



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FERRITA DE CÁLCIO ORTORRÔMBICA: IMPACTO DA
METODOLOGIA DE SÍNTESE NAS CARACTERÍSTICAS
MICROESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS**

DIEGO VIEIRA FIGUEIREDO

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Segundo Orientador: Prof. Dr. Ricardo Francisco Alves

João Pessoa – Paraíba
Junho de 2024

DIEGO VIEIRA FIGUEIREDO

**FERRITA DE CÁLCIO ORTORRÔMBICA: IMPACTO DA METODOLOGIA DE
SÍNTESE NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E
ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Segundo Orientador: Prof. Dr. Ricardo Francisco Alves

João Pessoa – Paraíba
Junho de 2024

DIEGO VIEIRA FIGUEIREDO

**FERRITA DE CÁLCIO ORTORRÔMBICA: IMPACTO DA METODOLOGIA DE
SÍNTESE NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS**

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais, Universidade Federal da Paraíba, em 28 de Junho de 2024.

Banca examinadora:

Daniel Araújo de Macedo

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo – PPCEM/UFPB
(Presidente Orientador)

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Prof. Dra. Lizandra Fernanda Araújo Campos – PPCEM/
UFPB (Examinador Interno ao Programa)

Ricardo Francisco Alves

Prof. Dr. Ricardo Francisco Alves – PPGER/UFPB
(Examinador Externo ao Programa)

Rafael Alexandre Raimundo

Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo – PPGF/UFRN
(Examinador Externo à Instituição)

Chrystian Gregório M. de Lima

Dr. Chrystian Gregório Medeiros de Lima
(Examinador Externo à Instituição)

Diego Vieira Figueiredo

Diego Vieira Figueiredo
(Discente)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

D559f Diego Vieira Figueiredo.

FERRITA DE CÁLCIO ORTORRÔMBICA: IMPACTO DA
METODOLOGIA DE SÍNTESE NAS CARACTERÍSTICAS
MICROESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS / Diego Vieira
Figueiredo. - João Pessoa, 2024.
69 f.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.

Coorientação: Rafael Alexandre Raimundo,
Ricardo Francisco Alves.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4). 2. Evolução e
Reação de Oxigênio (OER). 3. Solution Blow Spinning
(SBS). 4. Moagem de alta energia (HEM). 5. Sol-Gel. I.
Araújo de Macedo, Daniel. II. Raimundo, Rafael
Alexandre. III. Alves, Ricardo Francisco. IV. Título.

UFPB/BC

“Afinal, o que é um cientista, então? Ele é um homem curioso que olha através dos olhos de uma fechadura, a fechadura da natureza, tentando saber o que está acontecendo”

Jacques-Yves Cousteau

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me concede a vida, e a todos que sonharam comigo e acreditaram em meu projeto, que hoje compreendo ser um projeto de vida. O meu agradecimento especial a minha família, por compreender os momentos de ausência, a minha mãe, que se mostrou amiga desvelada. Aos amigos que estiveram presentes durante toda a caminhada. Ao Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo e Prof. Dr. Rafael Alexandre Raimundo pelas orientações.

Sumário

1.	Introdução	14
2.	Objetivos	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3.	Revisão bibliográfica	17
3.1	Fundamentos e aplicações das Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4)	17
3.2	Métodos de síntese de Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4)	20
3.3	Fundamentação dos processos de síntese por Moagem de alta energia, Sol-Gel e Solution Blow Spinning	21
3.3.1	Síntese mecanoquímica - Moagem de alta energia	21
3.3.2	Síntese química - Sol-Gel	23
3.3.3	Síntese química - Solution Blow Spinning	27
3.4	Reação e evolução de oxigênio (OER)	29
3.5	Eletrocatalisadores de Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4) para OER	34
4.	Metodologia	38
4.1	Descrição dos materiais e reagentes utilizados	38
4.2	Detalhamento dos métodos de síntese:	38
4.2.1	Moagem de Alta Energia	38
4.2.2	Sol-Gel Proteica	38
4.2.3	Solution Blow Spinning	39
4.3	Caracterização Microestrutural e Eletroquímica	39
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM):	40
4.3.2	Difração de raios-x (XRD) com refinamento Rietveld	40
4.3.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	40

4.3.3	Espectroscopia Mössbauer.....	40
4.3.4	Espectroscopia Raman	40
4.3.5	Reação de evolução de oxigênio	41
5.	Resultados e Discussão.....	41
6.	Conclusão	57
7.	Referências Bibliográficas.....	58

Índice de Ilustrações

Figura 1 - Estrutura da Ferrita de Calcio Ortorrômbica, CaFe_2O_4 , (Bilas <i>et al.</i> , 2017; Lal <i>et al.</i> , 2019).....	17
Figura 2 – Ilustração do direcionamento das diversas aplicações de nanopartículas de CaFe_2O_4 , (Manohar <i>et al.</i> , 2024).....	19
Figura 3 – Etapas do processo e mecanismos de moagem durante a síntese mecanoquímica ou síntese por moagem de alta energia. Adaptado (Peddarasi e Sarkar, 2021).....	22
Figura 4 - Esquema ilustrativo das etapas da síntese sol-gel para a produção de óxidos metálicos.....	24
Figura 5 - Procedimento para síntese sol-gel proteica utilizando o Agar-Agar (Santos <i>et al.</i> , 2022).	27
Figura 6 – Ilustração do processo de nanofiação via Solution Blow Spinning, 1) compressor de ar; 2) manômetro; 3) bomba de injeção; 4) bocais concêntricos; 5) forno tubular; 6) coletor estático; e 7) nanofibras (Araujo <i>et al.</i> , 2020).....	28
Figura 7 – Ilustração da célula eletroquímica para evolução de Hidrogênio e Oxigênio a partir da eletrolise da água (Gür, 2018).....	30
Figura 8 - Curvas de densidade de corrente vs. potencial (vs. RHE) para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER). O potencial termodinâmico para a eletrólise da água é 1,23 V. Os sobrepotenciais (η_{HER} e η_{OER}) representam as perdas de energia necessárias para superar as barreiras cinéticas das reações (Lu <i>et al.</i> , 2017).....	31
Figura 9 - O esquema do mecanismo OER de quatro etapas no catalisador de oxido metálico em eletrólito alcalino, (Zhao <i>et al.</i> , 2017).....	32
Figura 10 - Classificação da performance dos catalisadores para OER, relacionado ao valor do sobrepotencial para gerar uma corrente de 10 mA cm^{-2}	33
Figura 11 - Comparação da atividade específica em ($\text{mA cm}^{-2}@1,6 \text{ V vs. RHE}$) do CaFe_2O_4 com outros óxidos.....	36
Figura 12 - (a) Estrutura cristalina do CaFe_2O_4 -ortorrômbico simulada no software Vesta e (b) Difrátogramas de raios X refinados das amostras (CFO - SBS, CFO - SG e CFO - HEM) acompanhados pelo arquivo de referência n° 166065.	43

Figura 13 - Imagens de FESEM do CFO preparado pelas três metodologias de síntese e imagens de mapeamento de EDS de Ca, Fe e O. (a, d, d1-d4) CFO - SBS, (b, e, e1-e4) CFO - SG e (c, f, f1-f4) CFO - HEM.....	45
Figura 14 - (a) FTIR e (b) Raman spectra de CFO - SBS, CFO - SG and CFO - HEM.	46
Figura 15 - Espectros Mössbauer medidos a 300 K de CFO - SBS, CFO - SG e CFO - HEM com uma velocidade máxima de (a) 12 mm s ⁻¹ e (b) 4 mm s ⁻¹	48
Figura 16 - Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM: (a) Visão geral; (b) Ca 2p; (c) Fe 2p; (d) O 1s. ...	50
Figura 17 - Medições eletroquímicas realizadas à temperatura ambiente de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM, onde: (a) Voltametria linear de varredura (LSV), (b) Sobreensões em várias densidades de corrente (mV vs. RHE), (c) Inclinação de Tafel (mV dec ⁻¹), (d) Capacitância de dupla camada (CDL, mF), (e) Área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA, cm ²), (f) Atividade específica (SA, mA cm ⁻²), (g) Atividade em massa (A g ⁻¹), (h) log TOF vs. η durante o regime de OER e (i) Cronopotenciometria a 10 mA cm ⁻² por 15 h.....	54
Figura 18 - Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM: a) Diagramas de Nyquist (frequências de relaxação obtidas de acordo com: $f_{relax.} = 2\pi \cdot R_{ct} \cdot C_{dl} - 1$); b) Modelo para o circuito de <i>Randles</i> e c) DFRTs normalizados (para o valor máximo) utilizando uma metodologia descrita de Boukamp e Rolle, 2018.	56

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Comparativo de sobrepotenciais em 10mA cm^{-2} e Tafel slope (mV dec^{-1}) de CaFe_2O_4 comparada a outros materiais existentes na literatura baseadas em Espeinélios e Perovisktas.....	36
Tabela 2 – Tabela dos parâmetros do Refinamento Rietveld: parâmetros de rede e fatores de concordância	43
Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos das ferritas de cálcio preparadas por diferentes métodos. Os espectros foram obtidos a 300 K. Os parâmetros W (largura de pico), DI (deslocamento isomérico) e DQ (divisão quadrupolar) estão em unidades de mm s^{-1} . BHF tem unidade de campo magnético (tesla, T). A área é a área relativa de cada componente.	48

Índice de Equações

Equação (1).....	41
Equação (2).....	41
Equação (3).....	55
Equação (4).....	55
Equação (5).....	55

Resumo

O objetivo geral deste trabalho é investigar a produção de ferrita de cálcio através de três diferentes métodos de síntese: Sol-gel (SG), Solution Blow Spinning (SBS) e Moagem (HEM) e avaliar em qual deles ocorre a melhor reação de evolução de oxigênio (OER). Os objetivos específicos incluem a síntese de ferritas com estequiometria do tipo CaFe_2O_4 utilizando as técnicas sol-gel, Fiação por solução (solution blow spinning, SBS) e Moagem de alta energia (high energy milling, HEM). A microestrutura foi analisada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman, Espectroscopia de Mössbauer além de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS). A caracterização da natureza eletroquímica das amostras por meio das técnicas de Voltametria de Varredura Linear (LSV), Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Observou-se que a morfologia da CaFe_2O_4 via SBS apresentou melhor resposta catalítica para OER em comparação às morfologias SG e HEM, alcançando uma performance de geração de densidades de corrente para 10mA cm^{-2} com sobrepotencial (η) de 300 mV, inclinação tafel de 41 mV dec^{-1} e atividade específica (SA) de $10,56\text{ mA cm}^{-2}$.

Palavras chaves: Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4), Evolução e Reação de Oxigênio (OER), Solution Blow Spinning (SBS), Moagem de alta energia (HEM), Sol-Gel.

Abstract

The overall objective of this work is to investigate the production of calcium ferrite through three different synthesis methods: Sol-gel (SG), Solution Blow Spinning (SBS), and High Energy Milling (HEM), and to evaluate which method results in the best oxygen evolution reaction (OER). The specific objectives include the synthesis of ferrites with the stoichiometry of CaFe_2O_4 using the sol-gel technique, Solution Blow Spinning (SBS), and High Energy Milling (HEM). The microstructure was analyzed using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical nature of the samples was characterized through linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was observed that the morphology of CaFe_2O_4 produced via SBS exhibited the best catalytic response for OER compared to the SG and HEM morphologies, achieving current density generation performance at 10 mA cm^{-2} with an overpotential (η) of 300 mV, a Tafel slope of 41 mV dec^{-1} , and specific activity (SA) of 10.56 mA cm^{-2} .

Keywords: Calcium Ferrites (CaFe_2O_4), Oxygen Evolution Reaction (OER), Solution Blow Spinning (SBS), High Energy Milling (HEM), Sol-Gel.

1. Introdução

As ferritas de cálcio (CaFe_2O_4) são materiais cerâmicos que têm atraído crescente interesse devido às suas notáveis propriedades magnéticas e elétricas. Estas ferritas pertencem à família das ferritas de espinélio e são caracterizadas por uma estrutura cristalina específica onde os íons de ferro ocupam posições octaédricas e os íons de cálcio ocupam posições tetraédricas na rede cristalina (Ferreira *et al.*, 2022; M. S. Silva *et al.*, 2023; Silva, Raimundo, Silva, Santos, Jakeline Raiane D., *et al.*, 2023). Esta configuração estrutural confere às ferritas de cálcio características magnéticas distintas, que variam de ferromagnéticas a antiferromagnéticas ou superparamagnéticas, dependendo do tamanho, forma e dopagem das nanopartículas. Além de suas propriedades magnéticas, as ferritas de cálcio também possuem excelentes propriedades ópticas e catalíticas, tornando-as adequadas para uma ampla gama de aplicações tecnológicas (Bilas *et al.*, 2017; Das, Govindaraj e Srinivasan, 2018; Lal *et al.*, 2019).

As aplicações potenciais das ferritas de cálcio são vastas e incluem desde armazenamento magnético e sensores até dispositivos optoeletrônicos e fotônicos. Na catálise, elas demonstram alta eficácia em processos como a divisão de água, conversão de dióxido de carbono e diversas transformações orgânicas (Khanna e Verma, N. K., 2013; Liu *et al.*, 2015; Zhang e Wang, 2014). Além disso, a biocompatibilidade das ferritas de cálcio abre possibilidades para seu uso como agentes de contraste em sistemas de imagem médica e em outras aplicações biomédicas (Manohar *et al.*, 2024). A versatilidade dessas nanopartículas, combinada com suas propriedades químicas e físicas ajustáveis, faz das ferritas de cálcio uma área de pesquisa promissora em múltiplos campos.

Os métodos de síntese das ferritas de cálcio desempenham um papel crucial na determinação de suas propriedades morfológicas e, consequentemente, nas suas características funcionais. Técnicas como a rota sol-gel (Lal *et al.*, 2019), gelificação iônica (Bilas *et al.*, 2017), combustão em solução (Zhang e Wang, 2014), gel de citrato (Pardeshi e Pawar, 2010), sonoquímico (Balasubramanian *et al.*, 2018), autocombustão sol-gel (Manohar, Vijayakanth e Kim, 2021), rota de gel de poliacrilamida modificada (Wang *et al.*, 2016), co-precipitação (Sulaiman

et al., 2018) e sal fundido (Liu *et al.*, 2016) são amplamente utilizadas para a síntese dessas nanopartículas. Cada método oferece vantagens específicas: a rota sol-gel, por exemplo, é conhecida por produzir partículas com tamanhos controláveis e alta pureza, enquanto a combustão em solução oferece uma síntese rápida de nanopartículas homogêneas. A escolha da técnica de síntese e o controle das condições de reação, como temperatura, tipo de solvente, pH e duração da reação, são cruciais para otimizar as propriedades das nanopartículas de CaFe_2O_4 (Bilas *et al.*, 2017; Manohar, Vijayakanth e Kim, 2021; Zhang e Wang, 2014).

Estudar novas rotas de síntese é essencial para desenvolver materiais com propriedades otimizadas. Métodos como a moagem de alta energia, o sol-gel e o Solution Blow Spinning (SBS) são de particular interesse. A moagem de alta energia permite a produção de partículas com alta densidade de defeitos, o que pode influenciar positivamente as propriedades magnéticas e catalíticas (Lourenço *et al.*, 2023). A técnica sol-gel é eficiente na obtenção de partículas ultrafinas e homogêneas (Maneesard *et al.*, 2024; Silva, Raimundo, Silva, Santos, Jakeline R.D., *et al.*, 2023), enquanto o SBS oferece uma abordagem inovadora para a produção de fibras e partículas com morfologia controlada (Silva *et al.*, 2018, 2019). Explorar essas técnicas pode levar a avanços significativos na fabricação de materiais com características desejáveis para aplicações específicas.

Os eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER) são componentes críticos em dispositivos de energia limpa, como células de combustível e eletrólitos para a produção de hidrogênio. Óxidos de metais de transição, incluindo as ferritas de cálcio, têm se mostrado candidatos promissores para OER devido à sua estabilidade química e eficiência catalítica (Hu, Zhang e Gong, 2019). As ferritas de cálcio, com sua estrutura e composição ajustáveis, podem oferecer uma combinação ideal de propriedades que melhoram a eficiência da OER, tornando-se um foco de pesquisa relevante (Sugawara *et al.*, 2021).

O presente trabalho tem como objetivo investigar a produção de ferritas de cálcio ortorrômbica através de três diferentes métodos de síntese: moagem de

alta energia (HEM), sol-gel (SG) and Solution Blow Spinning (SBS). O foco principal será avaliar qual desses métodos resulta na melhor eficiência para a reação de evolução de oxigênio (OER). A identificação do método de síntese mais eficaz pode abrir novos caminhos para a aplicação das ferritas de cálcio como eletrocatalisadores em dispositivos de energia limpa, promovendo avanços na tecnologia de armazenamento e conversão de energia.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar a produção de ferrita de cálcio, através de três diferentes métodos de síntese: Sol-gel proteico, Fiação por solução e Moagem de alta energia e avaliar em qual deles ocorre a melhor reação de evolução de oxigênio (OER).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar ferritas com estequiometria do tipo CaFe_2O_4 através das técnicas sol-gel proteico, Sol-gel proteico, Fiação por solução e Moagem de alta energia;
- Analisar a estrutura das amostras geradas por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman.
- Analisar os estados de cargas superficiais por meio da Espectroscopia de fotoelétrons excitados de raios X (XPS).
- Caracterizar a natureza eletroquímica das amostras por meio das técnicas de Voltametria de Varredura Linear (LSV), Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).
- Avaliar em qual das metodologias de síntese, através das propriedades catalíticas das amostras, ocorreu a melhor reação de evolução de oxigênio (OER).

3. Revisão bibliográfica

3.1 Fundamentos e aplicações das Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4)

As ferritas de espinélio, materiais magnéticos distintos, são formadas por pequenas partículas conhecidas como nanopartículas de ferrita de espinélio. Essas nanopartículas têm características únicas e potenciais aplicações que despertaram um grande interesse em diversas indústrias (Ferreira *et al.*, 2022; M. S. Silva *et al.*, 2023; Silva, Raimundo, Silva, Santos, Jakeline Raiane D., *et al.*, 2023). As nanopartículas de CaFe_2O_4 possuem propriedades específicas que as tornam atraentes para várias aplicações em ciência dos materiais, catálise, eletrônica, energia e saúde. Dentro da rede cristalina dessas nanopartículas, íons de ferro ocupam posições octaédricas, enquanto íons de cálcio ocupam posições tetraédricas, resultando em uma estrutura cristalina espinélio, ver Figura 1, simulação da estrutura da CaFe_2O_4 -Ortorrômbica, ICSD nº 166065 (Bilas *et al.*, 2017; Lal *et al.*, 2019).

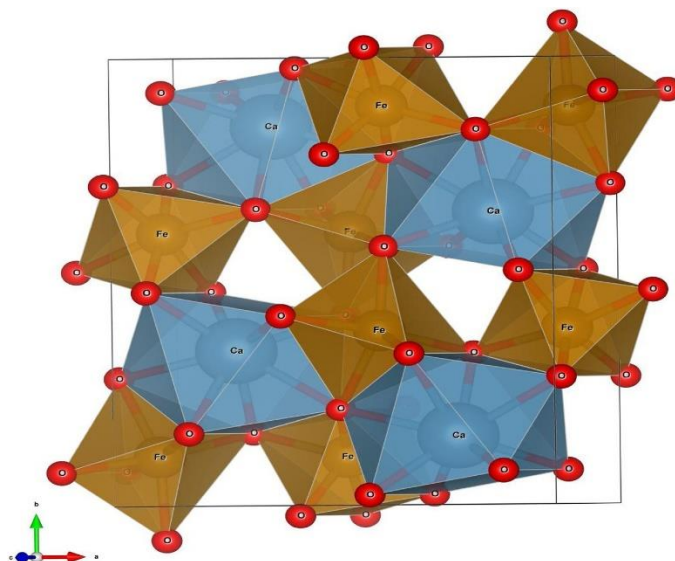


Figura 1 - Estrutura da Ferrita de Cálcio Ortorrômbica, CaFe_2O_4 , (Bilas *et al.*, 2017; Lal *et al.*, 2019).

As nanopartículas de CaFe_2O_4 exibem um comportamento magnético distinto devido à presença de íons de ferro. Dependendo do tamanho, forma e dopagem da partícula, elas podem apresentar propriedades ferromagnéticas, antiferromagnéticas ou superparamagnéticas. Essas características magnéticas as tornam valiosas para armazenamento magnético, sensores e aplicações em

imagem biológica (Bilas *et al.*, 2017; Das, Govindaraj e Srinivasan, 2018; Lal *et al.*, 2019).

Além de suas propriedades magnéticas, as nanopartículas de CaFe_2O_4 também possuem propriedades ópticas notáveis. Elas podem absorver e emitir luz nas faixas visível e infravermelha próxima, dependendo de seu tamanho e modificações de superfície. Essas propriedades ópticas abrem novos caminhos para aplicações em optoeletrônica, fotônica e sensoriamento (Khanna e Verma, Narendra K., 2013). Em termos de atividade catalítica, as nanopartículas de CaFe_2O_4 demonstraram excelente desempenho em uma variedade de processos, tornando-as adequadas para divisão de água, conversão de dióxido de carbono e transformações orgânicas. A modificação da superfície e a composição química dessas nanopartículas podem ser ajustadas para melhorar sua eficácia catalítica e seletividade (Khanna e Verma, N. K., 2013; Liu *et al.*, 2015; Zhang e Wang, 2014).

As nanopartículas de CaFe_2O_4 também estão sendo estudadas para aplicações biomédicas, como agentes de contraste em sistemas de imagem médica, como a ressonância magnética, devido à sua biocompatibilidade. A funcionalização da superfície pode melhorar sua estabilidade, biocompatibilidade e precisão de direcionamento (Manohar *et al.*, 2024). A Figura 2 mostra uma ilustração do direcionamento das diversas aplicações para nanopartículas de CaFe_2O_4 .

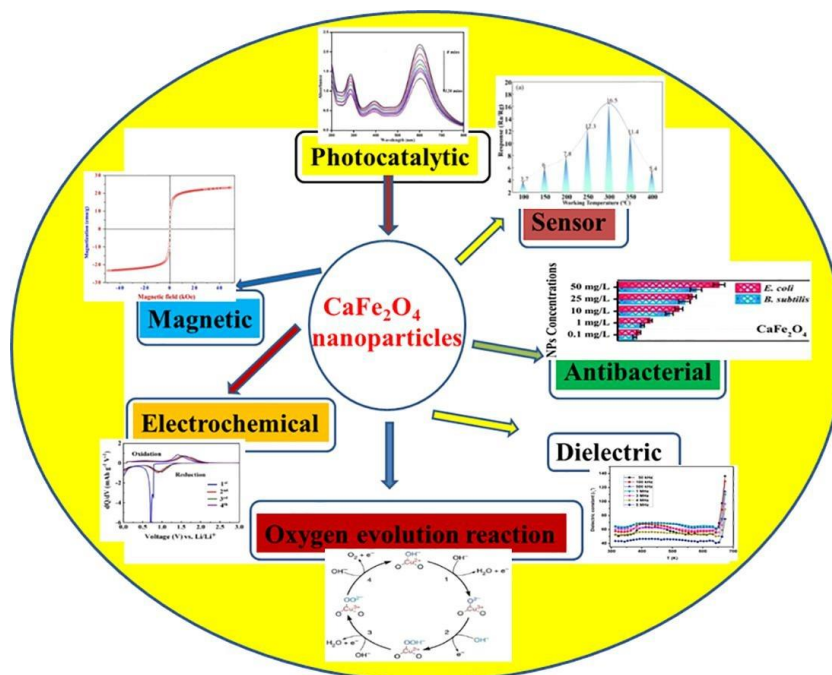


Figura 2 – Ilustração do direcionamento das diversas aplicações de nanopartículas de CaFe_2O_4 , (Manohar *et al.*, 2024).

A estabilidade e a longevidade das nanopartículas de CaFe_2O_4 permitem que elas suportem condições ambientais adversas, mudanças de temperatura e interações químicas (Zhang e Wang, 2014). Essas características promovem seu potencial para usos a longo prazo e integração com outros materiais funcionais. Ajustar suas propriedades, incluindo tamanho de partícula, forma, química de superfície e dopagem, permitem que os cientistas adaptem essas nanopartículas para aplicações específicas e melhorem seu desempenho em diversos contextos (Wang *et al.*, 2016; Zargar e Kermanpur, 2017).

Nanopartículas magnéticas, como CaFe_2O_4 , têm uma ampla gama de aplicações em fluidos magnéticos, catálise e medicina. A CaFe_2O_4 tem atraído muita atenção da comunidade científica na última década devido à sua estabilidade química e térmica. Como um semiconductor do tipo p, é ambientalmente benigno e formado por componentes naturalmente abundantes. Sua estrutura ortorrômbica facilita a fabricação e o uso em fotocatalisadores, adsorventes e ânodos em diversos dispositivos (Liu *et al.*, 2016; Šutka *et al.*, 2016).

Com isso, fica evidente que as pesquisas sobre a aplicação de CaFe_2O_4 em relação à Reação e Evolução de Oxigênio (OER) ainda são escassas, com

poucas evidências documentadas na literatura científica (Sugawara *et al.*, 2021). Este trabalho, portanto, tem um propósito original ao explorar e evidenciar os insights sobre a OER para ferrita de cálcio ortorrômbica. Nas seções a seguir, serão mostrados em detalhes os mecanismos e tipos de sínteses de CaFe_2O_4 , e posteriormente resultados experimentais e potencialidades deste material, contribuindo significativamente para o avanço do conhecimento nesta área emergente.

3.2 Métodos de síntese de Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4)

O CaFe_2O_4 tem uma vantagem competitiva sobre outras ferritas metálicas devido às suas características estruturais e químicas únicas. Sua estrutura cristalina contribui para melhorar as propriedades magnéticas e elétricas. A estrutura cristalina melhora o alinhamento magnético e a estabilidade, resultando em características magnéticas aprimoradas, como maior magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) (Manohar *et al.*, 2024). Essas propriedades tornam o CaFe_2O_4 mais bem-sucedido em diversas aplicações, incluindo dispositivos de armazenamento energético, magnético, catalisadores e dispositivos de micro-ondas. As propriedades elétricas do CaFe_2O_4 , como condutividade e constante dielétrica, também contribuem para sua eficácia em aplicações eletrônicas (Manohar *et al.*, 2024).

A qualidade das nanopartículas de CaFe_2O_4 é determinada principalmente pelos métodos de síntese e condições aplicadas durante o processo de síntese. Várias técnicas de síntese têm sido empregadas para CaFe_2O_4 , incluindo a rota sol-gel (Lal *et al.*, 2019), gelificação iônica (Bilas *et al.*, 2017), combustão em solução (Zhang e Wang, 2014), gel de citrato (Pardeshi e Pawar, 2010), sonoquímico (Balasubramanian *et al.*, 2018), autocombustão sol-gel (Manohar, Vijayakanth e Kim, 2021), rota de gel de poliacrilamida modificada (Wang *et al.*, 2016), co-precipitação (Sulaiman *et al.*, 2018) e sal fundido (Liu *et al.*, 2016).

Cada técnica de síntese apresenta vantagens e desvantagens. Por exemplo, a rota sol-gel é conhecida por produzir partículas com tamanhos controláveis e alta pureza, enquanto a combustão em solução oferece uma rápida síntese de nanopartículas homogêneas. A gelificação iônica permite a formação de partículas com morfologias específicas facetadas ou camadas, e a

autocombustão sol-gel é eficiente para a produção em larga escala. Fatores como temperatura, tipo de solvente, pH, pureza dos reagentes e duração da reação influenciam significativamente a qualidade do CaFe_2O_4 (Bilas *et al.*, 2017; Manohar, Vijayakanth e Kim, 2021; Zhang e Wang, 2014).

A escolha da técnica de síntese adequada e o controle preciso sobre as condições de reação são cruciais para otimizar as propriedades das nanopartículas de CaFe_2O_4 . A modificação da morfologia das nanopartículas pode influenciar diretamente suas propriedades magnéticas, ópticas e catalíticas. Por exemplo, nanopartículas esféricas podem ter diferentes propriedades em comparação com nanopartículas em forma de bastão ou placa, afetando seu desempenho em aplicações específicas (Khanna e Verma, Narendra K., 2013; Manohar e Krishnamoorthi, 2017). Portanto, a personalização da síntese é fundamental para maximizar o potencial dessas nanopartículas em diversos campos tecnológicos.

3.3 Fundamentação dos processos de síntese por Moagem de alta energia, Sol-Gel e Solution Blow Spinning

3.3.1 Síntese mecanoquímica - Moagem de alta energia

A moagem de alta energia (high milling energy, HEM) é uma técnica essencial na síntese de óxidos metálicos, especialmente aqueles à base de estrutura de espinélio, devido à sua capacidade de promover uma mistura íntima dos elementos e a formação de novas fases. Durante o processo de moagem, o impacto repetido das esferas de moagem em um moinho de alta energia, como o moinho de bolas planetário, resulta em fratura, soldagem e recristalização das partículas, Figura 3. Este processo mecânico induzido gera altas tensões internas e defeitos cristalinos, o que facilita a difusão atômica e a formação de soluções sólidas e fases metastáveis que não são facilmente alcançadas por métodos convencionais (Peddarasi e Sarkar, 2021).

Os mecanismos principais envolvidos na HEM incluem a fratura repetida das partículas, que aumenta a superfície específica e promove uma melhor reatividade química, e a soldagem a frio, que mistura os elementos a nível atômico. A recristalização dinâmica é outro mecanismo importante, onde as partículas se recristalizam sob o impacto contínuo das esferas de moagem,

resultando em materiais com alta densidade de defeitos cristalinos e tamanhos de grão nanométricos. Este processo é particularmente vantajoso para a formação de fases homogêneas e estáveis (Mohapatra e Sarkar, 2007).

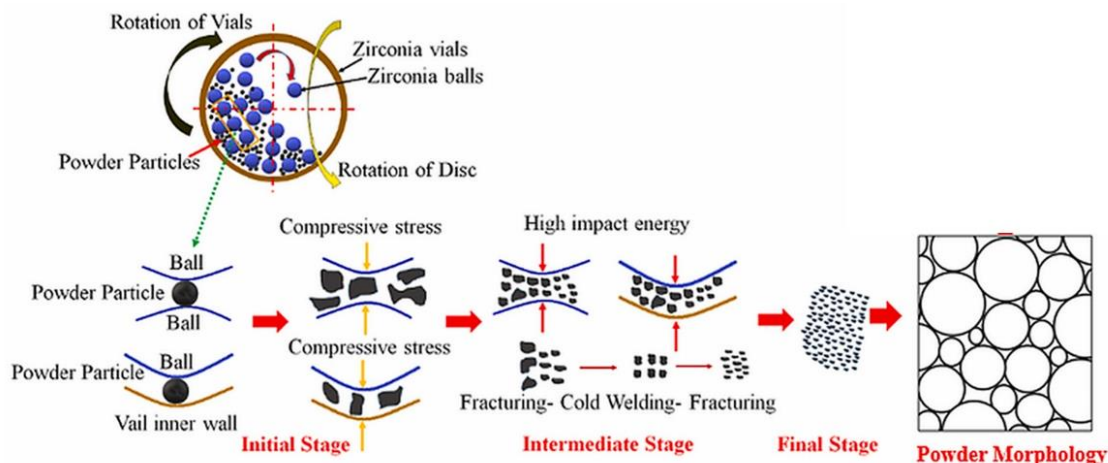


Figura 3 – Etapas do processo e mecanismos de moagem durante a síntese mecanoquímica ou síntese por moagem de alta energia. Adaptado (Peddarasi e Sarkar, 2021).

A aplicação da HEM na síntese de óxidos metálicos, como as ferritas de cálcio, é especialmente significativa. Esses materiais são de grande interesse devido às suas propriedades magnéticas e eletrônicas únicas, que são amplamente utilizadas em dispositivos de armazenamento de energia, catalisadores e sensores. A estrutura do tipo espinélio, caracterizada pela fórmula geral AB_2O_4 , permite a substituição de diferentes cátions nas posições A e B, resultando em uma vasta gama de compostos com propriedades ajustáveis (Pardeshi e Pawar, 2010).

Durante a HEM, a introdução de diferentes cátions nas posições A e B pode ser controlada precisamente, permitindo a síntese de óxidos metálicos com propriedades específicas. Por exemplo, a introdução de cátions como Fe, Co, Ni e Zn nas posições A e B da estrutura dos espinélios, quem pode resultar em materiais com propriedades magnéticas ajustáveis e alta eficiência catalítica. Além disso, a HEM permite a formação de compósitos de óxidos metálicos com outros materiais, como o grafeno, para melhorar ainda mais as propriedades funcionais dos óxidos metálicos (Matteazzi e Caër, 1992). Berchmans *et al.*, 2010 relatou a primeira síntese mecânica de $CaFe_2O_4$ com estrutura ortorrômbica

utilizando precursores de óxidos simples (CaO e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mostrando ótimo rendimento de obtenção CaFe_2O_4 nanocristalino, motivando este trabalho a fazer aplicações funcionais para OER com catalisadores a base de CaFe_2O_4 .

Outro aspecto importante da HEM é a capacidade de realizar a síntese em atmosfera controlada, o que minimiza a contaminação e permite a produção de materiais com alta pureza. Este controle é crucial para a obtenção de propriedades desejáveis em óxidos metálicos, especialmente aqueles destinados a aplicações tecnológicas avançadas (Cai, Li e Qin, 2019).

Em resumo, a moagem de alta energia é uma técnica poderosa e versátil para a síntese de óxidos metálicos, oferecendo controle preciso sobre a composição, estrutura e propriedades dos materiais. Seus mecanismos únicos de fratura, soldagem e recristalização promovem a formação de fases homogêneas e estáveis.

3.3.2 Síntese química - Sol-Gel

A síntese sol-gel é uma técnica amplamente empregada na produção de óxidos metálicos, destacando-se por sua capacidade de controlar com precisão a composição, morfologia e tamanho de partícula dos materiais resultantes. Este método envolve a transformação de uma solução líquida (sol) em uma rede sólida (gel) através de reações de hidrólise e condensação de precursores químicos, tipicamente alcóxidos metálicos (Vinogradov e Vinogradov, 2014). O processo inicia-se com a dissolução dos precursores metálicos em um solvente adequado, formando um sol. Posteriormente, a adição de água e catalisadores promove reações de hidrólise, convertendo os alcóxidos em hidróxidos metálicos. A seguir, ocorre a condensação dos hidróxidos, resultando na formação de uma rede tridimensional de óxidos metálicos e, finalmente, no gel (Navas *et al.*, 2021; Pomogailo, 2005).

O controle das condições de reação, como a concentração dos precursores, o pH da solução, a temperatura e a presença de aditivos ou surfactantes, permite ajustar a porosidade, densidade e morfologia dos materiais sintetizados. Um dos principais benefícios da síntese sol-gel é o controle preciso sobre a morfologia e o tamanho das partículas dos óxidos metálicos resultantes (Navas *et al.*, 2021). Durante o processo de gelificação, a formação da rede de óxidos pode ser

ajustada para produzir materiais com diferentes morfologias, como partículas esféricas, filmes finos, fibras ou aerogéis (Navas *et al.*, 2021). Para uma melhor compreensão do processo, segue uma figura esquemática que ilustra as etapas da síntese sol-gel elaborada por M. S. Silva *et al.*, 2023, na síntese de espinélio baseados em Ferritas de Níquel (Fe_2NiO_4) com EDTA/Citrato e ácido nítrico e a precursores baseados em nitratos para os cátions metálicos (Figura 4).

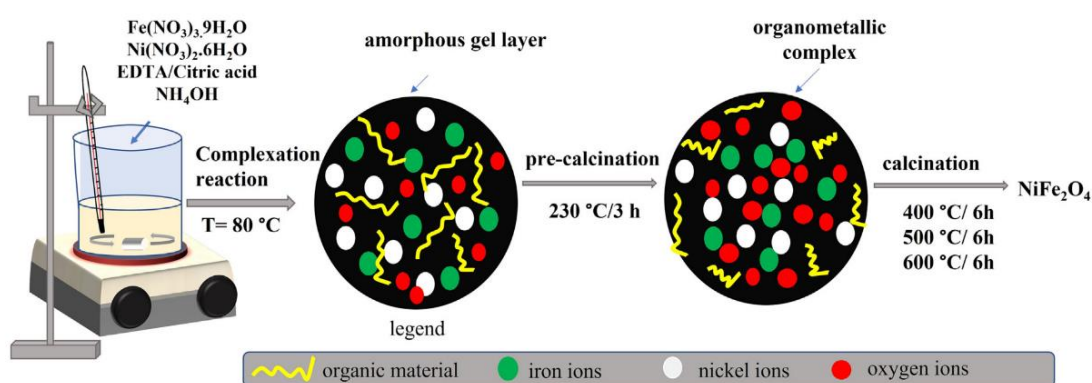


Figura 4 - Esquema ilustrativo das etapas da síntese sol-gel para a produção de óxidos metálicos.

No que diz respeito ao tamanho de partícula, a síntese sol-gel é particularmente eficaz na produção de partículas nanométricas, uma vez que possibilita o controle da nucleação e crescimento dos cristais durante a reação. Pequenas variações nas condições de reação, como a concentração de precursores ou a velocidade de adição de água, podem resultar em partículas com tamanhos significativamente diferentes, o que é essencial para aplicações em catálise, sensores e dispositivos de armazenamento de energia, onde uma alta área superficial específica é desejável (M. S. Silva *et al.*, 2023).

Além disso, a síntese sol-gel permite a criação de materiais com porosidade controlada, variando desde microporos até macroporos, através do ajuste do processo de secagem e tratamento térmico do gel. A porosidade é um fator crucial em muitas aplicações, como em membranas para separação de gases, eletrodos de baterias e supercapacitores, onde a difusão de íons e moléculas deve ser otimizada (Ferreira *et al.*, 2020).

A síntese de óxido de ferro e cálcio (CaFe_2O_4) via método sol-gel é um exemplo específico que ilustra bem as capacidades desta técnica. CaFe_2O_4 , uma ferrita de cálcio, é de particular interesse devido às suas propriedades magnéticas e catalíticas, que são úteis em aplicações como catalisadores para reações de oxidação e em dispositivos magnéticos (Das, Govindaraj e Srinivasan, 2018; Lal *et al.*, 2019). No processo de síntese sol-gel de CaFe_2O_4 , os precursores de ferro e cálcio, tipicamente nitratos ou acetatos, são dissolvidos em um solvente para formar um sol homogêneo. A hidrólise e condensação subsequente dos precursores metálicos resultam na formação de um gel contendo os componentes bem distribuídos. O gel é então seco e submetido a um tratamento térmico cuidadosamente controlado, que promove a cristalização do CaFe_2O_4 na estrutura espinélio desejada. Este controle preciso das condições de síntese, incluindo a temperatura de calcinação e a atmosfera do forno, é crucial para obter um material com alta pureza, principalmente se tratando da CaFe_2O_4 Ortorrômbica (Das, Govindaraj e Srinivasan, 2018).

As vantagens da síntese sol-gel incluem a baixa temperatura de processamento, a possibilidade de formar materiais de alta pureza e a capacidade de sintetizar compósitos e materiais híbridos. A flexibilidade na formulação dos precursores permite a introdução de múltiplos componentes metálicos, resultando em materiais com propriedades otimizadas para aplicações específicas. Os óxidos metálicos sintetizados via sol-gel encontram ampla aplicação em catalisadores, sensores, dispositivos de armazenamento de energia, revestimentos protetores e materiais biomédicos (Chen *et al.*, 2014; Khanna e Verma, N. K., 2013; Paswan *et al.*, 2021; Petrovičová *et al.*, 2022). A capacidade de controlar a morfologia e o tamanho das partículas é fundamental para o desempenho desses materiais em suas respectivas aplicações (M. S. Silva *et al.*, 2023).

Em suma, a síntese sol-gel é uma técnica versátil e poderosa para a produção de óxidos metálicos com propriedades controladas. O ajuste das condições de síntese permite obter materiais com tamanhos de partículas nanométricos e morfologias específicas, ampliando as possibilidades de aplicação em diversas áreas tecnológicas e científicas.

3.3.2.1 Síntese Sol–Gel proteica (Síntese verde)

A síntese sol-gel é uma técnica amplamente utilizada para a produção de materiais cerâmicos e vítreos, possibilitando o controle da microestrutura em nível molecular. Dentre as várias abordagens desenvolvidas ao longo dos anos, a síntese sol-gel proteica tem ganhado destaque, especialmente em contextos em que a sustentabilidade e a utilização de precursores biocompatíveis são prioridades (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019). A técnica se diferencia por utilizar biomoléculas, como proteínas, como agentes complexantes e estruturantes, o que permite a obtenção de materiais com características únicas, tais como uma maior homogeneidade e porosidade controlada. Esse método oferece vantagens significativas em comparação com as rotas sol-gel tradicionais, que frequentemente dependem de precursores químicos sintéticos (Amri *et al.*, 2014).

Um dos principais diferenciais da síntese sol-gel proteica é sua abordagem mais verde e sustentável. Ao utilizar substâncias naturais, como o agar-agar, um polissacarídeo extraído da alga vermelha, este método minimiza a necessidade de reagentes tóxicos e solventes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente. O agar-agar, além de ser um recurso renovável, possui excelentes propriedades gelificantes que facilitam a formação do gel sol-gel, resultando em um material de alta pureza e com uma distribuição homogênea dos precursores metálicos. A utilização de precursores biológicos não só reduz o impacto ambiental, mas também promove a biocompatibilidade dos materiais produzidos, expandindo seu potencial de aplicação em áreas como a medicina e a biotecnologia (Nair *et al.*, 2021).

Além das questões ambientais, a síntese sol-gel proteica oferece vantagens tecnológicas notáveis. A presença de proteínas ou biopolímeros como agentes formadores de gel pode conferir ao material final propriedades estruturais e funcionais aprimoradas, como maior estabilidade térmica e resistência mecânica. Essas características são especialmente valiosas na produção de óxidos multimetálicos, que demandam uma precisa organização atômica para desempenharem eficientemente suas funções em dispositivos de armazenamento e conversão de energia. A síntese com agar-agar também possibilita o controle das propriedades morfológicas dos materiais, algo que

pode ser mais desafiador nas rotas sol-gel convencionais que utilizam precursores químicos sintéticos (Santos *et al.*, 2022), a Figura 5 apresenta esquemática da síntese sol-gel proteica com precursor de origem natural, Agar-Agar.

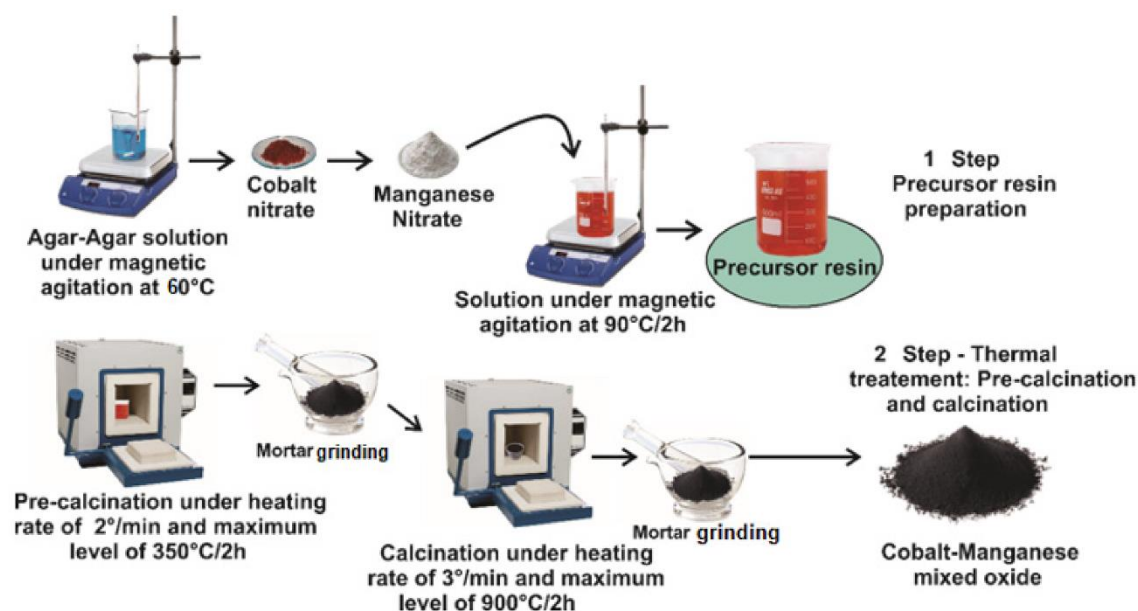


Figura 5 - Procedimento para síntese sol-gel proteica utilizando o Agar-Agar (Santos *et al.*, 2022).

3.3.3 Síntese química – Fiação por solução (solution blow spinning, SBS)

O método de Fiação por solução (SBS) tem ganhado destaque como uma técnica eficaz e versátil para a síntese de fibras de óxidos metálicos, devido à sua simplicidade e capacidade de produzir nanofibras com morfologias controladas (Araujo *et al.*, 2020). Esse processo envolve a utilização de uma solução contendo precursores metálicos e um polímero, que é forçada através de um bico sob a ação de um fluxo de gás de alta velocidade. A solução é então esticada e solidificada no ar, formando fibras ultrafinas. Comparado a outras técnicas de produção de fibras, como a eletrofiação, o SBS é vantajoso por não necessitar de uma fonte de alta tensão, sendo mais seguro e adequado para uma produção em larga escala (Silva *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2017).

As fibras de óxidos metálicos sintetizadas pelo método SBS apresentam uma série de propriedades desejáveis, como alta área superficial, porosidade controlada e morfologia uniforme. Estas características tornam essas fibras

particularmente úteis em diversas aplicações, incluindo catálise, sensores, e armazenamento de energia. A possibilidade de ajustar a composição química das fibras ao variar os precursores metálicos permite a produção de materiais com propriedades específicas, adaptadas para diferentes usos tecnológicos. Além disso, a técnica permite a incorporação de múltiplos componentes metálicos, resultando em fibras com características multifuncionais (Raimundo *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2021). Figura 6 mostra o esquema prático para o processo de nanofiação através do Solution Blow Spinning.

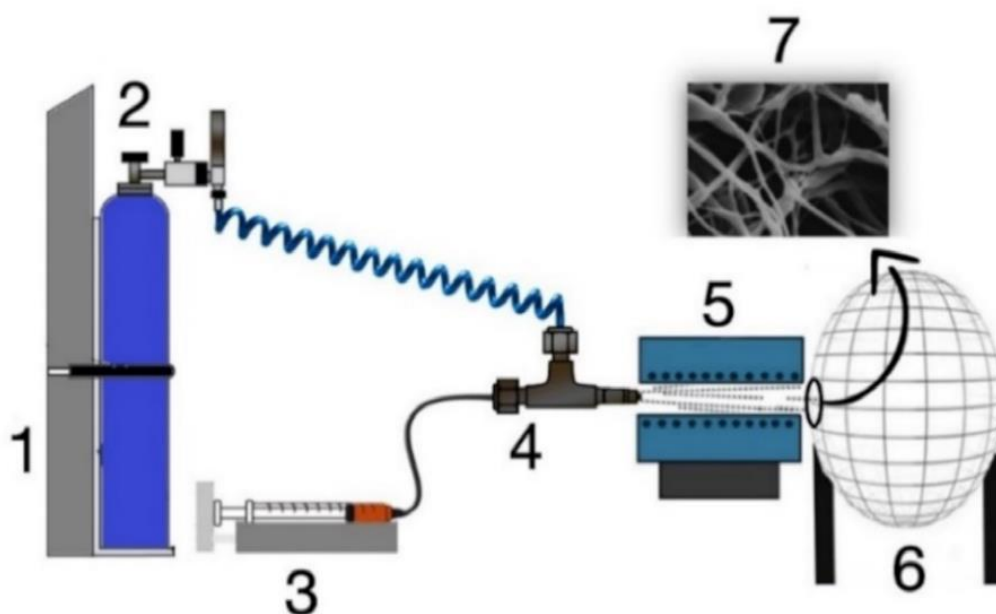


Figura 6 – Ilustração do processo de nanofiação via Solution Blow Spinning, 1) compressor de ar; 2) manômetro; 3) bomba de injeção; 4) bocais concêntricos; 5) forno tubular; 6) coletor estático; e 7) nanofibras (Araujo *et al.*, 2020).

Um exemplo notável da aplicação de nanofibras é a síntese de fibras de óxido de cálcio e ferro (CaFe_2O_4). O CaFe_2O_4 , uma ferrita de cálcio, possui propriedades magnéticas e catalíticas interessantes, sendo utilizado em sensores de gás, catalisadores para reações de oxidação e em dispositivos de armazenamento de energia (Kumar Das e Srinivasan, 2022; Manohar e Krishnamoorthi, 2017). No processo de SBS, uma solução contendo precursores de cálcio e ferro é preparada e soprada através de um bico. As fibras resultantes são então calcinadas para remover o polímero e promover a cristalização da fase CaFe_2O_4 . A calcinação é realizada sob condições controladas para garantir a

pureza e a integridade estrutural das fibras. As fibras de CaFe_2O_4 sintetizadas por SBS apresentam alta área superficial e uma distribuição uniforme de tamanho de poro, tornando-as eficientes em suas respectivas aplicações (Araujo *et al.*, 2020).

A técnica de Solution Blow Spinning, portanto, não só facilita a síntese de fibras de óxidos metálicos com controle preciso sobre suas propriedades físicas e químicas, mas também permite a produção de materiais avançados de maneira escalável e econômica (Silva *et al.*, 2019). Esta metodologia tem demonstrado um enorme potencial em diversas áreas da ciência dos materiais, especialmente na criação de compósitos e materiais híbridos com propriedades otimizadas para aplicações eletroquímicas, que iremos abordar mais adiante. Com o contínuo desenvolvimento e refinamento da técnica, espera-se que o SBS continue a expandir suas aplicações, oferecendo soluções inovadoras para desafios tecnológicos emergentes.

3.4 Reação e evolução de oxigênio (OER)

A reação e evolução de oxigênio (OER) é um processo fundamental em várias tecnologias eletroquímicas, incluindo a eletrólise da água, células de combustível e baterias de metal-oxigênio. A OER é crucial para a produção sustentável de hidrogênio, um combustível limpo que pode substituir os combustíveis fósseis. A reação de evolução de oxigênio é considerada uma das etapas limitantes de muitos processos eletroquímicos devido à sua cinética lenta e altos sobrepotenciais necessários para superar as barreiras energéticas intrínsecas (Hu, Zhang e Gong, 2019).

Tradicionalmente, a produção industrial de hidrogênio envolve a reforma catalítica do petróleo, o que não seria mais uma abordagem favorável após o esgotamento dos combustíveis fósseis. Um caminho razoável, de baixo custo e alta pureza para adquirir hidrogênio é a divisão da água impulsionada por eletricidade ou pela luz solar. Em ambos os métodos, a divisão da água envolve a reação e evolução de hidrogênio (HER) no cátodo e a reação de evolução de oxigênio (OER) no ânodo, a Figura 7 ilustra a célula eletroquímica com as reações catódica e anódica a partir da eletrolise da água. Teoricamente, o

potencial elétrico externamente aplicado para conduzir a reação global é de 1,23 V (E^0), o qual é aceito como o potencial de equilíbrio termodinâmico (Gür, 2018).

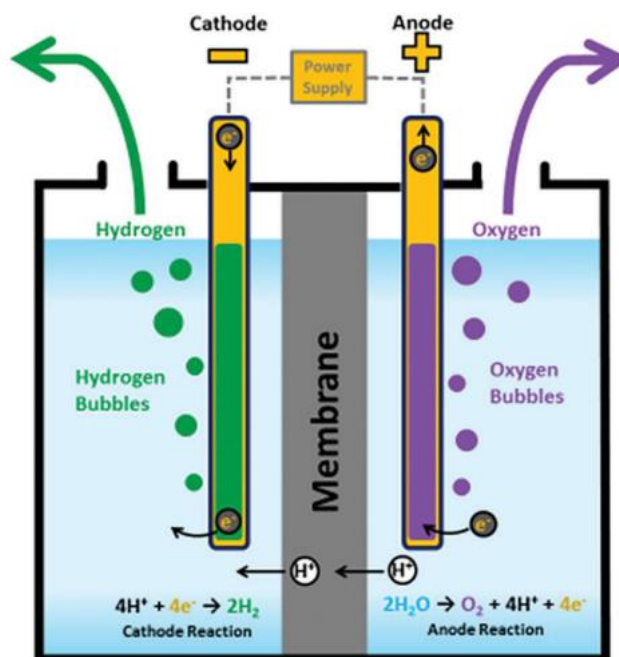


Figura 7 – Ilustração da célula eletroquímica para evolução de Hidrogênio e Oxigênio a partir da eletrólise da água (Gür, 2018).

No entanto, o potencial praticamente requerido (E_{app}) é maior que o potencial de equilíbrio termodinâmico, como mostrado na Figura 8. O processo HER envolve a adsorção eletroquímica de H^+ e a dessorção eletroquímica/química de H_2 , que é um processo de transporte de dois elétrons para gerar uma única molécula de H_2 . Por outro lado, a OER passa por um transporte de quatro elétrons, junto com a quebra da ligação O-H e a formação da ligação O-O; portanto, para um processo cineticamente limitado, é necessário um alto potencial para superar as barreiras de energia cinética. Até o momento, a OER continua sendo um gargalo na divisão da água. Portanto, enormes esforços têm sido dedicados ao design e à descoberta de novos catalisadores de OER para satisfazer a produção econômica de hidrogênio a partir da divisão da água (Lu *et al.*, 2017).

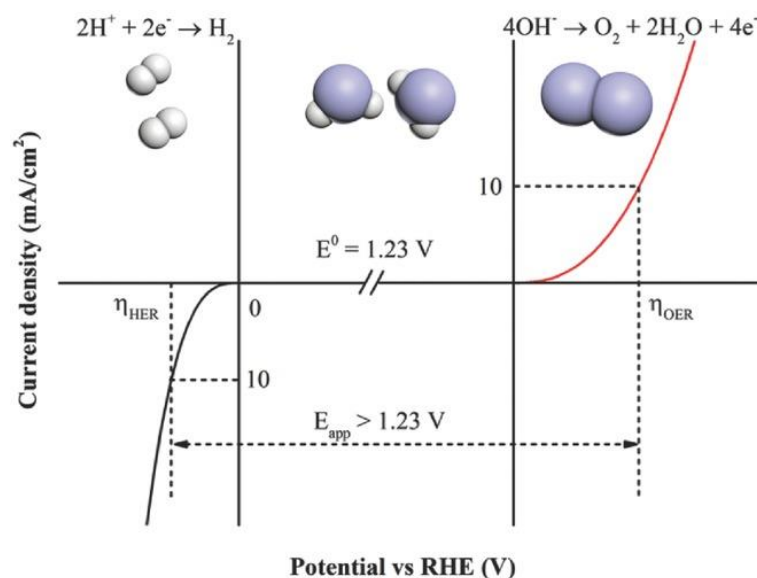


Figura 8 - Curvas de densidade de corrente vs. potencial (vs. RHE) para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER). O potencial termodinâmico para a eletrólise da água é 1,23 V. Os sobrepotenciais (η_{HER} e η_{OER}) representam as perdas de energia necessárias para superar as barreiras cinéticas das reações (Lu et al., 2017).

Os desafios inerentes à OER incluem a necessidade de catalisadores eficientes que possam reduzir os sobrepotenciais e aumentar a taxa de reação. A busca por materiais catalíticos eficazes e de baixo custo é vital para o avanço das tecnologias de energia renovável. A OER envolve várias etapas complexas de transferência de elétrons e formação de intermediários (Wang *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2021). No meio alcalino, o mecanismo típico da OER pode ser representado pelas seguintes reações intermediárias (Figura 9):

1. Adsorção do íon hidróxido (OH^-): $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^* + \text{e}^-$
2. Formação do oxigênio adsorvido (O^{**}): $\text{OH}^* \rightarrow \text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$
3. Formação do intermediário peróxido (OOH^{**}): $\text{O}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{OOH}^* + \text{e}^-$
4. Desorção do oxigênio molecular (O_2): $\text{OOH}^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$

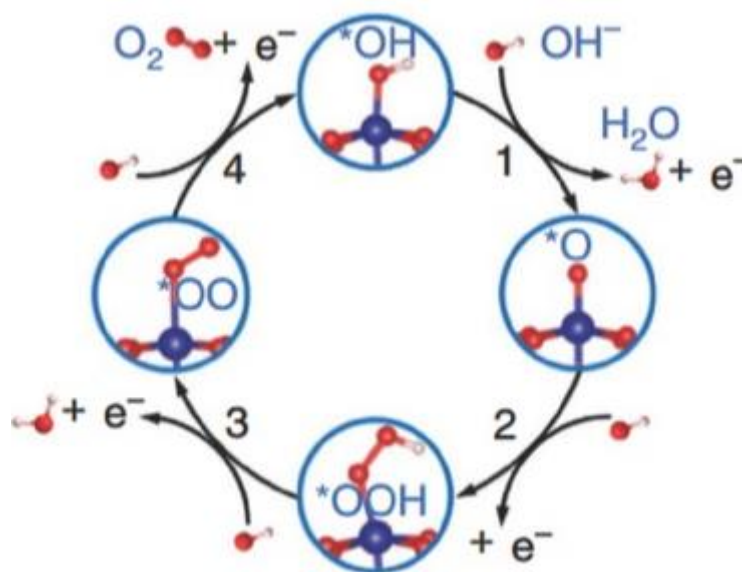


Figura 9 - O esquema do mecanismo OER de quatro etapas no catalisador de óxido metálico em eletrólito alcalino, (Zhao *et al.*, 2017).

Cada uma dessas etapas contribui para o sobrepotencial observado na OER, e a eficiência do processo pode ser melhorada com o uso de catalisadores adequados que reduzem essas barreiras de energia. Para melhor elucidar o desempenho dos catalisadores em termos de valores de sobrepotenciais para gerar 10 mA cm^{-2} . Materiais que excedam 500 mV não são considerados adequados para aplicações em eletrocatalise para a reação de evolução de oxigênio. Catalisadores que se situam na faixa de 400–500 mV em ambos os eixos são considerados bons, porém aqueles que ultrapassam 500 mV após 10 horas não são viáveis para aplicações práticas, a menos que sua estabilidade seja substancialmente melhorada. Catalisadores que se encontram entre 300 e 400 mV em qualquer um dos eixos são altamente desejáveis para a OER, especialmente se permanecerem nessa faixa após 10 horas. Aqueles que saem dessa faixa após 10 horas e se estabilizam na faixa de 400–500 mV ainda são aceitáveis, embora sua estabilidade possa ser comprometida. Além disso, materiais posicionados na faixa de 200–300 mV são considerados os mais adequados para aplicações de OER, especialmente se mantiverem essa performance após 10 horas. Portanto, com base na análise acima, os catalisadores para REA podem ser classificados idealmente como: excelentes

(200–300 mV), bons (300–400 mV), aceitáveis (400–500 mV), e inadequados (acima de 500 mV) (Tahir *et al.*, 2017), observe a Figura 10.

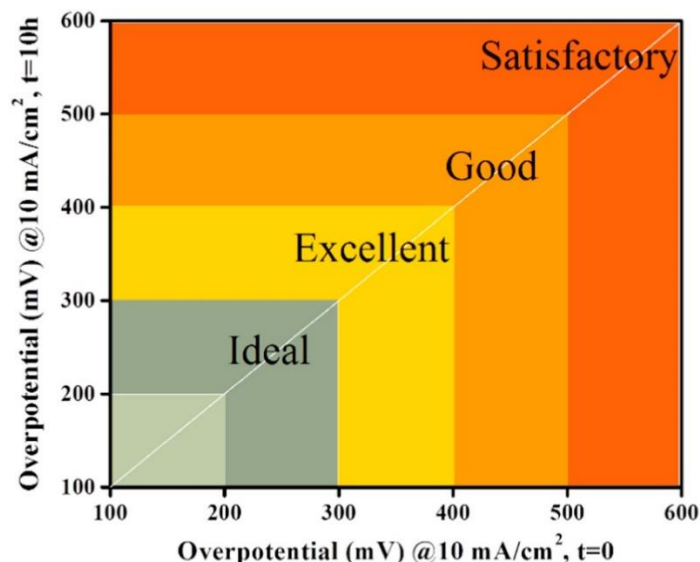


Figura 10 - Classificação da performance dos catalisadores para OER, relacionado ao valor do sobrepotencial para gerar uma corrente de 10 mA cm⁻².

Os catalisadores desempenham um papel crucial na melhoria da eficiência da OER. Tradicionalmente, catalisadores baseados em metais nobres, como óxidos de irídio (IrO₂) e rutênio (RuO₂), têm sido amplamente utilizados devido à sua alta atividade catalítica. No entanto, esses materiais apresentam limitações significativas, como altos custos e escassez, o que motiva a busca por alternativas mais abundantes e econômicas (Danilovic *et al.*, 2014; Reier, Oezaslan e Strasser, 2012).

Materiais alternativos, como óxidos de metais de transição (por exemplo, óxidos de ferro, cobalto e níquel), perovskitas e espinélio, têm atraído crescente interesse. Recentemente, as feritas de cálcio emergiram como candidatos promissores devido às suas propriedades estruturais únicas que facilitam a adsorção e desadsorção de intermediários da OER. As feritas de cálcio não apenas são mais abundantes e menos caras, mas também oferecem a possibilidade de ajuste das propriedades eletrônicas e morfológicas para otimização da atividade catalítica (Berchmans *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de novos métodos de síntese, como a moagem de alta energia, sol-gel proteica e solution blow spinning, permite a produção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, impactando diretamente a performance catalítica. Cada método de síntese influencia fatores críticos, como a morfologia, área de superfície específica, defeitos cristalinos e distribuição de tamanho de partícula, todos essenciais para a eficiência catalítica na OER.

3.5 Eletrocatalisadores de Ferritas de Cálcio (CaFe_2O_4) para OER

As questões energéticas e ambientais, como a redução das reservas de combustíveis fósseis e a emissão de gases de efeito estufa, têm impulsionado o desenvolvimento de fontes de energia alternativas e sistemas eficientes de conversão de energia. O hidrogênio é considerado um combustível promissor, pois não gera poluição ao ser utilizado e possui alta densidade energética por peso. Métodos eficientes para a produção de hidrogênio incluem tecnologias de divisão de água que utilizam energia solar ou eletricidade. No caso da eletrólise da água, é possível produzir hidrogênio a partir da água abundante usando eletricidade, sendo considerado um sistema limpo para conversão de energia (Maeda *et al.*, 2010; Walter *et al.*, 2010; Zeng e Zhang, 2010).

Compostos à base de platina, rutênio e irídio são bem conhecidos como eletrocatalisadores de referência para a divisão de água, mas seus altos custos impedem a ampla implementação dessa tecnologia. Consequentemente, a eletrólise alcalina da água tem atraído considerável atenção, pois condições alcalinas permitem o uso de metais não preciosos como eletrocatalisadores (Lee *et al.*, 2012; Nørskov *et al.*, 2005). Nesse contexto, esforços nas últimas décadas têm sido direcionados para descobrir eletrocatalisadores altamente ativos baseados em elementos não preciosos e abundantes na crosta terrestre. No entanto, a principal preocupação da tecnologia atual de eletrólise alcalina da água é a lenta reação de evolução de oxigênio (OER) ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$) (Sankar *et al.*, 2020). Portanto, eletrocatalisadores econômicos que possuam excelente atividade OER são altamente desejáveis.

Para identificar eletrocatalisadores alternativos para OER, catalisadores à base de ferro (Fe) têm recebido grande interesse recentemente, pois o ferro é

um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (Huang *et al.*, 2018; Trotochaud *et al.*, 2014). Além disso, o ferro possui muitas vantagens, como baixo custo, baixa toxicidade e compatibilidade ambiental. Embora os óxidos simples de Fe possuam intrinsecamente baixa atividade para OER, sua combinação com outros metais pode melhorar significativamente seu desempenho na OER (Trasatti, 1984).

Vários tipos de óxidos à base de Fe, como espinélio e perovskita, têm atraído interesse devido às suas boas atividades eletroquímicas e sínteses facilitadas. Por exemplo, Li *et al.* examinaram as atividades de OER de espinélio à base de Fe e descobriram que a ordem de desempenho de OER foi $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Li *et al.*, 2015). Além disso, Yamada *et al.* relataram a ordem de desempenho de OER em perovskitas à base de Fe: $\text{CaFeO}_3 > \text{SrFeO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{YFeO}_3$ (Yamada *et al.*, 2018).

A maioria dos estudos literários focou nas atividades de OER em óxidos do tipo espinélio e perovskita, enquanto poucos relatos investigaram outras classes de óxidos mistos à base de Fe, como redes de poliedros compartilhados por arestas e faces. Métodos sintéticos simples e altamente reprodutíveis, como os métodos sol-gel auxiliados por ácido aspártico e málico, foram desenvolvidos para a fabricação de vários nanocatalisadores de óxidos perovskita com grandes áreas superficiais (Huang *et al.*, 2018; Trotochaud *et al.*, 2014). Demonstrou-se que uma nanoperovskita de SrRuO_3 pode ser empregada como um excelente precursor de eletrocatalisador para a reação de evolução de hidrogênio em meio alcalino, comprovando a utilidade para a fabricação de eletrocatalisadores proeminentes (Sugawara, Kamata e Yamaguchi, 2019).

Como várias outras classes de óxidos metálicos mistos cristalinos, além dos óxidos perovskita, podem ser sintetizadas pelos métodos mencionados, controlando-se as proporções dos metais alimentados e a temperatura de calcinação, exploramos novos candidatos a óxidos bimetálicos à base de Fe que demonstrem notável atividade OER. Entre esses candidatos, focamos em óxidos bimetálicos à base de CaFe devido ao seu baixo custo, abundância natural de Ca e alta compatibilidade ambiental, características especialmente atrativas em termos de aplicação prática (Garcia e Koper, 2018).

Selecionamos o CaFe_2O_4 ortorrômbico como um eletrocatalisador promissor para OER. Além disso como já relatado anteriormente na seção 3.1 o CaFe_2O_4 é um semiconductor do tipo p e tem sido empregado como fotocátodo na divisão de água com energia solar, demonstrando eficiência faradaica relativamente alta (Cai, Li e Qin, 2019). Até onde sabemos, nenhum estudo anterior explorou o CaFe_2O_4 como catalisador anódico para OER, na eletroquímica na divisão de água além de Sugawara *et al.*, 2021. Portanto, é desejável investigar a possibilidade de utilização do CaFe_2O_4 como um eletrocatalisador para OER. Para elucidar a atividade específica ($\text{mA cm}^{-2}@1,6 \text{ V vs. RHE}$) do CaFe_2O_4 em relação a outros espinélio e perovskitas, a Figura 11 mostra a eficiência catalítica do CaFe_2O_4 em relação a outros materiais.

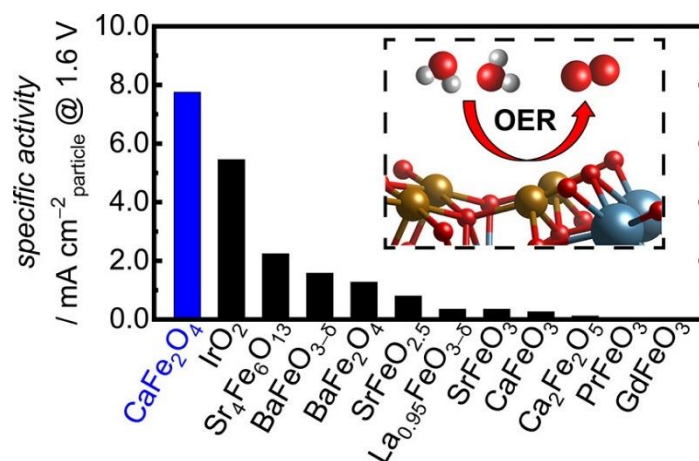


Figura 11 - Comparação da atividade específica em ($\text{mA cm}^{-2}@1,6 \text{ V vs. RHE}$) do CaFe_2O_4 com outros óxidos.

Adicionalmente, este trabalho referencia uma série de classes de materiais baseados em diferentes estruturas, Tabela 1, que compara os sobrepotenciais em 10 mA cm^{-2} e Tafel slope (mV dec^{-1}) de ferritas de cálcio em comparação com outros materiais, oferecendo uma visão detalhada da eficácia dos catalisadores que aqui foram estudados.

Tabela 1 – Comparativo de sobrepotenciais em 10 mA cm^{-2} e Tafel slope (mV dec^{-1}) de CaFe_2O_4 comparada a outros materiais existentes na literatura baseadas em Espinélios e Perovskitas.

Catalyst	$\eta \text{ (mV) @} 10 \text{ mA cm}^{-2}$	Tafel slope (mV dec^{-1})	Reference
CFO – SBS	300	41	This work
CFO – SSG	312	46	
CFO – HEM	330	51	

CaFe ₂ O ₄	350	50	(Sugawara <i>et al.</i> , 2021)
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	460	93	
SrFeO ₃	400	66	
Sr ₄ Fe ₆ O ₁₃	400	84	
BaFeO _{3-δ}	390	68	
BaFe ₂ O ₄	390	66	
LFO	553.1	92.1	(Cai, Li e Qin, 2019)
LFO – DH	550.8	91.82	
LFO – DAr	517.4	86.32	
LFO – DO	505.1	81.62	
LaCo _{0.9} Rh _{0.1} O ₃	440	170	(Ghanem <i>et al.</i> , 2022)
LaCo _{0.85} Rh _{0.5} O ₃	440	125	
LaCo _{0.8} Rh _{0.2} O ₃	340	118	
LaCo _{0.7} Rh _{0.3} O ₃	300	116	
LaCo _{0.6} Rh _{0.4} O ₃	410	85	
LaCo _{0.4} Rh _{0.6} O ₃	430	83	
LaCo _{0.3} Rh _{0.7} O ₃	470	126	
LaCoO ₃ (microparticles)	470	92	(Shen <i>et al.</i> , 2022)
LaCoO ₃ (dense)	430	76	(Kim <i>et al.</i> , 2017)
LaCoO ₃ (porous)	380	74	
LaCoO ₃ (hollow particles)	350	72	
LCO	371	96.8	(Xie <i>et al.</i> , 2021)
LPC-25	321	85.5	
LPC-50	312	80.6	
LPC-75	322	95.2	
PCO	406	110.5	
La _{0.9} CoO _{3-δ}	380	82.5	(Wang <i>et al.</i> , 2020)
La _{0.95} CoO _{3-δ}	409.5	86.9	
LaCoO ₃	427.6	91.3	
LCO-P	530	366	(Altaf <i>et al.</i> , 2023)
LCO-3	490	172	
LCO-4	350	70	
LCO-5	490	174	
LaCoO ₃	440	125	(Jiang <i>et al.</i> , 2021)
LaMn _{0.2} Co _{0.8} O ₃	410	106	
LaMn _{0.4} Co _{0.6} O ₃	400	95	
LaMn _{0.6} Co _{0.4} O ₃	440	106	
LaMn _{0.8} Co _{0.2} O ₃	500	270	
LaMnO ₃	570	301	
Red-LNO-700	380	70.8	(Arandiyani <i>et al.</i> , 2021)
LNO-700	410	90	
LNO-900	430	104	
LaNiO ₃ – NCNTS	390	78	(Chen <i>et al.</i> , 2018)
LaNiO ₃	410	87	
LaNiO ₃ *	490	97	
CaCoO ₃	260	38	(Li <i>et al.</i> , 2019)
SrCoO ₃	280	53	
LaCoO ₃	> 450	71	
SrCoO _{3-δ}	386	70	(Jiang <i>et al.</i> , 2021)
Sr ₂ Co _{1.75} Fe _{0.25} O _{6-δ}	361	61.5	
Sr ₂ Co _{1.50} Fe _{0.50} O _{6-δ}	318	44.8	
Sr ₂ Co _{0.5} Fe _{0.50} O _{3-δ}	343	48.3	
BiSCF	354	94.21	(Li <i>et al.</i> , 2022)
BaSCF	350	114.22	
LSC	404	101.34	
LFO	508	135.65	

4. Metodologia

4.1 Descrição dos materiais e reagentes utilizados

Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), Nitrato de ferro não hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Sigma Aldrich), ágar-ágar (Gelialgas-Argargel, João Pessoa, Brasil), Fe_2O_3 (obtido pelo método Sol-gel protéico), CaCO_3 (obtidos de conchas de mariscos), Polivinilpirrolidona (PVP-K90, 1.300.000 g/mol, Engenharia das essências), solução Nafion® 5% em peso (Sigma-Aldrich), isopropanol (99%, Vetec) e espuma comercial de Ni (Ni 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd.) foram utilizados como materiais de partida.

4.2 Detalhamento dos métodos de síntese:

4.2.1 Moagem de Alta Energia (high energy milling, HEM).

Materiais: Para a síntese da ferrita CaFe_2O_4 pela rota de Moagem de Alta Energia foram utilizados os seguintes reagentes: Carbonato de cálcio (CaCO_3) oriundos de conchas de marisco, Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtida pelo método sol-gel protéico usando nitrato de ferro (calcinado a 900 °C) (Lima *et al.*, 2021). A caracterização das conchas de moluscos pode ser encontrada em um trabalho anterior já publicado (Fulgêncio *et al.*, 2017). Outros trabalhos do nosso grupo usaram concha de marisco para fabricar óxidos à base de cálcio (Lima *et al.*, 2021).

Etapas de moagem: A moagem de alta energia foi realizada usando pó de concha de molusco e óxido de ferro (em quantidades estequiométricas). Os pós foram moídos por 10 h, com velocidade de rotação de 400 rpm com razão pó bola de 1:10 em moinho planetário pulverisette 7 e, posteriormente calcinados a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ por 6 h.

4.2.2 Sol-Gel Proteica com Agar-Agar

Materiais: Para a síntese da ferrita CaFe_2O_4 pela rota de sol-gel protéico foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de ferro (III) nonahidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma = Aldrich, 98%], nitrato de cálcio tetra hidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%] e gelatina Agar-Agar da Gelialgas.

Preparação do Gel: Quantidades estequiométricas de nitrato de ferro e nitrato de cálcio foram adicionadas em 50 ml de uma mistura de água destilada/gelatina

Agar-Agar (2 gramas) sob agitação constante durante 2 h a uma temperatura de 60 °C. Em seguida, a temperatura foi aumentada até 90 °C para ocorrer a formação do gel. Posteriormente, o gel obtido foi pré-calcinado a 300 °C por 2 h. Finalmente, a calcinação foi realizada a 900 °C por 6 h. A pré-calcinação e calcinação foram realizadas com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

4.2.3 Solution Blow Spinning

Materiais: Para a síntese da ferrita CaFe₂O₄ foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de ferro (III) nonahidratado [Fe(NO₃)₃·9H₂O, Sigma = Aldrich, 98%], nitrato de cálcio tetra hidratado [Ca(NO₃)₂·4H₂O, Sigma Aldrich, 99%], polivinilpirrolidona (PVP, PM=1300000 g/mol, Sigma Aldrich), ácido acético (C₂H₄O₂, Dinâmica, 99.7%) e água deionizada.

Preparo da solução precursora: Quantidades estequiométricas de nitrato de ferro (III) (0.48g, 0.2 M) e nitrato de cálcio (0.14g, 0.1 M) foram adicionadas em 6 ml de uma mistura de ácido acético/água na proporção de 2:1 e misturadas sob agitação constante durante 2 h. Posteriormente, 12 % (0.48g) m/v de PVP foi adicionado à solução acima e mantidos sob agitação durante 2 h até a total homogeneização da solução. A solução precursora foi submetida ao processo de SBS utilizando um forno tubular com a temperatura interna de 100 °C (EDG, modelo FT20HI) entre o bico de fiação e o coletor para favorecer a secagem das fibras formadas. O processo de fiação seguiu os seguintes parâmetros: distância de trabalho = 640 mm, taxa de injeção = 4.5 ml h⁻¹, pressão do ar = 0.27 MPa e distância de protusão = 1.0 mm. As fibras verdes foram calcinadas sob atmosfera de ar a 800 °C com taxa de 2 °C min⁻¹ e tempo de permanência de 120 min.

4.3 Caracterização Microestrutural e Eletroquímica

Os pós de CaFe₂O₄ ortorrômbica obtidas foram caracterizados por diversas técnicas, incluindo microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), Difração de raios-x (XRD) com refinamento Rietveld, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Mössbauer e Espectroscopia Raman. CaFe₂O₄ ortorrômbica foi avaliado ainda como eletrocatalisador para a reação de evolução de oxigênio. Medições eletroquímicas foram realizadas para compreender a performance dos

catalisadores estudados. A seguir, serão apresentados de forma detalhada cada caracterização realizada.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM):

A caracterização morfológica das CaFe_2O_4 foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (FESEM, Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP) equipado com detector Bruker EDS (XFlash 410-M), utilizando sinal BSE para imagens de morfologia com aumentos entre 5K e 10K e sinal EDS para mapeamento de composição química.

4.3.2 Difração de raios-x (XRD) com refinamento Rietveld

Os experimentos de difratometria de raios X das CaFe_2O_4 foram realizados em um difratômetro XRD 7000 da Shimadzu equipado com radiação de cobre de comprimento de onda de 1.54 Angstrom. Os padrões de raios-x coletados foram refinados através do método Rietveld utilizando o software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution, versão 4.2, Bruker).

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das CaFe_2O_4 foram obtidos usando um espectrômetro Shimadzu IRTracer-100, entre 400 e 4000 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr.

4.3.3 Espectroscopia Mössbauer

O espectro de Mössbauer das CaFe_2O_4 foi registrado a 300 K usando um espectrômetro da SEEEO equipado com um criostato de ciclo fechado He da Janis, a fonte de radiação gama é $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ com atividade de 12 mCi. O valor do deslocamento do isômero é relativo a $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K. O espectro é ajustado usando o software Normos90 da Wissel.

4.3.4 Espectroscopia Raman

As medições de espectroscopia Raman das CaFe_2O_4 foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um laser com 532 nm como fonte de excitação entre o número de onda 100 até 1500 cm^{-1} .

4.3.5 Reação de evolução de oxigênio

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando um Metrohm Autolab PGSTAT302N em uma configuração de três eletrodos com solução alcalina de KOH (1 M, pH = 13,58 ± 0,03) a 25 °C. Fio de platina e Ag/AgCl (3 M KCl) foram utilizados como eletrodo contador e referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando uma tinta catalítica (CaFe₂O₄+Nafion+álcool isopropílico) sob um substrato coletor de corrente (espuma de Ni). O substrato de espuma de Ni foi inicialmente limpo por sonificação em HCl 6 M, depois em acetona e finalmente em água deionizada, cada processo em períodos de 10 min. As tintas catalíticas foram preparadas misturando 5 mg de catalisadorws (amostras de CaFe₂O₄ ortorrômbica) e 50 µL de solução de Nafion (5% em peso) dispersa em 500 µL de isopropanol. Em seguida, a tinta foi fundida em substratos de espuma de Ni (1 cm²) e seca em temperatura ambiente por 5 h para formar o eletrodo de trabalho.

A voltametria de varredura linear (LSV) foi realizada a 5 mV s⁻¹. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada utilizando a faixa de frequência de 0,01 Hz a 10 kHz, sob potenciais DC. Os testes de estabilidade foram realizados por análise cronopotenciométrica por um período constante de 15 h a 10 mA cm⁻². Todos os valores de potenciais (com iR corrigido) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst Equação (1). Os valores de sobrepotencial (η) foram calculados pela Equação (2):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + (0.059 * \text{pH}) + 0.1976 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad \text{Equação (2)}$$

5. Resultados e Discussão

A Figura 12 (a) apresenta a estrutura cristalina da CaFe₂O₄ ortorrômbica (com dois sítios de ferro e composta por octaedros de FeO₆ compartilhados nos cantos e nas bordas, e Ca²⁺ com oito coordenadas (Berchmans *et al.*, 2010))

acompanhados dos resultados da difração de raios X com refinamento Rietveld (experimental, calculado e diferença, ver Figura 12(b)) das amostras de CFO fabricadas por diferentes metodologias de sínteses. Todas as CFO aqui produzidas são cristalinas, seguindo a seguinte ordem de cristalinidade: CFO – HEM > CFO – SG > CFO – SBS. Dentro do limite de detecção de XRD, apenas a fase de CaFe_2O_4 (com parâmetros de rede $a = 10.7027(7) \text{ \AA}$, $b = 9.2265(4) \text{ \AA}$ e $c = 3.0177(7) \text{ \AA}$, ICSD n° 166065, grupo espacial 'P b n m' (62)) foi identificada, confirmando assim a eficácia dos métodos de sínteses utilizados (Merlini *et al.*, 2010). Todos os parâmetros cristalográficos obtidos no refinamento Rietveld são mostrados na Table 2, incluindo parâmetro de rede ($\text{\AA}$) e fatores de concordância (R_{wp} , R_{exp} , χ^2). Os parâmetros de rede da CFO estão de acordo com o arquivo de cartão ICSD n° 166065 e com outros trabalhos apresentados na literatura (Berchmans *et al.*, 2010). Os valores máximos encontrados para R_{wp} , R_{exp} e χ^2 são 20.96 % e 10.24 % e 5.30, respectivamente.

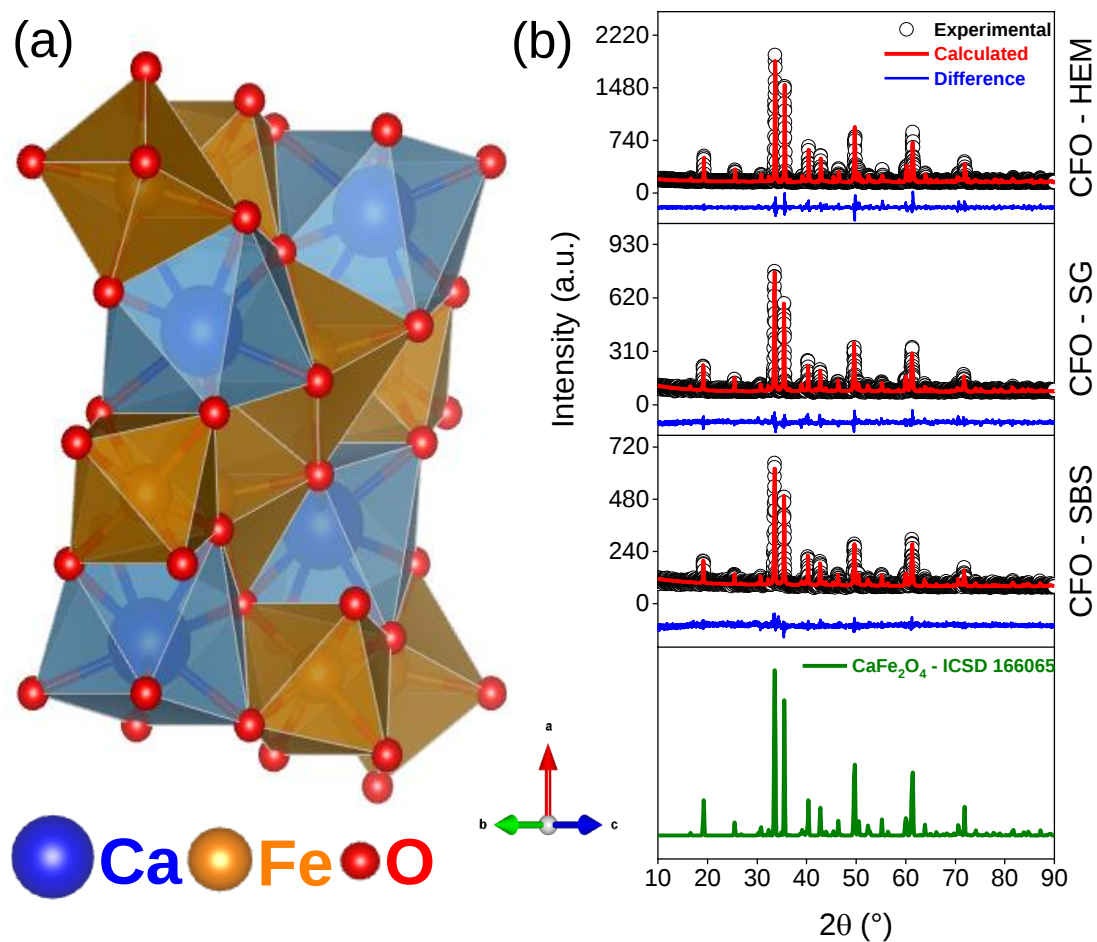


Figura 12 - (a) Estrutura cristalina do CaFe_2O_4 -ortorrômbico simulada no software Vesta e (b) Difratogramas de raios X refinados das amostras (CFO - SBS, CFO - SG e CFO - HEM) acompanhados pelo arquivo de referência n° 166065.

Tabela 2 – Tabela dos parâmetros do Refinamento Rietveld: parâmetros de rede e fatores de concordância

Sample	Unit cell			Agreement factors		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
CFO - SBS	10.6896(4)	9.2228(1)	3.0183(8)	6.17	1.16	5.30
CFO - SG	10.6879(7)	9.2246(6)	3.0188(3)	20.96	10.24	2.05
CFO - HEM	10.6928(2)	9.2235(1)	3.0172(4)	8.90	7.16	1.24

As imagens FESEM das CaFe_2O_4 preparadas por Solution blow spinning, Sol-Gel protéico e moagem de alta energia são mostradas na Figura 13. A Figura 13 (a) mostra a obtenção de fibras com rugosidade superficial, porosas e com comprimento que excede mais de 3 μm . Estes resultados indicam que a técnica solution blow spinning é capaz de produzir fibras de materiais cerâmicos à base de Ca e Fe. Nas Figuras 13 (b,c) são apresentadas as imagens de microscopias das CaFe_2O_4 obtidas pelas metodologias Sol-gel protéico e moagem de alta energia. Conforme observado, as CaFe_2O_4 consistem em aglomerados que são compostos por partículas menores que 1 μm . A distribuição espacial de cálcio, ferro e oxigênio nas CaFe_2O_4 adquiridas por medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) é mostrada nas Figuras 13 (d,e,f). As Figuras 12 (d1-d4, e1-e4, f1-f4) mostra a distribuição de Ca, Fe e O das fibras e partículas de CaFe_2O_4 . Esses elementos estão homoganeamente dispersos, revelando que as técnicas de síntese selecionadas neste trabalho permitem a síntese de materiais homogêneos.

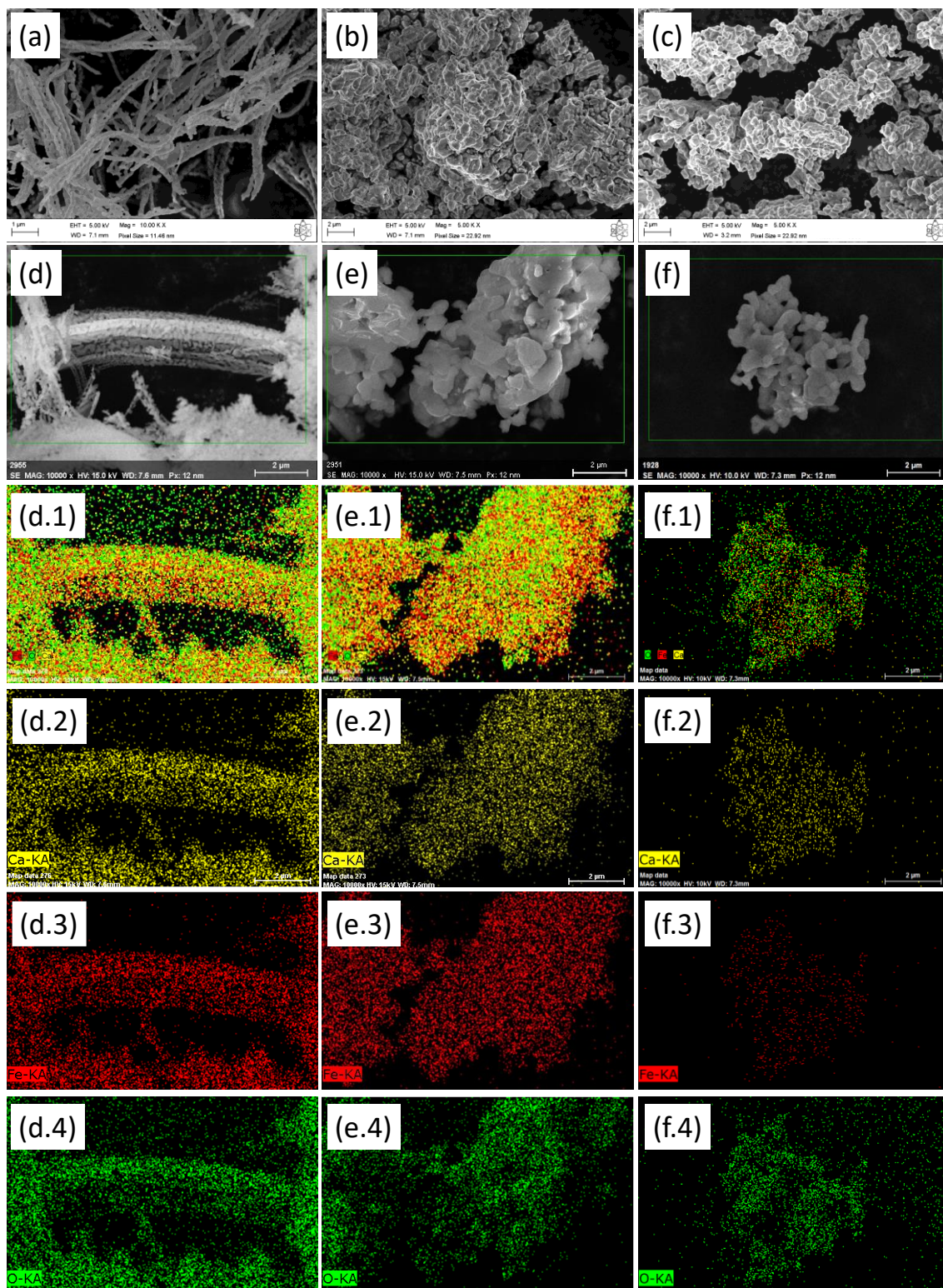


Figura 13 - Imagens de FESEM do CFO preparado pelas três metodologias de síntese e imagens de mapeamento de EDS de Ca, Fe e O. (a, d, d1-d4) CFO - SBS, (b, e, e1-e4) CFO - SG e (c, f, f1-f4) CFO - HEM.

Os espectros de FTIR e Raman das CaFe_2O_4 são apresentados na Figura 14. Conforme observado na Figura 14 (a), todos os resultados de FTIR são apresentados na faixa de comprimento de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Os picos localizados abaixo de 1000 cm^{-1} são correspondentes às vibrações de alongamento Ca-O e Fe-O (Kenfoud *et al.*, 2020; Vadivel *et al.*, 2016). A banda de vibração em 1044 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração de alongamento da ligação Fe-Ca (Balasubramanian *et al.*, 2018). O pico em 1500 cm^{-1} é devido às ligações CO que estão presentes no CO_2 adsorvido do ar atmosférico (Keerthana *et al.*, 2022). Os picos em 2300 cm^{-1} e 3485 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento do grupo O-H derivado dos grupos hidroxila adsorvidos na superfície (Balasubramanian *et al.*, 2018; Bilgin Simsek e Tuna, 2022). Os espectros Raman das CaFe_2O_4 são mostrados na Figura 14 (b) na faixa de 100 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . Conforme observado na Figura 14 (b), diversos modos ativos (116, 161, 185, 210, 268, 295, 341, 378, 445, 516, 582, 646 e 1212) são observados e estão relacionados com CaFe_2O_4 ortorrômbica. De acordo com *Arnab Kumar Das et al.* (Kumar Das e Srinivasan, 2022), apenas 42 modos são ativos na CaFe_2O_4 ortorrômbica, de um total de 84 modos.

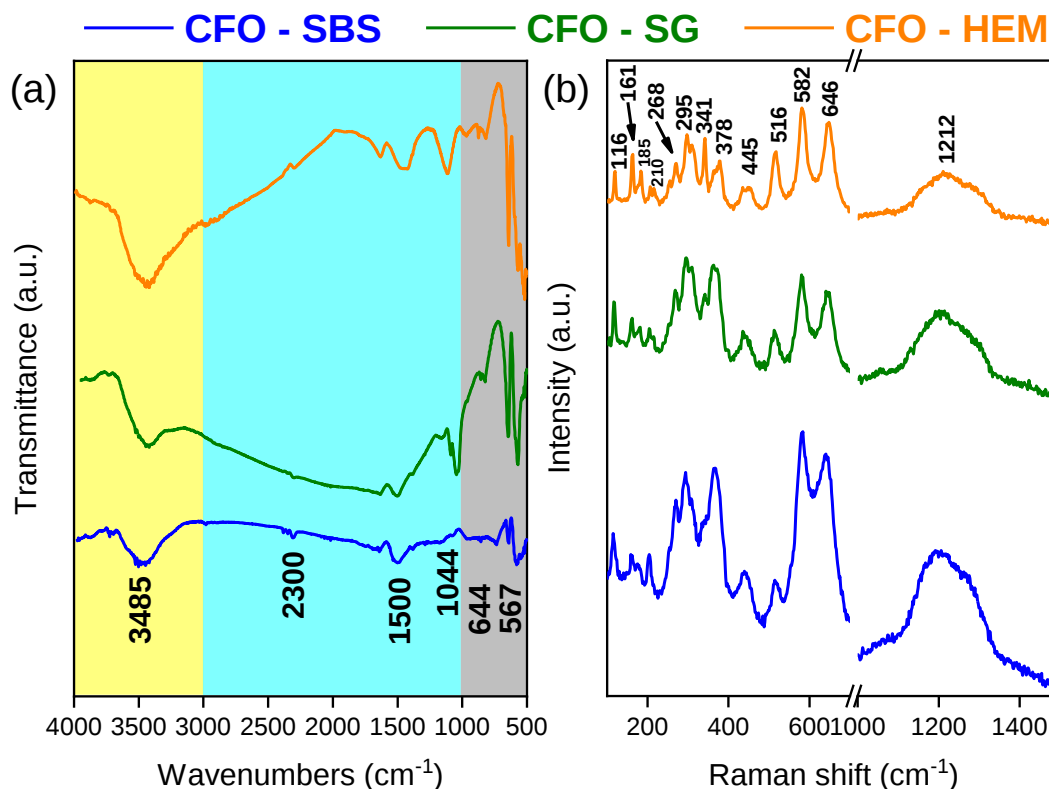


Figura 14 - (a) FTIR e (b) Raman spectra de CFO - SBS, CFO - SG and CFO - HEM.

Os espectros Mössbauer foram medidos em duas velocidades, 12 e 4 mm s⁻¹. A maior velocidade foi utilizada para verificar a presença de fases secundárias como por exemplo um espectro de sexteto, ver Figura 15 (a). A menor velocidade foi usada para mostrar a presença dos dois dubletos de ferrita de cálcio, D1 e D2, ver Figura 15 (b). Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes dos espectros estão apresentados na Tabela 3. Os deslocamentos isoméricos (DI) e as divisões quadrupolares (DQ) dos componentes dos dubletos são típicos de Fe³⁺. Segundo a literatura, espectros de dubletos devido a Fe²⁺ apresentam valores de DI próximos a 1,0 mm s⁻¹ e valores de DQ na faixa de 1,0 – 2,0 mm s⁻¹. Em nossas amostras, para os componentes D1 e D2, os valores de DI e DQ variam nas faixas de 0,363 – 0,382 mm s⁻¹ e 0,302 – 0,787 mm s⁻¹, respectivamente (Gutlich, Bill e Trautwein, 2011). Um terceiro componente do tipo sexteto (S1), devido à hematita (α -Fe₂O₃), está presente na amostra SG. Este componente, também devido a íons Fe³⁺, apresenta um campo magnético hiperfino de 52,0 T e uma contribuição relativa de 10,3%.

É importante destacar que, para todas as amostras, os componentes D1 e D2 possuem áreas relativas similares, indicando uma participação equimolar nas amostras. Resultados semelhantes foram obtidos por (Araujo *et al.*, 2021) em amostras de CaFe₂O₄ na forma de fibras. De fato, na ferrita de cálcio, Fe³⁺ ocupa dois diferentes sítios cristalográficos, chamados Fe1 e Fe2, ambos sendo sítios octaédricos (FeO₆). Duas ordenações de momentos magnéticos de spin são encontradas na ferrita de cálcio. Assim, a ordenação antiferromagnética dos momentos ocorre a uma temperatura de 190 K, enquanto a ordenação ferromagnética ocorre a uma temperatura de 170 K. À temperatura ambiente, 300 K, a ferrita de cálcio está no regime paramagnético, portanto o espectro Mössbauer a 300 K deve conter apenas componentes do tipo dubleto.

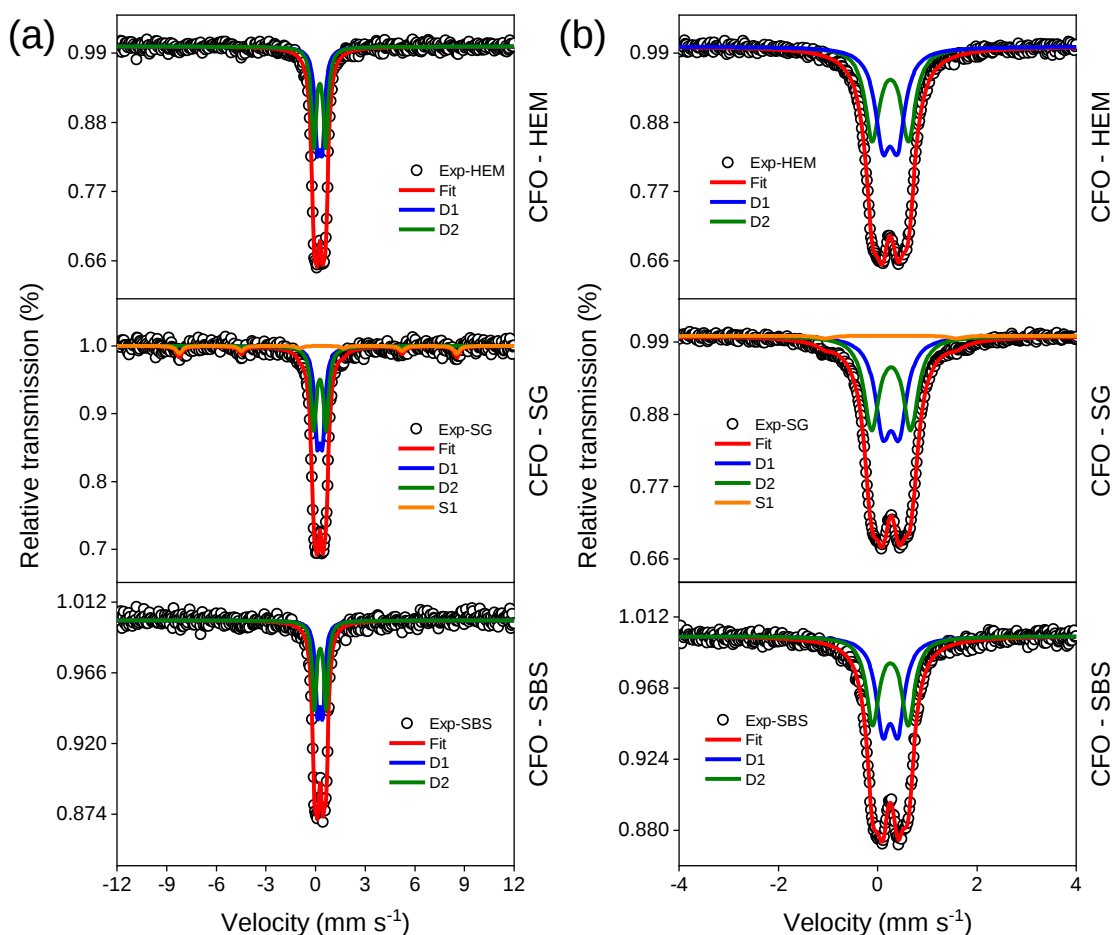


Figura 15 - Espectros Mössbauer medidos a 300 K de CFO - SBS, CFO - SG e CFO - HEM com uma velocidade máxima de (a) 12 mm s⁻¹ e (b) 4 mm s⁻¹.

Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos das ferritas de cálcio preparadas por diferentes métodos. Os espectros foram obtidos a 300 K. Os parâmetros W (largura de pico), DI (deslocamento isomérico) e DQ (divisão quadrupolar) estão em unidades de mm s⁻¹. BHF tem unidade de campo magnético (tesla, T). A área é a área relativa de cada componente.

Amostras	CaFe ₂ O ₄ (D1)				CaFe ₂ O ₄ (D2)				α-Fe ₂ O ₃				
	DI	DQ	W	Area	DI	DQ	W	Area	DI	DQ	Bhf	W	Area
CFO - SBS	0.365	0.306	0.319	50.9	0.368	0.716	0.309	49.1					
CFO -SG	0.379	0.325	0.373	44,5	0.382	0.787	0.362	45,2	0.364	-0.220	52.0	0.401	10.3
CFO - HEM	0.363	0.302	0.360	50.7	0.366	0.727	0.344	49.3					

Os resultados das análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) apresentados na Figura 16 (a) destacam a presença de Ca 3p, Fe 3p, C 1s, Ca 2p, Ca 2s, O 1s e Fe 2p. Subsequentemente, espectros de XPS de alta resolução também foram registrados para as regiões de C 1s, Ca 2p, Fe 2p e O 1s. Para o espectro de C 1s (não mostrado aqui), a energia de ligação foi calibrada com referência ao

componente C-C a 284,8 eV (por padrão). Portanto, a correção de dados foi aplicada sistematicamente a todas as regiões, utilizando a mesma diferença de energia de ligação empregada para a região de C 1s. Na região de Ca 2p, conforme mostrado na Figura 16 (b), são observados dois picos distintos correspondentes aos níveis Ca 2p_{3/2} e Ca 2p_{1/2}. As energias de ligação em 348-349 eV e 345-346 eV alinham-se consistentemente com a presença do estado de valência Ca²⁺ em CaFe₂O₄ (Shenoy *et al.*, 2023).

As energias de ligação em ~711 eV e ~725 eV correspondem aos níveis Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, respectivamente, acompanhadas por características de satélite (Figura 16 (c)). Esta observação suporta a predominância previamente relatada de Fe³⁺ (Araujo *et al.*, 2021), contribuindo para a neutralidade de carga geral da estrutura. A deconvolução da região de O 1s é apresentada na Figura 16 (d), onde o pico em ~529-530 eV (O1) corresponde a íons de oxigênio ligados aos íons metálicos. Adicionalmente, energias de ligação fotoemissivas na faixa de 531-533 eV (O2 e O3) têm sido atribuídas a várias fontes, incluindo moléculas de água quimicamente adsorvidas na superfície do óxido, oxigênio superficial passivado com hidrogênio e espécies contendo oxigênio na superfície do cristal (Araújo *et al.*, 2023; Frankcombe e Liu, 2023).

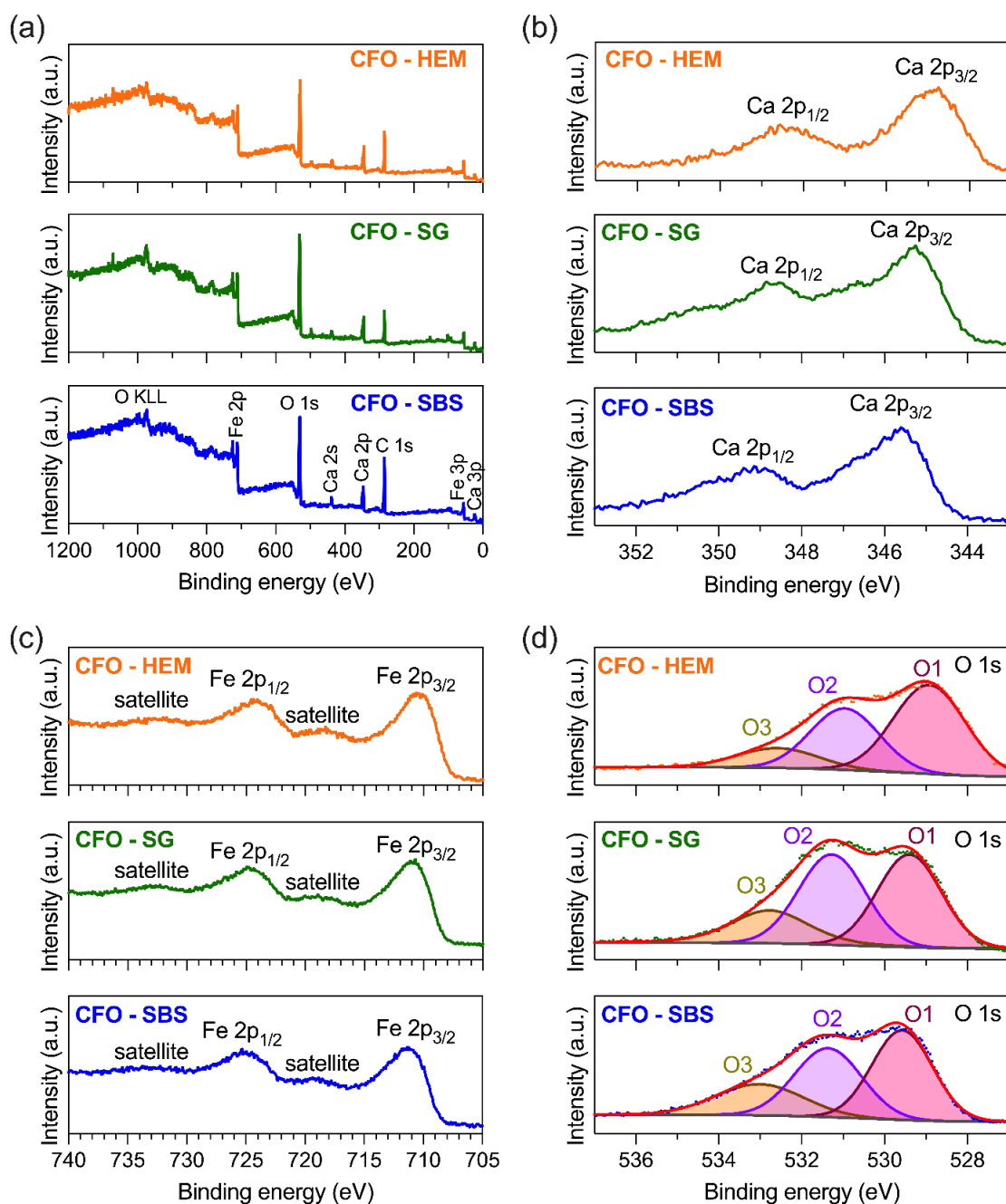


Figura 16 - Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM: (a) Visão geral; (b) Ca 2p; (c) Fe 2p; (d) O 1s.

As medidas eletroquímicas foram realizadas para compreender a performance dos eletrocatalisadores de CaFe_2O_4 para a aplicação de reação de evolução oxigênio (OER). De acordo com as curvas de polarização (LSV) mostradas na Figura 17 (a), os catalisadores de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM apresentaram sobrepotenciais de 300, 312 e 330 mV vs. RHE a 10 mA cm^{-2} .

², respectivamente. Além disso, os valores de sobrepotenciais das amostras de CFO foram comparados com outros à base de metais alcalino-terrosos (Ca, Ba, Sr) e metais de transição (Fe, Co, Ni), conforme mostrado na Tabela 1, seção 3.5. Pode-se concluir que o CFO-SBS oferece menor sobrepotencial, confirmando assim, a melhor performance das nanofibras preparadas por solution blow spinning, e isso é observado em todos os valores de densidade de corrente (Figura 17 (b)) A partir das curvas de LSV (Figura 17 (a)).

As inclinações de Tafel (Figura 17 (c)) foram obtidas de acordo com a equação $\eta = a + b \log j_0$, onde: η (sobrepotencial), j_0 (densidade de corrente), a (interceptação relativa à densidade de corrente de troca j_0) e b (inclinação de Tafel). As inclinações de Tafel de CFO-SBS, CFO-SG, e CFO-HEM foram determinados como 41, 46, e 51 mV dec⁻¹, respectivamente (ver (Figura 17 (c))). A menor inclinação de Tafel de CFO-SBS reflete a melhor performance deste catalisador. Consequentemente, o CFO-SBS tem melhor desempenho catalítico para OER do que CFO-SG e CFO-HEM. Assim, podemos indicar que a metodologia de síntese/morfologia exerce forte impacto na atividade catalítica do CFO. De fato, em outros trabalhos do nosso grupo, observamos que as nanofibras apresentam performance superior quando comparada com a contrapartida nanopartícula (Dantas *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2020). A atividade eletrocatalítica dos CFO aqui produzidos para OER foram comparadas com o óxido de IrO₂ comercial (400 mV), confirmando que os catalisadores de CFO, em particular o CFO-SBS, tem excelente atividade para o processo de evolução do oxigênio.

Outros três parâmetros importantes foram analisados, a capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL} , mF), área de superfície eletroquímica ativa (ECSA, cm²) e atividade específica (SA, mA cm⁻²). A C_{DL} foi determinada através da técnica de voltametria cíclica (CV). As voltametrias cíclicas (Figures 17 (d-f)) foram coletadas numa região não-faradáica, com diversas taxas de varredura (5-200 mV s⁻¹), na faixa de potencial de 1.11 a 1.21 V vs. RHE. A C_{DL} foi determinada através da equação $J_{ia} = (u * C_{DL})$, onde J_{ia} é a densidade de corrente do ânodo e u é a taxa de varredura. Os valores de C_{DL} obtidos para CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM são 2.71, 3.74 e 2.27 mF, respectivamente (ver Figura 17 (g)). Inesperadamente, CFO-SG apresentou maior C_{DL} , e isso indica que apresentará

maior ECSA, bem como, pode ainda indicar a rápida adsorção eletroquímica de espécies intermediárias. ECSA é proporcional à capacitância de camada dupla gerada (C_{DL}) na interface sólido-líquido de acordo com a equação $ECSA = C_{DL}/C_s$, onde C_s é a capacitância específica (0.04 mF cm^{-2} para metais de transição). A ECSA (Figura 17 (h)) calculada para os eletrodos de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM foi de 67.75, 93.5 e 56.75 cm^2 , respectivamente.

Para aprofundar o entendimento do desempenho dos catalisadores de CFO, a atividade específica (SA, mA cm^{-2}) e atividade de massa (J_m , A g^{-1}) foram determinadas através das equações $SA = J/ECSA$ e $J_m = J/m$, respectivamente, onde J e m são a densidade de corrente em um sobrepotencial fixo (400 mV (1.63 V vs. RHE)) e m a massa ativa dos catalisadores em miligramas (1 mg para CFO – SBS, 1.08 mg para CFO – SG e 0.8 mg para CFO – HEM). O J a 400 mV vs. RHE para CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM foi determinado como sendo 715.44, 200.09 e 121.44 mA , respectivamente, resultando em SA e J_m de 10.56 mA cm^{-2} e 715.44 A g^{-1} para CFO-SBS, 2.14 mA cm^{-2} e 185.26 A g^{-1} para CFO-SG e 2.14 mA cm^{-2} e 151.8 A g^{-1} para CFO-HEM.

A taxa de espécies de oxigênio produzidas em $\text{mol O}_2 \text{ s}^{-1}$, também chamada de frequência de rotatividade (TOF) foi utilizada para avaliar a performance dos eletrocatalisadores de CFO. O TOF foi obtido através da equação $TOF = jA/4Fn$, onde j é a densidade de corrente em um sobrepotencial (aqui de 200 a 500 mV vs. RHE), A é a área de superfície de no eletrodo (1 cm^2), 4 é o número de elétrons envolvidos no REA, F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) e n é o número de moles de Ca e Fe, assumindo que todos os locais estão envolvidos em a reação. Os valores n para CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM foram calculados em 6.589×10^{-6} , 7.116×10^{-6} e $5.271 \times 10^{-6} \text{ mol}$, respectivamente. A evolução do TOF em função do sobrepotencial é apresentada na Figura 17 (h). Conforme observado na Figura 17 (h), CFO – SBS apresenta maiores valores de TOF em toda a faixa de sobrepotencial analisada. O TOF de CFO-SBS em $\eta = 400 \text{ mV vs. RHE}$ ($0.25 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$) é maior que o de CFO-SG ($0.078 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$) e CFO-HEM ($0.058 \text{ mol O}_2 \text{ s}^{-1}$), demonstrando a atividade eletrocatalítica superior do CFO-SBS.

O teste de estabilidade dos eletrocatalisadores de CFO foi realizado por cronopotenciometria, com a finalidade de avaliar a durabilidade. Os experimentos foram realizados por um período de 15 h a uma constante de densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (see Figura 17 (i)). As faixas de sobrepotenciais observadas no experimento de cronopotenciometria (Figura 17 (i)) estão em estreita concordância com os sobrepotenciais observados na LSV (Figura 17 (a)), sendo o sobrepotencial de CFO-SG e CFO-HEM maiores que o de CFO-SBS. Os eletrodos de CFO retêm o potencial estável dentro de 15 h, com pequenas oscilações na curva que são devido ao desprendimento de bolhas de oxigênio. Portanto, fica confirmada a elevada estabilidade em ambiente fortemente alcalino (KOH, 1 M), assim como, nenhuma degradação mecânica foi observada.

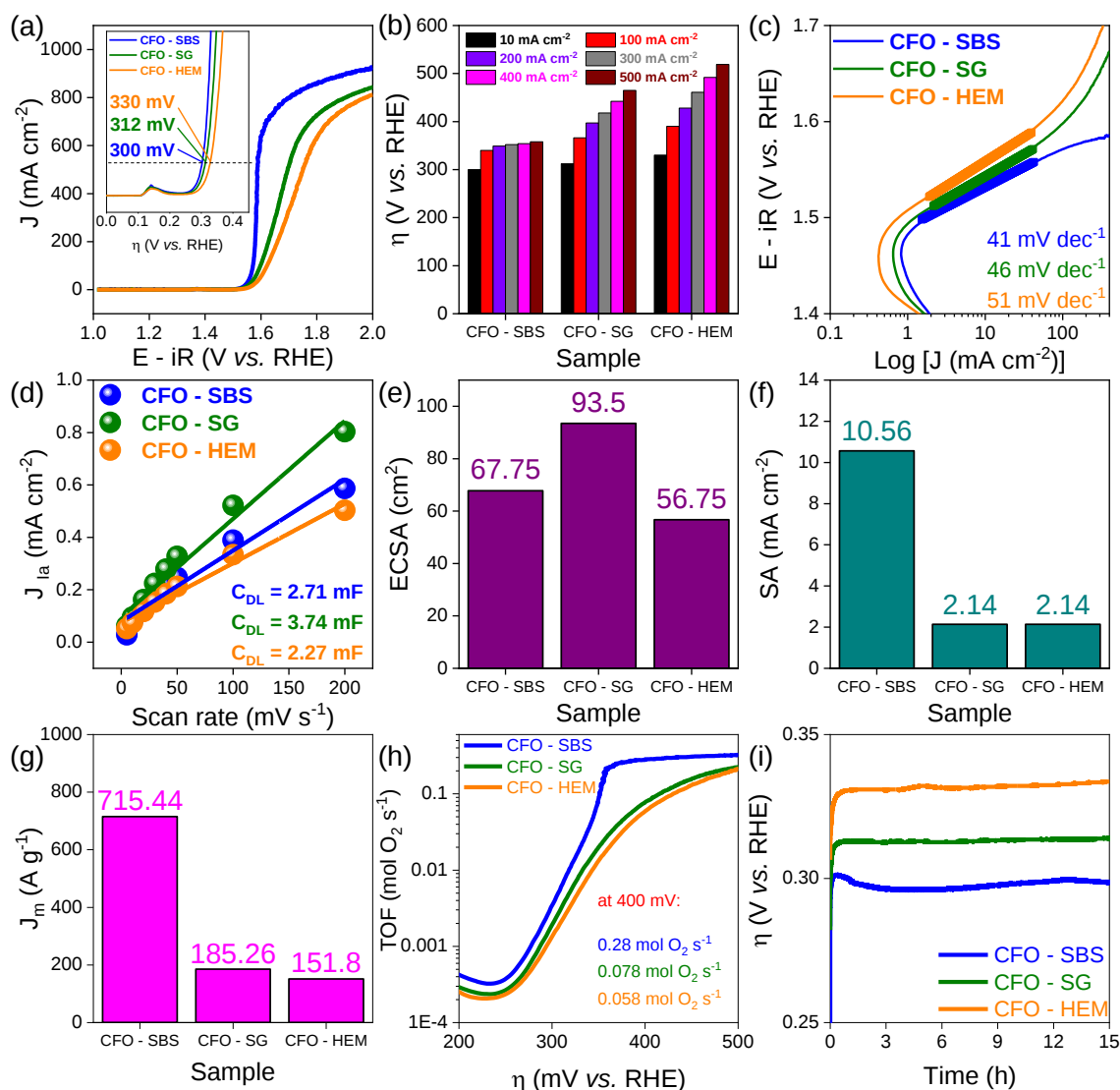


Figura 17 - Medições eletroquímicas realizadas à temperatura ambiente de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM, onde: (a) Voltametria linear de varredura (LSV), (b) Sobretensões em várias densidades de corrente (mV vs. RHE), (c) Inclinação de Tafel (mV dec^{-1}), (d) Capacitância de dupla camada (C_{DL} , mF), (e) Área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA, cm^2), (f) Atividade específica (SA, mA cm^{-2}), (g) Atividade em massa (A g^{-1}), (h) log TOF vs. η durante o regime de OER e (i) Cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} por 15 h.

Através da aplicação da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), nossa investigação se estendeu à análise de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM sob um viés anódico aplicado (1,61 V vs. RHE, um potencial superior ao início da OER). Os espectros de impedância de Nyquist correspondentes são apresentados na Figura 18 (a). Para facilitar a comparação, a resistência do eletrólito (R_s) adquirida em altas frequências foi subtraída de cada espectro. Para uma representação mais concisa, simplificamos o modelo de circuito

equivalente em um circuito de *Randles* (Figura 18 (b)). Este modelo compreende a resistência do eletrólito (R_s), sem qualquer natureza capacitiva, e uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) em paralelo com um elemento de fase constante (CPE_{dl}), delineando a taxa geral da reação de oxidação da água ($4OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 + 4e^-$). No modelo, o CPE_{dl} é utilizado em vez de um capacitor para acomodar qualquer não-homogeneidade presente na superfície dos catalisadores. A expressão de impedância para o CPE_{dl} é definida por:

$$Z_{CPE_{dl}}(\omega) = (Y_0)^{-1} \cdot (i\omega)^{-\varphi} \quad \text{Equação (3)}$$

Esta é uma equação de dispersão muito geral, onde Y_0 é a pseudo-capacitância/pré-fator do CPE_{dl} , ω é a frequência angular, e φ é o parâmetro CPE_{dl} que está relacionado à relaxação do semicírculo de impedância no plano complexo. A verdadeira capacitância (C_{dl}) é então calculada por:

$$C_{dl} = \frac{(Y_0 \cdot R)^{1/\varphi}}{R} \quad \text{Equação (4)}$$

Para $\varphi = 0$, representa uma resistência com $R = Y_0$, quando $\varphi = 1$, o CPE é um capacitor puro com $C_{dl} = Y_0$, e para $\varphi = 0,5$, representa um *Warburg* (natureza de difusão) (Melo *et al.*, 2021). Os dados ajustados são detalhados na Tabela 4. Cada gráfico de Nyquist exibe uma resposta semicircular, indicando uma constante de tempo característica diretamente resultante do processo faradaico. Nesse contexto, foi realizada uma análise da Função de Distribuição de Tempos de Relaxação (DFRT) utilizando um procedimento analítico (Boukamp e Rolle, 2018). Isso envolveu a consideração da seguinte equação para a dispersão $R_{ct}||CPE_{dl}$:

$$R \cdot G(\tau) = \frac{R_{ct}}{2\pi} \cdot \frac{\sin((1-\varphi)\pi)}{\cosh\left(\varphi \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)\right) - \cos((1-\varphi)\pi)} \quad \text{Equação (5)}$$

onde $\tau_0 = \sqrt[1-\varphi]{R_{ct} \cdot Y_0}$ corresponde à constante de tempo característico da resposta do eletrodo. Isso leva a uma função simétrica quando plotada em uma escala $\log_{10}(\tau)$ (FWHM $\sim 0,002$ s), conforme mostrado na Figura 18 (c). As

constantes de tempo caem dentro de uma faixa semelhante ($\sim 10^{-3}$ s), com uma ligeira diminuição notável para a amostra CFO-SBS, indicando um processo mais rápido ligado à sua menor resistência de transferência de carga (R_{ct}). Consequentemente, a sequência observada para R_{ct} segue: CFO-SBS (0,17 Ω) < CFO-SG (0,23 Ω) < CFO-HEM (0,28 Ω), Figura 18 (a). Esta sequência corresponde a uma menor sobretensão de OER para o eletrodo CFO-SBS.

Além disso, os valores ϕ -CPEdl encontrados em torno de 0,8 são tipicamente associados a uma capacitância de dupla camada. Os valores de Cdl observados de $\sim 10^{-2}$ F cm⁻² são consistentes com aqueles relatados em estudos anteriores (Chakthranont *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2024). Note que eventos mais complexos são esperados, potencialmente envolvendo a adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrodo.

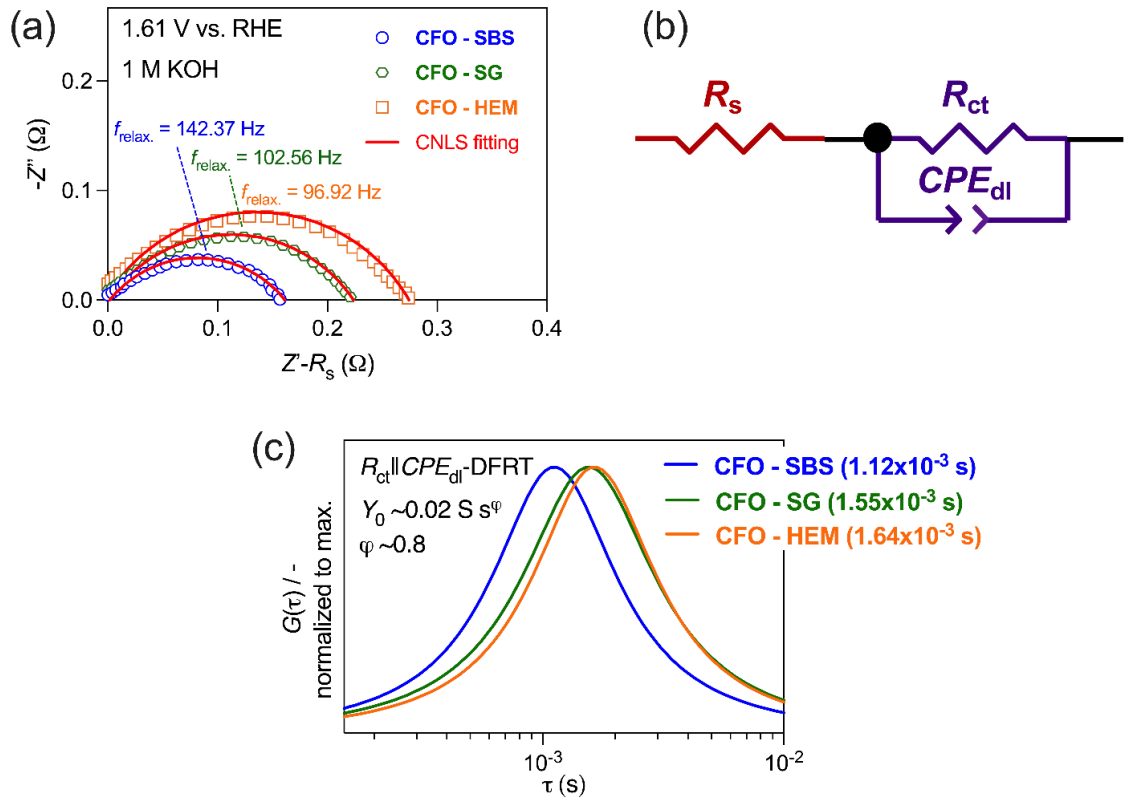


Figura 18 - Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) de CFO-SBS, CFO-SG e CFO-HEM: a) Diagramas de Nyquist (frequências de relaxação obtidas de acordo com: $f_{relax.} = (2\pi \cdot R_{ct} \cdot C_{dl})^{-1}$); b) Modelo para o circuito de *Randles* e c) DFRTs normalizados (para o valor máximo) utilizando uma metodologia descrita de Boukamp e Rolle, 2018.

6. Conclusão

Com base nos resultados obtidos, a síntese de ferrita de cálcio (CaFe_2O_4) foi realizada com sucesso utilizando três diferentes metodologias: sol-gel, Solution Blow Spinning (SBS) e moagem de alta energia (HEM). Cada uma dessas técnicas demonstrou capacidades distintas na produção de amostras com diferentes características microestruturais e eletroquímicas. A técnica sol-gel mostrou-se eficiente na obtenção de partículas com alta pureza e tamanho controlado, enquanto o SBS se destacou pela produção de fibras ultrafinas e homogêneas. Por outro lado, a moagem de alta energia proporcionou a formação de partículas com alta densidade de defeitos e propriedades magnéticas ajustáveis.

Os resultados de difração de raios X (DRX) confirmaram a formação da fase ortorrômbica de CaFe_2O_4 em todas as amostras, mas com variações na cristalinidade dependendo da metodologia de síntese. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (FESEM) revelaram que as amostras sintetizadas por SBS apresentaram uma morfologia fibrosa uniforme, enquanto as amostras de sol-gel e HEM mostraram partículas de formas e tamanhos variados. As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman corroboraram a presença dos modos vibracionais característicos da estrutura de CaFe_2O_4 , com pequenas diferenças atribuídas às condições específicas de síntese de cada método. A espectroscopia Mössbauer destacou a predominância de íons Fe^{3+} em todas as amostras, confirmando a natureza química homogênea das ferritas sintetizadas.

A análise eletroquímica das amostras revelou que a morfologia da CaFe_2O_4 produzida via SBS apresentou a melhor resposta catalítica para a reação de evolução de oxigênio (OER). Esta amostra alcançou uma performance de geração de densidades de corrente de 10 mA cm^{-2} com um sobrepotencial (η) de 300 mV, inclinação Tafel de 41 mV dec^{-1} e atividade específica (SA) de $10,56 \text{ mA cm}^{-2}$. Além disso, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostrou que a amostra SBS possui menor resistência de transferência de carga (R_{ct}), indicando uma cinética de reação mais eficiente comparada às amostras

sol-gel e HEM. Esses resultados sugerem que a estrutura fibrosa obtida pelo SBS facilita a difusão dos reagentes e melhora a eficiência catalítica do material.

Em conclusão, o estudo comparativo das três metodologias de síntese destacou a técnica de Solution Blow Spinning (SBS) como a mais promissora para a produção de ferrita de cálcio com alta atividade catalítica para a reação de evolução de oxigênio. A capacidade do SBS de produzir fibras com alta área superficial e morfologia controlada foi crucial para otimizar o desempenho eletroquímico do material. Esses achados fornecem uma base sólida para futuras pesquisas e desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em CaFe_2O_4 , promovendo avanços na tecnologia de armazenamento e conversão de energia.

7. Referências Bibliográficas

ALTAF, A.; SOHAIL, M.; ALTAF, M.; NAFADY, A.; SHER, M.; WAHAB, M. A. Enhanced Electrocatalytic Activity of Amorphized LaCoO_3 for Oxygen Evolution Reaction. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 202300870, 2023.

AMRI, A.; JIANG, Z. T.; PRYOR, T.; YIN, C.-Y.; DJORDJEVIC, S. Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol–gel methods: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 316–328, ago. 2014.

ARANDIYAN, H.; MOFARAH, S. S.; WANG, Y.; CAZORLA, C.; JAMPAIAH, D.; GARBRECHT, M.; WILSON, K.; LEE, A. F.; ZHAO, C.; MASCHMEYER, T. Impact of Surface Defects on LaNiO_3 Perovskite Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 58, p. 14418–14426, 2021.

ARAÚJO, A. J. M.; GRAÇA, V. C. D.; RAIMUNDO, R. A.; FILHO, A. C. L.; MACEDO, D. A.; LOUREIRO, F. J. A. A new layered barium cobaltite electrode for protonic ceramic cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, n. 2, p. 840–853, 2023.

ARAUJO, R. N.; NASCIMENTO, E. P.; RAIMUNDO, R. A.; MACEDO, D. A.; MASTELARO, V. R.; NEVES, G. A.; MORALES, M. A.; MENEZES, R. R. Hybrid hematite/calcium ferrite fibers by solution blow spinning: Microstructural, optical and

magnetic characterization. **Ceramics International**, n. June, 2021.

ARAUJO, R. N.; NASCIMENTO, E. P.; SALES, H. B.; SILVA, M. R.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. CaFe₂O₄ ferrite nanofibers via solution blow spinning (SBS). **Ceramica**, v. 66, n. 380, p. 467–473, 2020.

BALASUBRAMANIAN, P.; SETTU, R.; CHEN, S. M.; CHEN, T. W.; SHARMILA, G. A new electrochemical sensor for highly sensitive and selective detection of nitrite in food samples based on sonochemical synthesized Calcium Ferrite (CaFe₂O₄) clusters modified screen printed carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 524, p. 417–426, 2018.

BERCHMANS, L. J.; KARTHIKEYAN, R.; HELAN, M.; BERCHMANS, S.; ŠEPELAK, V.; BECKER, K. D. Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of nano crystalline calcium ferrite. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 10, p. 1451–1457, 2011.

BERCHMANS, L. J.; MYNDYK, M.; SILVA, K. L. DA; FELDHOFF, A.; ŠUBRT, J.; HEITJANS, P.; BECKER, K. D.; ŠEPELÁK, V. A rapid one-step mechanosynthesis and characterization of nanocrystalline CaFe₂O₄ with orthorhombic structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 500, n. 1, p. 68–73, 2010.

BILAS, R.; SRIRAM, K.; MAHESWARI, P. U.; SHERIFFA BEGUM, K. M. M. Highly biocompatible chitosan with super paramagnetic calcium ferrite (CaFe₂O₄) nanoparticle for the release of ampicillin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 513–525, 2017.

BILGIN SIMSEK, E.; TUNA, Ö. Building synergism through heterojunction of n-CaTiO₃ with p-CaFe₂O₄ for upgraded photocatalytic degradation of pharmaceuticals. **Powder Technology**, v. 411, n. January, 2022.

BOUKAMP, B. A.; ROLLE, A. Use of a distribution function of relaxation times (DFRT) in impedance analysis of SOFC electrodes. **Solid State Ionics**, v. 314, n. November 2017, p. 103–111, jan. 2018.

CAI, J.; LI, S.; QIN, G. Interface engineering of Co₃O₄ loaded CaFe₂O₄/Fe₂O₃ heterojunction for photoelectrochemical water oxidation. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 92–98, 2019.

CHAKTHRANONT, P.; KIBSGAARD, J.; GALLO, A.; PARK, J.; MITANI, M.; SOKARAS, D.; KROLL, T.; SINCLAIR, R.; MOGENSEN, M. B.; JARAMILLO, T. F. Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 8, p. 5399–5409, 2017.

CHEN, J.; WU, J.; LIU, Y.; HU, X.; GENG, D. Assemblage of Perovskite LaNiO₃ Connected With In Situ Grown Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as High-Performance Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 215, n. 21, p. 1–7, 2018.

CHEN, L.; HE, Y.; ZHANG, J.; MAO, Z.; ZHAO, Y. J.; CHEN, X. The oxygen octahedral distortion induced magnetic enhancement in multiferroic Bi_{1-x}Yb_xFe_{0.95}Co_{0.05}O₃ powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 327–330, 15 ago. 2014.

DANILOVIC, N. *et al.* Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 14, p. 2474–2478, 2014.

DANTAS, A. P.; RAIMUNDO, R. A.; NETO, P. F. C.; LOPES, C. M. S.; SANTOS, J. R. D.; LOUREIRO, F. J. A.; PEREIRA, T. O.; MORALES, M. A.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. Copper oxide nanofibers obtained by solution blow spinning as catalysts for oxygen evolution reaction. **Ceramics International**, 2024.

DAS, A. K.; GOVINDARAJ, R.; SRINIVASAN, A. Structural and magnetic properties of sol-gel derived CaFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 451, p. 526–531, 2018.

FERREIRA, L. S.; SILVA, T. R.; SILVA, V. D.; RAIMUNDO, R. A.; SIMÕES, T. A.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; MORALES, M. A.; MACEDO, D. A. Spinel ferrite MFe₂O₄ (M = Ni, Co, or Cu) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction. **Advanced Powder Technology**, v. 33, n. 1, 1 jan. 2022.

FERREIRA, L. S.; SILVA, T. R.; SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; ARAÚJO, A. J. M.; MORALES, M. A.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni). **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 2, p. 604–613, 2020.

FRANKCOMBE, T. J.; LIU, Y. Interpretation of Oxygen 1s X-ray Photoelectron Spectroscopy of ZnO. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 14, p. 5468–5474, 2023.

FULGÊNCIO, E. B. G. A.; MELO, K. P. V.; SILVA, R. M.; GRILO, J. P. F.; CAIGNAERT, V.; CESÁRIO, M. R.; CAMPOS, L. F. A.; MACEDO, D. A. Misfit Ca-cobaltite from a mixture of mollusk shells and cobalt oxide as potential SOFC cathode material. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9564–9567, out. 2017.

GARCIA, A. C.; KOPER, M. T. M. Effect of Saturating the Electrolyte with Oxygen on the Activity for the Oxygen Evolution Reaction. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 10, p. 9359–9363, 2018.

GHANEM, M. A.; AMER, M. S.; ARUNACHALAM, P.; AL-MAYOUF, A. M.; WELLER, M. T. Role of rhodium doping into lanthanum cobalt oxide (LaCoO₃) perovskite and the induced bifunctional activity of oxygen evolution and reduction reactions in alkaline medium. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 104256, 2022.

GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 10, p. 2696–2767, 2018.

GUTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. **Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Application**. [s.l.] Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.

HU, C.; ZHANG, L.; GONG, J. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 9, p. 2620–2645, 2019.

HUANG, J.; HAN, J.; WANG, R.; ZHANG, YUANYUAN; WANG, X.; ZHANG, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, YUMIN; SONG, B.; JIN, S. Improving Electrocatalysts for Oxygen Evolution Using Ni_xFe_{3-x}O₄/Ni Hybrid Nanostructures Formed by Solvothermal Synthesis. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 7, p. 1698–1707, 2018.

JIANG, X.; DONG, Y.; ZHANG, Z.; LI, J.; QIAN, J.; GAO, D. Cation substitution of B-site in LaCoO₃ for bifunctional oxygen electrocatalytic activities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 878, p. 160433, 2021.

KEERTHANA, S. P.; YUVAKKUMAR, R.; RAVI, G.; VARSHINI, V.; VELAUTHAPILLAI, D. Investigation of g-C₃N₄ ratio on CaFe₂O₄ to remove toxic pollutants from wastewater. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 7, n. May, p. 100143, 2022.

KENFOUD, H.; NASRALLAH, N.; BAALOUJ, O.; MEZIANI, D.; CHAABANE, T.; TRARI, M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) onto the spinel CaFe₂O₄ nanoparticles. **Optik**, v. 223, n. September, 2020.

KHANNA, L.; VERMA, N. K. Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 336, p. 1–7, 2013.

KHANNA, L.; VERMA, NARENDRA K. PEG/CaFe₂O₄ nanocomposite: Structural, morphological, magnetic and thermal analyses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 427, p. 68–75, 2013.

KIM, J.; CHEN, X.; SHIH, P. C.; YANG, H. Porous Perovskite-Type Lanthanum Cobaltite as Electrocatalysts toward Oxygen Evolution Reaction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 11, p. 10910–10917, 2017.

KUMAR DAS, A.; SRINIVASAN, A. Structural transition and associated magnetic properties of heat treated electrospun one-dimensional CaFe₂O₄. **Chemical Physics Letters**, v. 786, n. August 2021, p. 139169, 2022.

LAL, G.; PUNIA, K.; DOLIA, S. N.; ALVI, P. A.; DALELA, S.; KUMAR, S. Rietveld refinement, Raman, optical, dielectric, Mössbauer and magnetic characterization of superparamagnetic fcc-CaFe₂O₄ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 45, n. 5, p. 5837–5847, 2019.

LEE, Y.; SUNTIVICH, J.; MAY, K. J.; PERRY, E. E.; SHAO-HORN, Y. Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 3, p. 399–404, 2012.

LI, J.; YANG, F.; DU, Y.; CAI, X.; HU, Q.; ZHANG, J. Bi_{0.15}Sr_{0.85}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite: A novel bifunctional oxygen electrocatalyst with superior durability in alkaline media. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 108, p. 158–163, 2022.

LI, M.; XIONG, Y.; LIU, X.; BO, X.; ZHANG, Y.; HAN, C.; GUO, L. Facile synthesis

of electrospun MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. **Nanoscale**, v. 7, n. 19, p. 8920–8930, 21 maio 2015.

LI, X.; WANG, H.; CUI, Z.; LI, Y.; XIN, S.; ZHOU, J.; LONG, Y.; JIN, C.; GOODENOUGH, J. B. Exceptional oxygen evolution reactivities on CaCoO_3 and SrCoO_3 . **Science Advances**, v. 5, n. 8, p. 3–9, 2019.

LIMA, C. G. M.; ARAÚJO, A. J. M.; SILVA, R. M.; RAIMUNDO, R. A.; GRILO, J. P. F.; CONSTANTINESCU, G.; KOVALEVSKY, A. V.; MACEDO, D. A. Electrical assessment of brownmillerite-type calcium ferrite materials obtained by proteic sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 299, n. January, 2021.

LIMA, M. A. S.; RAIMUNDO, R. A.; ARAÚJO, A. J. M.; OLIVEIRA, J. F. G. D. A.; LOUREIRO, F. J. A.; MACEDO, D. A.; MORALES, M. A. Nickel-Copper-Carbon based electrocatalysts for oxygen evolution reaction: Sol-gel synthesis using chitosan. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 51, p. 663–675, 2024.

LIU, X.; AN, S.; WANG, Y.; YANG, Q.; ZHANG, L. Rapid selective separation and recovery of a specific target dye from mixture consisted of different dyes by magnetic Ca-ferrites nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 517–526, 2015.

LIU, X.; JIANG, J.; JIA, Y.; JIN, A.; CHEN, X.; ZHANG, F.; HAN, H. P-Type CaFe_2O_4 semiconductor nanorods controllably synthesized by molten salt method. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 381–386, 2016.

LOURENÇO, C. S.; RAIMUNDO, R. A.; ALVES, R. F.; SILVA, T. R.; LOUREIRO, F. J. A.; LIMA, M. J. S.; LIMA, B. A. S. G.; MACEDO, D. A.; MORALES, M. A.; SOARES, M. M.; GOMES, U. U. Electrochemical assessment of refractory metallic catalysts for application in oxygen evolution reaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 182, 1 nov. 2023.

LU, F.; ZHOU, M.; ZHOU, Y.; ZENG, X. First-Row Transition Metal Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction under Alkaline Conditions: Basic Principles and Recent Advances. **Small**, v. 13, n. 45, p. 1–18, 2017.

M. S. SILVA, M.; RAIMUNDO, R. A.; SILVA, T. R.; J. M. ARAÚJO, A.; MACEDO, D. A.; MORALES, M. A.; SOUZA, C. P.; SANTOS, A. G.; LOPES-MORIYAMA, A.

L. Morphology-controlled NiFe₂O₄ nanostructures: Influence of calcination temperature on structural, magnetic and catalytic properties towards OER. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 933, 15 mar. 2023.

MAEDA, K. *et al.* Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for Hydrogen and Oxygen evolution under visible light. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 24, p. 4096–4099, 2010.

MANEESARD, P.; SOMSONGKUL, V.; CHIRAWATKUL, P.; SAIYASOMBAT, C.; VANNIER, R. N.; KONGMARK, C. Flexible Ni-Based Bimetallic Spinel Oxide (NiM₂O₄, M = Mn, Fe, Co) Electrodes for Supercapacitor Applications. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 2400003, p. 1–7, 2024.

MANOHAR, A.; KRISHNAMOORTHY, C. Structural, optical, dielectric and magnetic properties of CaFe₂O₄ nanocrystals prepared by solvothermal reflux method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 818–827, out. 2017.

MANOHAR, A.; VIJAYAKANTH, V.; KIM, K. H. Influence of Ca doping on ZnFe₂O₄ nanoparticles magnetic hyperthermia and cytotoxicity study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, p. 161276, 2021.

MANOHAR, A.; VIJAYAKANTH, V.; MAMEDA, N.; SIVAJEE GANESH, K.; HYEON KI, K. Revolutionizing nanoscience: Exploring the multifaceted applications and cutting-edge advancements in spinel CaFe₂O₄ nanoparticles – A review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 161, n. October 2023, p. 111999, 2024.

MATTEAZZI, P.; CAËR, G. LE. Synthesis of Nanocrystalline Alumina–Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 10, p. 2749–2755, 1992.

MELO, B. M. G.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; COSTA, L. C.; GRAÇA, M. P. F. DFRTtoEIS: An easy approach to verify the consistency of a DFRT generated from an impedance spectrum. **Electrochimica Acta**, v. 366, 2021.

MERLINI, M.; HANFLAND, M.; GEMMI, M.; HUOTARI, S.; SIMONELLI, L.; STROBEL, P. Fe³⁺ spin transition in CaFe₂O₄ at high pressure. **American Mineralogist**, v. 95, n. 1, p. 200–203, 2010.

MOHAPATRA, D.; SARKAR, D. Effect of in situ spinel seeding on synthesis of MgO-

rich MgAl₂O₄ composite. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7286–7293, 2007.

NAIR, P. A. K.; VASCONCELOS, W. L.; PAINE, K.; CALABRIA-HOLLEY, J. A review on applications of sol-gel science in cement. **Construction and Building Materials**, v. 291, p. 123065, 2021.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; SAJJADI, S. M.; ISSAABADI, Z. Green Nanotechnology. *In*: NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, S. M.; SAJJADI, M.; ISSAABADI, Z.; ATAROD, M. B. T.-I. S. AND T. (Eds.). . **An Introduction to Green Nanotechnology**. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 28p. 145–198.

NAVAS, D.; FUENTES, S.; CASTRO-ALVAREZ, A.; CHAVEZ-ANGEL, E. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. **Gels**, v. 7, n. 4, 2021.

NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; KITCHIN, J. R.; CHEN, J. G.; PANDELOV, S.; STIMMING, U. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. J23, 2005.

PARDESHI, S. K.; PAWAR, R. Y. Optimization of reaction conditions in selective oxidation of styrene over fine crystallite spinel-type CaFe₂O₄ complex oxide catalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 609–615, 2010.

PASWAN, S. K.; KUMARI, S.; KAR, M.; SINGH, A.; PATHAK, H.; BORAH, J. P.; KUMAR, L. Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 151, n. October 2020, p. 109928, 2021.

PEDDARASI, S.; SARKAR, D. Mechanochemical effect on synthesis and sintering behavior of MgAl₂O₄ spinel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 262, n. January, p. 124275, 2021.

PETROVIČOVÀ, B.; XU, W.; MUSOLINO, M. G.; PANTÒ, F.; PATANÈ, S.; PINNA, N.; SANTANGELO, S.; TRIOLO, C. High-Entropy Spinel Oxides Produced via Sol-Gel and Electrospinning and Their Evaluation as Anodes in Li-Ion Batteries. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 12, n. 12, 1 jun. 2022.

POMOGAILO, A. D. Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites. **Colloid Journal**, v. 67, n. 6, p. 658–677, 2005.

RAIMUNDO, R. A.; SILVA, V. D.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; MACEDO, D. A.; MEDEIROS, E. S.; SOARES, M. M.; GOMES, U. U.; GOMES, R. M.; MORALES, M. A. Fe_{0.5}Co_{0.5}-Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon composite nanofibers prepared by solution blow spinning: Structure, morphology, Mössbauer spectroscopy, and application as catalysts for electrochemical water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 60, p. 25266–25279, 2022.

REIER, T.; OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1765–1772, 2012.

SANKAR, S.; SUGAWARA, Y.; ASSA ARAVINDH, S.; JOSE, R.; TAMAKI, T.; ANILKUMAR, G. M.; YAMAGUCHI, T. Tuning Palladium Nickel Phosphide toward Efficient Oxygen Evolution Performance. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 879–888, 2020.

SANTOS, J. R. D.; RAIMUNDO, R. A.; SILVA, T. R.; SILVA, V. D.; MACEDO, D. A.; LOUREIRO, F. J. A.; TORRES, M. A. M.; TONELLI, D.; GOMES, U. U. Nanoparticles of Mixed-Valence Oxides Mn_XCo_{3-X}O₄ (0 ≤ X ≤ 1) Obtained with Agar-Agar from Red Algae (Rhodophyta) for Oxygen Evolution Reaction. **Nanomaterials**, v. 12, n. 18, 2022.

SHEN, Z.; QU, M.; SHI, J.; OROPEZA, F. E.; LA PEÑA O'SHEA, V. A. DE; GORNI, G.; TIAN, C. M.; HOFMANN, J. P.; CHENG, J.; LI, J.; ZHANG, K. H. L. Correlating the electronic structure of perovskite La_{1-x}Sr_xCoO₃ with activity for the oxygen evolution reaction: The critical role of Co 3d hole state. **Journal of Energy Chemistry**, v. 65, p. 637–645, 2022.

SHENOY, S.; CHUAICHAM, C.; OKUMURA, T.; SEKAR, K.; SASAKI, K. Simple tactic polycondensation synthesis of Z-scheme quasi-polymeric g-C₃N₄/CaFe₂O₄ composite for enhanced photocatalytic water depollution via p-n heterojunction. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, n. P2, p. 139758, 2023.

SILVA, T. R.; RAIMUNDO, R. A.; SILVA, V. D.; SANTOS, JAKELINE R.D.; ARAÚJO, A. J. M.; JOÃO, J. F. G.; LIMA, L. C. DE; SILVA, F. F. DA; FERREIRA, L. DOS S.; MACEDO, D. A. Green synthesis of CuCo₂O₄-CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction. **International**

Journal of Hydrogen Energy, v. 48, n. 45, p. 17160–17176, 2023.

SILVA, T. R.; RAIMUNDO, R. A.; SILVA, V. D.; SANTOS, JAKELINE RAIANE D.; FERREIRA, L. S.; ARAÚJO, A. J. M.; LOUREIRO, F. J. A.; SILVA, F. F. DA; FAGG, D. P.; MACEDO, D. A. Green synthesis of MnCo_2O_4 nanoparticles grown on 3D nickel foam as a self-supported electrode for oxygen evolution reaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 672, 5 set. 2023.

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

SILVA, V. D.; RAIMUNDO, R. A.; SIMÕES, T. A.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; MORALES, M. A.; MACEDO, D. A.; MEDEIROS, E. S. Nonwoven Ni–NiO/carbon fibers for electrochemical water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 5, p. 3798–3810, jan. 2021.

SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; GRILO, J. P. F.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 15, p. 6648–6659, 21 maio 2020.

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

SUGAWARA, Y.; KAMATA, K.; ISHIKAWA, A.; TATEYAMA, Y.; YAMAGUCHI, T. Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis on CaFe_2O_4 and Its Reaction Mechanism. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 4, p. 3057–3066, 2021.

SUGAWARA, Y.; KAMATA, K.; YAMAGUCHI, T. Extremely Active Hydrogen Evolution Catalyst Electrochemically Generated from a Ruthenium-Based Perovskite-Type Precursor. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 2, p. 956–960, 2019.

SULAIMAN, N. H.; GHAZALI, M. J.; YUNAS, J.; RAJABI, A.; MAJLIS, B. Y.; RAZALI, M. Synthesis and characterization of CaFe_2O_4 nanoparticles via co-precipitation and auto-combustion methods. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 46–50, 2018.

ŠUTKA, A.; KODU, M.; PÄRNA, R.; SAAR, R.; JUHNEVICA, I.; JAANISO, R.; KISAND, V. Orthorhombic CaFe_2O_4 : A promising p-type gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 260–265, mar. 2016.

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

TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1503–1512, 1984.

TROTOCHAUD, L.; YOUNG, S. L.; RANNEY, J. K.; BOETTCHER, S. W. Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 18, p. 6744–6753, 2014.

VADIVEL, S.; MARUTHAMANI, D.; HABIBI-YANGJEH, A.; PAUL, B.; DHAR, S. S.; SELVAM, K. Facile synthesis of novel $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for degradation of methylene blue under visible-light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 480, p. 126–136, 2016.

VINOGRADOV, A. V.; VINOGRADOV, V. V. Low-temperature sol-gel synthesis of crystalline materials. **RSC Advances**, v. 4, n. 86, p. 45903–45919, 2014.

WALTER, M. G.; WARREN, E. L.; MCKONE, J. R.; BOETTCHER, S. W.; MI, Q.; SANTORI, E. A.; LEWIS, N. S. Solar water splitting cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 2010.

WANG, H.; CHEN, X.; HUANG, D.; ZHOU, M.; DING, D.; LUO, H. Cation Deficiency Tuning of LaCoO_3 Perovskite as Bifunctional Oxygen Electrocatalyst. **ChemCatChem**, v. 12, n. 10, p. 2768–2775, 2020.

WANG, J.; WANG, Y.; LIU, Y.; LI, S.; CAO, F.; QIN, G. Fabrication of CaFe_2O_4 nanofibers via electrospinning method with enhanced visible light photocatalytic activity. **Functional Materials Letters**, v. 10, n. 5, p. 4–8, 2017.

WANG, P.; ZHANG, S.; WANG, Z.; MO, Y.; LUO, X.; YANG, F.; LV, M.; LI, Z.; LIU, X. Manganese-based oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 11, p. 5476–5494, 2023.

WANG, S. F.; ZU, X. T.; SUN, G. Z.; LI, D. M.; HE, C. D.; XIANG, X.; LIU, W.; HAN, S. B.; LI, S. Highly dispersed spinel (Mg, Ca, Ba)-ferrite nanoparticles: Tuning the particle size and magnetic properties through a modified polyacrylamide gel route. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19133–19140, 2016.

XIE, R.; NIE, Z.; HU, X.; YU, Y.; ARUTA, C.; YANG, N. Pr-Doped LaCoO₃ toward Stable and Efficient Oxygen Evolution Reaction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 9, p. 9057–9065, 2021.

YAMADA, I. *et al.* Systematic Study of Descriptors for Oxygen Evolution Reaction Catalysis in Perovskite Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 49, p. 27885–27892, 13 dez. 2018.

YU, J.; YU, F.; YUEN, M. F.; WANG, C. Two-dimensional layered double hydroxides as a platform for electrocatalytic oxygen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 15, p. 9389–9430, 2021.

ZARGAR, T.; KERMANPUR, A. Effects of hydrothermal process parameters on the physical, magnetic and thermal properties of Zn_{0.3}Fe_{2.7}O₄ nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 7, p. 5794–5804, 2017.

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307–326, 2010.

ZHANG, Z.; WANG, W. Solution combustion synthesis of CaFe₂O₄ nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst. **Materials Letters**, v. 133, p. 212–215, 2014.

ZHAO, B.; ZHANG, L.; ZHEN, D.; YOO, S.; DING, Y.; CHEN, D.; CHEN, Y.; ZHANG, Q.; DOYLE, B.; XIONG, X.; LIU, M. A tailored double perovskite nanofiber catalyst enables ultrafast oxygen evolution. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–9, 2017.