72	6680,85	10,43
	O3	532,97	1,94	3083,46	4,82
MCO-GO20	C1	284,73	1,44	5335,73	15,45
	C2	286,12	1,88	2046,52	5,93
	C3	288,73	1,24	992,79	2,88
	O1	529,98	1,48	30197,58	33,39
	O2	531,55	1,72	10330,93	11,43
	O3	533,04	1,71	4437,44	4,91

As Figuras 31a e b representam os espectros XPS de alta resolução obtidos para a região Co 2p. Os picos de 780,33 eV para o nível central de Co 2p_{3/2} de ambas as amostras, além da presença de uma estrutura satélite, são indicativos de uma fase Co₃O₄, que contém um estado de oxidação misto de espécies Co²⁺ e Co³⁺ [274,275]. A presença do par redox pode ser uma indicação de oxidação parcial do Co na superfície de 2+ para 3+. As atividades OER dos óxidos à base de cobalto são geralmente mais altas do que suas contrapartes de manganês, o que pode ser explicado pela maior flexibilidade dos íons de cobalto para adotar diversas configurações de oxidação e spin [276]. No entanto, estudos recentes propuseram que, no caso do MnCo₂O₄, a atividade ORR/OER é governada pelos cátions Mn, enquanto a atividade do Co na estrutura do

espinélio permanece comparativamente mais baixa [277]. A este respeito, Grimaud *et al.* [74] relatou um estudo do efeito de coordenação do Co, onde o composto Co_3O_4 possuía a atividade mais baixa entre vários outros óxidos metálicos à base de Co.

Figura 31 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X de alta resolução (XPS) da região Co 2p para a) MCO e b) MCO-GO20 e da região de Mn 3s para c) MCO e d) MCO-GO20.



Portanto, para entender as diferenças na atividade eletrocatalítica da fase MnCo_2O_4 em ambas as amostras, também estudamos os espectros de alta resolução do Mn 3s (Figura 31c e d). O ajuste mostra a existência de dois componentes de divisão

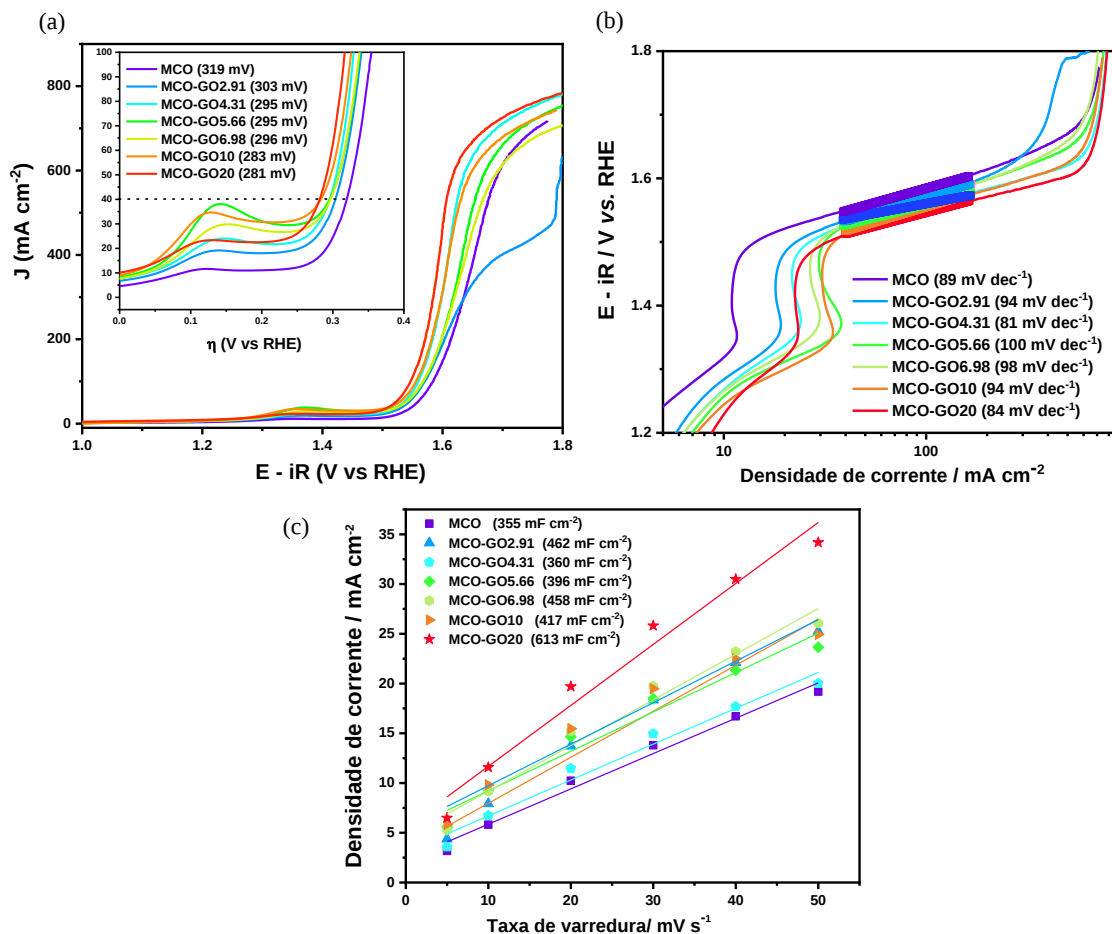
multiplete, causados pelo acoplamento de elétrons 3s não ionizados com elétrons da banda de valência 3d. Na amostra MCO (Figura 31c), a magnitude da divisão do pico foi de 5.2 eV, o que é indicativo de Mn_2O_3 (Mn^{3+} , $\Delta E \geq 5,3$ eV) ou uma mistura com MnO_2 (Mn^{4+} , $\Delta E = 4,7$ eV) [278]. A presença de espécies Mn^{3+} pode ser devida à redução parcial da superfície do material durante o tratamento térmico a 300 °C. Por outro lado, na amostra MCO-GO20 (Figura 31d), a magnitude da divisão foi determinada em 4,9 eV, sugerindo assim a predominância do estado de oxidação estequiométrico de Mn^{4+} [278]. A presença de um maior estado de oxidação do Mn no material compósito pode ter resultado da forte interação do Mn_2O_3 com o oxigênio liberado durante a redução parcial da fase GO para a fase rGO. A alta eletronegatividade do oxigênio no equilíbrio do manganato resultou em um deslizamento na densidade eletrônica, levando a um pequeno aumento na energia de ligação do manganês de Mn^{3+} para Mn^{4+} [279], possivelmente contrariando o efeito de redução através do tratamento térmico observado na outra amostra. A presença deste par redox foi relatada como vantajosa para a atividade eletrocatalítica em relação às reações de oxidação [280].

Caracterização eletroquímica

Para demonstrar o efeito do GO, a atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores em relação ao OER foi realizada em uma solução de KOH 1 M. As curvas de polarização de voltametria de varredura linear (LSV) foram obtidas a uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} na faixa de potencial de 1,0 a 1,8 V vs. Hg/HgO (Figura 32a), e o sobrepotencial do eletrodo (η) foi determinado a uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} . O potencial de início exigido por cada catalisador foi em torno de 1.51 V. O potencial de início é o potencial onde a densidade de corrente começa a aumentar acentuadamente, como pode ser visto nas curvas de LSV. Em geral, o desempenho eletrocatalítico em relação ao OER é avaliado usando o sobrepotencial necessário para alcançar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , um valor universal para uma eficiente conversão de energia solar em combustível a partir da luz do sol [253]. No entanto, podemos verificar na ampliação da Figura 32a, que a leitura a 10 mA cm^{-2} é inviável, devido a intensidade dos picos de oxidação dos eletrodos, sendo necessário realizar essa leitura a 40 mA cm^{-2} . Esses picos de oxidação são referentes aos pares

oxidativos $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ referente aos eletrodos de trabalho que atuarão como sítios ativos durante as análises eletroquímicas [248]. Na Figura 32a, são apresentadas as curvas de polarização anódica dos eletrodos MCO, MCO-GO2,91, MCO-GO4,31, MCO-GO5,66, MCO-GO6,98, MCO-GO10 e MCO-GO20, com sobrepotenciais de 310, 304, 303, 295, 295, 296, 283 e 281 mV vs. RHE, respectivamente, para alcançar uma densidade de corrente de $j = 40 \text{ mA/cm}^2$. Observa-se que o eletrodo MCO-GO20, que possui a maior proporção de GO, apresentou um desempenho eletroquímico superior para a OER em toda a faixa de densidade de corrente analisada (Figura 32b). Este fato pode ser associado com uma transferência rápida de elétrons em função da adição de óxido de grafeno. Além disso, a presença de grupos hidroxila e epóxi na superfície basal, juntamente com grupos funcionais C=O (carbonila) nas bordas da folha de grafeno, promove a absorção de espécies intermediárias da reação e proporciona locais ativos eficazes para a OER [281].

Figura 32 - (a) Perfis LSV dos catalisadores a base de Co para OER em solução de KOH 1 M, (b) inclinação de Tafel e, (c) Capacitância eletroquímica de dupla camada calculada (C_{dl}) tratados em diferentes taxas de varredura CV.



O comportamento cinético da reação de OER ocorrendo na interface eletrodo-eletrólito foi descrito usando o gráfico de Tafel mostrado na Figura 32b. A porção seletiva da região linear derivada das curvas LSV foi plotada entre o potencial (V) vs. log da densidade de corrente (mA/cm²). A inclinação de Tafel é inversamente proporcional ao coeficiente de transferência de carga, atribuindo que o pequeno valor da inclinação de Tafel significa transferência de carga eficiente pelo eletrocatalisador [253]. A inclinação de Tafel estimada das amostras MCO-GO5,66 (100 mV dec⁻¹), MCO-GO6,98 (98 mV dec⁻¹), MCO-GO10 (94 mV dec⁻¹) e MCO-GO20 (84 mV dec⁻¹) apresenta uma notável correspondência com os valores dos sobrepotenciais calculados. Isso indica que, à medida que a quantidade de óxido de grafeno aumenta em cada eletrodo, o sobrepotencial diminui e a curva de Tafel também mostra uma redução. Por outro lado, as amostras MCO (89 mV dec⁻¹), MCO-GO2,91 (94 mV dec⁻¹) e MCO-

GO4,31 (81 mV dec⁻¹) não exibem uma concordância satisfatória com os sobrepotenciais e não apresentam valores de Tafel consistentes entre si. Essas discrepâncias podem ser atribuídas à mudança na inclinação Tafel desses eletrodos em sobrepotenciais mais altos, o que sugere alterações nas etapas das reações determinantes da taxa de OER, particularmente as reações de adsorção e dessorção que governam essa taxa em potenciais elevados. Alguns autores propõem que as reações de mudança que governam essa taxa são as reações de [282],



para as reações de elétron-próton de

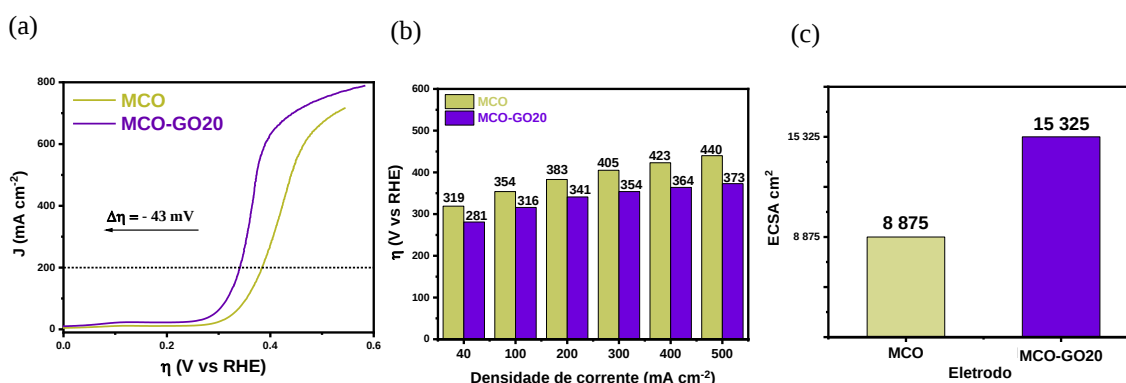


A cinética dos eletrodos foi estudada através da realização de experimentos de voltametria cíclica (CV) para determinar a capacitância elétrica de dupla camada (C_{dl}) e a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA). A C_{dl} foi analisada usando voltametria cíclica plotadas em diferentes taxas de varredura vs. potencial (região não Faradaica no potencial de 0,2–0,3V vs. Hg/HgO) para determinar a área de superfície eletroquimicamente ativa (Figura 32c). No presente trabalho, os valores de C_{dl} obtidos dos eletrodos MCO, MCO-GO2,91, MCO-GO4,31, MCO-GO5,66, MCO-GO6,98, MCO-GO10 e MCO-GO20 foram 355, 462, 360, 396, 458, 417 e 613 mF cm⁻² em relação aos valores do ECSA que foram 8,875, 11,550, 9,000, 9,900, 11,450, 10,425 e 15,325 cm². Esses resultados indicam que a combinação da cobaltita com o material de carbono condutor pode promover a formação de sítios ativos, aumentando assim a área de superfície ativa durante a reação eletrocatalítica. Além disso, o nanocompósito MCO-GO20 exibe uma ampla área de superfície eletroquímica de 15,325 cm², que é notavelmente alta em comparação com os demais em cada taxa de varredura. Isso sugere que o nanocompósito tem a capacidade de fornecer sítios ativos para aprimorar a ação catalítica de forma eficaz [283].

Um estudo mais detalhado dos eletrodos MCO e MCO-GO20 foi realizado para comparação em termos da adição de óxido de grafeno, como apresentado na Figura 33. Na Figura 33a, é exibida a curva de sobrepotencial para OER dos dois eletrodos. Observa-se que o eletrodo MCO-GO20 apresentou um sobrepotencial de 340 mV a 200

mA cm^{-2} , o que é 43 mV menor do que o apresentado pelo eletrodo MCO, que registrou 383 mV a 200 mA/cm^2 . Este resultado sugere que a introdução de óxido de grafeno nos eletrodos pode acelerar a condução de cargas, favorecendo as etapas dos processos de OER.

Figura 33 - (a) Curva do sobrepotencial para OER e (b) sobrepotenciais em diferentes densidades de corrente das amostras MCO e MCO-GO20. (c) áreas eletroquimicamente ativas (ECSA) a partir da capacitância eletroquímica de dupla camada (C_{dl}) calculada dos eletrodos MCO e MCO-GO20 tratadas em diferentes taxas de varredura a partir da CV.



Tanto as variações de temperatura quanto as mudanças na concentração de KOH podem afetar o pH do eletrólito e o potencial padrão do eletrodo de referência Hg/HgO em condições industriais. Esses efeitos devem ser considerados e controlados cuidadosamente para garantir o desempenho consistente e confiável dos processos eletroquímicos em escala industrial. Como mostrado na Figura 33b, o eletrodo MCO-GO20 requer sobrepotenciais mais baixos para atingir densidades de corrente específicas de 40, 100, 200, 300, 400 e 500 mA cm^{-2} , em 1 M de KOH a 25 °C, em comparação com o eletrodo MCO. Em altos e baixos potenciais, o catalisador MCO-GO20 necessita de baixos sobrepotenciais (281, 354 e 373 mV) para atingir densidades de corrente de 40, 300 e 500 mA cm^{-2} , se aproximando ou até mesmo superando catalisadores de referência em aplicações industriais. Por exemplo, para atingir uma densidade de corrente de 500 mA cm^{-2} , que normalmente é necessária para eletrólise de água alcalina comercial, (Fe,Ni)OOH requer um sobrepotencial de 300 mV, mostrando baixo consumo de energia para OER em elevada densidade de corrente. Em contraste,

FeNi só pode atingir uma densidade de corrente de $\approx 122 \text{ mA cm}^{-2}$ no sobrepotencial de 300 mV, cerca de um quarto daquele para (Fe,Ni)OOH. Esses resultados demonstram a relevância do MCO-GO20 em aplicações industriais, evidenciando sua capacidade de competir com situações específicas no campo da eletroquímica [284,285].

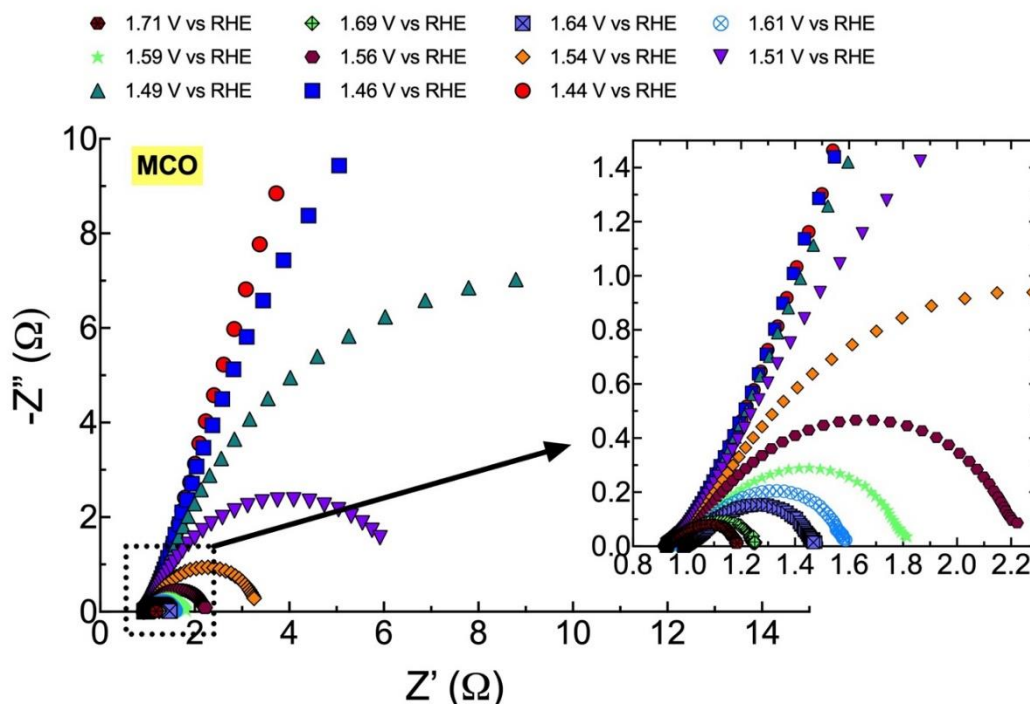
A diferença entre as atividades catalíticas dos eletrodos pode ser ainda comprovada pela área eletroquimicamente ativa de cada eletrodo. Na Figura 33c, observamos a ECSA e podemos comprovar com isso que o eletrodo MCO-GO20 apresenta um ECSA de 15.325 cm^2 de área que pode participar da OER. Ele apresenta uma maior área com maior número de sítios ativos.

Mecanismo eletroquímico do eletrodo MCO

As características eletroquímicas do eletrodo MCO foram avaliadas em condições alcalinas por espectroscopia de impedância (EIS), com foco em seu comportamento sob polarização anódica aplicada (Figura 34). Esta investigação teve como objetivo elucidar o impacto da reação de evolução do oxigênio durante operações de eletrólise.

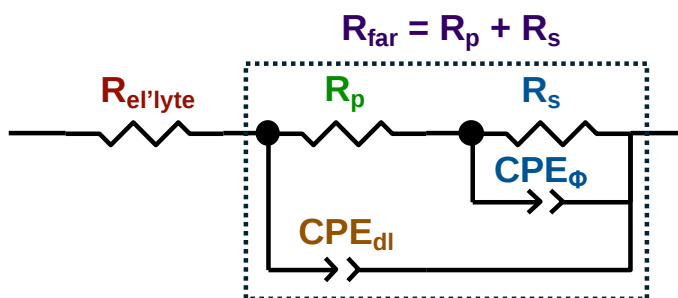
Como observado, nos potenciais DC aplicados mais baixos, os gráficos de Nyquist são experimentalmente inacessíveis. Em vez disso, a impedância demonstra uma cauda não resolvida significativa, com a sua frequência de ápice correspondente fora da janela de medição ($< 0,01 \text{ Hz}$). Este fenômeno ocorre porque a força motriz para a OER é limitada pela baixa densidade de corrente aplicada, tornando o eletrodo altamente resistivo sob condições de baixo potencial aplicado. No entanto, nos potenciais aplicados mais elevados, os gráficos de Nyquist mostram semicírculos achatados totalmente resolvidos, indicando uma constante de tempo característica singular diretamente ligada ao processo faradaico.

Figura 34 - Espectros de impedância típicos do eletrodo MCO medidos sob polarização anódica.



O circuito equivalente comumente utilizado em estudos sobre OER, conforme proposto por pesquisas anteriores e amplamente adotado [260,286–288], está representado na Figura 35. O componente resistivo de alta frequência, $R_{el'lyte}$, é responsável pela perda ôhmica atribuída à resistência do eletrólito. O CPE_{dl} representa um elemento de fase constante que significa a capacitância de dupla camada (C_{dl}). R_p e R_s estão ligados à cinética da reação faradaica ($R_{far} = R_p + R_s$) [288]. R_p , a resistência de polarização, correlaciona-se com a taxa global do OER e abrange as resistências de transferência de carga associadas às diferentes etapas do OER. R_s está geralmente associado à facilidade de formação de um ou mais intermediários de superfície. Além disso, o CPE_{Φ} está relacionado à resposta capacitiva induzida por intermediários absorvidos [286].

Figura 35 - Circuito equivalente para os eletrodos baseados em MCO.



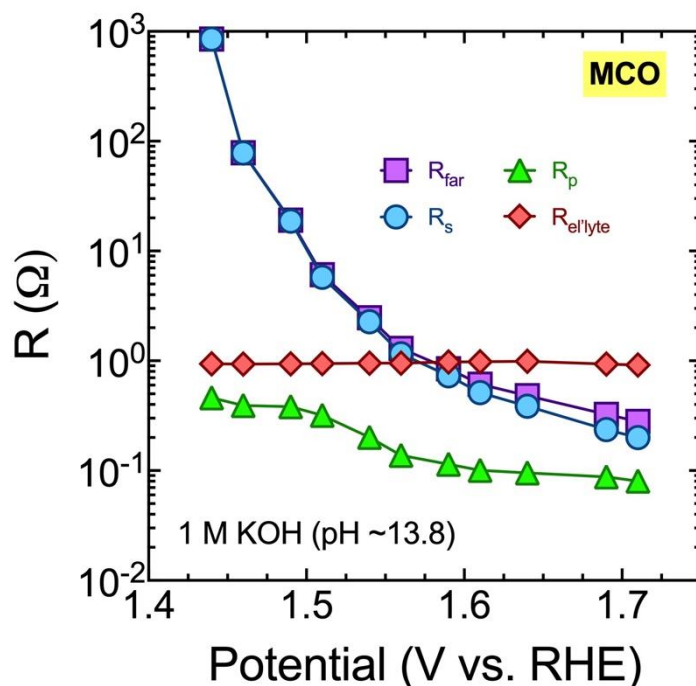
No modelo, um Elemento de Fase Constante (CPE) é usado no lugar de um capacitor tradicional para acomodar qualquer não uniformidade presente na superfície do catalisador. A expressão de impedância para o CPE é definida da seguinte forma:

$$Z_{CPE}(\omega) = (Y_0)^{-1} \cdot (i\omega)^{-\varphi} \quad (16)$$

onde Y_0 representa a pseudo-capacitância ou pré-fator do CPE, ω denota a frequência angular e φ representa o parâmetro CPE associado ao relaxamento do semicírculo de impedância no plano complexo.

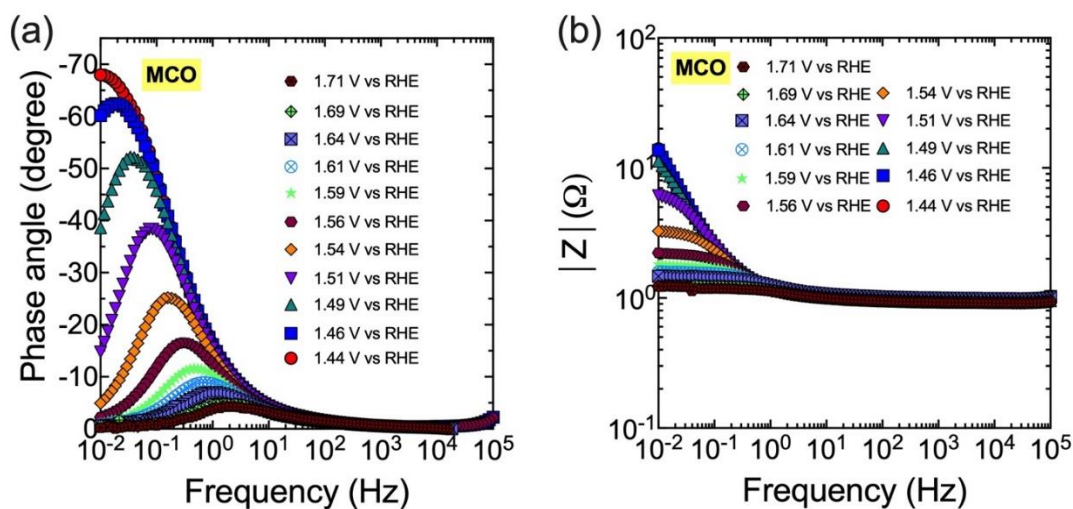
A Figura 36 ilustra as contribuições do eletrólito ($R_{el'lyte}$) e das resistências do eletrodo (R_{far} , R_p e R_s) em função do potencial aplicado. A resistência do eletrólito permanece constante independentemente do potencial aplicado (0,9-1,0 Ω). Em contraste, a resistência total do eletrodo, R_{far} , diminui com o potencial aplicado. Como claramente observado, R_{far} é governado por R_s . Isto indica que a catálise do MCO é influenciada principalmente pela formação de intermediários químicos, em vez de etapas de transferência de elétrons [286]. Este fenômeno é observado principalmente em potenciais baixos. Quando o eletrodo de trabalho é polarizado, R_{far} diminui de $\sim 850 \Omega$ para $\sim 0,3 \Omega$ (de 1,44 V vs. RHE para 1,71 V vs. RHE).

Figura 36 - Resistências do eletrólito ($R_{el'lyte}$) e do eletrodo (R_{far} , R_s e R_p) em função da polarização DC aplicada (de 0,525 V a 0,8 V).



Os gráficos de Bode para o catalisador MCO são mostrados na Figura 37. Podemos observar apenas um único passo entre 10 mHz e 10 kHz, correspondente à constante de tempo ($\tau=RC$) da contribuição $R_s||C_\Phi$.

Figura 37 - Diagramas de Bode para o eletrodo MCO em função do potencial aplicado: a) Gráficos de fase e b) Gráficos de magnitude.



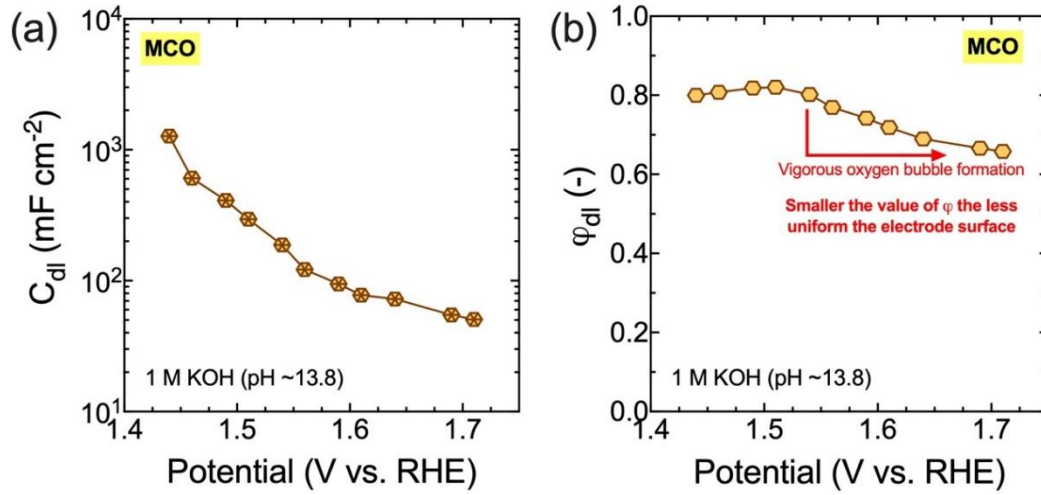
A verdadeira capacitância é posteriormente determinada usando a seguinte equação:

$$C = \frac{(Y_0 \cdot R)^{1/\varphi}}{R} \quad (17)$$

Quando $\varphi = 0$, o CPE descreve um resistor ideal com $Y_0 = R$. Quando $\varphi = 1$, o CPE é um capacitor puro com $C = Y_0$. Em $\varphi = 0,5$, exibe um comportamento de Warburg, indicativo de sua natureza de difusão [289].

O fluxo de corrente em um potencial específico é influenciado por fatores além da energia de sítios cataliticamente ativos. O número total de locais acessíveis também desempenha um papel na determinação da corrente observada num determinado potencial. A figura 38a ilustra que com o aumento do potencial houve uma redução significativa na capacitância de dupla camada (C_{dl}), fenômeno muitas vezes atribuído à forte evolução de bolhas de gás que obstruem a superfície do eletrodo. Esta ocorrência é acompanhada por uma redução na magnitude de φ_{dl} (Figura 38b, de $\sim 0,80$ para $\sim 0,66$), indicando um aumento na rugosidade e dispersão da superfície [290].

Figura 38 - Valores de ajuste para C_{dl} e ϕ_{dl} em função do potencial.



Também realizamos uma análise Tafel nos dados de impedância do OER. O EIS oferece uma técnica suplementar valiosa para determinar declives Tafel. O processo de aquisição de declives Tafel equivalentes através do EIS envolve a determinação experimental da resistência faradaica total, R_{far} , em função do potencial aplicado. Ao encontrar um sobrepotencial de evolução de oxigênio, η , onde o comportamento de Tafel é observado, a densidade de corrente, i , é correlacionada a η usando esta expressão [287]:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2.303\eta}{b}\right) \quad (18)$$

onde i_0 representa a densidade de corrente de troca para o OER. Derivando i em relação a η :

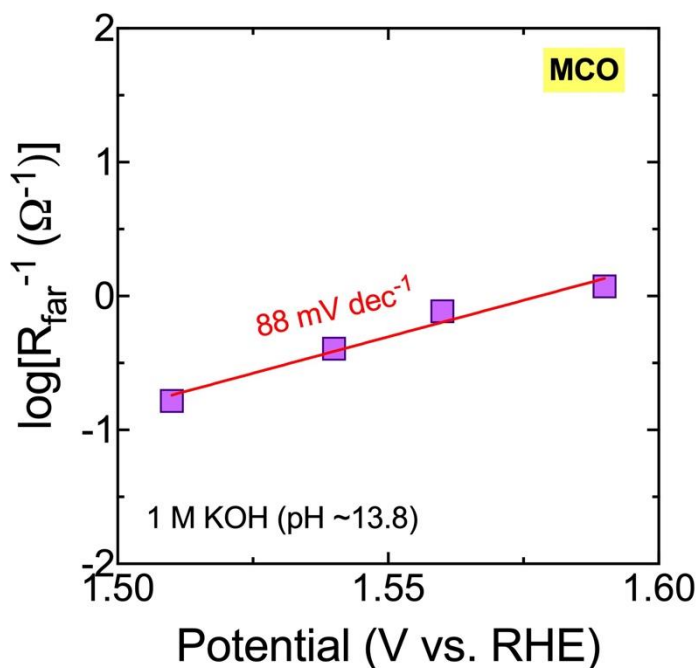
$$\frac{di}{d\eta} = \frac{2.303i}{b} \exp\left(\frac{2.303\eta}{b}\right) \quad (19)$$

Portanto, reconhecendo que $di/d\eta = di/dE = 1/R_{far}$, e através da realização do logarítmico da equação (13), temos:

$$\log \frac{1}{R_{far}} = \frac{E}{b} + \log\left(\frac{2.303i_0}{b}\right) \quad (20)$$

Isto sugere que a inclinação inversa de um gráfico que traça $\log(1/R_{\text{far}})$ vs. E é igual à inclinação Tafel, b. O gráfico que ilustra $\log(1/R_{\text{far}})$ versus E é representado na Figura 39.

Figura 39 - Gráfico Tafel gerado a partir do EIS.



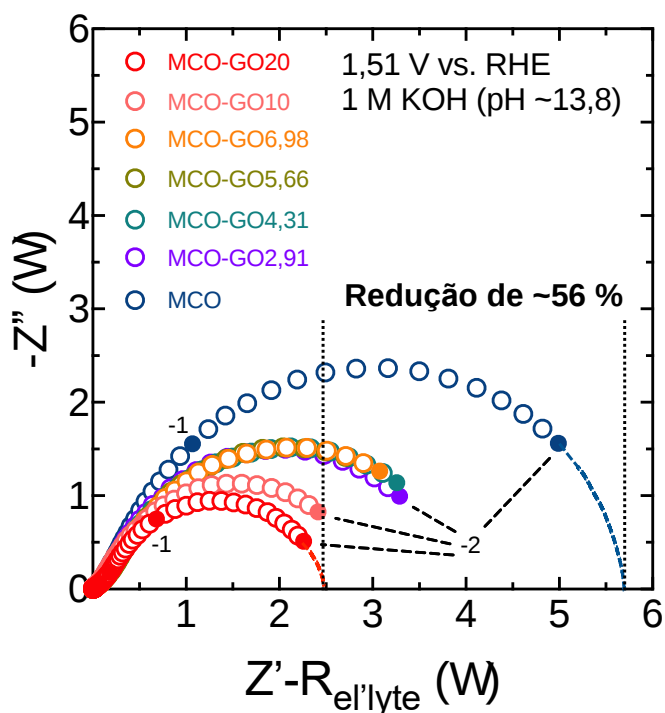
Utilizamos a mesma faixa de potencial empregada para obter a inclinação de Tafel por LSV, onde o valor de Tafel corresponde ao calculado via LSV. O valor observado de 88 mV dec⁻¹ indica que, de acordo com o modelo de reação de Krasil'shchikov proposto, a adsorção de espécies intermediárias surge como a etapa determinante da taxa para este eletrodo [291].

Análise EIS de eletrodos compósitos MCO-GO

As resistências faradaicas (R_{far}) de todos os eletrodos compósitos também foram determinadas por espectroscopia de impedância (Figura 40). Na figura, a resistência

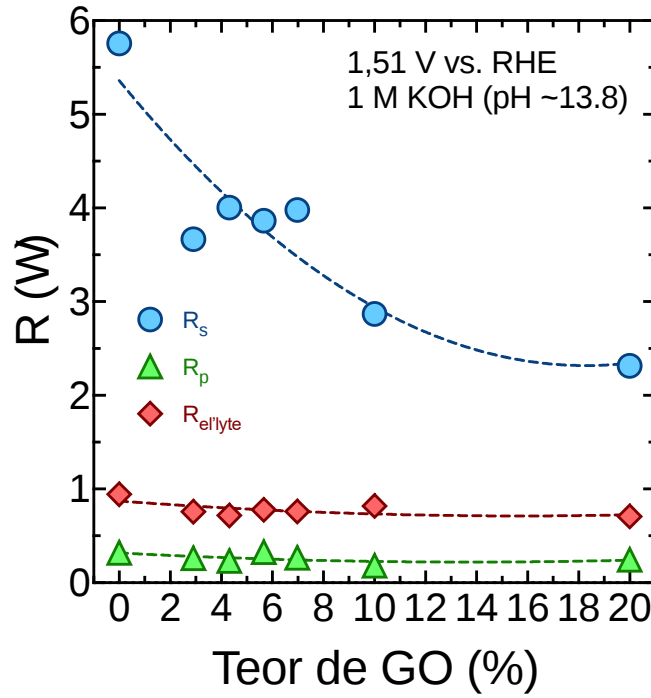
eletrolítica foi subtraída para uma comparação mais clara da resposta eletroquímica. À medida que o teor de óxido de grafeno aumenta, as dispersões permanecem relativamente consistentes, enquanto as resistências faradaicas exibem uma clara dependência da composição. A redução no R_{far} pode ser atribuída à melhoria da condutividade com a redução parcial do óxido de grafeno [163].

Figura 40 - Gráficos de Nyquist para os eletrodos baseados em MCO estudados, com frequência ($\log_{10}$) indicada por números.



Para entender melhor este comportamento, também utilizamos o circuito equivalente apresentado na Figura 35. Como no caso do eletrodo MCO puro, R_s governa o desempenho eletroquímico (90-95%). Os valores ajustados para R_s foram notavelmente maiores que para R_p , com diferenças superiores a 1 ordem de grandeza. Além disso, nenhuma variação significativa nos valores de R_p foi observada com a adição de óxido de grafeno, implicando que a melhoria observada para OER está diretamente relacionada às espécies intermediárias adsorvidas Figura 41 [288].

Figura 41 - Resistências do eletrólito ($R_{\text{el'lyte}}$) e do eletrodo (R_s e R_p) em função do teor de óxido de grafeno.



Cada gráfico de Nyquist na Figura 40 exibe uma única resposta semicircular, indicando uma constante de tempo característica singular decorrente diretamente do processo $R_s||C_\Phi$. Nesse sentido, foi realizada uma análise utilizando a Função de Distribuição dos Tempos de Relaxamento (DFRT) empregando um procedimento analítico [292]. A seguinte expressão foi usada para a dispersão $R_s||CPE_\Phi$:

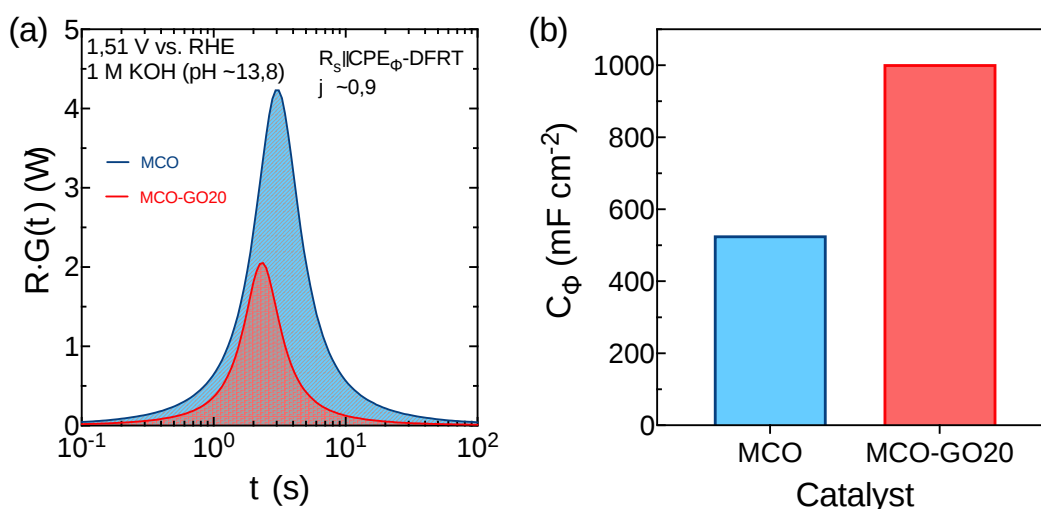
$$R \cdot G(\tau) = \frac{R_s}{2\pi} \cdot \frac{\sin((1-\varphi)\pi)}{\cosh\left(\varphi \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)\right) - \cos((1-\varphi)\pi)} \quad (21)$$

onde $\tau_0 = \sqrt[\varphi]{R_s \cdot Y_0}$ corresponde à constante de tempo característica da resposta do eletrodo.

Isto resulta em uma função simétrica quando visualizada em uma escala $\log_{10}(\tau)$, conforme representado na Figura 42. O emprego do DFRT destaca a contribuição predominante ($R_s||C_\Phi$) para a dispersão de frequência, evidente nas

formações de pico. A área sob a curva é igual a R_s ($\sim R_{far}$). As constantes de tempo são calculadas como 3,04 s para MCO e 2,33 s para MCO-GO20. Além disso, vale ressaltar que C_ϕ (Figura 42b) aumentou aproximadamente 90% para a composição MCO-GO20. Isso pode ser atribuído à uma melhoria na condutividade com a redução parcial do óxido de grafeno [163], facilitando o relaxamento eficiente da carga [286].

Figura 42 - a) DFRT das amostras MCO e MCO-GO20 usando uma metodologia descrita [292,293], b) C_ϕ para MCO e MCO-GO20.

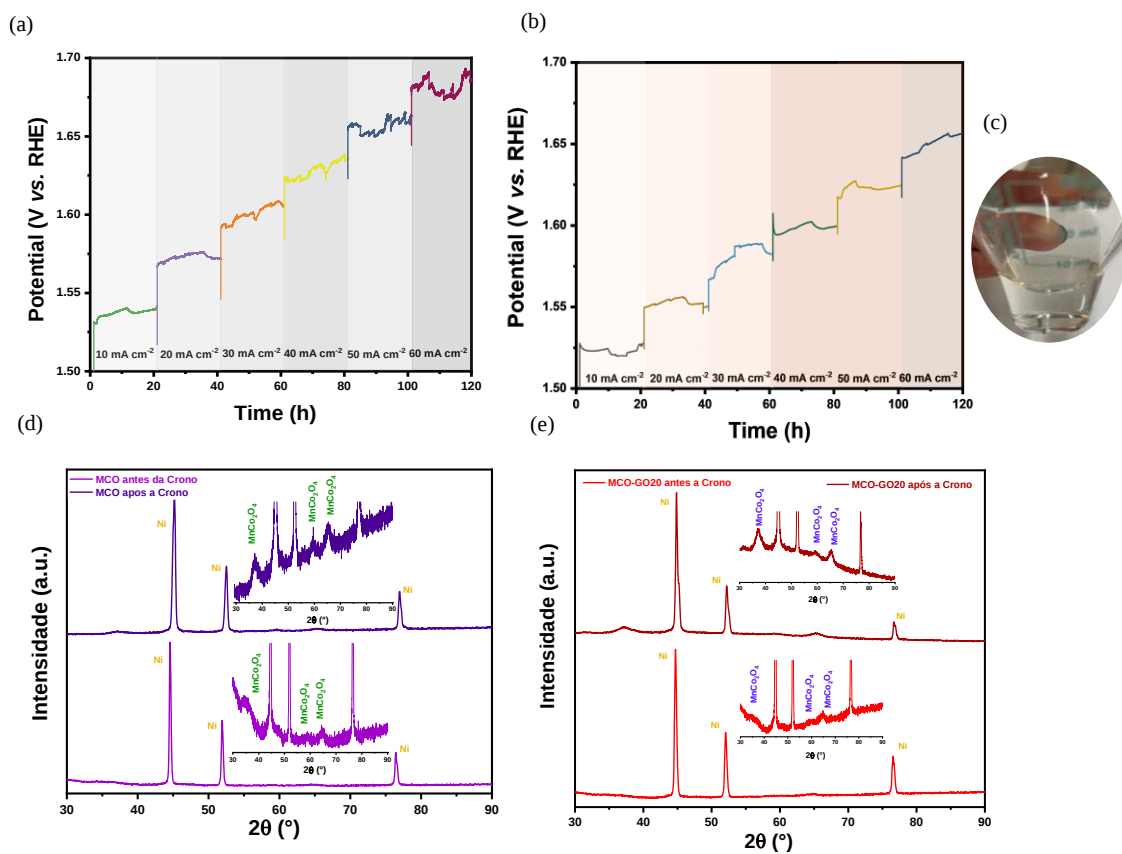


A melhoria na resposta eletroquímica da amostra MCO-GO20 pode estar relacionada à redução parcial do óxido de grafeno durante o tratamento em atmosfera de ar a 300 °C, conforme relatado na literatura [162]. Essa redução parcial do óxido de grafeno pode resultar em uma maior disponibilidade de sítios ativos para a reação eletroquímica, facilitando a transferência de carga e aumentando a eficiência do eletrodo. Estudos anteriores indicaram que a redução parcial do óxido de grafeno pode levar a uma melhor condutividade elétrica e uma maior afinidade pela adsorção de intermediários de reação, o que, por sua vez, pode promover uma atividade catalítica mais eficaz [163]. Portanto, a melhoria observada na resposta eletroquímica da amostra MCO-GO20 pode ser atribuída, pelo menos em parte, a esse fenômeno de redução parcial do óxido de grafeno durante o tratamento térmico. No entanto, mais estudos são

necessários para elucidar completamente os mecanismos subjacentes e otimizar ainda mais o desempenho eletroquímico dessa amostra.

Os testes de estabilidade a longo prazo e em múltiplas etapas foram conduzidos utilizando o método de cronoamperometria em solução de KOH 1 M, com um aumento de 10 mA cm^{-2} por 72000 s. A análise foi realizada nos eletrodos MCO e MCO-GO20 em uma faixa de densidade de corrente de 10 a 60 mA cm^{-2} , Figura 43a,b. Durante o período de 120 horas de teste a que os dois eletrodos foram submetidos, observou-se uma clara tentativa dos eletrodos de se manterem o mais estável possível durante a geração de oxigênio. Em cada densidade de corrente, ocorreram flutuações de potencial durante a análise. Foram notados aumentos e reduções no potencial, provavelmente relacionados à formação (aumento da tensão) e subsequente liberação (diminuição da tensão) de bolhas de oxigênio acumuladas na superfície e no interior da espuma de níquel. No entanto, é evidente que o eletrodo MCO-GO20 demonstrou uma performance superior, visto que em cada densidade de corrente foi necessário um menor potencial para iniciar e manter a geração contínua de oxigênio ao longo do tempo. As folhas GO podem acelerar a transferência de carga, e o acoplamento da interface do GO com as nanopartículas de MCO pode melhorar a estabilidade mecânica dos compósitos [163]. Determinar com precisão a causa da degradação dos eletrodos durante a análise é desafiador, no entanto, é evidente que o método de síntese empregado na produção desses eletrodos foi bem estabelecido. Isso é evidenciado pelo fato de que, ao término das análises, não foram registradas alterações na coloração do eletrólito e não foram observadas partículas desprendidas do substrato, como mostrado na Figura 43c. Além disso, os DRX foram utilizados para caracterizar os eletrodos de fase dos catalisadores antes e depois da Cronoamperometria. Nenhuma diferença significativa foi encontrada em MCO e MCO-GO20 após a análise, sugerindo que os catalisadores mantiveram sua fase e toda análise ocorreu apenas na superfície dos eletrodos, Figura 43d,e. Isso pode ser interpretado como estabilidade da superfície do eletrodo ou estabilidade das condições redox no sistema que está sendo estudado.

Figura 43 - Cronoamperometria dos eletrodos (a) MCO e (b) MCO-GO20, (c) Solução do eletrólito após a cronoamperometria e, DRX dos eletrodos antes e após a Cronoamperometria dos eletrodos (d) MCO e (e) MCO-GO20.



6 CONCLUSÃO

A tese foca na importância dos catalisadores à base de cobalto e examina seus avanços nas aplicações relacionadas à eletrólise. Os catalisadores de cobalto têm sido amplamente adotados como uma alternativa de baixo custo aos catalisadores de metais nobres usados na indústria, tornando-se indispensáveis na comunidade de catálise.

Este estudo concentrou-se especialmente no desenvolvimento de eletrocatalisadores à base de cobalto e metais não nobres ($\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{/NF}$ e $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-GO/NF}$) acessíveis em substratos de espuma de níquel para a eletrólise da água. A espuma de níquel serve como um substrato tridimensional ideal para o crescimento de nanomateriais com estruturas porosas bem definidas.

Os resultados obtidos destacam a síntese verde, que substitui o ácido cítrico e o etilenoglicol, utilizados nos métodos convencionais de síntese, pela linhaça como agente polimerizante. Essa modificação simplifica o processo de síntese, reduzindo custos e gerando menos subprodutos tóxicos. Além disso, a síntese ocorre em baixas temperaturas por meio de reações químicas, resultando em pós de alta pureza, baixa aglomeração ou fácil desaglomeração, com boa homogeneidade química e estreita distribuição granulométrica. Este método atrai cada vez mais a atenção dos pesquisadores.

O eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-D}$ produzido pelo método tradicional apresentou um sobrepotencial de 353 mV a 25 mA cm^{-2} , sendo bem maior quando comparado com os outros eletrodos onde o material ativo foi produzido diretamente no substrato. Esta significativa melhoria está relacionada à rota de síntese adotada neste estudo, com nanopartículas cultivadas diretamente na espuma de Ni. Isso favoreceu um baixo sobrepotencial de 315 mV vs RHE a 25 mA cm^{-2} para o eletrodo $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-CuO/NF}$ e 296 mV a 25 mA cm^{-2} para o eletrodo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-G}$, superando muitos eletrocatalisadores de metais nobres relatados na literatura. Além disso, esses eletrocatalisadores também demonstraram uma estabilidade superior para atividades eficientes de oxidação da água a 10 mA cm^{-2} por 15 horas.

Observou-se um excelente aprimoramento na cinética em relação ao OER com a inclusão de óxido de grafeno no MnCo_2O_4 , sem alterar a estrutura. O óxido de grafeno aparentemente criou mais locais ativos na superfície do eletrodo, permitindo um

transporte mais rápido de elétrons e melhorando significativamente o desempenho eletrocatalítico para OER. As curvas de polarização mostraram que o catalisador $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-GO}_{20}$ teve melhor desempenho, com baixo sobrepotencial de 281 e 316 mV para atingir uma densidade de corrente de 40 e 100 mA cm^{-2} , respectivamente. Os resultados da cronoamperometria demonstraram excelente estabilidade do eletrocatalisador por 120 horas, indicando que o material proposto pode ser utilizado como eletrocatalisador para OER em aplicações práticas em tempo real.

Consequentemente, a síntese verde utilizada mostrou ser uma excelente abordagem para a obtenção de eletrodos para eletrólise da água, pois a ligação entre a espuma de Ni e o eletrocatalisador permite uma maior superfície de contato e, consequentemente, reações eletroquímicas mais rápidas, resultando em sobrepotenciais mais baixos.

Em suma, os resultados deste estudo destacam não apenas a eficácia dos eletrocatalisadores à base de cobalto e metais não nobres na divisão da água para produção de hidrogênio, mas também suas vantagens econômicas e ambientais significativas. A substituição de materiais nobres por catalisadores mais acessíveis reduz os custos de produção, enquanto a adoção de métodos de síntese verde minimiza o impacto ambiental das etapas de fabricação.

CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação ao contributo deste trabalho para a futura implementação industrial, as seguintes considerações são relevantes:

Viabilidade técnica: Os resultados obtidos demonstram que os eletrocatalisadores desenvolvidos têm um desempenho comparável ou até superior aos catalisadores de platina em termos de eficiência e estabilidade. Isso sugere que esses materiais têm potencial para serem adotados em larga escala na indústria.

Redução de custos: A substituição de materiais nobres por catalisadores à base de cobalto e metais não nobres pode reduzir significativamente os custos de produção de eletrolisadores, tornando-os mais acessíveis para implementação industrial.

Sustentabilidade: A utilização de métodos de síntese verde e a redução do consumo de materiais nobres contribuem para uma produção mais sustentável e alinhada com os princípios da economia circular.

Desenvolvimento de processos otimizados: O estudo das condições de síntese e o aprimoramento das propriedades dos eletrocatalisadores podem levar ao desenvolvimento de processos de produção mais eficientes e econômicos, facilitando sua implementação em larga escala.

Referências

- [1] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.157>.
- [2] M.A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis, Springer Singapore, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0014-z>.
- [3] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinels : Controlled Preparation , Oxygen Reduction / Evolution Reaction Application , and Beyond, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10121–10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>.
- [4] L. Liu, S. Wang, B. Zhang, G. Jiang, J. Yang, Y. Li, W. Liu, J. Wang, W. Kong, From modification to mechanism: Supercritical hydrothermal synthesis of nano-zirconia, *Ceram. Int.* 48 (2021) 4401–4423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.028>.
- [5] X. Lu, C. Wang, F. Favier, N. Pinna, Electrospun Nanomaterials for Supercapacitor Electrodes: Designed Architectures and Electrochemical Performance, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–43. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601301>.
- [6] G. Liu, M. Wang, Y. Wu, N. Li, F. Zhao, Q. Zhao, J. Li, 3D porous network heterostructure NiCe@NiFe electrocatalyst for efficient oxygen evolution reaction at large current densities, *Appl. Catal. B Environ.* 260 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118199>.
- [7] H. Zhou, F. Yu, Q. Zhu, J. Sun, F. Qin, L. Yu, J. Bao, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, Water splitting by electrolysis at high current densities under 1.6 volts, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2858–2864. <https://doi.org/10.1039/c8ee00927a>.
- [8] Y. Liu, X. Liang, L. Gu, Y. Zhang, G.D. Li, X. Zou, J.S. Chen, Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05019-5>.
- [9] Y. Luo, L. Tang, U. Khan, Q. Yu, H.M. Cheng, X. Zou, B. Liu, Morphology and surface chemistry engineering toward pH-universal catalysts for hydrogen evolution at high current density, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07792-9>.
- [10] 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) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms7616>.
- [11] R. Sun, X. Huang, J. Jiang, W. Xu, S. Zhou, Y. Wei, M. Li, Y. Chen, S. Han, Recent advances in cobalt-based catalysts for efficient electrochemical hydrogen evolution: a review, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 15205–15226. <https://doi.org/10.1039/d2dt02189g>.

- [12] M. Usman, M. Humayun, M.D. Garba, L. Ullah, Z. Zeb, A. Helal, M.H. Suliman, B.Y. Alfaifi, N. Iqbal, M. Abdinejad, A.A. Tahir, H. Ullah, Electrochemical reduction of CO_2 : A review of cobalt based catalysts for carbon dioxide conversion to fuels, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1–27. <https://doi.org/10.3390/nano11082029>.
- [13] R.Y. Fan, J.Y. Xie, N. Yu, Y.M. Chai, B. Dong, Interface design and composition regulation of cobalt-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 10547–10572. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.239>.
- [14] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A.M. Asiri, X. Sun, Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting, *Adv. Mater.* 28 (2016) 215–230. <https://doi.org/10.1002/adma.201502696>.
- [15] P. Hu, M. Long, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>.
- [16] G. Huang, Z. Xiao, R. Chen, S. Wang, Defect Engineering of Cobalt-Based Materials for Electrocatalytic Water Splitting, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 15954–15969. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04397>.
- [17] P. Zhang, H. He, Rational rope-like CuCo_2O_4 nanosheets directly on Ni foam as multifunctional electrodes for supercapacitor and oxygen evolution reaction, *J. Alloys Compd.* 826 (2020) 153993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153993>.
- [18] P. Li, W. Sun, Q. Yu, P. Yang, J. Qiao, Z. Wang, D. Rooney, K. Sun, An effective three-dimensional ordered mesoporous CuCo_2O_4 as electrocatalyst for Li-O_2 batteries, *Solid State Ionics*. 289 (2016) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.014>.
- [19] J. Sun, C. Xu, H. Chen, A review on the synthesis of CuCo_2O_4 -based electrode materials and their applications in supercapacitors, *J. Mater.* 7 (2021) 98–126. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.07.013>.
- [20] N.F. Raduwan, N. Shaari, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, R.M. Yunus, An overview of nanomaterials in fuel cells: Synthesis method and application, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 18468–18495. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.035>.
- [21] S. Anandan, S. Yang, Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies - An overview, *J. Exp. Nanosci.* 2 (2007) 23–56. <https://doi.org/10.1080/17458080601094421>.
- [22] G. Filipič, U. Cvelbar, Copper oxide nanowires: A review of growth, *Nanotechnology*. 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194001>.
- [23] J. Sun, X. Du, R. Wu, H. Mao, C. Xu, H. Chen, Simple synthesis of honeysuckle-like $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ composites as a battery type electrode material for high-performance hybrid supercapacitors, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.206>.
- [24] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B. Hahn, Low-temperature synthesis of

- flower-shaped CuO nanostructures by solution process: Formation mechanism and structural properties, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 5729–5735. <https://doi.org/10.1021/jp710358j>.
- [25] Z. Li, Y. Chen, M. Tian, X. Cai, A. Gu, Mesoporous manganese cobaltate: Colloid assisted ethylene glycol combustion synthesis and application in efficient water oxidation, *J. Alloys Compd.* 865 (2021) 158882. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158882>.
- [26] J. Li, S. Xiong, X. Li, Y. Qian, Spinel Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ core-shell microspheres as Li-ion battery anode materials with a long cycle life and high capacity, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23254–23259. <https://doi.org/10.1039/c2jm35607d>.
- [27] X. Guo, M. Li, Y. Liu, Y. Huang, S. Geng, W. Yang, Y. Yu, Hierarchical core-shell electrode with NiWO₄ nanoparticles wrapped MnCo₂O₄ nanowire arrays on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 563 (2020) 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.076>.
- [28] K. Lankauf, K. Cysewska, J. Karczewski, A. Mielewczyk-Gryń, K. Górnicka, G. Cempura, M. Chen, P. Jasiński, S. Molin, Mn_xCo_{3-x}O₄ spinel oxides as efficient oxygen evolution reaction catalysts in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 14867–14879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.188>.
- [29] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jousselme, S. Palacin, Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 4839–4847. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.004>.
- [30] S. Li, Z. Jiang, X. Xiao, W. Chen, X. Tian, X. Hao, Z.J. Jiang, MOF-derived Co nanoparticles embedded in N,S-codoped carbon layer/MWCNTs for efficient oxygen reduction in alkaline media, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 785–796. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2775-0>.
- [31] Z.J. Jiang, Z. Jiang, Interaction Induced High Catalytic Activities of CoO Nanoparticles Grown on Nitrogen-Doped Hollow Graphene Microspheres for Oxygen Reduction and Evolution Reactions, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep27081>.
- [32] X. Wen, X. Yang, M. Li, L. Bai, J. Guan, Co/CoO_x nanoparticles inlaid onto nitrogen-doped carbon-graphene as a trifunctional electrocatalyst, *Electrochim. Acta*. 296 (2019) 830–841. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.129>.
- [33] S. Dou, X. Li, L. Tao, J. Huo, S. Wang, Cobalt nanoparticle-embedded carbon nanotube/porous carbon hybrid derived from MOF-encapsulated Co₃O₄ for oxygen electrocatalysis, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9727–9730. <https://doi.org/10.1039/c6cc05244d>.
- [34] Y. Yuan, G. He, J. Zhu, A Facile Hydrothermal Synthesis of MnCo₂O₄ @ Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Application in Supercapacitors, *Chem. Lett.* 43 (2014) 2013–2015. <https://doi.org/10.1246/cl.130815>.
- [35] R. Tummala, R.K. Guduru, P.S. Mohanty, Nanostructured Co₃O₄ electrodes for supercapacitor applications from plasma spray technique, *J. Power Sources*. 209 (2012) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.071>.

- [36] J.M. Chem, X. Wu, K. Scott, $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolyzers, *J. Mater. Chem.* 4 (2011) 12344–12351. <https://doi.org/10.1039/c1jm11312g>.
- [37] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.044>.
- [38] S. Faculty, N. Singh, Co_3O_4 and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes - Unknown.pdf, *Int. J. Electrochem. Sci. Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 556–577. www.electrochemsci.org.
- [39] J.C.A. Menezes, M.A. Macêdo, Filmes Finos de LiMn_2O_4 via Processo Sol-Gel Protéico, *Sci. Plena.* 1 (2005) 23–29.
- [40] S. Ghosh, T. Thomas, G.R. Rao, Zr substitution aided enhancement of pseudocapacitive behavior of ceria, *Mater. Lett.* 266 (2020) 127500. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127500>.
- [41] D. Many, Don ' t Forget Long-Term Fundamental Research in Energy, (n.d.).
- [42] International Renewable Energy Agency (IRENA), Economia do Hidrogênio Atinge uma Nova Dinâmica Energética Global, (2022).
- [43] IRENA, Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen factor., 2022.
- [44] S. Executivo, Panorama das Transições Energéticas Mundiais 2022: Voia do 1,5°C - Sumário executivo, (2022) 1–20. www.irena.org.
- [45] S. van Renssen, The hydrogen solution?, *Nat. Clim. Chang.* 10 (2020) 799–801. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0891-0>.
- [46] O. Nivalde De Castro, S. Elizário, L. Masseno, B. Castro, E. De Pesquisa, A. Thomas, J.V. Freitas, K. Brito, L. Bezerra, V. Botelho, Observatório de Hidrogênio N° 3, (2021).
- [47] Z.S. and M.N. Daqin Guan, Bowen Wang, Jiguang Zhang, Rui Shi, de Kui Jiao, Lincai Li, Yang Wang, Biao Xie, Qingwen Zhang, Jie Yu, Yunfeng Zhu, Hydrogen society: from present to future †, (2023) 4926–4943. <https://doi.org/10.1039/d3ee02695g>.
- [48] IRENA, Reduction Hydrogen, 2020.
- [49] W. Kuckshinrichs, T. Ketelaer, J.C. Koj, Economic Analysis of Improved Alkaline Water Electrolysis, 5 (2017). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00001>.
- [50] S.S. Kumar, S.U.B. Ramakrishna, S.V. Krishna, K. Srilatha, B.R. Devi, V. Himabindu, Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis, *South African J. Chem. Eng.* 25 (2018) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.004>.
- [51] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, Current status , research trends , and challenges in water electrolysis science and technology, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 26036–26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>.

- [52] S.S. Kumar, V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2019) 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- [53] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 30470–30492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.
- [54] F. Friedrich, S. Pieper, A. Weiß, A. Siebel, Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer, (n.d.). <https://doi.org/10.1149/2.0421908jes>.
- [55] M.B. Hauch, Anne; Küngas, R; Blennow, P; Hansen, A B; Hansen, J B; Mathiesen, B V; Mogensen, Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis, (2020). <https://doi.org/10.1126/science.aba6118>.
- [56] A. Nechache, Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review, 149 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111322>.
- [57] C. Choe, S. Cheon, J. Gu, H. Lim, Critical aspect of renewable syngas production for power-to-fuel via solid oxide electrolysis: Integrative assessment for potential renewable energy source, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 161 (2022) 112398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112398>.
- [58] F. Shen, R. Wang, M.C. Tucker, Long term durability test and post mortem for metal-supported solid oxide electrolysis cells, *J. Power Sources.* 474 (2020) 228618. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228618>.
- [59] A. Masuda, K. Ogawa, J. Schefold, H. Poepke, A. Brisse, Z. Liu, Z. Liu, Solid Oxide Electrolyzer Stack with 20,000 h of Operation, (2017).
- [60] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, Advances Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, (2012) 7933–7947. <https://doi.org/10.1039/c2ra20839c>.
- [61] S. Zhang, Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions, 44 (2023). <https://doi.org/10.1039/c4cs00470a>.
- [62] A. Li, H. Ooka, N. Bonnet, T. Hayashi, Y. Sun, Q. Jiang, C. Li, H. Han, R. Nakamura, Water Oxidation Stable Potential Windows for Long-Term Electrocatalysis by Manganese Oxides Under Acidic Conditions, 100049 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1002/anie.201813361>.
- [63] M. Blasco-ahicart, J.M. Poblet, abundant metals for efficient water oxidation in acidic media, (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/nchem.2874>.
- [64] W. Sheng, J.E. Soc, W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-horn, Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes, (2010). <https://doi.org/10.1149/1.3483106>.
- [65] M.A. Hubert, A.M. Patel, A. Gallo, Y. Liu, E. Valle, M. Ben-naim, J. Sanchez, D. Sokaras, R. Sinclair, J.K. Nørskov, L.A. King, M. Bajdich, T.F. Jaramillo, Acidic Oxygen Evolution Reaction Activity – Stability Relationships in Ru-

- Based Pyrochlores, (2020). <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02252>.
- [66] Y. Wang, H. Su, Y. He, L. Li, S. Zhu, H. Shen, P. Xie, X. Fu, G. Zhou, C. Feng, D. Zhao, F. Xiao, X. Zhu, Y. Zeng, M. Shao, S. Chen, G. Wu, J. Zeng, C. Wang, Advanced Electrocatalysts with Single-Metal-Atom Active Sites, (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00594>.
 - [67] C. Alex, S.C. Sarma, S.C. Peter, N.S. John, Competing Effect of Co^{3+} Reducibility and Oxygen-Deficient Defects Toward High Oxygen Evolution Activity in Co_3O_4 Systems in Alkaline Medium, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020) 5439–5447. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00297>.
 - [68] X. Xu, Z. Shao, S.P. Jiang, High-Entropy Materials for Water Electrolysis, 2200573 (2022). <https://doi.org/10.1002/ente.202200573>.
 - [69] G. Liu, W.S.Y. Wong, M. Kraft, J.W. Ager, Wetting-regulated gas-involving (photo)electrocatalysis: biomimetics in energy conversion, (2021) 10674–10699. <https://doi.org/10.1039/d1cs00258a>.
 - [70] Y. Thomas, An Essay on the Cohesion of Fluids, in: 1804.
 - [71] Y. Sun, S. Sun, H. Yang, S. Xi, J. Gracia, Z.J. Xu, Spin-Related Electron Transfer and Orbital Interactions in Oxygen Electrocatalysis, 2003297 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.202003297>.
 - [72] G.P. G., Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals, 403 (1960).
 - [73] Y. Chen, J.K. Seo, Y. Sun, T.A. Wynn, M. Olguin, M. Zhang, J. Wang, S. Xi, Y. Du, K. Yuan, W. Chen, A.C. Fisher, M. Wang, Z. Feng, J. Gracia, L. Huang, S. Du, H. Gao, Enhanced oxygen evolution over dual corner-shared cobalt tetrahedra, (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33000-w>.
 - [74] A. Grimaud, C.E. Carlton, M. Risch, W.T. Hong, K.J. May, Y. Shao-horn, Oxygen Evolution Activity and Stability of $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CoO}_9$, and $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$: The Influence of Transition Metal Coordination, (2013).
 - [75] D. Guan, J. Zhou, Z. Hu, W. Zhou, X. Xu, Y. Zhong, B. Liu, Y. Chen, M. Xu, H. Lin, C. Chen, J. Wang, Z. Shao, Searching General Sufficient-and-Necessary Conditions for Ultrafast Hydrogen-Evolving Electrocatalysis, 1900704 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900704>.
 - [76] S.S. Chung, Discovery of crystal structure–stability correlation in iridates for oxygen evolution electrocatalysis in acid, (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ee01389g>.
 - [77] M. Risch, A. Grimaud, K.J. May, K.A. Stoerzinger, T.J. Chen, A.N. Mansour, Y. Shao-horn, Structural Changes of Cobalt-Based Perovskites upon Water Oxidation Investigated by EXAFS, (2013).
 - [78] J. Hwang, Z. Feng, N. Charles, X.R. Wang, D. Lee, K.A. Stoerzinger, S. Muy, R.R. Rao, D. Lee, R. Jacobs, D. Morgan, Y. Shao-horn, Tuning perovskite oxides by strain: Electronic structure, properties, and functions in (electro) catalysis and ferroelectricity, Mater. Today. 31 (2019) 100–118. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.03.014>.
 - [79] H. Ding, H. Liu, W. Chu, C. Wu, Y. Xie, Structural Transformation of

- Heterogeneous Materials for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction, (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00234>.
- [80] F.M.F. De Groot, Z.W. Hu, M.F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, M. Tronc, Differences between L 3 and L 2 xray absorption spectra of transition metal compounds Differences between L3 and L2 x-ray absorption spectra of transition metal compounds, 6570 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.468351>.
- [81] J. Hwang, R.R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-horn, Perovskites in catalysis and electrocatalysis, 756 (2017) 751–756.
- [82] D. Guan, K. Zhang, W. Zhou, Z. Shao, Utilizing the charge-transfer model to design promising electrocatalysts, *Curr. Opin. Electrochem.* 30 (2021) 100805. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100805>.
- [83] D. Laan, Comparison of x-ray absorption with x-ray photoemission of nickel dihalides and Nio, 33 (1986).
- [84] A.F. Bocquet, A. E., Electronic structure of 31-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra, 46 (1992).
- [85] L. Han, H. Cheng, W. Liu, H. Li, P. Ou, R. Lin, H. Wang, C. Pao, A.R. Head, C. Wang, X. Tong, C. Sun, W. Pong, A single-atom library for guided monometallic and concentration-complex multimetallic designs, 21 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01252-y>.
- [86] Y.Y.& W.-J.Y. Baicheng Weng, Zhilong Song, Rilong Zhu, Qingyu Yan, Qingde Sun, Corey G. Grice, Simple descriptor derived from symbolic regression accelerating the discovery of new perovskite catalysts, *Nat. Commun.* (n.d.) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17263-9>.
- [87] Q.L. Zhou, Transition-Metal Catalysis and Organocatalysis: Where Can Progress Be Expected?, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 5352–5353. <https://doi.org/10.1002/anie.201509164>.
- [88] R. Edla, S. Gupta, N. Patel, N. Bazzanella, R. Fernandes, D.C. Kothari, A. Miotello, Enhanced H₂ production from hydrolysis of sodium borohydride using Co₃O₄ nanoparticles assembled coatings prepared by pulsed laser deposition, *Appl. Catal. A Gen.* 515 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.031>.
- [89] Y. Popat, M. Orlandi, N. Patel, R. Edla, N. Bazzanella, S. Gupta, M. Yadav, S. Pillai, M.K. Patel, A. Miotello, Pulsed laser deposition of CoFe₂O₄/CoO hierarchical-type nanostructured heterojunction forming a Z-scheme for efficient spatial separation of photoinduced electron-hole pairs and highly active surface area, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 584–594. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.314>.
- [90] R. Zhang, Y.C. Zhang, L. Pan, G.Q. Shen, N. Mahmood, Y.H. Ma, Y. Shi, W. Jia, L. Wang, X. Zhang, W. Xu, J.J. Zou, Engineering Cobalt Defects in Cobalt Oxide for Highly Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ACS Catal.* 8 (2018) 3803–3811. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01046>.
- [91] M. Staniuk, O. Hirsch, N. Kränzlin, R. Böhlen, W. Van Beek, P.M. Abdala, D. Koziej, Puzzling mechanism behind a simple synthesis of cobalt and cobalt oxide

- nanoparticles: In situ synchrotron X-ray absorption and diffraction studies, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2086–2094. <https://doi.org/10.1021/cm500090r>.
- [92] C. Alex, S.C. Sarma, S.C. Peter, N.S. John, Competing Effect of Co³⁺+Reducibility and Oxygen-Deficient Defects Toward High Oxygen Evolution Activity in Co₃O₄ Systems in Alkaline Medium, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 5439–5447. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00297>.
- [93] S. Gupta, R. Fernandes, R. Patel, M. Spreitzer, N. Patel, A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications, *Appl. Catal. A Gen.* 661 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119254>.
- [94] E.C. O’Quinn, J. Shamblin, B. Perlov, R.C. Ewing, J. Neuefeind, M. Feygenson, I. Gussev, M. Lang, Inversion in Mg_{1-x}Ni_xAl₂O₄ Spinel: New Insight into Local Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 10395–10402. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04370>.
- [95] X. Zhao, L. Mao, Q. Cheng, J. Li, F. Liao, G. Yang, L. Xie, C. Zhao, L. Chen, Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review, *Chem. Eng. J.* 387 (2020) 124081. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124081>.
- [96] L. Merabet, K. Rida, N. Boukmouche, Sol-gel synthesis, characterization, and supercapacitor applications of MCo₂O₄ (M = Ni, Mn, Cu, Zn) cobaltite spinels, *Ceram. Int.* 44 (2018) 11265–11273. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.171>.
- [97] Neha, R. Prasad, S. Vir Singh, Catalytic abatement of CO, HCs and soot emissions over spinel-based catalysts from diesel engines: An overview, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103627. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103627>.
- [98] S. Liu, D. Ni, H.F. Li, K.N. Hui, C.Y. Ouyang, S.C. Jun, Effect of cation substitution on the pseudocapacitive performance of spinel cobaltite MCo₂O₄ (M = Mn, Ni, Cu, and Co), *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 10674–10685. <https://doi.org/10.1039/c8ta00540k>.
- [99] Y. Li, X. Han, T. Yi, Y. He, X. Li, Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes, *J. Energy Chem.* (2019) 54–78. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.010>.
- [100] L. Abbasi, M. Arvand, Engineering hierarchical ultrathin CuCo₂O₄ nanosheets array on Ni foam by rapid electrodeposition method toward high-performance binder-free supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.193>.
- [101] R. Suresh Babu, R. Vinodh, A.L.F. de Barros, L.M. Samyn, K. Prasanna, M.A. Maier, C.H.F. Alves, H.J. Kim, Asymmetric supercapacitor based on carbon nanofibers as the anode and two-dimensional copper cobalt oxide nanosheets as the cathode, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 390–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.108>.
- [102] A.T. Aqueel Ahmed, B. Hou, H.S. Chavan, Y. Jo, S. Cho, J. Kim, S.M. Pawar, S.N. Cha, A.I. Inamdar, H. Kim, H. Im, Self-Assembled Nanostructured CuCo₂O₄ for Electrochemical Energy Storage and the Oxygen Evolution

- Reaction via Morphology Engineering, *Small*. 14 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.201800742>.
- [103] R. BoopathiRaja, M. Parthibavarman, Hetero-structure arrays of MnCo₂O₄ nanoflakes@nanowires grown on Ni foam: Design, fabrication and applications in electrochemical energy storage, *J. Alloys Compd.* 811 (2019) 152084. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152084>.
- [104] X. Du, H. Su, X. Zhang, 3D MnCo₂O₄@CoS nanoarrays with different morphologies as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 21637–21650. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.086>.
- [105] P.C. Nagajyothi, K. Pavani, R. Ramaraghavulu, J. Shim, Time-dependent structural tuning of in-situ-grown MnCo₂O₄ nanostructures on Ni-foam for efficient overall water splitting, *Inorg. Chem. Commun.* 160 (2024) 111939. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111939>.
- [106] N. Kitiphatpiboon, M. Chen, C. Feng, Y. Zhou, C. Liu, Z. Feng, Q. Zhao, A. Abudula, G. Guan, Modification of spinel MnCo₂O₄ nanowire with NiFe-layered double hydroxide nanoflakes for stable seawater oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* 632 (2023) 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.044>.
- [107] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I.D. Perez, W. Maret, N. Tao, E. Forzani, Total iron measurement in human serum with a smartphone, *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.* 2019-Novem (2019). <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [108] P. Salarizadeh, M.B. Askari, M. Seifi, S.M. Rozati, S.S. Eisazadeh, Pristine NiCo₂O₄ nanorods loaded rGO electrode as a remarkable electrode material for asymmetric supercapacitors, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 114 (2020) 105078. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105078>.
- [109] A.K. Samantara, S. Kamila, A. Ghosh, B.K. Jena, Highly ordered 1D NiCo₂O₄ nanorods on graphene: An efficient dual-functional hybrid materials for electrochemical energy conversion and storage applications, *Electrochim. Acta*. 263 (2018) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.025>.
- [110] C. Zequine, S. Bhoyate, F. De Souza, R. Arukula, P.K. Kahol, R.K. Gupta, Recent advancements and key challenges of graphene for flexible supercapacitors, *ACS Symp. Ser.* 1353 (2020) 49–77. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1353.ch003>.
- [111] C.F. De Matos, F. Galembeck, J.G. Zarbin, Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono, 9 (2017) 73–96. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170008>.
- [112] A.T. Lawal, Graphene-based nano composites and their applications. A review, *Biosens. Bioelectron.* 141 (2019) 111384. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>.
- [113] R. Tarcn, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, I. Botiz, Reduced graphene oxide today, *J. Mater. Chem. C*. 8 (2020) 1198–1224. <https://doi.org/10.1039/c9tc04916a>.

- [114] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>.
- [115] H. Wang, Z. Lu, S. Xu, D. Kong, J.J. Cha, G. Zheng, P.C. Hsu, K. Yan, D. Bradshaw, F.B. Prinz, Y. Cui, Electrochemical tuning of vertically aligned MoS₂ nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 110 (2013) 19701–19706. <https://doi.org/10.1073/pnas.1316792110>.
- [116] D. Kong, H. Wang, Z. Lu, Y. Cui, CoSe₂ nanoparticles grown on carbon fiber paper: An efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4897–4900. <https://doi.org/10.1021/ja501497n>.
- [117] S.F. Ahmed, M. Mofijur, S. Nuzhat, N. Rafa, A. Musharrat, S.S. Lam, A. Boretti, Sustainable hydrogen production: Technological advancements and economic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 37227–37255. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.029>.
- [118] S. Ghosh, R.N. Basu, Multifunctional nanostructured electrocatalysts for energy conversion and storage: current status and perspectives, *Nanoscale.* 10 (2018) 11241–11280. <https://doi.org/10.1039/c8nr01032c>.
- [119] Z.F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.Y. Jung, A. Fisher, X. Wang, Design of efficient bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalyst: Recent advances and perspectives, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–21. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700544>.
- [120] S. Li, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Nanostructured Co-based bifunctional electrocatalysts for energy conversion and storage: Current status and perspectives, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 18674–18707. <https://doi.org/10.1039/c9ta04949e>.
- [121] Z. Pu, J. Zhao, I.S. Amiinu, W. Li, M. Wang, D. He, S. Mu, A universal synthesis strategy for P-rich noble metal diphosphide-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 952–957. <https://doi.org/10.1039/c9ee00197b>.
- [122] J. Wang, H. Kong, J. Zhang, Y. Hao, Z. Shao, F. Ciucci, Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications, *Prog. Mater. Sci.* 116 (2021) 100717. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100717>.
- [123] C. Tang, L. Gan, R. Zhang, W. Lu, X. Jiang, A.M. Asiri, X. Sun, J. Wang, L. Chen, Ternary Fe_xCo_{1-x}P Nanowire Array as a Robust Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst with Pt-like Activity: Experimental and Theoretical Insight, *Nano Lett.* 16 (2016) 6617–6621. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03332>.
- [124] T. Liu, X. Sun, A.M. Asiri, Y. He, One-step electrodeposition of Ni-Co-S nanosheets film as a bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 7264–7269. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.111>.
- [125] R. Zhang, C. Tang, R. Kong, G. Du, A.M. Asiri, L. Chen, X. Sun, Al-Doped CoP nanoarray: A durable water-splitting electrocatalyst with superhigh activity, *Nanoscale.* 9 (2017) 4793–4800. <https://doi.org/10.1039/c7nr00740j>.

- [126] X. Ji, B. Liu, X. Ren, X. Shi, A.M. Asiri, X. Sun, P-Doped Ag Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanoflake: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 4499–4503. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04732>.
- [127] J. Chang, Y. Xiao, M. Xiao, J. Ge, C. Liu, W. Xing, Surface Oxidized Cobalt-Phosphide Nanorods As an Advanced Oxygen Evolution Catalyst in Alkaline Solution, *ACS Catal.* 5 (2015) 6874–6878. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02076>.
- [128] M. Gao, W. Sheng, Z. Zhuang, Q. Fang, S. Gu, J. Jiang, Y. Yan, Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7077–7084. <https://doi.org/10.1021/ja502128j>.
- [129] M.W. Kanan, D.G. Nocera, In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} , *Science* (80-.). 321 (2008) 1072–1075. <https://doi.org/10.1126/science.1162018>.
- [130] Y. Chen, Y. Fan, Z. Cui, H. Huang, D. Cai, J. Zhang, Y. Zhou, M. Xu, R. Tong, Nickel sulfide-based electrocatalysts for overall water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 48 (2023) 27992–28017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.023>.
- [131] L.M. Cao, J. Zhang, L.W. Ding, Z.Y. Du, C.T. He, Metal-organic frameworks derived transition metal phosphides for electrocatalytic water splitting, *J. Energy Chem.* 68 (2022) 494–520. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.006>.
- [132] V.S. Saji, A mini-review on transition metals-based 1D nanotubular bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 32372–32393. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.163>.
- [133] A. Grimaud, O. Diaz-morales, B. Han, W.T. Hong, Y. Lee, L. Giordano, K.A. Stoerzinger, M.T.M. Koper, Y. Shao-horn, Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution, (2017). <https://doi.org/10.1038/NCHEM.2695>.
- [134] J. Song, C. Wei, Z. Huang, C. Liu, L. Zeng, A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts, (2020) 2196–2214. <https://doi.org/10.1039/c9cs00607a>.
- [135] I.C. Man, H. Su, F. Calle-vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, (2011) 1159–1165. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>.
- [136] e P.S.W. Damien Voiry, Manish Chhowalla, Yury Gogotsi, Nicolau A. Kotov, Yan Li, Reginald M. Penner, Raymond E. Schaak, Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials, (2018) 10–13. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07700>.
- [137] V.J. Tafel, A hundred years of Tafel's Equation, 47 (2005) 2858–2870. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.07.002>.
- [138] H. Li, X. Zhao, H. Liu, S. Chen, X. Yang, C. Lv, Sub-1 . 5 nm Ultrathin CoP Nanosheet Aerogel : Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction at All pH Values, 1802824 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/sml.201802824>.

- [139] W. Jiang, T. Tang, Y. Zhang, J. Hu, Synergistic Modulation of Non-Precious-Metal Electrocatalysts for Advanced Water Splitting, (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00127>.
- [140] X. Li, C. Huang, W. Han, T. Ouyang, Z. Liu, Transition metal-based electrocatalysts for overall water splitting, *Chinese Chem. Lett.* 32 (2021) 2597–2616. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.01.047>.
- [141] D.T. Queheillalt, D.D. Hass, D.J. Sypeck, H.N.G. Wadley, Synthesis of open-cell metal foams by templated directed vapor deposition, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 1028–1036. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0143>.
- [142] O.B. Olurin, D.S. Wilkinson, G.C. Weatherly, V. Paserin, J. Shu, Strength and ductility of as-plated and sintered CVD nickel foams, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2317–2329. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00265-3).
- [143] C. Xia, Q. Jiang, C. Zhao, M.N. Hedhili, H.N. Alshareef, Selenide-Based Electrocatalysts and Scaffolds for Water Oxidation Applications, *Adv. Mater.* 28 (2016) 77–85. <https://doi.org/10.1002/adma.201503906>.
- [144] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.Y. Chen, S.L. Suib, Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: Highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11452–11464. <https://doi.org/10.1021/ja505186m>.
- [145] Z. Zhao, H. Wu, H. He, X. Xu, Y. Jin, A high-performance binary Ni-Co hydroxide-based water oxidation electrode with three-dimensional coaxial nanotube array structure, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4698–4705. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400118>.
- [146] 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) 9323–9325. <https://doi.org/10.1039/c3cc44891f>.
- [147] M.S. Faber, R. Dziejcz, M.A. Lukowski, N.S. Kaiser, Q. Ding, S. Jin, High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS₂) micro- and nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 10053–10061. <https://doi.org/10.1021/ja504099w>.
- [148] N.K. Chaudhari, H. Jin, B. Kim, K. Lee, Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting, *Nanoscale*. 9 (2017) 12231–12247. <https://doi.org/10.1039/c7nr04187j>.
- [149] T. Li, B. Xue, B. Wang, G. Guo, D. Han, Y. Yan, A. Dong, Tubular Monolayer Superlattices of Hollow Mn₃O₄ Nanocrystals and Their Oxygen Reduction Activity, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 12133–12136. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06587>.
- [150] P.W. Menezes, A. Indra, N.R. Sahraie, A. Bergmann, P. Strasser, M. Driess, Cobalt-manganese-based spinels as multifunctional materials that unify catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions, *ChemSusChem*. 8 (2015) 164–167. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402699>.

- [151] T. Zhao, S. Gadipelli, G. He, M.J. Ward, D. Do, P. Zhang, Z. Guo, Tunable Bifunctional Activity of $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Nanocrystals Decorated on Carbon Nanotubes for Oxygen Electrocatalysis, *ChemSusChem*. 11 (2018) 1295–1304. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800049>.
- [152] A. Rebekah, S. Anantharaj, C. Viswanthan, N. Ponpandian, Zn-substituted MnCo_2O_4 nanostructure anchored over rGO for boosting the electrocatalytic performance towards methanol oxidation and oxygen evolution reaction (OER), *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 14713–14727. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.231>.
- [153] R.A. Sheldon, Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 32–48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>.
- [154] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [155] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- [156] H. Duan, D. Wang, Y. Li, Green chemistry for nanoparticle synthesis, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5778–5792. <https://doi.org/10.1039/C4CS00363B>.
- [157] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13940–13941. <https://doi.org/10.1021/ja029267j>.
- [158] K.Y. Qian, S.W. Cui, Y. Wu, H.D. Goff, Flaxseed gum from flaxseed hulls: Extraction, fractionation, and characterization, *Food Hydrocoll.* 28 (2012) 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.019>.
- [159] B.D. Oomah, E.O. Kenaschuk, W. Cui, G. Mazza, Variation in the Composition of Water-Soluble Polysaccharides in Flaxseed, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 1484–1488. <https://doi.org/10.1021/jf00054a013>.
- [160] N. Zikalala, K. Matshetshe, S. Parani, O.S. Oluwafemi, Biosynthesis protocols for colloidal metal oxide nanoparticles, *Nano-Structures and Nano-Objects*. 16 (2018) 288–299. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.07.010>.
- [161] M. Imran Din, A. Rani, Recent advances in the synthesis and stabilization of nickel and nickel oxide nanoparticles: A green adeptness, *Int. J. Anal. Chem.* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/3512145>.
- [162] E. Tegou, G. Pseiropoulos, M.K. Filippidou, S. Chatzandroulis, Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications, *Microelectron. Eng.* 159 (2016) 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.03.030>.
- [163] B. Huang, D. Yao, J. Yuan, Y. Tao, Y. Yin, G. He, H. Chen, Hydrangea-like $\text{NiMoO}_4\text{-Ag/rGO}$ as Battery-type electrode for hybrid supercapacitors with superior stability, *J. Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 1652–1661. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.140>.
- [164] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow

- MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [165] X. Li, X. Hao, G. Guan, Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects, (2016) 11973–12000. <https://doi.org/10.1039/c6ta02334g>.
- [166] C.C.L. McCrory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4347–4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>.
- [167] A. Allangawi, N. Kosar, K. Ayub, M.A. Gilani, N. Hazimah, B. Zainal, M. Haniti, S. Abdul, M. Imran, N.S. Sheikh, T. Mahmood, Decorating Mg₁₂O₁₂ Nanocage with Late First-Row Transition Metals To Act as Single-Atom Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, (2023) 4–13. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01794>.
- [168] H.E. Swanson, H.F. McMurdie, M.C. Morris, E.H. Evans, *Standard X-ray Diffractions Powder Patterns*, Washington, D.C., 1967.
- [169] W.M. Shaheen, A.A. Ali, Characterization of solid-solid interactions and physico-chemical properties of copper-cobalt mixed oxides and Cu_xCo_{3-x}O₄ spinels, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1703–1716. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00655-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00655-9).
- [170] A. Altomare, A.G.G. Moliterni, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, X-ray powder diffraction ab initio structure solution of materials from solid state synthesis: the copper oxide case, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 213 (2010) 259–265. <https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.5.259>.
- [171] W. Liu, Y. Feng, L. Sun, Y. Zhang, G. Wang, L. Zhao, M. Meng, J. Li, K. Liu, Hierarchical CuCo₂O₄ nanourchin supported by Ni foam with superior electrochemical performance, *J. Alloys Compd.* 756 (2018) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.026>.
- [172] S. Vijayakumar, S. Nagamuthu, K.S. Ryu, CuCo₂O₄ flowers/Ni-foam architecture as a battery type positive electrode for high performance hybrid supercapacitor applications, *Electrochim. Acta.* 238 (2017) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.178>.
- [173] Y. Wang, D. Yang, J. Lian, T. Wei, Y. Sun, Ordered corn-like CuCo₂O₄ nanoforests covering Ni foam for a high-performance all-solid-state supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 741 (2018) 527–531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.168>.
- [174] Q. Gao, J. Wang, J. Wang, Morphology-controllable synthesis of CuCo₂O₄ arrays on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 789 (2019) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.041>.
- [175] S. Wen, Y. Liu, H. Bai, R. Shao, W. Xu, W. Shi, Full synergistic effect of hydrothermal NiCo₂O₄ nanosheets/CuCo₂O₄ nanocones supported on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Solid State Chem.* 262 (2018) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.023>.

- [176] Z. Wang, W. Qian, Y. Ran, P. Hong, X. Xiao, Y. Wang, Nanosheets based mixed structure CuCo_2O_4 hydrothermally grown on Ni foam applied as binder-free supercapacitor electrodes, *J. Energy Storage*. 32 (2020) 101865. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101865>.
- [177] Y. Wang, D. Yang, J. Lian, J. Pan, T. Wei, Y. Sun, Cedar leaf-like CuCo_2O_4 directly grow on nickel foam by a hydrothermal/annealing process as an electrode for a high-performance symmetric supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 2046–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.005>.
- [178] Y. Li, M. Liu, S. Hou, P. Wang, X. Pan, M. Xie, Y. Chen, L. Zhao, Direct growth of urchin-like CuCo_2O_4 on Ni foam for ultrahigh capacity and excellent rate ability of lithium ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 458 (2018) 517–522. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.071>.
- [179] A. Shanmugavani, R.K. Selvan, Improved electrochemical performances of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ nanocomposites for asymmetric supercapacitors, *Electrochim. Acta*. 188 (2016) 852–862. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.077>.
- [180] R. Nakhowong, R. Chueachot, Synthesis and magnetic properties of copper cobaltite (CuCo_2O_4) fibers by electrospinning, *J. Alloys Compd.* 715 (2017) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.323>.
- [181] B. Chi, H. Lin, J. Li, Cations distribution of $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction, *Int. J. J. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 4763–4768. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.032>.
- [182] H.A. Ariyanta, T.A. Ivandini, Y. Yulizar, Novel NiO nanoparticles via phytosynthesis method: Structural, morphological and optical properties, *J. Mol. Struct.* 1227 (2021) 129543. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129543>.
- [183] R. Rahmatolahzadeh, M. Mousavi-Kamazani, S.A. Shobeiri, Facile Co-precipitation-calcination Synthesis of CuCo_2O_4 Nanostructures using Novel Precursors for Degradation of Azo Dyes, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27 (2017) 313–322. <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0473-9>.
- [184] S. Jayasubramaniyan, S. Balasundari, S.J. Yeom, N. Naresh, T. Rani, E.V. Rapaka, N. Satyanarayana, H.W. Lee, P. Muralidharan, Synthesis of porous CuCo_2O_4 nanorods/reduced graphene oxide composites via a facile microwave hydrothermal method for high-performance hybrid supercapacitor applications, *Electrochim. Acta*. 390 (2021) 138865. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138865>.
- [185] F. Mirzaee Valadi, M.R. Gholami, Synthesis of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composites as promise and efficient catalysts for 4-nitrophenol reduction in water: Experimental and theoretical study, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105408. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105408>.
- [186] M. Habibi, A. Habibi-Yangjeh, M. Sabri, H. Chand, V. Krishnan, C. Wang, Highly impressive activation of persulfate ions by novel $\text{ZnO}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ nanostructures for photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride under visible light, *Environ. Technol. Innov.* 24 (2021) 102038. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102038>.
- [187] A.K. Das, N.H. Kim, S.H. Lee, Y. Sohn, J.H. Lee, Facile synthesis of porous

- CuCo₂O₄ composite sheets and their supercapacitive performance, *Compos. Part B Eng.* 150 (2018) 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.028>.
- [188] B. Sydulu Singu, R. Kuchi, P. Cao Van, D. Kim, K. Ro Yoon, J. Ryul Jeong, Tunability of Porous CuCo₂O₄ Architectures as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors, *ChemNanoMat.* 5 (2019) 1398–1407. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900480>.
- [189] Y. Qi, Y. Mei, J. Li, T. Yao, Y. Yang, W. Jia, X. Tong, J. Wu, B. Xin, Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation of metacycline using pine-needle-like CuCo₂O₄ nanocatalyst, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 1158–1167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.097>.
- [190] N.M. Farag, M.A. Deyab, A.M. El-Naggar, A.M. Aldhafiri, M.B. Mohamed, Z.K. Heiba, Exploring the functional properties of CuCo₂O₄/CuS nanocomposite as improved material for supercapacitor electrode, *J. Mater. Res. Technol.* 10 (2021) 1415–1426. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.083>.
- [191] Z.K. Heiba, N.M. Farag, A.M. El-naggar, J.R. Plaisier, A.M. Aldhafiri, M.B. Mohamed, Influence of Cr and Fe doping on the structure, magnetic and optical properties of nano CuCo₂O₄, *Ceram. Int.* 47 (2021) 7888–7897. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.135>.
- [192] P. Liang, F. Wang, Z.A. Hu, Controlled synthesis of ordered sandwich CuCo₂O₄/reduced graphene oxide composites via layer-by-layer heteroassembly for high-performance supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 350 (2018) 627–636. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.021>.
- [193] A.Y. Faid, A.O. Barnett, F. Seland, S. Sunde, Ni/NiO nanosheets for alkaline hydrogen evolution reaction: In situ electrochemical-Raman study, *Electrochim. Acta.* 361 (2020) 137040. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137040>.
- [194] O. Prakash, S. Kumar, P. Singh, V. Deckert, S. Chatterjee, A.K. Ghosh, R.K. Singh, Surface-enhanced Raman scattering characteristics of CuO: Mn/Ag heterojunction probed by methyl orange: effect of Mn²⁺ doping, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 813–818. <https://doi.org/10.1002/jrs.4904>.
- [195] M. Verma, V. Kumar, A. Katoch, Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 76 (2018) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.018>.
- [196] M. Aadil, G. Nazik, S. Zulfiqar, I. Shakir, M.F. Aly Aboud, P.O. Agboola, S. Haider, M.F. Warsi, Fabrication of nickel foam supported Cu-doped Co₃O₄ nanostructures for electrochemical energy storage applications, *Ceram. Int.* 47 (2021) 9225–9233. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.048>.
- [197] S.Y. Zhang, Y.Y. Yang, Y.Q. Zheng, H.L. Zhu, Ag-doped Co₃O₄ catalyst derived from heterometallic MOF for syngas production by electrocatalytic reduction of CO₂ in water, *J. Solid State Chem.* 263 (2018) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.04.007>.
- [198] H. Chen, J. Chen, Preparation of p-type CuCo₂O₄ thin films by sol-gel processing, *Mater. Lett. J.* 188 (2016) 14–16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.096>.

- [199] A.K. Das, N.H. Kim, S.H. Lee, Y. Sohn, J.H. Lee, Facile synthesis of CuCo₂O₄ composite octahedrons for high performance supercapacitor application, *Compos. Part B Eng.* 150 (2018) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.021>.
- [200] R. BoopathiRaja, M. Parthibavarman, A. Nishara Begum, Hydrothermal induced novel CuCo₂O₄ electrode for high performance supercapacitor applications, *Vacuum*. 165 (2019) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.013>.
- [201] S. Ramesh, K. Karuppasamy, D. Vikraman, P. Santhoshkumar, C. Bathula, R.R. Palem, A. Kathalingam, H.S. Kim, J.H. Kim, H.S. Kim, Sheet-like morphology CuCo₂O₄ bimetallic nanoparticles adorned on graphene oxide composites for symmetrical energy storage applications, *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 162182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162182>.
- [202] M. Bhardwaj, A. Patrike, R. Naphade, S. Tonda, Y. Gawli, S. Ogale, Porous CuCo₂O₄ Nanotubules for Li-Ion Battery Anode, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 2922–2926. <https://doi.org/10.1002/slct.201700183>.
- [203] S. Rajkumar, E. Elanthamilan, J.P. Merlin, I.J. Daisy Priscillal, I.S. Lydia, Fabrication of a CuCo₂O₄/PANI nanocomposite as an advanced electrode for high performance supercapacitors, *Sustain. Energy Fuels*. 4 (2020) 5313–5326. <https://doi.org/10.1039/d0se00913j>.
- [204] X. Chen, S. Cai, E. Yu, J. Li, J. Chen, H. Jia, Photothermocatalytic performance of ACo₂O₄ type spinel with light-enhanced mobilizable active oxygen species for toluene oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 484 (2019) 479–488. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.093>.
- [205] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E. Ríos, F.J. Berry, Characterization of the nickel cobaltite, NiCo₂O₄, prepared by several methods: An XRD, XANES, EXAFS, and XPS study, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 74–81. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8749>.
- [206] A. Dmitriev, A. Esaulkov, E. Vladimirova, V. Zhuravlev, O. Reznitskikh, N. Zhuravlev, T. Denisova, M. Kuznetsov, Formation of an active layer for charge accumulation in NiCo₂O₄ spinel, *J. Power Sources*. 554 (2023) 232319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232319>.
- [207] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Studies on spinel cobaltites, FeCo₂O₄ and MgCo₂O₄ as anodes for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 587–597. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.007>.
- [208] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E.I. Ríos, H.M. Palmer, C. Greaves, F.J. Berry, Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel NiCo₂O₄, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3087–3093. <https://doi.org/10.1039/b103135j>.
- [209] W. Tang, S. Wang, W. Xiao, S. Du, X. Lu, S. Hoang, J. Ding, P.-X. Gao, Pre-surface leached cordierite honeycombs for Mn_xCo_{3-x}O₄ nano-sheet array integration with enhanced hydrocarbons combustion, *Catal. Today*. 320 (2019) 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.045>.
- [210] A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, Preparation and Characterization of Copper-Doped Cobalt Oxide

- Electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2008) 24021–24029. <https://doi.org/10.1021/jp0642903>.
- [211] J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$, *At. Data Nucl. Data Tables.* 32 (1985) 1–155. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6).
- [212] X. Du, X. Zhang, Z. Xu, Z. Yang, Y. Gong, CuCo₂O₄ microflowers catalyst with oxygen evolution activity comparable to that of noble metal, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 5012–5018.
- [213] G. Wei, J. He, W. Zhang, X. Zhao, S. Qiu, C. An, Rational Design of Co(II) Dominant and Oxygen Vacancy Defective CuCo₂O₄@CQDs Hollow Spheres for Enhanced Overall Water Splitting and Supercapacitor Performance, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7380–7389. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01020>.
- [214] W. Sun, X. Ling, W. Wei, H. Hu, Z. Jiang, Z. Yan, J. Xie, Controlled self-assembly synthesis of CuCo₂O₄/rGO for improving the morphology-dependent electrochemical oxygen evolution performance, *Appl. Surf. Sci.* 493 (2019) 710–718. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.068>.
- [215] Y. Zhang, Z. Chen, J. Tian, M. Sun, D. Yuan, L. Zhang, Nitrogen doped CuCo₂O₄ nanoparticles anchored on beaded-like carbon nanofibers as an efficient bifunctional oxygen catalyst toward zinc-air battery, *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 1105–1115. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.102>.
- [216] S.K. Bikkarolla, P. Papakonstantinou, CuCo₂O₄ nanoparticles on nitrogenated graphene as highly efficient oxygen evolution catalyst, *J. Power Sources.* 281 (2015) 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.192>.
- [217] Y. Zhao, X. Zhou, Y. Ding, J. Huang, M. Zheng, W. Ye, A study of photocatalytic, chemical, and electrocatalytic water oxidation on ACo₂O₄ (A = Ni, Cu, Zn) samples through doping different metal ions, *J. Catal.* 338 (2016) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.003>.
- [218] W. Shi, Y. Zhang, L. Bo, X. Guan, Y. Wang, J. Tong, Ce-Substituted Spinel CuCo₂O₄ Quantum Dots with High Oxygen Vacancies and Greatly Improved Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction, *Inorg. Chem.* 60 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02931>.
- [219] Z. Guo, Y. Pang, H. Xie, G. He, I.P. Parkin, G.L. Chai, Phosphorus-Doped CuCo₂O₄ Oxide with Partial Amorphous Phase as a Robust Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction, *ChemElectroChem.* 8 (2021) 135–141. <https://doi.org/10.1002/celec.202001312>.
- [220] X. Wang, Y. Li, T. Jin, J. Meng, L. Jiao, M. Zhu, J. Chen, Electrospun Thin-Walled CuCo₂O₄@C Nanotubes as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries, *Nano Lett.* 17 (2017) 7989–7994. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04502>.
- [221] S.M. Pawar, B.S. Pawar, P.T. Babar, A.T.A. Ahmed, H.S. Chavan, Y. Jo, S. Cho, J. Kim, B. Hou, A.I. Inamdar, S.N. Cha, J.H. Kim, T.G. Kim, H. Kim, H. Im, Nanoporous CuCo₂O₄ nanosheets as a highly efficient bifunctional electrode for supercapacitors and water oxidation catalysis, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.151>.

- [222] 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>.
- [223] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *J. Phys. Chem. Solids*. 139 (2020) 109325. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109325>.
- [224] J. Zhou, L. Zhang, Y.C. Huang, C.L. Dong, H.J. Lin, C. Te Chen, L.H. Tjeng, Z. Hu, Voltage- and time-dependent valence state transition in cobalt oxide catalysts during the oxygen evolution reaction, *Nat. Commun.* 11 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15925-2>.
- [225] 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. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04481-1>.
- [226] 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. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0162-x>.
- [227] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14877–14888. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.073>.
- [228] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121847. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.
- [229] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [230] W. Dang, X. Tang, W. Wang, Y. Yang, X. Li, L. Huang, Y. Zhang, Micro-nano NiO–MnCo₂O₄ heterostructure with optimal interfacial electronic environment for high performance and enhanced lithium storage kinetics, *Dalt. Trans.* 49 (2020) 10994–11004. <https://doi.org/10.1039/d0dt02278k>.
- [231] A. Jeklin, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, 2016.
- [232] M. Shanmugavadivel, V.V. Dhayabaran, M. Subramanian, Fabrication of high energy and high power density supercapacitor based on MnCo₂O₄ nanomaterial, *J. Phys. Chem. Solids*. 133 (2019) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.04.029>.

- [233] F. Vetr, Z. Moradi-Shoeili, S. Özkar, Mesoporous MnCo₂O₄ with efficient peroxidase mimetic activity for detection of H₂O₂, *Inorg. Chem. Commun.* 98 (2018) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.10.024>.
- [234] M.H. Habibi, P. Bagheri, Enhanced photo-catalytic degradation of naphthol blue black on nano-structure MnCo₂O₄: charge separation of the photo-generated electron–hole pair, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 289–294. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5523-0>.
- [235] R. Tholkappiyan, A.N. Naveen, S. Sumithra, K. Vishista, Investigation on spinel MnCo₂O₄ electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5833–5843. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9132-8>.
- [236] A.N. Naveen, S. Selladurai, Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications, *Electrochim. Acta.* 125 (2014) 404–414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.161>.
- [237] A. Chebil, O. Kuzgun, C. Dridi, M. Ates, High power density supercapacitor devices based on nickel foam – coated rGO / MnCo₂O₄ nanocomposites, *Ionics (Kiel)*. 26 (2020) 5725–5735. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03713-3>.
- [238] Y. Zhang, L. Luo, Z. Zhang, Y. Ding, S. Liu, D. Deng, H. Zhao, Y. Chenc, Synthesis of MnCo₂O₄ nanofibers by electrospinning and calcination: application for a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *J. Mater. Chem. B.* 2 (2014) 529–535. <https://doi.org/10.1039/c3tb21288b>.
- [239] X. Cao, W. Yan, C. Jin, J. Tian, K. Ke, R. Yang, Surface modification of MnCo₂O₄ with conducting polypyrrole as a highly active bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 180 (2015) 788–794. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.160>.
- [240] O.M. Sousa, J.S. Lima, A.F. Lima, M. V. Lalic, Theoretical study of structural, electronic and magnetic properties of the spinel Co₃O₄ under the pressure from 0 to 30 GPa, *J. Magn. Mater.* 484 (2019) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.122>.
- [241] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.041>.
- [242] V. Sannasi, K. Subbian, High-pseudocapacitance of MnCo₂O₄ nanostructures prepared by phenolphthalein assisted hydrothermal and microwave methods, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15510–15520. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.096>.
- [243] B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, R.K. Guduru, R. Yuvakkumar, MnCo₂O₄ nanosphere synthesis for electrochemical applications, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2019) 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.008>.
- [244] K.R. Park, J.E. Jeon, K. Kim, N. Oh, Y.H. Ko, J. Lee, S.H. Lee, J.H. Ryu, H. Han, S. Mhin, Synthesis of rod-type Co_{2.4}Mn_{0.6}O₄ via oxalate precipitation for

- water splitting catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 510 (2020) 145390. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145390>.
- [245] W. Tang, S. Wang, W. Xiao, S. Du, X. Lu, S. Hoang, J. Ding, P.-X. Gao, Pre-surface leached cordierite honeycombs for $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nano-sheet array integration with enhanced hydrocarbons combustion, *Catal. Today*. 320 (2019) 196–203. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.045>.
- [246] S. Tu, Y. Chen, X. Zhang, J. Yao, Y. Wu, H. Wu, J. Zhang, J. Wang, B. Mu, Z. Li, Q. Xia, Complete catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature on $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ catalysts derived from metal-organic frameworks, *Appl. Catal. A Gen.* 611 (2021) 117975. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117975>.
- [247] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Karthick, P.E. Karthik, S. Kundu, S.S. Sankar, K. Sangeetha, Environmental Science Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 744–771. <https://doi.org/10.1039/C7EE03457A>.
- [248] X. Guo, C. Chen, Y. Zhang, Y. Xu, H. Pang, The application of transition metal cobaltites in electrochemistry, *Energy Storage Mater.* 23 (2019) 439–465. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.017>.
- [249] Z. Liu, N. Li, H. Zhao, Y. Zhang, Y. Huang, Z. Yin, Y. Du, Regulating the active species of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ using CeO_2 : 3D $\text{CeO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ /carbon foam as an efficient electrode for the oxygen evolution reaction, *Chem. Sci.* 8 (2017) 3211–3217. <https://doi.org/10.1039/c6sc05408k>.
- [250] J. Yu, Q. Cao, Y. Li, X. Long, S. Yang, J.K. Clark, M. Nakabayashi, N. Shibata, J.J. Delaunay, Defect-Rich NiCeO_x Electrocatalyst with Ultrahigh Stability and Low Overpotential for Water Oxidation, *ACS Catal.* 9 (2019) 1605–1611. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00191>.
- [251] Y. Gong, Z. Xu, H. Pan, Y. Lin, Z. Yang, X. Du, Hierarchical Ni_3S_2 nanosheets coated on Co_3O_4 nanoneedle arrays on 3D nickel foam as an efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 5098–5106. <https://doi.org/10.1039/c7ta11104e>.
- [252] X. Wu, T. Zhang, J. Wei, P. Feng, X. Yan, Y. Tang, Facile synthesis of Co and Ce dual-doped Ni_3S_2 nanosheets on Ni foam for enhanced oxygen evolution reaction, *Nano Res.* 13 (2020) 2130–2135. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2819-4>.
- [253] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, S. Kundu, Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review, *ACS Catal.* 6 (2016) 8069–8097. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479>.
- [254] A.T. Swesi, J. Masud, M. Nath, Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1771–1782. <https://doi.org/10.1039/c5ee02463c>.
- [255] 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. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- [256] B. Lu, D. Cao, P. Wang, G. Wang, Y. Gao, Oxygen evolution reaction on Ni-substituted Co₃O₄ nanowire array electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.056>.
- [257] D.A. Harrington, B.E. Conway, ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta*. 32 (1987) 1703–1712. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80005-1).
- [258] A.A. Lourenço, V.D. Silva, R.B. Silva, U.C. Silva, C. Chesman, C. Salvador, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, D.A. Macedo, F.F. da Silva, Tuning chemical and surface composition of nickel cobaltite-based nanocomposites through solvent and its impact on electrocatalytic activity for oxygen evolution, (2022). <https://doi.org/10.1007/s10853-022-06941-2>.
- [259] T. Silva, V. Silva, J. Santos, T. Simões, D. Macedo, Effect of Cu-doping on the activity of calcium cobaltite for oxygen evolution reaction, *Mater. Lett.* 298 (2021) 130026. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130026>.
- [260] 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. <https://doi.org/10.1149/2.015303jes>.
- [261] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.107>.
- [262] 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.037>.
- [263] X. Huang, H. Zheng, G. Lu, P. Wang, L. Xing, J. Wang, G. Wang, Enhanced Water Splitting Electrocatalysis over MnCo₂O₄ via Introduction of Suitable Ce Content, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 1169–1177. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04814>.
- [264] K. Zeng, W. Li, Y. Zhou, Z. Sun, C. Lu, J. Yan, J.H. Choi, R. Yang, Multilayer hollow MnCo₂O₄ microsphere with oxygen vacancies as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.* 421 (2021) 127831. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127831>.
- [265] C. Fan, X. Wu, M. Li, X. Wang, Y. Zhu, G. Fu, T. Ma, Y. Tang, Surface chemical reconstruction of hierarchical hollow inverse-spinel manganese cobalt oxide boosting oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133829. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133829>.
- [266] N. Ullah, W. Zhao, X. Lu, C.J. Oluigbo, S.A. Shah, M. Zhang, J. Xie, Y. Xu, In situ growth of M-MO (M = Ni, Co) in 3D graphene as a competent bifunctional electrocatalyst for OER and HER, *Electrochim. Acta*. 298 (2019) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.053>.
- [267] T. Zhang, Z. Li, L. Wang, Z. Zhang, S. Wang, Spinel CoFe₂O₄ supported by

- three dimensional graphene as high-performance bi-functional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 1610–1619. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.120>.
- [268] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6).
- [269] A. Keller, M. Fritzsche, R. Ogaki, I. Bald, S. Facsko, M. Dong, P. Kingshott, F. Besenbacher, Tuning the hydrophobicity of mica surfaces by hyperthermal Ar ion irradiation, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 1–9. <https://doi.org/10.1063/1.3561292>.
- [270] J. Ederer, P. Janoš, P. Ecorchard, J. Tolasz, V. Štengl, H. Beneš, M. Perchacz, O. Pop-Georgievski, Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation, *RSC Adv.* 7 (2017) 12464–12473. <https://doi.org/10.1039/c6ra28745j>.
- [271] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439–14448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.
- [272] L.S. Ferreira, T.R. Silva, V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, M.A. Morales, D.A. Macedo, Spinel ferrite MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{or Cu}$) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction, *Adv. Powder Technol.* 33 (2022) 103391. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.12.010>.
- [273] L. Torrisi, L. Silipigni, M. Cutroneo, A. Torrisi, Graphene oxide as a radiation sensitive material for XPS dosimetry, *Vacuum*. 173 (2020) 109175. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109175>.
- [274] S. Natarajan, S. Anantharaj, R.J. Tayade, H.C. Bajaj, S. Kundu, Recovered spinel MnCo_2O_4 from spent lithium-ion batteries for enhanced electrocatalytic oxygen evolution in alkaline medium, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 14382–14392. <https://doi.org/10.1039/c7dt02613g>.
- [275] Z. Chen, B. Zhao, Y.C. He, H.R. Wen, X.Z. Fu, R. Sun, C.P. Wong, NiCo_2O_4 nanoframes with a nanosheet surface as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 1155–1164. <https://doi.org/10.1039/c8qm00027a>.
- [276] e Y.S.-H. A. Grimaud, C. E. Carlton, M. Risch, W. T. Hong, K. J. May, Oxygen Evolution Activity and Stability of $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CoO}_9$, and $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$: The Influence of Transition Metal Coordination, *ChemInform.* 34 (2003). <https://doi.org/10.1002/chin.200301012>.
- [277] C. Wei, Z. Feng, G.G. Scherer, J. Barber, Y. Shao-Horn, Z.J. Xu, Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinel, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201606800>.
- [278] A.J. Nelson, J.G. Reynolds, J.W. Roos, Core-level satellites and outer core-level multiplet splitting in Mn model compounds, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 18 (2000) 1072–1076. <https://doi.org/10.1116/1.582302>.

- [279] M.N. Dang, T.H. Nguyen, T.H. Nguyen, T. Van Nguyen, T.V. Thu, H. Le, M. Akabori, N. Ito, H.Y. Nguyen, H.Y. Nguyen, T.L. Le, T.L. Le, T.H. Nguyen, V.T. Nguyen, N.H. Phan, N.H. Phan, One-pot synthesis of manganese oxide/graphene composites via a plasma-enhanced electrochemical exfoliation process for supercapacitors, *Nanotechnology*. 31 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8fe5>.
- [280] K.A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn, Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics, *ACS Catal.* 5 (2015) 6021–6031. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01444>.
- [281] L. Chai, J. Pan, Y. Hu, J. Qian, M. Hong, Rational Design and Growth of MOF-on-MOF Heterostructures, 2100607 (2021) 1–31. <https://doi.org/10.1002/smll.202100607>.
- [282] Y. Huang, R. Yang, G. Anandhababu, J. Xie, J. Lv, X. Zhao, X. Wang, M. Wu, Q. Li, Y. Wang, Cobalt/Iron(Oxides) Heterostructures for Efficient Oxygen Evolution and Benzyl Alcohol Oxidation Reactions, (2018). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01071>.
- [283] B. Chakraborty, S. Kalra, R. Beltrán-suito, C. Das, A Low-Temperature Molecular Precursor Approach to Copper- Based Nano-Sized Digenite Mineral for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction, (2020) 852–859. <https://doi.org/10.1002/asia.202000022>.
- [284] B. Zhong, P. Kuang, L. Wang, J. Yu, Hierarchical porous nickel supported NiFeOx Hy nanosheets for efficient and robust oxygen evolution electrocatalyst under industrial condition, *Appl. Catal. B Environ.* 299 (2021) 120668. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120668>.
- [285] M. Cui, Y. Zhao, B. Zhang, Z. Zhang, X. Shi, J. Lai, K. Shan, S. Wei, H. Pang, Highly efficient Ni₃Se₂@sintering porous Ni catalytic electrode for durable hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 1 (2024) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.358>.
- [286] 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, (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05861>.
- [287] R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5224–5237. <https://doi.org/10.1039/c3cp43464h>.
- [288] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.03.019>.
- [289] B.M.G. Melo, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, L.C. Costa, M.P.F. Graça, DFRTtoEIS: An easy approach to verify the consistency of a DFRT generated from an impedance spectrum, *Electrochim. Acta*. 366 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137429>.
- [290] 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) 13737–13783. <https://doi.org/10.1039/c3cp51213d>.
- [291] 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. <https://doi.org/10.1039/c7se00337d>.
- [292] B.A. Boukamp, A. Rolle, Use of a distribution function of relaxation times (DFRT) in impedance analysis of SOFC electrodes, *Solid State Ionics*. 314 (2018) 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.021>.
- [293] B.A. Boukamp, A. Rolle, Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics, *Solid State Ionics*. 302 (2017) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.009>.