



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

Dissertação de Mestrado

**Nanofibras de óxidos mistos de cobalto e manganês
obtidas por *Solution Blow Spinning* (SBS) como
catalisadores para reação de evolução de oxigênio**

Thiago Oliveira Pereira

João Pessoa – PB
Junho de 2025

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

P436n Pereira, Thiago Oliveira.

Nanofibras de óxidos mistos de cobalto e manganês obtidas por solution blow spinning (SBS) como catalisadores para reação de evolução de oxigênio / Thiago Oliveira Pereira. - João Pessoa, 2025.
80 f. : il.

Orientação: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, Rafael Alexandre Raimundo.

Coorientação: Marco Antonio Morales Torres.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Nanotecnologia. 2. Conversão de energia. 3. Hidrogênio verde. 4. Óxido de cobalto. I. Dutra, Ricardo Peixoto Suassuna. II. Raimundo, Rafael Alexandre. III. Torres, Marco Antonio Morales. IV. Título.

UFPB/BC

CDU 620.3(043)

THIAGO OLIVEIRA PEREIRA

Nanofibras de óxidos mistos de cobalto e manganês obtidas por *Solution Blow Spinning* (SBS) como catalisadores para reação de evolução de oxigênio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais.

Linha de pesquisa: Materiais elétricos, magnéticos e para conversão/armazenamento de energia.

1º Orientador: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
2º Orientador: Dr. Rafael Alexandre Raimundo
Coorientador: Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres

João Pessoa – PB
16 de junho de 2025

THIAGO OLIVEIRA PEREIRA

Nanofibras de óxidos mistos de cobalto e manganês obtidas por *Solution Blow Spinning* (SBS) como catalisadores para reação de evolução de oxigênio

Documento assinado digitalmente
gov.br RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
Data: 02/07/2025 15:38:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
(Presidente, orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br DANIEL ARAUJO DE MACEDO
Data: 27/06/2025 15:00:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
gov.br FAUSTHON FRED DA SILVA
Data: 01/07/2025 10:56:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FAUSTHON FRED DA SILVA
(Examinador Externo ao Programa)

Assinado por: **Francisco José Almeida Loureiro**
Data: 2025.06.20 09:34:37 +0100



Prof. Dr. FRANCISCO JOSÉ ALMEIDA LOUREIRO
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
gov.br HUDSON GIOVANI ZANIN
Data: 27/06/2025 13:34:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. HUDSON GIOVANI ZANIN
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
gov.br RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO
Data: 01/07/2025 10:50:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
gov.br THIAGO OLIVEIRA PEREIRA
Data: 01/07/2025 14:27:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

THIAGO OLIVEIRA PEREIRA
(Discente)

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe, por estar sempre ao meu lado, apoiando cada uma de minhas escolhas com amor e dedicação.

Ao Prof. Dr. Ricardo Dutra, pela orientação cuidadosa e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Daniel Macedo, pelo incentivo constante e pelas contribuições fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Eliton Medeiros, minha sincera gratidão por me acolher em seu laboratório, pelos ensinamentos científicos, conselhos e pelas valiosas conversas.

Aos Drs. Rafael Alexandre e Ricardo Alves, agradeço imensamente pela ajuda, pelas sugestões, pela paciência e pelo companheirismo. Sem vocês, muitos dos avanços desta jornada não teriam sido possíveis.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, com equipamentos, análises, discussões e apoio técnico.

Aos colegas do GIME-UFPB e do LAMAB-UFPB, e aos amigos presentes no cotidiano, pelo convívio e parceria ao longo dessa trajetória.

A todas as pessoas que fazem parte da minha vida e a tornam mais leve com sua presença.

A Luiz, por estar ao meu lado nos altos e baixos. Minha eterna gratidão pelo seu amor, expressado nas mais diversas formas.

À CAPES, pelo apoio financeiro por meio da concessão da bolsa de mestrado.

E, por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigado.

"Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien: c'est aussi un enfant placé en face des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme un conte de fées"

Marie Curie

Resumo

Os impactos ambientais decorrentes do uso indiscriminado de combustíveis fósseis têm impulsionado a busca por fontes de energia com baixa emissão de carbono. Nesse cenário, o hidrogênio verde, obtido pela eletrólise da água utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis, surge como uma solução promissora para a descarbonização de setores industriais, como a produção de amônia e aço. No entanto, ambas as semirreações envolvidas na eletrólise da água requerem catalisadores eficientes, cujos materiais de referência são geralmente caros e escassos. Visando alternativas mais acessíveis e abundantes, óxidos à base de cobalto e manganês (Co_3O_4 , MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4), com morfologia de nanofibras, foram sintetizados por meio da técnica de *solution blow spinning* (SBS) e avaliados como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER). As propriedades estruturais, morfológicas e superficiais dos materiais foram investigadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). Os resultados obtidos por DRX, FTIR e Raman mostraram-se coerentes com os dados reportados na literatura, validando a síntese e caracterização dos materiais. A caracterização eletroquímica para a OER, conduzida em eletrólito de KOH 1,0 M, revelou que as amostras de CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 apresentaram sobretensões de 330, 348 e 375 mV, respectivamente, para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Ensaios de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica corroboraram esses resultados. Os eletrodos mostraram excelente estabilidade, mantendo o desempenho por até 20 h de operação contínua. A análise detalhada da química superficial através de XPS evidenciou que as amostras com maior concentração de vacâncias de oxigênio apresentaram transferência de carga aprimorada e maior concentração de espécies de Mn reduzido, favorecendo a eletrocatalise. Esses resultados evidenciam o potencial do uso de cobalto e manganês na produção de catalisadores para OER.

Palavras-chave: conversão de energia, hidrogênio verde, espinélio, óxido de cobalto.

Abstract

The environmental impacts resulting from the indiscriminate use of fossil fuels have driven the search for low-carbon energy sources. In this context, green hydrogen, produced via water electrolysis powered by electricity from renewable sources, emerges as a promising solution for decarbonizing industrial sectors such as ammonia and steel production. However, both half-reactions involved in water electrolysis require efficient catalysts, and the benchmark materials are typically expensive and scarce. Seeking more accessible and abundant alternatives, cobalt- and manganese-based oxides (Co_3O_4 , MnCo_2O_4 , and CoMn_2O_4), with nanofiber morphology were synthesized via solution blow spinning (SBS) and evaluated as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). The structural, morphological, and surface properties of the materials were investigated using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD, FTIR, and Raman results were consistent with those reported in the literature, validating the synthesis and characterization of the materials. Electrochemical characterization for the OER, conducted in 1,0 M KOH electrolyte, revealed that the CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 , and Co_3O_4 samples exhibited overpotentials of 330, 348, and 375 mV, respectively, to reach a current density of 10 mA cm^{-2} . Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy further corroborated these findings. The electrodes demonstrated excellent stability, maintaining their performance for up to 20 hours of continuous operation. Detailed surface chemistry analysis via XPS showed that samples with a higher concentration of oxygen vacancies exhibited enhanced charge transfer and higher concentration of reduced Mn species, facilitating the electrocatalysis. These results highlight the potential of cobalt and manganese as viable materials for OER catalyst development.

Key-words: energy conversion, green hydrogen, spinel, cobalt oxide.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	Produção de energia.....	14
3.1.1	Cenário energético global	14
3.1.2	Brasil e hidrogênio: potencial, investimentos, inovação e políticas.....	15
3.2	Eletrólise da água.....	18
3.2.1	Fundamentos.....	18
3.2.2	Mecanismos de reação	19
3.2.2.1	Reação de evolução do hidrogênio	19
3.2.2.2	Reação de evolução do oxigênio	21
3.2.3	Parâmetros das reações eletroquímicas	24
3.2.3.1	Sobrepotencial e inclinação de Tafel	24
3.2.3.2	Área superficial eletroquimicamente ativa	25
3.2.3.3	Frequência de rotatividade.....	26
3.2.3.4	Atividade de massa e atividade específica	27
3.2.3.5	Estabilidade	27
3.2.3.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	28
3.3	Catalisadores para reação de evolução do oxigênio	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Síntese dos materiais	30
4.2	Caracterização microestrutural, morfológica e química.....	32
4.2.1	Difração de raios X.....	32
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	33

4.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	33
4.2.4	Espectroscopia Raman.....	33
4.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X.....	33
4.3	Medidas eletroquímicas.....	34
4.3.1	Configuração experimental e preparo do eletrodo de trabalho.....	34
4.3.2	Voltametria de varredura linear	34
4.3.3	Voltametria cíclica	35
4.3.4	Cronopotenciometria	36
4.3.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1.1	Caracterização microestrutural	37
5.1.1.1	Difração de raios X.....	37
5.1.1.2	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	38
5.1.1.3	Transformada de Fourier no infravermelho.....	40
5.1.1.4	Espectroscopia Raman.....	42
5.1.1.5	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X.....	44
5.1.2	Medidas eletroquímicas.....	46
5.1.2.1	Voltametria de varredura linear	46
5.1.2.2	Voltametria cíclica	51
5.1.2.3	Atividade específica e de massa	52
5.1.2.4	Frequência de rotatividade.....	54
5.1.2.5	Cronopotenciometria	55
5.1.2.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	56
5.1.2.7	Caracterizações pós OER	58
6	CONCLUSÃO.....	59
	REFERÊNCIAS	61
	ANEXO A	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Participação das diferentes fontes de energia no mix energético de consumo de energia primária mundial para 2023. Outras renováveis incluem eólica, solar, geotermal e biomassa.....	14
Figura 2 – Participação de combustíveis fosseis, fontes de energia renováveis e energia nuclear na produção de enérgica elétrica mundialmente em porcentagem desde 2007 até 2023 [2,38,39].	15
Figura 3 – Mecanismos de reação propostos para OER.....	22
Figura 4 – Ilustração esquemática do procedimento de síntese das nanofibras inorgânicas através da técnica SBS.....	32
Figura 5 – Padrões de DRX com refinamento Rietveld das nanofibras de (a) MnCo ₂ O ₄ , (b) CoMn ₂ O ₄ e (c) Co ₃ O ₄ obtidas por SBS.	37
Figura 6 – Micrografias FESEM de nanofibras de (a) MnCo ₂ O ₄ , (b) CoMn ₂ O ₄ e (c) Co ₃ O ₄ produzidas via SBS e suas respectivas análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).	40
Figura 7 – Espectros de FTIR de nanofibras de MnCo ₂ O ₄ , CoMn ₂ O ₄ e Co ₃ O ₄	41
Figura 8 – Espectros de Raman de nanofibras de (a) MnCo ₂ O ₄ , (b) CoMn ₂ O ₄ e (c) Co ₃ O ₄	43
Figura 9 – Deconvolução do espectro de Raman de nanofibras de MnCo ₂ O ₄	43
Figura 10 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de (a) MnCo ₂ O ₄ e seus espectros de (a.1) O 1s, (a.2) Co 2p e (a.3) Mn 2p; (b) CoMn ₂ O ₄ e seus espectros de (b.1) O 1s, (b.2) Co 2p e (b.3) Mn 2p; (c) nanofibras de Co ₃ O ₄ e seus espectros de (c.1) O 1s e (c.2) Co 2p.....	45
Figura 11 – Curvas de LSV para OER das nanofibras produzidas por SBS e seus sobrepotenciais em densidade de corrente a 10 mA cm ⁻²	47
Figura 12 – Sobrepotenciais dos catalisadores em diferentes densidades de corrente para OER.	47
Figura 13 – Inclinação de Tafel dos catalisadores para a OER.	49
Figura 14 – Voltametria cíclica dos catalisadores (a) MnCo ₂ O ₄ , (b) CoMn ₂ O ₄ e (c) Co ₃ O ₄ . Capacitância de dupla camada obtida através da corrente anódica em função das taxas de varredura.	51

Figura 15 – Valores de ECSA calculados para as nanofibras de MnCo ₂ O ₄ , CoMn ₂ O ₄ e Co ₃ O ₄	52
Figura 16 – Atividade específica.....	53
Figura 17 – Atividade de massa.....	54
Figura 18 – Frequência de reação.....	55
Figura 19 – Cronopotenciometria.....	56
Figura 20 – Gráficos de Nyquist (a,b) com inserção do circuito equivalente utilizando para obter a curva de ajuste e Bode (c,d) nos potenciais de 1,5 e 1,6 V vs. RHE.....	58
Figura 21 – (a) Padrões de DRX após a OER, com inserções ampliadas para destacar picos de difração menores do material catalisador sobre o substrato de espuma de níquel. (b) Espectros de FTIR antes e depois da OER. (c) Imagens de FESEM após a OER. Todas as análises foram realizadas para MnCo ₂ O ₄ , CoMn ₂ O ₄ e Co ₃ O ₄	59

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Tabela 1 – Parâmetros de rede da célula unitária e os fatores de concordância obtidos através de refinamento de Rietveld para as nanofibras produzidas por SBS.	38
Tabela 2 – Área dos picos e razão das áreas entre as espécies de O, Co e Mn obtida a partir dos dados de ajuste dos picos de XPS.	46
Tabela 3 – Comparaçao da performance de catalisadores para OER em substrato de espuma de níquel KOH 1,0 M.	48
Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de impedância para CoMn ₂ O ₄ , MnCo ₂ O ₄ e Co ₃ O ₄	58

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, são atualmente a principal fonte de energia do planeta, contabilizando mais de 80% do consumo energético global. Os impactos ambientais decorrentes de seu uso extensivo, como o aumento da temperatura média global, têm acelerado a busca por alternativas energéticas de menor impacto ambiental com o intuito de mitigar as mudanças climáticas [1,2].

Entre essas alternativas, o hidrogênio produzido por meio da eletrólise da água destaca-se como um vetor energético promissor para um futuro próximo. Quando comparado com outros combustíveis, o hidrogênio apesar de possuir grande densidade energética gravimétrica (MJ/kg), tem baixa densidade energética volumétrica (MJ/L), o que o torna inviável atualmente como alternativa para diminuir emissão de carbono no setor de transporte[3]. Porém, o hidrogênio de baixa emissão de carbono é uma promissora aposta para descarbonizar outros setores através da produção de derivados como metanol, amônia e aço [4–7].

O processo de eletrólise envolve duas semirreações fundamentais: a reação de evolução do hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*), que ocorre no cátodo, e a reação de evolução do oxigênio (OER, *Oxygen Evolution Reaction*), que ocorre no ânodo [8]. Embora o hidrogênio gerado por eletrólise apresente grande potencial, a OER enfrenta desafios significativos devido à sua cinética lenta, resultante de um mecanismo de transferência de elétrons em múltiplas etapas, o que gera maior gasto de energia (altos sobrepotenciais) e compromete o desempenho do dispositivo [8–11].

Tradicionalmente, os materiais de referência para a reação de evolução de oxigênio (OER), como catalisadores à base de rutênio (Ru) e irídio (Ir), são caros e de baixa abundância natural. Esse fato tem impulsionado pesquisas voltadas para a busca de alternativas mais economicamente viáveis, com foco em metais de transição abundantes, como cobalto, manganês, níquel e ferro, para a composição de eletrocatalisadores [12]. Diversos materiais têm sido investigados como catalisadores para OER, incluindo óxidos metálicos, ligas metálicas, materiais baseados em redes metalorgânicas (MOFs, *metal-organic frameworks*), boretos, nitretos, selenetos, sulfetos, fosfetos, hidróxidos duplos lamelares (LDHs, *layered double hydroxide*) e materiais carbonáceos [13].

Além da composição química, a morfologia desses materiais também desempenha um papel crucial em seu desempenho catalítico. Por isso, grande parte das pesquisas tem se dedicado ao desenvolvimento de nanomateriais com diferentes geometrias, como nanobastões, nanofios, nanofolhas e nanofibras [14]. Dentre esses, as nanofibras se destacam por sua alta área superficial, que favorece a ocorrência de reações, em contraste com outros nanomateriais que tendem a formar aglomerados, o que pode comprometer sua eficiência [15,16].

No que diz respeito à produção de nanofibras, a técnica de eletrofiação (ES, *electrospinning*) é amplamente utilizada [17,18]. No entanto, ela apresenta uma grande desvantagem: a necessidade de uma fonte de alta tensão, o que representa um risco significativo para o operador. Como alternativa, a técnica *solution blow spinning* (SBS) surge como um método mais simples e seguro. O SBS oferece uma alta produção de material sem a necessidade de uma fonte de alta tensão, utilizando, em vez disso, ar pressurizado para formar as nanofibras [19–23].

Dentre os diversos materiais estudados na literatura até o momento, óxidos compostos de cobalto (Co) e manganês (Mn), como Co_3O_4 , MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4 , têm se mostrado promissores na catalise da reação de evolução de oxigênio (OER) [24,25]. Esse desempenho é atribuído aos altos estados de oxidação de +3 e +4 que Co e Mn podem alcançar nessas estruturas de óxido, aliados à sua boa propriedade de condutividade elétrica [26–30]. Várias rotas de síntese têm sido utilizadas para obter esses materiais, como sol-gel, combustão, hidrotérmica, solvotérmica, precipitação química, eletrodeposição e eletrofiação [31–38]. No entanto, a técnica de SBS como rota para a produção de óxidos a base de Co e Mn, como CoMn_2O_4 e MnCo_2O_4 , ainda não foi explorada na literatura atual.

Nesse contexto, este estudo utilizou a técnica de SBS para síntese de óxidos metálicos a base de cobalto e manganês e avaliou seu desempenho como catalisador na OER.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar o potencial de nanofibras de óxidos à base de cobalto e manganês como catalisadores na reação de evolução de oxigênio (OER), visando avaliar sua atividade catalítica e estabilidade em processos eletroquímicos.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanofibras de Co_3O_4 , MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4 por meio da técnica de *solution blow spinning* (SBS);
- Caracterizar a morfologia e a composição das nanofibras sintetizadas utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS);
- Avaliar o desempenho eletrocatalítico das nanofibras na reação de evolução de oxigênio (OER) por meio de técnicas eletroquímicas, incluindo voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

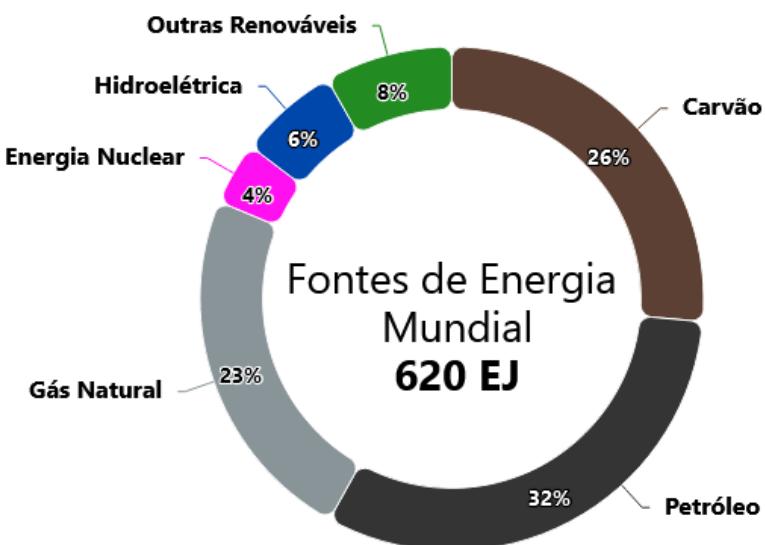
3.1 Produção de energia

3.1.1 Cenário energético global

Fontes de energia desempenham um papel essencial no bem-estar social de uma população. Na antiguidade, a madeira era a principal fonte de energia, utilizada para aquecer ambientes e preparar alimentos. Com o progresso das civilizações, diversas novas fontes de energia foram introduzidas, destacando-se os combustíveis fósseis e a eletricidade como as mais amplamente empregadas pela sociedade contemporânea.

Hoje, com rápido desenvolvimento tecnológico e aumento exponencial da população global e desenvolvimento industrial, a demanda por energia cresce a cada ano. Mundialmente, essa demanda é suprida principalmente pelos combustíveis fósseis, que por muitos anos têm sido a principal fonte de energia primária [1]. Apesar disto, sua participação global vem diminuindo nos últimos anos. Em 2023, eles corresponderam a 81,5 % dos 620 EJ¹ consumidos (Figura 1), uma queda de aproximadamente 0,4% em relação a 2022 [2].

Figura 1 – Participação das diferentes fontes de energia no mix energético de consumo de energia primária mundial para 2023. Outras renováveis incluem eólica, solar, geotermal e biomassa.

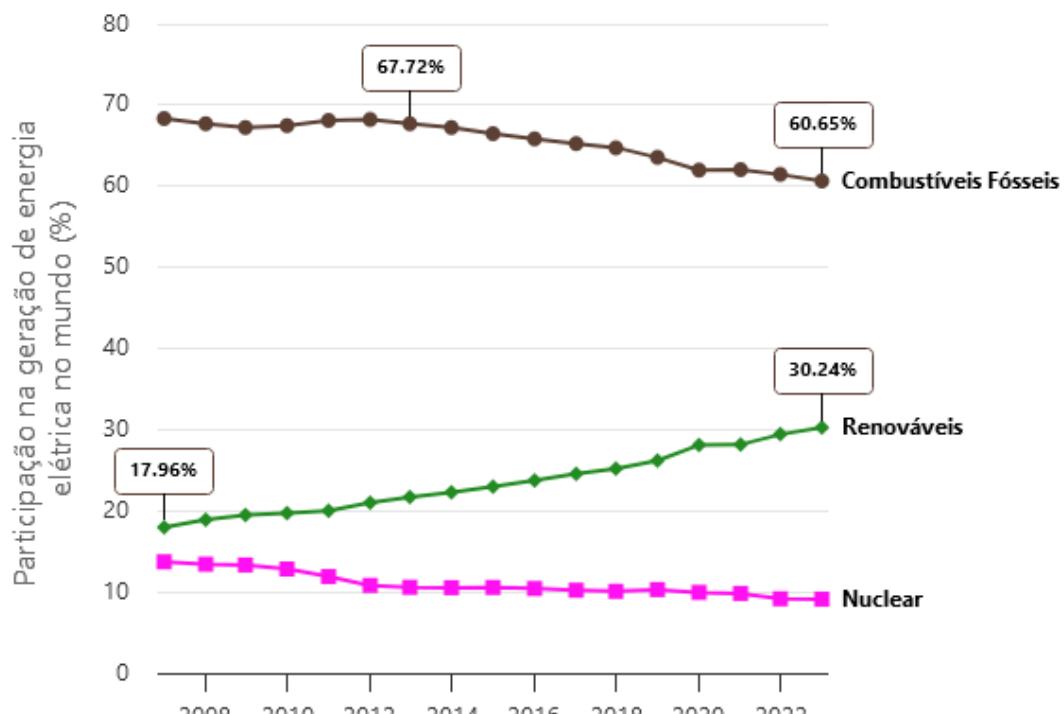


Fonte: Adaptado de [2].

¹ Exajoule (EJ) equivale a 1×10^{18} J [186]

De forma análoga, a maior parte da eletricidade é gerada através de combustíveis fósseis, cerca de 60,65 % dos 29.479 TWh² gerados em 2023. Essa parcela de combustíveis fósseis na produção de eletricidade vem diminuindo desde 2013 (67,72%) enquanto um aumento na geração de energia elétrica através de fontes renováveis vem sendo observado, de 17,96% em 2007 para 30,24% em 2023 (Figura 2) [2,39,40].

Figura 2 – Participação de combustíveis fósseis, fontes de energia renováveis e energia nuclear na produção de enérgica elétrica mundialmente em porcentagem desde 2007 até 2023 [2,39,40].



Fonte: Adaptado de [2,39,40].

3.1.2 Brasil e hidrogênio: potencial, investimentos, inovação e políticas

O Brasil se destaca mundialmente pela grande participação das renováveis em sua matriz elétrica. Em 2023, as fontes renováveis contribuíram em 89,2% da produção elétrica nacional. Os destaques vão para a geração solar fotovoltaica e a geração eólica, que de 2022 para 2023 aumentaram, respectivamente, 68,1% e 17,4% em geração, e 54,8% e 20,7% em potência instalada [41].

² Terawatt-hora (TWh) equivale a 1×10^{12} Wh [186]

Essa elevada participação das fontes de energia limpa na matriz elétrica nacional coloca o Brasil como um potencial protagonista na produção de hidrogênio de baixa emissão de carbono. Globalmente, seguindo os compromissos assumidos no Acordo de Paris para alcançar a neutralidade de carbono, os esforços para descarbonização dos setores de energia, indústria e transporte têm impulsionado o interesse pelo hidrogênio de baixa emissão [42,43]. Em 2023, a demanda global por hidrogênio atingiu 97 Mt, um aumento de 2,5% em relação a 2022. Contudo, essa demanda ainda é majoritariamente suprida por hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis sem abatimento, com aplicações concentradas em refinarias de petróleo, produção de amônia, metanol e aço [42].

Para alcançar a meta de transição para um sistema de emissões líquidas zero de CO₂, será essencial substituir o hidrogênio convencional por alternativas de baixa emissão. Essas incluem, principalmente, o hidrogênio gerado por eletrólise da água, comumente denominado hidrogênio verde, e o hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis com captura e armazenamento de carbono (CCS, *carbon capture and storage*). Ambos são classificados como hidrogênio de baixa emissão de carbono. Além disso, esforços vêm sendo direcionados para ampliar sua aplicação em novos setores, tais como a produção de combustíveis à base de hidrogênio, como os combustíveis sintéticos obtidos a partir de CO₂, e seu uso na geração e no armazenamento de energia elétrica, como estratégia para lidar com a intermitência das fontes renováveis [42,44,45].

Apesar de atualmente a produção global de hidrogênio de baixa emissão ser inferior a 1 Mt³, projeções indicam que poderá alcançar 49 Mtpa⁴ até 2030, impulsionada por projetos de eletrólise com capacidade conjunta de 520 GW. Esse progresso acelerado tem sido fortemente influenciado por investimentos públicos em pesquisa e desenvolvimento (P&D) e por políticas de suporte. Contudo, os custos de produção ainda são elevados no curto prazo, embora seja esperado que devam cair pela metade até 2030, à medida que tecnologias avançam e o setor ganha escala. Apesar do alto custo, o impacto nos preços dos produtos finais é baixo [42].

No Brasil, a instalação de polos (*hubs*) de hidrogênio de baixa emissão tem o potencial de impulsionar a produção de materiais com alto valor agregado e fortalecer

³ Mt – Milhões de toneladas.

⁴ Mtpa – Milhões de tonelada por ano.

capacidades industriais [42]. Em particular, a produção de amônia renovável pode reduzir significativamente a dependência brasileira de fertilizantes importados, que atualmente supera 90% [46].

O governo brasileiro tem desempenhado um papel fundamental no fomento desse setor. Em 2023, foi anunciado o Plano Trienal (2023-2025) do Programa Nacional de Hidrogênio (PNH2), com o objetivo de consolidar o Brasil como um protagonista no mercado de hidrogênio verde [47]. Além disso, medidas como a Lei Nº 14.948 (marco legal do hidrogênio de baixa emissão), a Lei Nº 14.990 (Programa de Desenvolvimento do Hidrogênio de Baixa Emissão de Carbono - PHBC) e a Lei Nº 14.993 (Lei do Combustível do Futuro) têm dado suporte estratégico ao setor [48-51].

O Complexo Industrial e Portuário do Pecém (CIPP), no Ceará, é um exemplo notável de projetos em desenvolvimento, com investimentos estimados em US\$ 175 milhões, provenientes de diversas fontes, como o Banco Mundial e o Fundo de Investimento Climático (CIF) [52-55]. Além disso, o CIPP tem atraído grandes investidores estrangeiros, como a australiana *Fortescue Sustainable Industries Ltda.* (R\$ 17,5 bilhões) e a norueguesa *Fuella AS* (R\$ 9 bilhões) [56,57]. O Porto de Suape, em Pernambuco, também tem avançado, com a empresa francesa *Arhyze* investindo R\$ 2 bilhões na produção de hidrogênio, amônia e metanol verdes, e a norueguesa *European Energy*, que já possui projetos eólicos e solares no Nordeste em funcionamento [58,59].

A infraestrutura logística necessária para o setor está em expansão, incluindo a construção da Ferrovia Transnordestina, que conectará o Complexo do Pecém ao Porto de Suape e ao município de Eliseu Martins, no Piauí [60-62]. Além disso, o Brasil, como maior produtor mundial de minério de ferro de alta qualidade, desempenharia um papel central na produção de aço verde. A Vale, por exemplo, tem desenvolvido projetos de aço utilizando hidrogênio renovável e firmou contratos para fornecer esse produto a plantas como a da *Stegra*, na Suécia, que utilizará 100% de hidrogênio verde [63-65].

Na América Latina, o maior projeto de eletrólise em construção até o momento está localizado no Brasil, na Bahia. A parceria entre Unigel e *thyssenkrupp nucera* tem como foco a produção de hidrogênio e amônia verdes. Com capacidade inicial de 60 MW, o projeto será ampliado para 240 MW em sua segunda fase, aumentando o potencial do país torna-se um importante mercado no setor [42,66].

Empresas como Petrobras, Eletrobras e Suzano também têm explorado o potencial do hidrogênio renovável, seja em P&D ou na produção de combustíveis sintéticos a partir de CO₂ biogênico [67,68]. Essas iniciativas reforçam a posição estratégica do Brasil no mercado global de hidrogênio sustentável.

3.2 Eletrólise da água

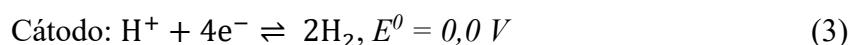
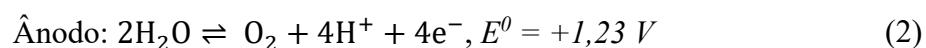
3.2.1 Fundamentos

A eletrólise é um processo no qual uma corrente elétrica é utilizada para promover uma reação eletroquímica não espontânea. Uma célula eletrolítica é composta por dois eletrodos, ânodo e cátodo, imersos em um eletrólito. No caso da eletrólise da água, ocorre a decomposição da molécula de H₂O, resultando na produção de gás hidrogênio (H₂) e gás oxigênio (O₂) [8]. A reação global é representada pela seguinte equação:

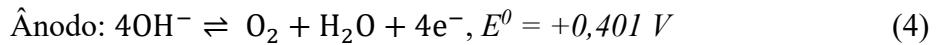


Esse processo é composto por duas semirreações: no ânodo, ocorre a reação de evolução de oxigênio (OER, *Oxygen Evolution Reaction*), uma reação de oxidação, enquanto no cátodo ocorre a reação de evolução de hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*), uma reação de redução. A natureza das semirreações varia conforme o pH do eletrólito. Em meio ácido, alcalino e neutro, a OER ocorre segundo as Equações 2, 4 e 6, respectivamente; enquanto HER segue as reações demonstradas nas Equações 3, 5 e 7 [69]. De modo geral, a HER é facilitada em meio ácido devido a abundância de prótons (H⁺) ao passo que a maior concentração de íons hidróxido (OH⁻) em condições alcalinas favorece a OER [12,70,71].

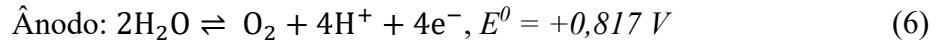
Em meio ácido:



Em meio alcalino:



Em meio neutro:



Em condições ambientais de temperatura e pressão (25°C e 1 atm), o potencial termodinâmico necessário para a eletrólise da água é de $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$ em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). No entanto, na prática, são necessários valores de potencial mais elevados, esse potencial extra além do termodinâmico é conhecido como sobrepotencial (η). O sobrepotencial ocorre devido as barreiras cinéticas associadas à quebra e formação de ligações químicas durante o mecanismo da reação catódicas e anódicas (η_c e η_a), além de fatores como o transporte de massa devido a formação de reagentes e produtos próximo a superfície dos eletrodos (η_{conc}), a resistência ôhmica (η_{ohm}) e de outra natureza (η_{outros}) [9–11]. Sendo assim, o potencial aplicado (E_{aplicado}) pode ser representado de acordo com a seguinte equação:

$$E_{\text{aplicado}} = E^0 + \eta_a + \eta_c + \eta_{\text{conc}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{outros}} \quad (8)$$

3.2.2 Mecanismos de reação

3.2.2.1 Reação de evolução do hidrogênio

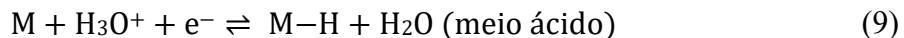
Os principais mecanismo envolvidos na reação de evolução de hidrogênio consistem em três etapas fundamentais: a reação de Volmer (Equação 8 e 9), a reação de Heyrovsky (Equação 10 e 11) e a reação de Tafel (Equação 13). A etapa de Volmer é essencial para o início do processo, estando presente em ambos os mecanismos propostos para a HER: Volmer–Heyrovsky e Volmer–Tafel [72].

Durante a etapa de Volmer, prótons (H^+) oriundos de íons hidrônio (H_3O^+) são adsorvidos em sítios ativos da superfície do eletrodo (M), originando a espécie intermediária adsorvida $M - H$. A partir dessa etapa, a reação pode seguir através da

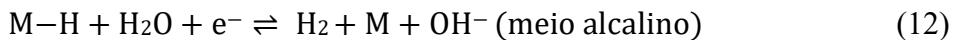
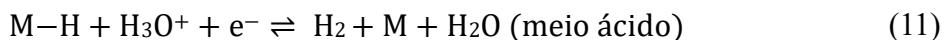
etapa de Heyrovsky ou de Tafel. Na etapa de Heyrovsky, $M - H$ se combina com um próton do meio, resultando na liberação de hidrogênio molecular (H_2) e regeneração do sítio ativo. Na etapa de Tafel, duas espécies adsorvidas $M - H$ se combinam para formar H_2 . Em meio neutro ou alcalino, a fonte de prótons nas etapas de Volmer e Heyrovsky é substituída de íons hidrônios (H_3O^+) para H_2O , gerando adicionalmente íons hidroxila (OH^-) como produto [73–77].

A seguir, são apresentadas as equações correspondentes às etapas de Volmer e Heyrovsky, conforme a acidez e basicidade do meio, e a etapa de Tafel, que permanece a mesma para ambos os meios reacionais.

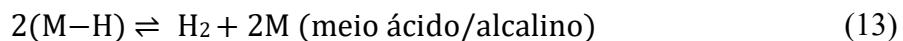
Reação de Volmer:



Reação de Heyrovsky:



Reação de Tafel:



Um catalisador ideal para a reação de evolução de hidrogênio deve apresentar um equilíbrio da força de ligação com o hidrogênio adsorvido ($M-H$). Para ser eficiente, essa ligação não pode ser nem muito forte, nem muito fraca. Se a interação entre o catalisador (M) e o hidrogênio for excessivamente forte, a liberação de H_2 será dificultada, comprometendo a eficiência do processo. Por outro lado, uma ligação fraca demais impede a formação adequada da espécie adsorvida, reduzindo a probabilidade de a reação prosseguir até a formação de H_2 [71,72].

Nesse contexto, a espécie intermediária $M-H$ está sempre presente nas diferentes rotas da HER, independentemente do meio reacional. Por isso, a energia livre de Gibbs

de adsorção do hidrogênio (ΔG_{M-H}) é amplamente utilizada como um descritor chave para avaliar o desempenho de catalisadores nesta reação. Outro indicador que pode ser relacionado com ΔG_{M-H} é densidade de troca de corrente (i_0). A partir desses dois valores, a atividade catalítica de diferentes materiais pode ser avaliada através do gráfico vulcânico [71,72].

A cinética da reação pode ser avaliada através da inclinação de Tafel. Uma menor inclinação de Tafel indica um menor sobrepotencial para atingir uma mesma densidade de corrente. Cada etapa determinante da HER está associada a um valor teórico específico de inclinação de Tafel. Dessa maneira, ao comparar os valores experimentais obtidos com os valores teóricos, é possível inferir qual etapa da reação é determinante para o catalisador analisado. Para a etapa de Volmer, Heyrovsky e Tafel os valores são 120, 40 e 30 mV dec⁻¹, respectivamente [72,78–80].

3.2.2.2 Reação de evolução do oxigênio

A reação de evolução de oxigênio consiste em uma reação de múltiplas etapas que envolve a transferência de quatro elétrons, enquanto a reação de evolução de hidrogênio requer apenas dois elétrons. Devido a essa diferença, a OER apresenta cinética mais lenta, com etapas que demandam maior energia de ativação, resultando em um sobrepotencial mais elevado [69].

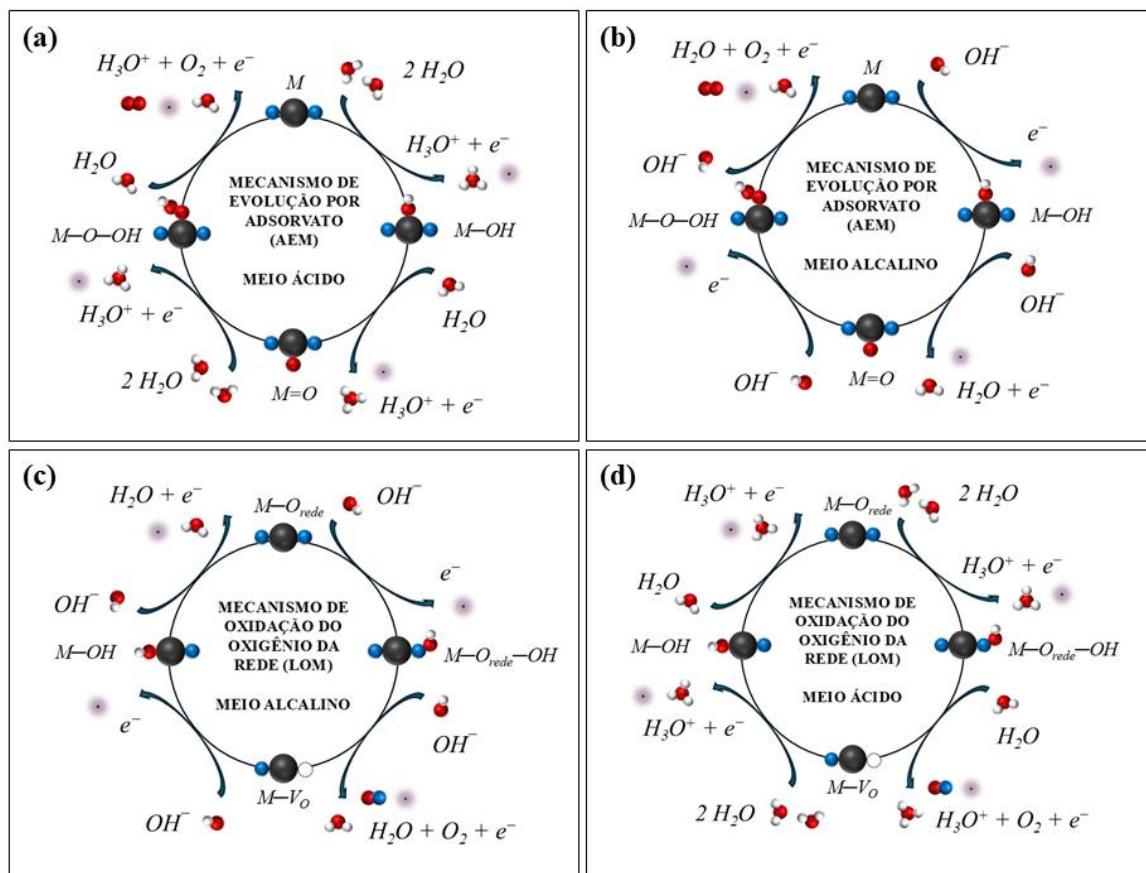
Diversos mecanismos têm sido propostos para descrever a OER [69,81]. Atualmente, os principais modelos discutidos na literatura são o mecanismo de evolução por adsorvato (AEM, *adsorbate evolution mechanism*), representado pelas Equações 14 a 21, e o mecanismo de oxidação do oxigênio da rede cristalina (LOM, *lattice oxygen oxidation mechanism*), descrito pelas Equações 22 a 29 [82–85]. Tradicionalmente, tanto o AEM quanto o LOM são considerados mecanismos que ocorrem em um único sítio ativo. No entanto, estudos mais recentes têm investigado mecanismos que envolvem dois sítios adjacentes, também conhecidos como sítios duplos [85,86].

Como apresentado na Figura 3 e nas Equações 14 a 21, o AEM baseia-se na formação de espécies intermediárias adsorvidas nos sítios ativos do catalisador (M). A primeira etapa envolve a adsorção de H₂O ou OH⁻, resultando na formação da espécie

M–OH. Em seguida, M–OH é oxidada a M=O, que evolui para M–OOH. Finalmente, essa espécie é oxidada, liberando O₂ como produto final [69,85,87].

Por outro lado, no LOM, há envolvimento direto de vacâncias de oxigênio no mecanismo. Inicialmente, espécies como H₂O ou OH[−] se ligam ao oxigênio da rede, formando a espécie M–O_{rede}–OH. Essa espécie reage com outra molécula de H₂O ou OH[−], liberando O₂ e gerando uma vacância de oxigênio. Posteriormente, essas vacâncias são preenchidas por reações subsequentes com H₂O ou OH[−], permitindo que o ciclo catalítico se mantenha contínuo [69,85].

Figura 3 – Mecanismos de reação propostos para OER.

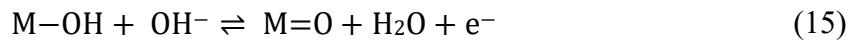


Fonte: Elaboração do autor (2025).

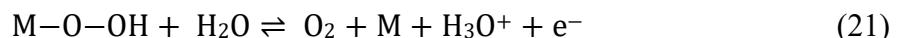
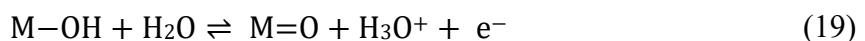
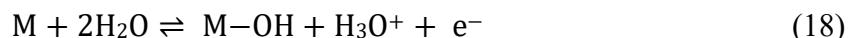
Cabe destacar que os mecanismos de AEM e LOM apresentados são apenas dois entre os vários modelos propostos na literatura para descrever a OER. Outras variações

têm sido discutidas, nas quais a formação das espécies intermediárias e a liberação de O₂ ocorrem por vias distintas.

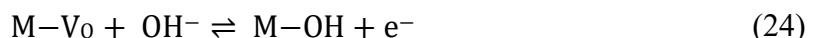
AEM em meio alcalino:



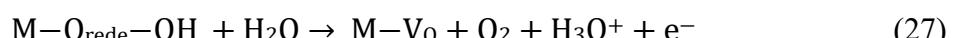
AEM em meio ácido:

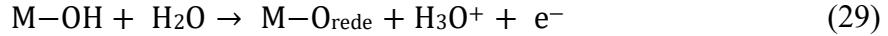
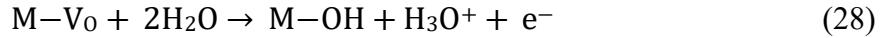


LOM em meio alcalino:



LOM em meio ácido:





De forma análoga ao que é feito para a reação de evolução de hidrogênio, é possível expressar os valores da energia livre de Gibbs das espécies intermediárias $M-OH$ (ΔG_{M-OH}), $M=O$ ($\Delta G_{M=O}$) e $M-OOH$ (ΔG_{M-OOH}) formadas durante a OER. A força de ligação entre os sítios ativos do catalisador e as espécies oxigenadas exerce papel determinante na etapa limitante da reação (RDS, *rate-determining step*). Quando os sítios ativos apresentam forte afinidade por espécies oxigenadas, a etapa limitante costuma ser a formação da espécie $M-OOH$. Por outro lado, em sítios com fraca interação com essas espécies, a reação é frequentemente limitada pela oxidação da espécie $M-OH$ [87].

No geral, quando a primeira etapa (formação do intermediário $M-OH$) é a etapa limitante, a inclinação de Tafel prevista é de aproximadamente $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. À medida que a etapa limitante avança para etapas posteriores da reação, ou seja, após mais transferências eletrônicas, os valores de inclinação de Tafel tendem a diminuir. Assim, quando a segunda etapa é limitante, a inclinação esperada é de cerca de $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$; para a terceira etapa, em torno de $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$; e, quando a quarta etapa é a etapa determinante da velocidade, a inclinação de Tafel pode atingir valores tão baixos quanto $30 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Dessa forma, a última etapa, quando limitante, está associada aos menores valores de inclinação de Tafel, refletindo um processo mais eficiente em termos cinéticos [88].

3.2.3 Parâmetros das reações eletroquímicas

3.2.3.1 Sobrepotencial e inclinação de Tafel

O sobrepotencial é um dos parâmetros mais importantes para avaliar a eficiência de um catalisador em reações eletroquímicas, como a OER e a HER. Ele representa a diferença entre o potencial teórico necessário para uma reação e o potencial real aplicado para que ela ocorra. Quanto menor o sobrepotencial, mais eficiente é o catalisador. Esse parâmetro pode ser obtido através da voltametria de varredura linear (LSV, *linear sweep voltammetry*). Para fins de comparação entre diferentes materiais, é comum utilizar o valor do sobrepotencial necessário para alcançar uma densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nessa análise, a corrente é normalizada pela área geométrica do eletrodo de

trabalho obtendo-se a densidade de corrente, permitindo assim comparações mais justas entre diferentes eletrodos [11,12,89,90].

Diversos fatores contribuem para o valor do sobrepotencial, como o sobrepotencial de ativação, relacionado à energia mínima necessária para que a reação ocorra; o sobrepotencial de concentração, associado a um gradiente de reagentes e produtos entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica; e a sobrepotencial de resistência, que decorre das perdas ôhmicas na interface eletrodo-eletrólito e nas conexões do sistema eletroquímico, podendo ser minimizado por meio da compensação de queda ôhmica (iR) [11,12,89,90]. Além disso, o acúmulo de bolhas na superfície do eletrodo pode bloquear os sítios ativos do catalisador, contribuindo para o aumento do sobrepotencial [9].

O sobrepotencial é dado pela Equação 30, que relaciona o potencial aplicado (E_{aplicado}), o potencial padrão para OER ($E^0 = 1,23 \text{ V}$) e compensação da resistência ôhmica (iR , onde $i = \text{corrente}$ e $R = \text{resistência}$).

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E^0 - iR \quad (30)$$

A inclinação de Tafel é um importante parâmetro que descreve a cinética da reação. Ela é obtida a partir da relação entre o sobrepotencial e o logaritmo da densidade de corrente, conforme a Equação 31, onde η é o sobrepotencial, j é a densidade de corrente, e b é a inclinação de Tafel. Valores baixos de inclinação de Tafel indicam que a densidade de corrente aumenta rapidamente apenas com um pequeno sobrepotencial [11,12,89,90].

$$\eta = a + b \log j \quad (31)$$

3.2.3.2 Área superficial eletroquimicamente ativa

A área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, *electrochemically active surface area*) é um parâmetro que representa a quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação eletroquímica. Dessa forma, altos valores de ECSA estão geralmente associados a catalisadores com melhor desempenho, caracterizados por menores sobrepotenciais [11,12].

A ECSA pode ser determinada a partir da razão entre a capacitância de dupla camada (C_{dl}) e a capacitância específica (C_s), conforme mostrado na Equação 32:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (32)$$

A C_{dl} é obtida por meio de experimentos de voltametria cíclica (CV) realizados em uma região não faradaica, utilizando diferentes taxas de varredura. Os valores de densidade de corrente anódica ou catódica obtidos em cada varredura são então correlacionados com as respectivas taxas de varredura. O coeficiente angular da curva de regressão linear resultante corresponde à C_{dl} . Alternativamente, a C_{dl} também pode ser determinada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) na mesma região não faradaica [11,12].

Já a C_s é um parâmetro que representa a capacitância de uma superfície plana ideal de determinado material. Embora existam variações de C_s dependendo da natureza do material, é comum na literatura adotar o valor de $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ como referência [91–93].

3.2.3.3 Frequência de rotatividade

A frequência de rotatividade (TOF, *turnover frequency*) expressa a taxa da atividade catalítica de um material, ou seja, o número de reações que ocorrem (ou número de produto alvo gerado) por unidade de tempo por unidade de sítio ativo. Dessa maneira, para OER, TOF descreve o número de moléculas de O_2 formadas por sítio ativo por segundo [12,90,94].

O TOF pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$TOF = \frac{j \cdot A}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad (33)$$

Nessa equação, j é a densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), A é a área superficial geométrica do eletrodo de trabalho de espuma de níquel (1 cm^2), F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$), α é o número de elétrons envolvidos na reação, onde $\alpha = 2$ para HER e $\alpha = 4$ para OER, e n é o número de mols do catalisador.

3.2.3.4 Atividade de massa e atividade específica

Para contornar as limitações associadas à normalização da corrente pela área geométrica do eletrodo, outros parâmetros são frequentemente utilizados. A atividade de massa (J_m , *mass activity*) refere-se à corrente elétrica normalizada pela massa de catalisador depositada no eletrodo de trabalho, conforme descrito na Equação 34. Já a atividade específica (SA, *specific activity*) corresponde à corrente normalizada pela área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA), conforme apresentado na Equação 35 [11,90,95].

$$J_m = \frac{j}{m} \quad (34)$$

$$SA = \frac{j}{ECSA} \quad (35)$$

3.2.3.5 Estabilidade

A estabilidade eletroquímica é um parâmetro fundamental para a viabilidade de aplicações práticas de um catalisador, pois indica sua capacidade de manter a atividade catalítica ao longo do tempo. Três tipos de abordagem podem ser utilizadas para avaliar a estabilidade: cronopotenciometria, cronoamperometria e voltametria cíclica.

Na cronopotenciometria, monitora-se a variação do potencial necessário para manter uma corrente constante no eletrodo de trabalho, enquanto na cronoamperometria observa-se a variação da corrente ao se aplicar um potencial fixo; ambos os ensaios são realizados por períodos prolongados, geralmente superiores a 10 horas. Já no teste onde se utiliza a voltametria cíclica, são realizados múltiplos ciclos, frequentemente 1000 ou mais, em altas taxas de varredura, de modo a simular o uso contínuo do material. Ao final desses testes, realiza-se uma voltametria de varredura linear para comparar as curvas obtidas antes e depois do ensaio de estabilidade, permitindo avaliar possíveis perdas de desempenho ao longo do tempo [11,89,90].

3.2.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*) é uma técnica baseada em corrente alternada (AC) amplamente empregada para investigar a cinética de transferência de carga em reações eletroquímicas. A partir dos dados obtidos por EIS, é possível determinar a resistência de transferência de carga (R_{ct}) por meio da análise do gráfico de Nyquist. Já o gráfico de Bode fornece informações complementares sobre os processos de transferência de carga, permitindo uma compreensão mais abrangente do comportamento eletroquímico do sistema [11,96].

3.3 Catalisadores para reação de evolução do oxigênio

Os principais catalisadores referência para a reação de evolução de oxigênio (OER) são óxidos de metais nobres, como os de rutênio (RuO_2) e irídio (IrO_2), que, embora apresentem excelente desempenho catalítico, são caros e escassos. Como alternativa, óxidos de metais de transição, como níquel (Ni), cobalto (Co), ferro (Fe) e manganês (Mn), têm se destacado por oferecerem desempenho catalítico considerável, além de serem mais abundantes e economicamente viáveis. [12,70]

Nesse contexto, diversos tipos de estruturas baseado em metais de transição vêm sendo investigados, como óxidos simples, perovskitas, espinélios e hidróxidos duplos lamelares (LDHs, *layered double hydroxides*) [12,70]. Dentre essas estruturas, os espinélios vêm ganhando destaque por apresentarem baixo sobrepotencial teórico para a OER, além de possuírem centros metálicos com diferentes geometrias de coordenação, o que permite uma ampla modulação estrutural e eletrônica [97].

Entre os espinélios, o Co_3O_4 tem sido amplamente estudado nos últimos anos [98–100]. A literatura relata diversas rotas sintéticas para sua obtenção, nas quais diferentes estratégias são empregadas visando aprimoramento da atividade catalítica, como o controle morfológico e a dopagem atômica [99,101,102]. Saddeler *et al.* [103] exploraram o efeito do tamanho e formato de nanopartículas de Co_3O_4 para OER em meio alcalino e obtiveram valores de sobrepotencial de 430 a 529 mV para gerar uma densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na linha de materiais 1D, Miao *et al.* [104] estudaram nanotubos de óxidos de cobalto, enquanto Hu *et al.* [105] avaliou nanofibras de Co_3O_4 dopadas com Ru obtidas através de eletrofiação, alcançando sobrepotenciais de 323 e 300

mV em $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. Em relação a estruturas 3D, Karuppasamy *et al.* [106] e Fu *et al.* [107] exploraram materiais a base de óxido de cobalto derivados de redes metalorgânicas (MOFs, *metal-organic frameworks*). O material obtido por Karuppasamy *et al.* apresentou sobrepotencial de 320 mV em $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em KOH 1,0 M, enquanto a estrutura sintetizada por Fu *et al.* tratado com NaBH₄ alcançaram incríveis 299 mV em $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [106,107].

Quanto à dopagem, diferentes estudos investigaram o efeito de diversos elementos, variando de metais de transição, como Fe e Ni [108–110], a ametais como N e S [111,112]. Dentre os dopantes, o manganês tem se destacado como um candidato promissor para aprimorar o desempenho catalítico do Co₃O₄ na OER [113,114]. No estudo conduzido por Xie *et al.* [115], uma abordagem teórica e experimental demonstrou que a dopagem de Mn em Co₃O₄ levou a um aumento da razão Co³⁺/Co²⁺, resultando na modificação do centro da band-d, e assim uma redução da energia de adsorção na etapa limitante da reação (RDS).

Avançando nessa linha, outros trabalhos foram além da dopagem Co₃O₄ com Mn e exploraram a formação de óxidos mistos de Co e Mn, como MnCo₂O₄ e CoMn₂O₄. Na superfície desses óxidos, o manganês é encontrado nos estados de oxidação Mn⁺², Mn³⁺ e Mn⁴⁺, sendo que a proporção entre essas espécies está intimamente relacionada à melhora do desempenho catalítico para OER [116–119]. Assim, várias rotas de síntese são empregadas para obtenção de MnCo₂O₄ e CoMn₂O₄ para aplicação como materiais de conversão de energia [118,120–122].

Em relação às morfologias de catalisadores, estruturas em forma de nanofibras têm ganhado destaque, pois evitam problemas de agregação comuns em nanopartículas e oferecem alta área superficial específica [16]. A eletrofiação tem sido a principal técnica utilizada para a produção dessas nanofibras; contudo, técnicas alternativas como o *solution blow spinning* (SBS) têm emergido como abordagens promissoras, oferecendo novas possibilidades para a síntese controlada de nanofibra [19,20]. Por exemplo, no estudo realizado por Silva *et al.* [123], foram obtidas nanofibras de CuFe₂O₄, CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄ calcinadas a 800°C utilizando a técnica de SBS, alcançando sobrepotenciais de 367, 414 e 433 mV vs. RHE a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em KOH 1,0 M. De forma semelhante, no estudo conduzido por Filho *et al.* [124], foram produzidas nanofibras de óxidos de alta entropia, obtendo sobrepotencial de 326 mV vs. RHE a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em KOH 1,0 M.

Esses estudos demonstram a possibilidade do uso do SBS para obtenção de nanofibras e seu promissor uso como eletrocatalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos materiais

A técnica de *solution blow spinning* (SBS) foi utilizada para a produção de nanofibras poliméricas. Esta técnica consiste na passagem de uma solução polimérica por um bico concêntrico enquanto no bico exterior passa um fluxo de jato de ar comprimento. O jato de ar comprimento estira a solução ao mesmo tempo em que o solvente da solução evapora, promovendo a formação das fibras. As fibras são coletadas em uma superfície plana ou rotativa, formando uma manta de fibras orientadas ou não-orientadas [19]. A Figura 4 apresenta uma ilustração esquemática do procedimento de síntese das nanofibras inorgânicas utilizando a técnica SBS.

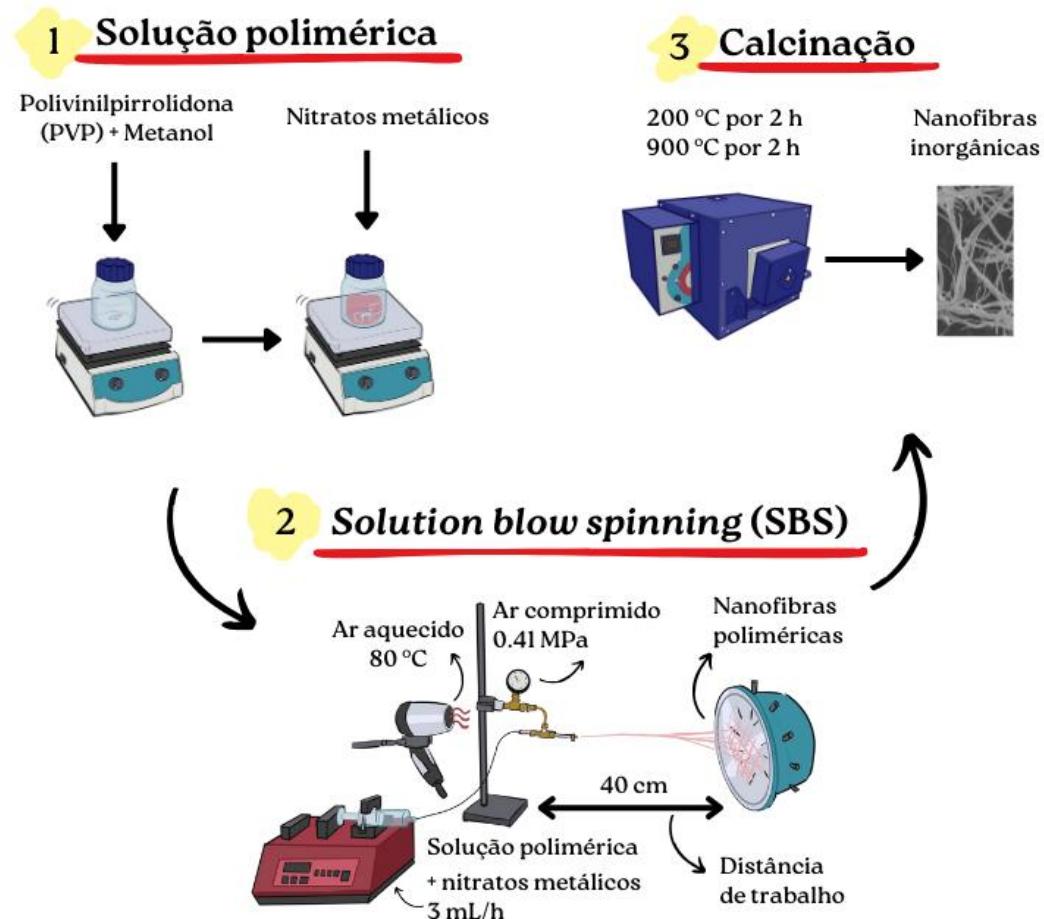
Para essa metodologia foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich, Brasil), nitrato de manganês tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich, Brasil), polivinilpirrolidona K90 (PVP-K90, Exodo Científica, Brasil), Metanol (Grau HPLC, Merk Millipore, Alemanha), Ácido acético glacial (99 %, Vetec), Solução 5 wt% Nafion® (Sigma-Aldrich), 2-propanol (99%, Vetec) e espuma de níquel comercial (Ni 99.8%, porosidade $\geq 95\%$, QiJing Ltd., China).

Inicialmente, uma solução de 6% (m/v) de PVP-K90 em metanol foi preparada dissolvendo 1,20 g de PVP-K90 em 20 mL de metanol. Posteriormente, os nitratos de cobalto e manganês foram adicionados em diferentes proporções molares ($\text{Co:Mn} = 2:1$, $1:2$ e $1:0$), mantendo uma proporção de massa de 1:1 com o PVP na solução. Para a etapa final, 200 μL de ácido acético foram adicionados, e a mistura resultante foi agitada por 1 hora. As quantidades de nitratos de cobalto e manganês utilizadas foram 0,8555 g e 0,3728 g, respectivamente, para a proporção $\text{Co:Mn} 2:1$; 0,4494 g e 0,7831 g, respectivamente, para a proporção $\text{Co:Mn} 1:2$; e 1,2245 g de nitrato de cobalto para a proporção $\text{Co:Mn} 1:0$.

A solução polimérica foi transferida para uma seringa de 10 mL (diâmetro interno: 14 mm) e colocada na bomba de seringa com uma taxa de injeção de $3 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ e ar pressurizado a uma pressão de 60 psi ($\sim 413 \text{ kPa}$). As fibras fiadas foram coletadas em um coletor em forma de semiesfera oca com agulhas coberto com papel alumínio. Uma distância de 40 cm foi mantida entre o bico e o coletor. O bico consistia em um tubo externo com diâmetro interno de 3 mm e um tubo interno com diâmetro interno de 1 mm, com uma protrusão de 2,5 mm. Um soprador de calor foi posicionado abaixo da extremidade do bico para melhorar a evaporação do solvente.

Para obter as nanofibras cerâmicas, as fibras verdes foram colocadas em uma cápsula de evaporação cerâmica e tratadas termicamente em uma mufla logo após a coleta, para evitar a absorção de umidade do ar. Primeiramente, as fibras foram aquecidas da temperatura ambiente até $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 2 horas e, em seguida, calcinadas a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 2 horas. O rendimento final foi de aproximadamente 80%.

Figura 4 – Ilustração esquemática do procedimento de síntese das nanofibras inorgânicas através da técnica SBS.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

4.2 Caracterização microestrutural, morfológica e química

4.2.1 Difração de raios X

Para a identificação das fases de óxido metálico obtidas, foi empregada a técnica de difração de raios X (DRX, *X-ray diffraction*). Os padrões de difração foram registrados em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados em uma faixa de 2θ de 10 a 100°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 1 s por passo. Os parâmetros de rede (a) e os fatores de concordância (R_{wp} , R_{exp} e χ) foram determinados por meio do método de refinamento de Rietveld, utilizando o software MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*, versão 2.9993).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

Para avaliar a morfologia e a composição elementar das amostras, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) utilizando um microscópio Carl Zeiss Supra 35-VP equipado com um detector EDS Bruker XFlash 410-M. As amostras foram metalizadas para as análises.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Com o objetivo de investigar as ligações químicas e grupos funcionais presentes nas amostras através dos módulos de vibração, foram realizadas medições de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) em um intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr prensadas contendo 1% em peso da amostra em um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige21.

4.2.4 Espectroscopia Raman

Para analisar a estrutura cristalina das amostras através de vibrações da rede cristalina, espectroscopia Raman (Renishaw inVia Raman) foi empregada usando um laser com comprimento de onda de excitação de 532 nm, mantendo a potência em 1 mW com um tempo de aquisição de 10 s para acumulação.

4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

Para investigar a composição química superficial e os estados de oxidação dos elementos presentes nas amostras, a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) foi realizada utilizando um equipamento ScientaOmicron ESCA+ com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) e radiação monocromática de Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) como fonte de excitação. Os espectros de alta resolução foram registrados com energia de passagem constante de 20 eV e passo de 0,05 eV.

4.3 Medidas eletroquímicas

A atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de oxigênio (OER) foi avaliada por meio de três técnicas: voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e cronopotenciometria (CP).

4.3.1 Configuração experimental e preparo do eletrodo de trabalho

As análises eletroquímicas foram realizadas em um equipamento Autolab Metrohm PGSTAT204-FRA32M, utilizando a espuma de níquel (NF, *Nickel foam*) depositada como eletrodo de trabalho (WE, *Working electrode*), um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência (RE, *Reference electrode*) e uma placa de platina como contra eletrodo (CE, *Counter electrode*) em uma solução alcalina de KOH 1,0 M (pH = 13,6).

Para a remoção de impurezas, as espumas de níquel (substratos dos eletrodos de trabalho) foram limpas em uma solução de HCl 6 M em banho ultrassônico por 10 min, seguido de sonicação em etanol por 10 min, e finalizado com enxágue em etanol e secagem em temperatura ambiente.

Para a fabricação dos eletrodos de trabalho, as tintas catalíticas forma preparada dispersando 5 mg dos óxidos metálicos em uma solução de 500 μ L de isopropanol e 50 μ L de solução de Nafion 5%. Essa mistura foi então sonicada por 10 min e depositada por *drop casting* sobre uma espuma de níquel (1 cm^2).

4.3.2 Voltametria de varredura linear

A voltametria de varredura linear (LSV) foi realizada com uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} e compensação de queda ôhmica (iR) determinada pela resistência da solução eletrolítica de KOH através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em potencial de circuito aberto (OCP, *open circuite potential*). Antes das medidas de LSV, foram realizados 20 ciclos de voltametria cíclica (CV) de ativação com velocidade de

varredura de 100 mV s^{-1} na faixa de $0\text{--}1,4 \text{ V}$. Os potenciais foram convertidos para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), conforme mostrado na Equação (36), e os sobrepotenciais foram determinadas conforme indicado na Equação (37).

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E^0_{\text{Ag/AgCl}} + (0.059 \cdot \text{pH}) \quad (36)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} - iR \quad (37)$$

Onde E_{RHE} é o potencial convertido para *RHE*, $E_{\text{Ag/AgCl}}$ é o potencial medido no eletrodo de referência, $E^0_{\text{Ag/AgCl}}$ é o potencial padrão do eletrodo de referência prata/cloreto de prata ($0,1976 \text{ V}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,059$ é um termo simplificado da equação de Nernst (RT/nF , onde R = constante real dos gases, T = temperatura, F = constante de Faraday e n = número de elétrons transferidos na reação redox) e pH é o potencial de hidrogeniônico do eletrólito (13,58), η é o sobrepotencial e $1,23 \text{ V}$ é o potencial padrão da reação de eletrólise da água.

A inclinação de Tafel foi determinada calculando a inclinação (b) da regressão linear da porção linear do gráfico de Tafel (ca. $10\text{--}100 \text{ mA cm}^{-2}$) obtido a partir dos dados da LSV, conforme mostrado na Equação (31).

A frequência de rotatividade, atividade de massa e atividade específica foram calculados a partir das Equações 33, 34 e 35, respectivamente.

4.3.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) foi realizada em uma região não faradaica com taxas de varredura de $5, 10, 20, 30, 40, 50, 100$ e 200 mV s^{-1} .

A capacidade de dupla camada (C_{DL}) foi determinada calculando a inclinação do ajuste linear a partir dos pontos máximos de cada varredura de CV. A área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foi então calculada dividindo a C_{DL} pela capacidade específica (C_S), de acordo com a Equação (32), considerando $C_S = 40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.3.4 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria (CP) foi performada sob uma densidade de corrente constante de 10 mA cm^{-2} por 20 h para avaliar a estabilidade do catalisador.

4.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada em diferentes potenciais (1,50 e 1,60 V *vs.* RHE), com espectros de impedância registrados em frequências variando de 0,01 Hz a 1 MHz, coleta de 15 pontos por década e aplicação de uma onda senoidal com amplitude de 10 mV.

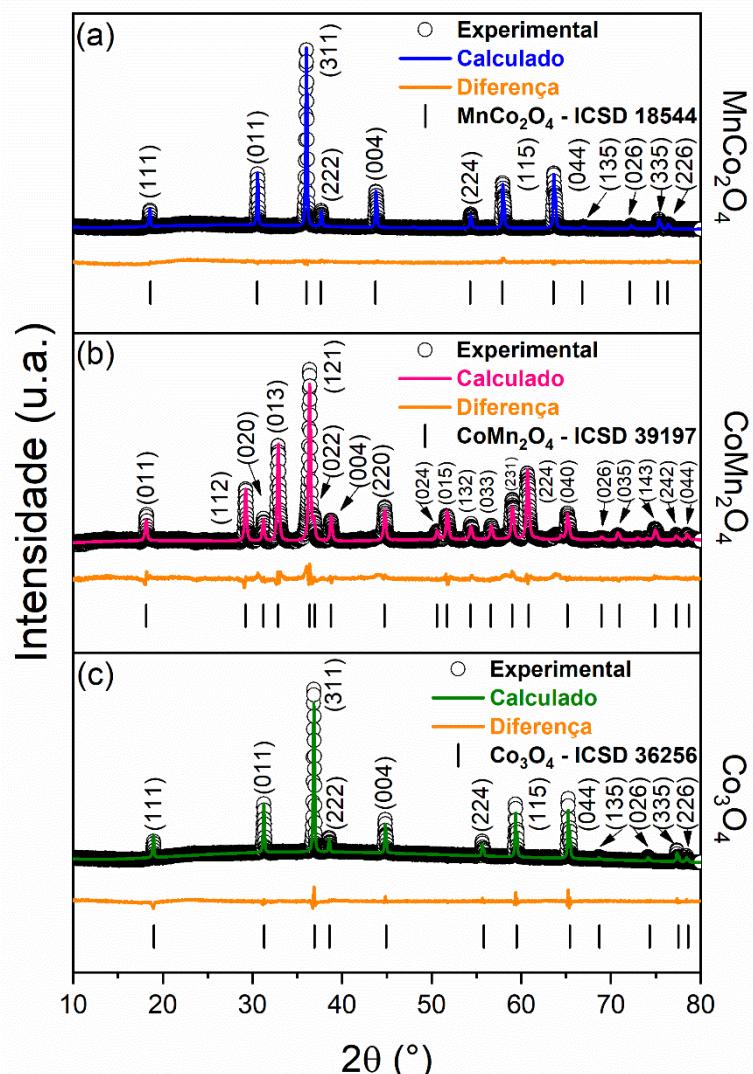
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Caracterização microestrutural

5.1.1.1 Difração de raios X

A Figura 5 apresenta os perfis de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld para os óxidos Co_3O_4 , MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4 , juntamente com as respectivas cartas ICSD e os índices de Miller das reflexões cristalinas. Os padrões obtidos confirmam a formação de fases bem cristalizadas e compatíveis com as estruturas esperadas para cada composto, com ausência de fase secundária.

Figura 5 – Padrões de DRX com refinamento Rietveld das nanofibras de (a) MnCo_2O_4 , (b) CoMn_2O_4 e (c) Co_3O_4 obtidas por SBS.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

O MnCo_2O_4 e o Co_3O_4 cristalizam em estrutura espinélio cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (nº 227), com parâmetros de rede de $a = 8,28(2)$ Å (ICSD nº 18544, Figura 5a) [125] e $a = 8,072(3)$ Å (ICSD nº 36256, Figura 5c) [126], respectivamente. Para o CoMn_2O_4 , observa-se um padrão de difração compatível com uma estrutura espinélio tetragonal, de grupo espacial $I41/amd$ (nº 141), com parâmetros de rede $a = b = 5,784$ Å e $c = 9,091$ Å (ICSD nº 39197, Figura 5b) [127]. A transição da simetria cúbica para tetragonal com o aumento da razão Mn:Co está associada ao efeito Jahn-Teller induzido pelos íons Mn^{3+} em sítios octaédricos, os quais promovem distorções estruturais que favorecem a estabilização da fase tetragonal.

Os parâmetros de rede obtidos por meio do refinamento, juntamente com os fatores de qualidade do ajuste (fatores R), estão apresentados na Tabela 1. Embora o valor de χ^2 não esteja próximo de 1, a comparação entre os padrões de difração de raios X experimental, calculado e os resíduos indica que o modelo é plausível. Vale destacar que dados de difração com baixo nível de ruído de fundo (*background*) tendem a apresentar valores mais elevados de χ^2 , o que pode justificar esse desvio [128,129].

Tabela 1 – Parâmetros de rede da célula unitária e os fatores de concordância obtidos através de refinamento de Rietveld para as nanofibras produzidas por SBS.

Parâmetros	MnCo_2O_4	ICSD 18544	CoMn_2O_4	ICSD 39197	Co_3O_4	ICSD 36256
Grupo espacial		$Fd\bar{3}m$		$I41/amd$		$Fd\bar{3}m$
a [Å]	8,26	8,28	5,72	5,78	8,08	8,07
b [Å]	8,26	8,28	5,72	5,78	8,08	8,07
c [Å]	8,26	8,28	9,28	9,09	8,08	8,07
R_{wp} [%]	1,59	-	3,39	-	1,77	-
R_{exp} [%]	0,74	-	1,61	-	0,56	-
χ^2	4,62	-	4,43	-	9,99	-

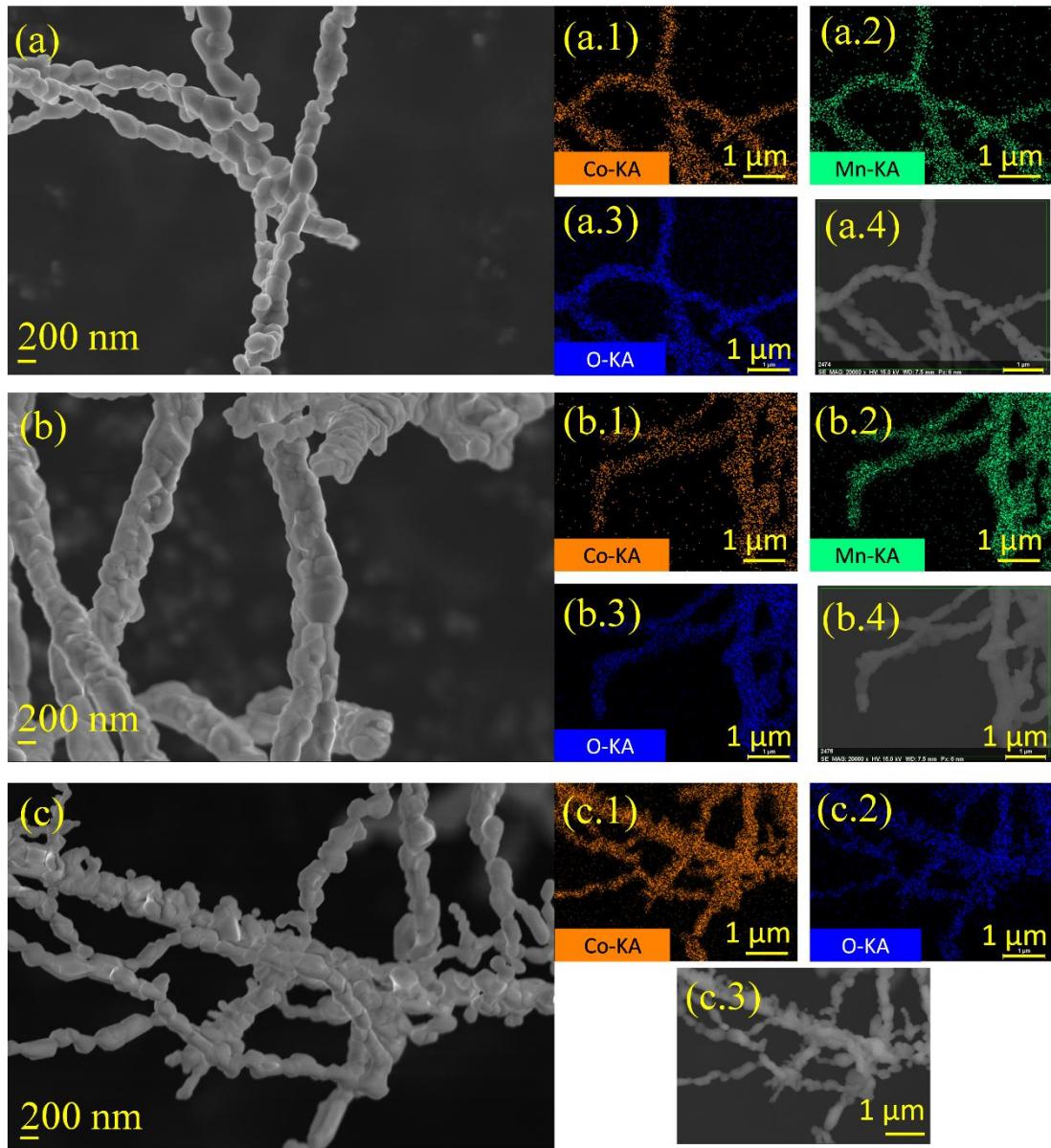
Fonte: Elaboração própria (2025).

5.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

As morfologias das nanofibras de MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4 e Co_3O_4 , observadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), são apresentadas na Figura 6. As micrografias exibem uma rede tridimensional típica de nanofibras inorgânicas, formada por partículas interconectadas em um aspecto semelhante a cadeias,

para todas as três composições. Esse aspecto das fibras provavelmente ocorre devida as altas temperaturas de calcinação, que promove um crescimento dos grãos formados, de forma similar a como ocorre com o aumento de temperatura de calcinação na produção de nanopartículas. Essas estruturas se assemelham às reportadas por Silva *et al.* [130]. na produção de nanofibras de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ obtidas por SBS, as quais são constituídas por nanoplaças facetadas conectadas entre si. De maneira semelhante, Dantas *et al.* [131] descrevem as nanofibras de CuO obtidas por SBS como uma estrutura ramificada formada pela junção de partículas. O mapeamento elementar por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS) indica a presença de cobalto (laranja), manganês (verde) e oxigênio (azul), bem como sua distribuição homogênea em todos os materiais.

Figura 6 – Micrografias FESEM de nanofibras de (a) MnCo_2O_4 , (b) CoMn_2O_4 e (c) Co_3O_4 produzidas via SBS e suas respectivas análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).



Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.1.3 Transformada de Fourier no infravermelho

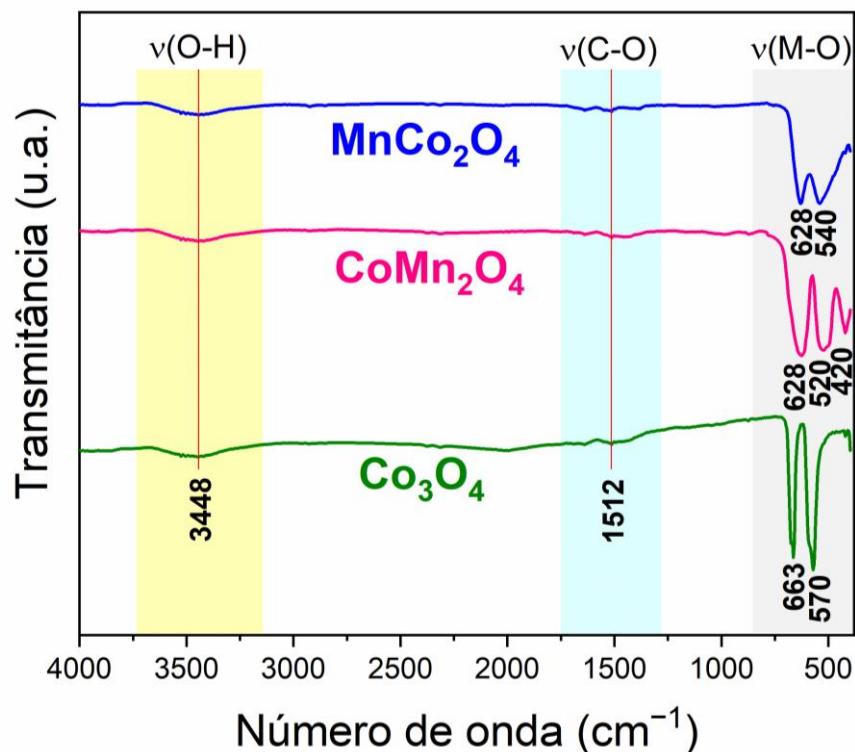
A Figura 7 apresenta os espectros de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos óxidos MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 e Co_3O_4 . As bandas observadas na região de 400 a 800 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais metal-oxigênio (M–O), característicos de estruturas do tipo espinélio [132]. Nos espectros de MnCo_2O_4 e Co_3O_4 , duas bandas distintas são observadas, enquanto o espectro de CoMn_2O_4 apresenta três bandas bem definidas. Esse modo adicional no CoMn_2O_4 é

provavelmente decorrente do efeito Jahn-Teller, que promove uma distorção na estrutura cúbica do espinélio, resultando em uma simetria tetragonal [133–135].

As bandas em torno de 628 e 663 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos átomos metálicos localizados em sítios tetraédricos [136]. Já as bandas situadas próximas a 520, 540 e 570 cm^{-1} correspondem às vibrações dos átomos metálicos nos sítios octaédricos da rede cristalina [136]. A banda observada em aproximadamente 420 cm^{-1} está associada ao modo vibracional Co–O–Mn [137,138].

Adicionalmente, a banda em torno de 1512 cm^{-1} está relacionada a ligação C–O, enquanto a banda em cerca de 3448 cm^{-1} está relacionada a hidroxila presente em moléculas de água quimisorvidas [137,139,140]. Esses resultados estão em boa concordância com os espectros FTIR reportados na literatura para materiais semelhantes [138,141].

Figura 7 – Espectros de FTIR de nanofibras de MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 e Co_3O_4 .



Fonte: Elaboração própria (2025).

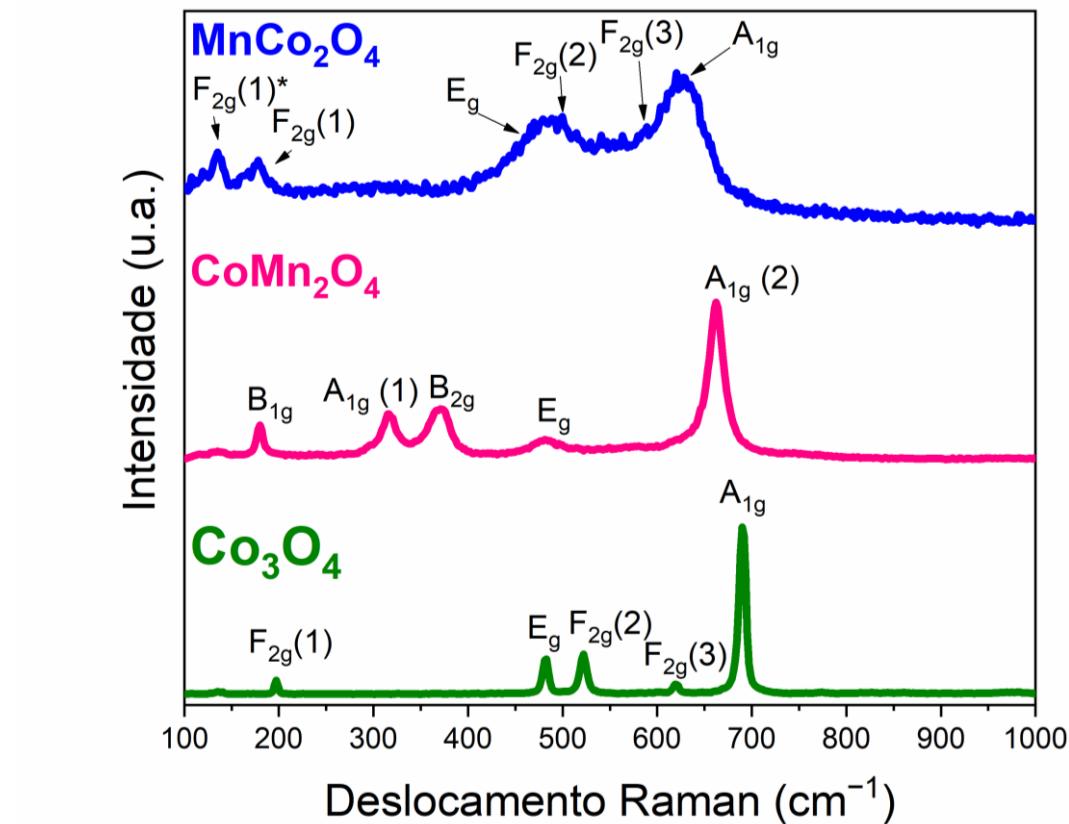
5.1.1.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para as três amostras (Figura 8) estão em consonância com aqueles previamente descritos na literatura [142–145]. Para estruturas espinélio cúbicas normais (grupo espacial $Fd\bar{3}m$), a análise de grupo de fator prediz cinco modos Raman ativos de primeira ordem: A_{1g} , E_g e 3 T_{2g} . Por outro lado, quando a estrutura cúbica sofre distorção para uma configuração tetragonal (grupo espacial $I41/amd$), espera-se a ativação de dez modos Raman de primeira ordem: 2 A_{1g} , 3 B_{1g} , B_{2g} e 4 E_g [146].

A amostra de Co_3O_4 apresentou todos os cinco modos esperados de forma bem definida: A_{1g} em 689 cm^{-1} , $F_{2g}(3)$ em 620 cm^{-1} , $F_{2g}(2)$ em 522 cm^{-1} , E_g em 483 cm^{-1} e $F_{2g}(1)$ em 197 cm^{-1} [144,147]. Em contraste, o espectro de MnCo_2O_4 revelou dois picos resolvidos e quatro não resolvidos. A banda larga observada entre 550 e 690 cm^{-1} , com máximo em torno de 620 cm^{-1} , é atribuída aos modos A_{1g} e $F_{2g}(3)$, cujos picos deconvoluídos são identificados em 625 e 568 cm^{-1} , respectivamente. Já a banda entre 400 e 500 cm^{-1} pode ser associada aos modos $F_{2g}(2)$ e E_g , com picos deconvoluídos em 512 e 462 cm^{-1} [143,148–151]. O espectro deconvoluído do MnCo_2O_4 é apresentado na Figura 9. Adicionalmente, o modo de menor frequência, $F_{2g}(1)$, apareceu como um duplo, denominado $F_{2g}(1)^*$, com picos em 177 e 135 cm^{-1} . Essa duplicidade pode ser atribuída à presença simultânea de íons Mn e Co nos sítios tetraédricos [152,153].

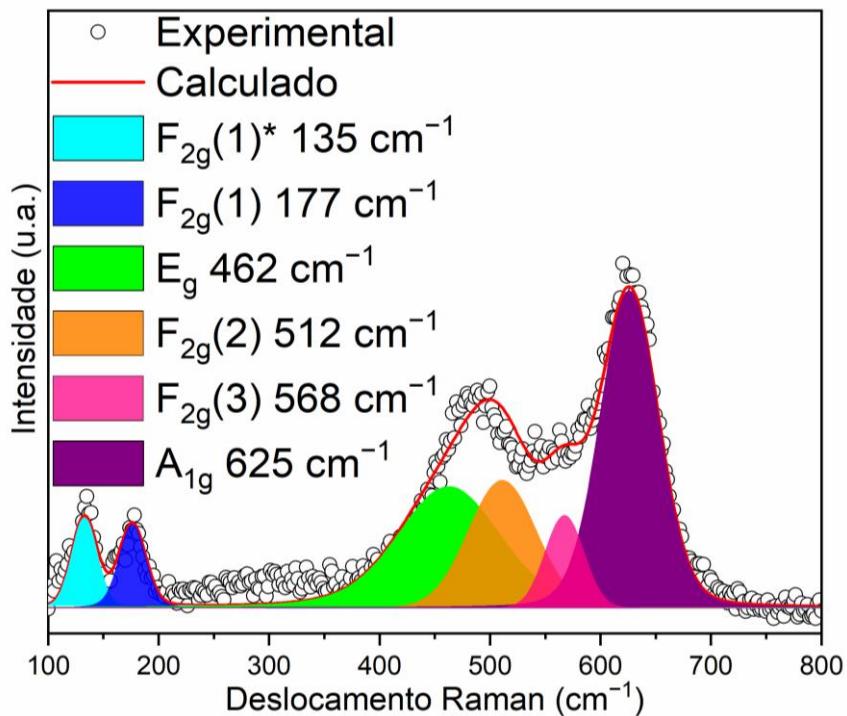
Para a amostra de CoMn_2O_4 , cinco dos dez modos Raman esperados para a estrutura tetragonal foram claramente observados: B_{1g} em 179 cm^{-1} , A_{1g} em 316 cm^{-1} , B_{2g} em 370 cm^{-1} , E_g em 481 cm^{-1} e A_{1g} em 662 cm^{-1} [154]. A detecção parcial dos modos previstos pode estar relacionada ao fato de que a completa resolução dos modos ópticos Raman geralmente requer espectroscopia Raman polarizada utilizando monocristais [142].

Figura 8 – Espectros de Raman de nanofibras de (a) MnCo_2O_4 , (b) CoMn_2O_4 e (c) Co_3O_4 .



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Figura 9 – Deconvolução do espectro de Raman de nanofibras de MnCo_2O_4 .



Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

A análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada para investigar os estados de oxidação dos íons metálicos e a presença de vacâncias de oxigênio nas amostras de CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 , conforme ilustrado na Figura 10. A análise concentrou-se nos espectros de O 1s, Co 2p e Mn 2p, avaliando particularmente os estados de oxidação $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, bem como a distribuição das diferentes espécies de oxigênio na superfície. Os dados obtidos foram comparados entre as amostras, permitindo correlacionar a estrutura eletrônica com as propriedades físico-químicas desses óxidos de cobalto e manganês.

Os espectros de O 1s, apresentados nas Figuras 10a.1, 10b.1 e 10c.1, podem ser divididos em três componentes principais. O primeiro componente, observado na faixa de 529 – 531 eV, corresponde ao oxigênio da rede cristalina da estrutura do óxido (O_{lats}). O segundo componente, na faixa de 530 – 532 eV, está associado às espécies de oxigênio adsorvidas como O_2 e OH (O_{ads}); enquanto o terceiro componente, localizado entre 532 – 533 eV, corresponde a grupos hidroxila de água adsorvida (OH_2O) [155,156]. A razão $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lats}}$, apresentada na Tabela 2, indica que a amostra de CoMn_2O_4 apresenta a maior proporção de oxigênio adsorvido (1,21), sugerindo maior presença de vacâncias de oxigênio na superfície. Em contraste, MnCo_2O_4 e Co_3O_4 apresentam valores menores, de 0,67 e 0,96, respectivamente, indicando menor quantidade de defeitos estruturais relacionados ao oxigênio.

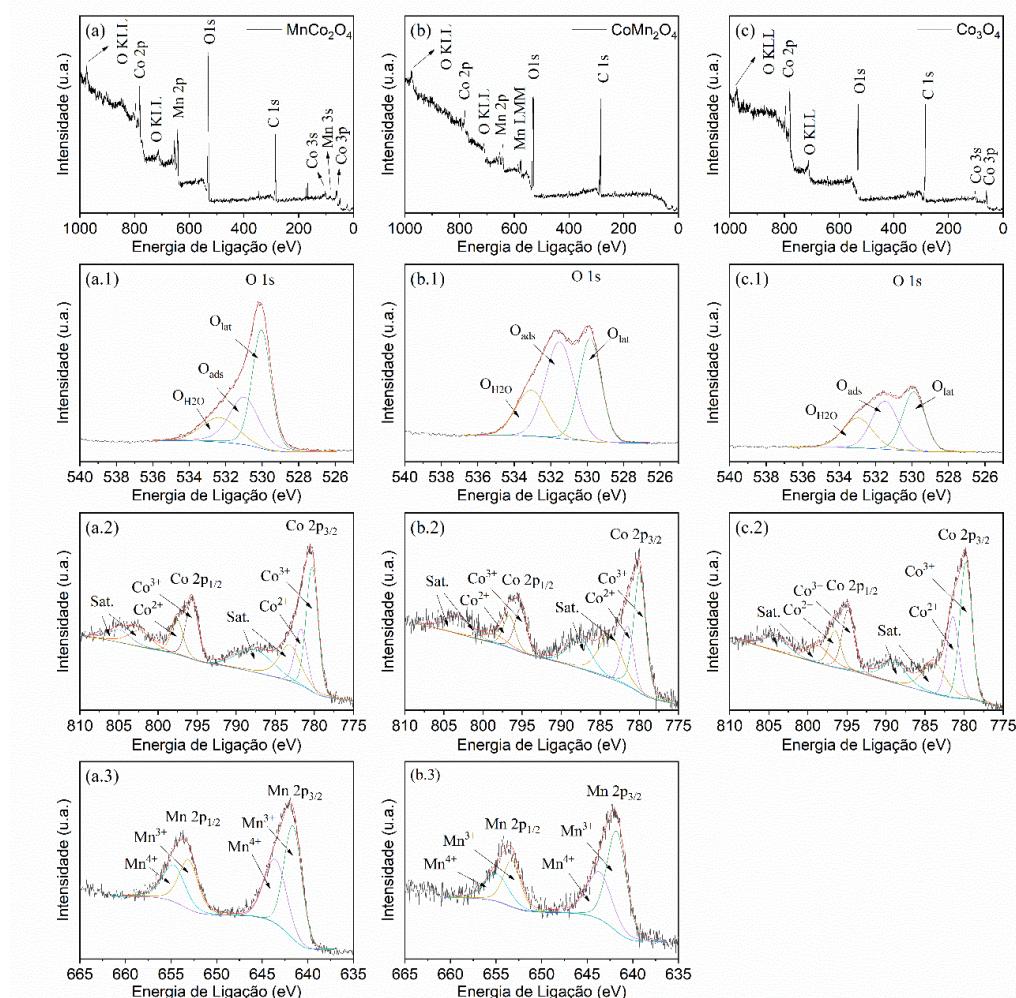
A análise de Co 2p, ilustrada nas Figura 10a.2, 10b.2 e 10c.2, revela a coexistência dos estados de oxidação Co^{3+} e Co^{2+} , caracterizada pela presença das transições Co 2p 3/2 e Co 2p 1/2, juntamente com picos satélites. Os valores de energia de ligação para Co^{3+} variam de 779–781 eV (Co 2p 3/2) e 794–796 eV (Co 2p 1/2), enquanto Co^{2+} aparece em 780–782 eV (Co 2p 3/2) e 796–798 eV (Co 2p 1/2) [157,158]. A razão $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, apresentada na Tabela 2, indica que MnCo_2O_4 (1,94) e CoMn_2O_4 (1,91) possuem maior proporção de Co^{3+} , enquanto Co_3O_4 (1,67) apresenta uma razão menor, sugerindo uma contribuição mais significativa de Co^{2+} .

Os espectros de Mn 2p, mostrados nas Figura 10a.3 e 10b.3, exibem os estados de oxidação Mn^{3+} e Mn^{4+} , identificados por meio das transições Mn 2p 3/2 e Mn 2p 1/2. Os valores de energia de ligação para Mn^{3+} variam de 640–642 eV (Mn 2p 3/2) e 652–654 eV (Mn 2p 1/2), enquanto Mn^{4+} é observado em 643–644 eV (Mn 2p 3/2) e 654–655 eV

(Mn 2p 1/2) [157,158]. A razão Mn⁴⁺/Mn³⁺, apresentada na Tabela 2, sugere que MnCo₂O₄ (0,77) possui o maior teor de Mn⁴⁺, enquanto CoMn₂O₄ (0,70) apresenta valores menores.

A correlação entre os estados de oxidação de Co, Mn e a presença de vacâncias de oxigênio fornece informações cruciais sobre sua estrutura eletrônica. A maior proporção de Co³⁺ e Mn⁴⁺ em MnCo₂O₄ sugere um sistema mais oxidado e eletronicamente estável. Ao mesmo tempo, as vacâncias de oxigênio, inferidas a partir da razão O_{ads}/O_{lat} acompanhada de uma maior quantidade de espécies reduzidas, indicam uma capacidade aprimorada de transporte eletrônico e iônico em CoMn₂O₄[159–164]. Esse comportamento influencia diretamente as propriedades eletroquímicas desses materiais, tornando-os candidatos promissores para aplicações em conversão e armazenamento de energia.

Figura 10 — Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de (a) MnCo₂O₄ e seus espectros de (a.1) O 1s, (a.2) Co 2p e (a.3) Mn 2p; (b) CoMn₂O₄ e seus espectros de (b.1) O 1s, (b.2) Co 2p e (b.3) Mn 2p; (c) nanofibras de Co₃O₄ e seus espectros de (c.1) O 1s e (c.2) Co 2p.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Tabela 2 – Área dos picos e razão das áreas entre as espécies de O, Co e Mn obtida a partir dos dados de ajuste dos picos de XPS.

Amostra	O _{lats}	O _{ads}	O _{ads} /O _{lats}	
MnCo ₂ O ₄	4181	2789	0,67	
CoMn ₂ O ₄	4065	4939	1,21	
Co ₃ O ₄	2356	2260	0,96	
Amostra	Co ²⁺		Co ³⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺
	2p 1/2	2p 3/2	2p 1/2	2p 3/2
MnCo ₂ O ₄	1280	1910	2127	4075
CoMn ₂ O ₄	829	1369	1116	3085
Co ₃ O ₄	658	1292	1069	2182
Amostra	Mn ³⁺		M ⁴⁺	M ⁴⁺ /Mn ³⁺
	2p 1/2	2p 3/2	2p 1/2	2p 3/2
MnCo ₂ O ₄	1287	2435	1104	1758
CoMn ₂ O ₄	668	1531	550	981

Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.2 Medidas eletroquímicas

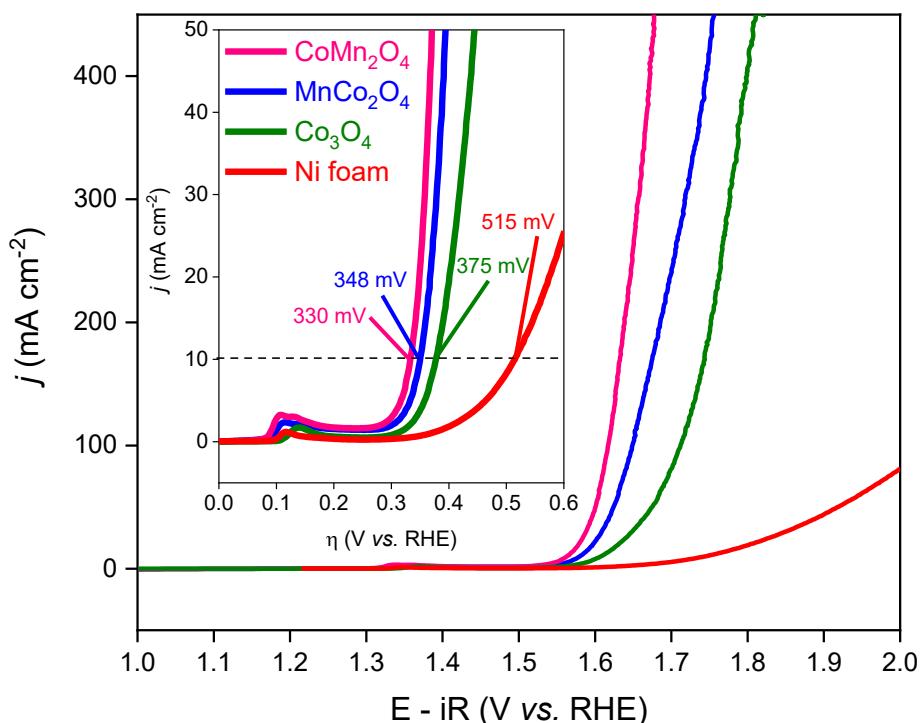
5.1.2.1 Voltametria de varredura linear

A caracterização eletroquímica foi realizada para avaliar a atividade catalítica dos três materiais sintetizados para a OER em meio alcalino. A Figura 11 apresenta as curvas de LSV para a OER, exibindo o menor sobrepotencial de 330 mV para o CoMn₂O₄ a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², seguido por MnCo₂O₄ (348 mV) e Co₃O₄ (375 mV). Essa tendência se mantém ao longo de densidades de corrente de 10 a 400 mA cm⁻², conforme ilustrado na Figura 12.

Os picos observados em torno de 1,35 V vs. RHE, destacados na imagem interna da Figura 11, são atribuídos a processos de oxidação superficial dos óxidos metálicos [165]. Esses processos redox envolvem a oxidação de Mn³⁺ para Mn⁴⁺ e de Co²⁺ para Co³⁺ ou até Co⁴⁺, estando associados à formação das espécies oxi-hidróxidos MnOOH e CoOOH [166–169].

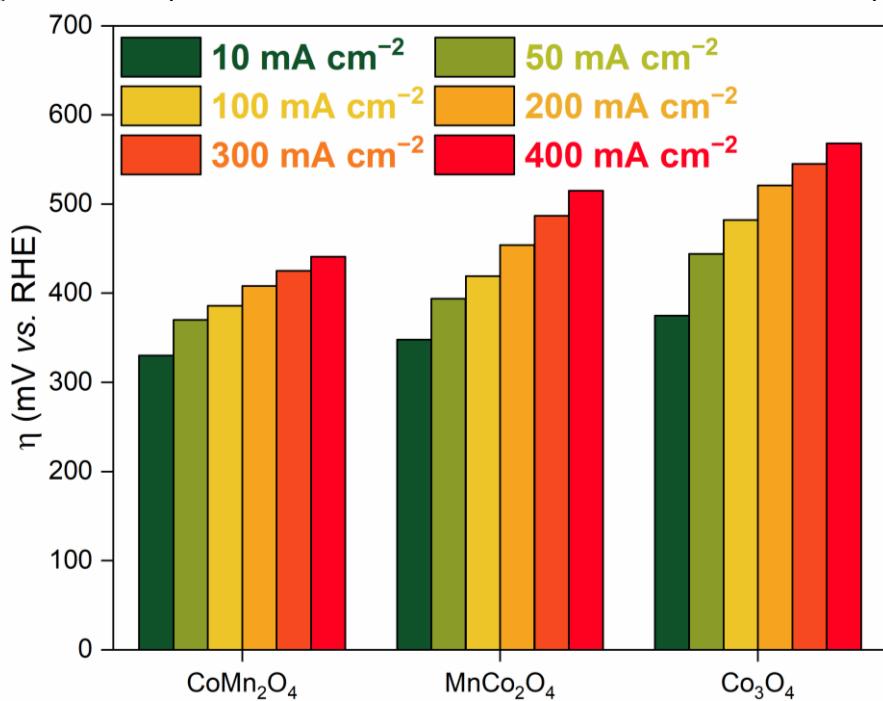
As curvas de LSV sem correção da resistência da solução encontra-se no Anexo A.

Figura 11 – Curvas de LSV para OER das nanofibras produzidas por SBS e seus sobrepotenciais em densidade de corrente a 10 mA cm^{-2} .



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Figura 12 – Sobrepotenciais dos catalisadores em diferentes densidades de corrente para OER.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Uma comparação dos valores obtidos neste estudo com os reportados na literatura para materiais de composições semelhantes é apresentada na Tabela 3. Os dados indicam

que os materiais sintetizados neste trabalho exibem um excelente comportamento catalítico, superior aos previamente relatados.

Esse desempenho aprimorado pode ser atribuído, em grande parte, à morfologia nanofibrosa única obtida por meio do método SBS. Em comparação com morfologias convencionais baseadas em pós, as nanofibras de óxidos oferecem várias vantagens cruciais para a catálise da OER: (i) um alto grau de porosidade interconectada, que facilita a difusão rápida do eletrólito e do gás oxigênio liberado; (ii) caminhos contínuos para o transporte de elétrons ao longo do eixo da fibra, reduzindo a resistência interfacial; e (iii) maior exposição dos sítios ativos catalíticos devido à alta razão de aspecto e à área superficial acessível das fibras [131,170–172].

Tabela 3 – Comparação da performance de catalisadores para OER em substrato de espuma de níquel KOH 1,0 M.

Catalisador	Morfologia	η^* (mV)	Inclinação de Tafel (mV·dec ⁻¹)	Método de síntese	Temperatura de Calcinação (°C)	Referência
CoMn ₂ O ₄	Nanopartículas	399	78.9	Sol-gel (EDTA-ácido cítrico-etenilo glicol)	600	[162]
CoMn ₂ O ₄	Nanopartículas	367	58	Sol-gel (auto- combustão) e defeitos induzidos por gravação a plasma	600	[173]
MnCo ₂ O ₄	Grãos com formatos irregulares	406	77	Sol-gel (EDTA-ácido cítrico)	800	[174]
MnCo ₂ O ₄	Folhas porosas	471	117	Hidrotermal na espuma de níquel seguido por calcinação	500	[175]
Co ₃ O ₄	Nanopartículas	471	52.3	Decomposiçã o térmica	300	[176]
Co ₃ O ₄	Bastões	440	56	<i>Nanocasting</i>	450	[177]
CoMn ₂ O ₄		330	53	<i>Solution blow</i>		
MnCo ₂ O ₄	Fibras	348	62	<i>spinning</i> (SBS)	900	Este trabalho
Co ₃ O ₄		375	89			

* Em $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$

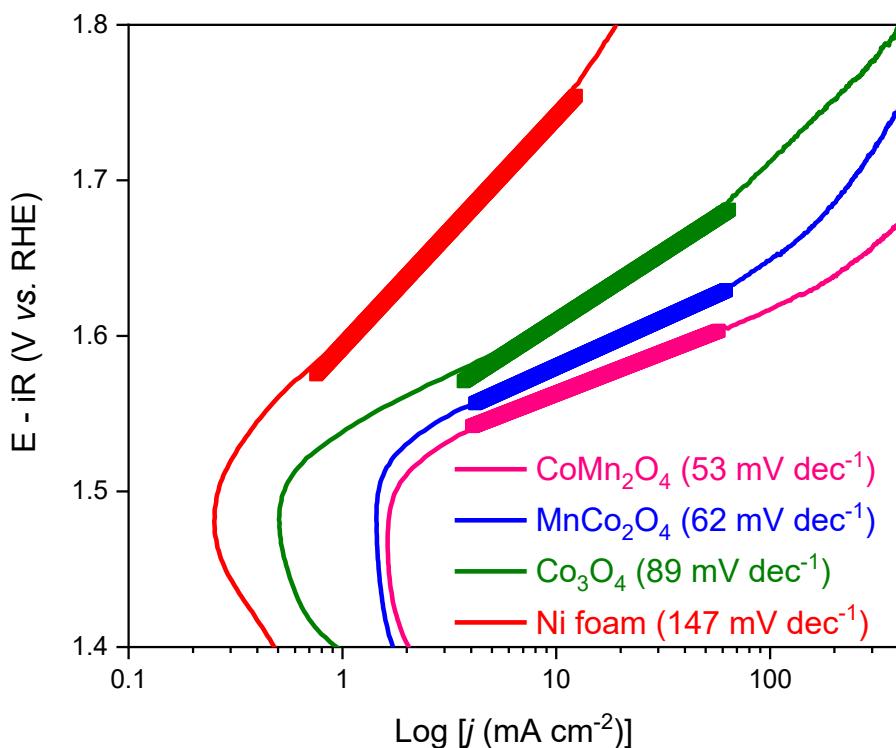
Fonte: Elaboração do autor (2025).

A curva de Tafel derivada dos dados de LSV fornece informações sobre a cinética da reação da OER. Os valores de Tafel encontrados foram de 53, 62 e 89 mV dec⁻¹ para

CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 , respectivamente (ver Figura 13). Um menor declive de Tafel sugere que o mecanismo da OER envolve menos barreiras energéticas, aumentando assim a taxa global da reação.

De acordo com os modelos cinéticos para o mecanismo da OER, os declives de Tafel podem assumir valores em torno de 120, 90, 60 e 30 mV dec^{-1} , correspondendo à primeira, segunda, terceira e quarta transferências de elétrons, respectivamente [178]. Diante disso, o CoMn_2O_4 , que apresentou o menor declive de Tafel (53 mV dec^{-1}), provavelmente opera entre a terceira e a quarta etapas de transferência eletrônica, sendo esta etapa determinante referente a formação de $\text{M}-\text{O}-\text{OH}$ a partir de $\text{M}=\text{O}$. Esse resultado é consistente com sua superior atividade catalítica observada nas medições de LSV.

Figura 13 – Inclinação de Tafel dos catalisadores para a OER.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

A partir dos dados de XPS, é possível estabelecer uma correlação entre as razões $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ e a presença de vacâncias de oxigênio, refletida pela variação da razão $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lats}}$. Essas relações estão diretamente ligadas aos estados de oxidação das

espécies de Mn e Co na superfície dos materiais. A modulação dos estados de oxidação desses cátions influencia não apenas os mecanismos tradicionais de adsorção (AEM), mas também favorece a geração de vacâncias de oxigênio, possibilitando a ocorrência da formação de O_2 via mecanismos que envolvem o oxigênio da rede (LOM).

Entre as amostras analisadas, o $CoMn_2O_4$ apresentou a maior concentração de vacâncias de oxigênio, baseada a partir da maior razão O_{ads}/O_{lats} (1,21) e a menor razão Mn^{4+}/Mn^{3+} (0,70), ou seja, maior quantidade espécies reduzidas; sendo também o material com o menor sobrepotencial observado, o que reforça sua elevada atividade catalítica. Por outro lado, $MnCo_2O_4$ apresentou maior razão Co^{3+}/Co^{2+} (1,94) e a menor razão O_{ads}/O_{lats} (0,67), sugerindo menor densidade de vacâncias de oxigênio e maior proporção de espécies oxidadas de cobalto. Já o Co_3O_4 exibiu a menor razão Co^{3+}/Co^{2+} (1,67) entre as amostras, mas uma razão O_{ads}/O_{lats} de 0,96, valor superior à do $MnCo_2O_4$. Essa inversão de características, com Co_3O_4 apresentando maior concentração de vacâncias de oxigênio, mas menor proporção de espécies oxidadas, e o $MnCo_2O_4$ apresentando o oposto, pode explicar o desempenho catalítico semelhante entre essas duas amostras, ainda que suas características superficiais sejam distintas.

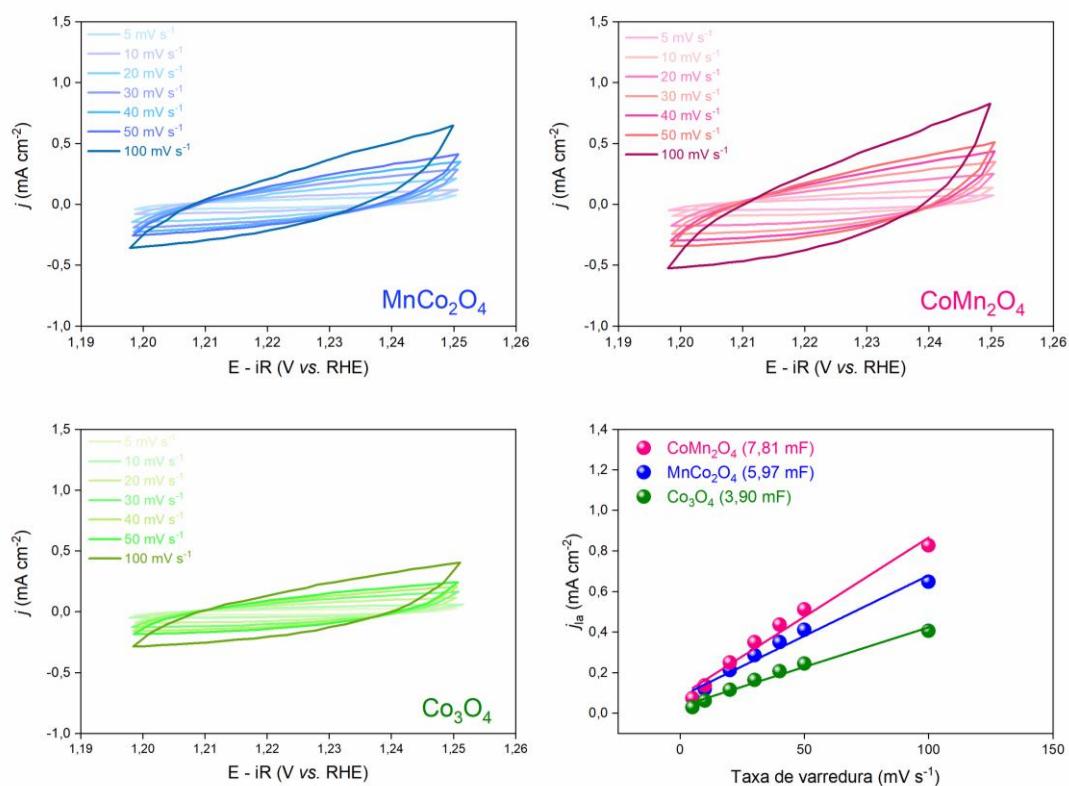
Estudos recentes demonstram que o estado de valência do manganês desempenha um papel central na modulação da atividade da OER, especialmente por meio da formação de intermediários de alto estado de oxidação, como $Mn(IV)=O$ e $Mn(V)=O$, espécies ativas responsáveis pela formação da ligação O–O durante a oxidação da água [179]. A coexistência de Mn^{3+} e Mn^{4+} permite um ciclo redox dinâmico e promove a formação de vacâncias de oxigênio, que por sua vez favorecem o deslocamento de carga e facilitam a adsorção dos intermediários reacionais [180].

Esses dois mecanismos, AEM e LOM, atuam de forma sinérgica para potencializar o desempenho eletrocatalítico do $CoMn_2O_4$ em meio alcalino. A presença de vacâncias de oxigênio melhora significativamente as propriedades de transporte de carga, enquanto o ciclo catalítico do Mn e Co facilita a formação eficiente dos intermediários de oxigênio, reduzindo o sobrepotencial necessário para a OER. Consequentemente, o ajuste fino da concentração de vacâncias de oxigênio e da atividade catalítica do Mn e Co é essencial para otimizar a atividade intrínseca da OER desses materiais.

5.1.2.2 Voltametria cíclica

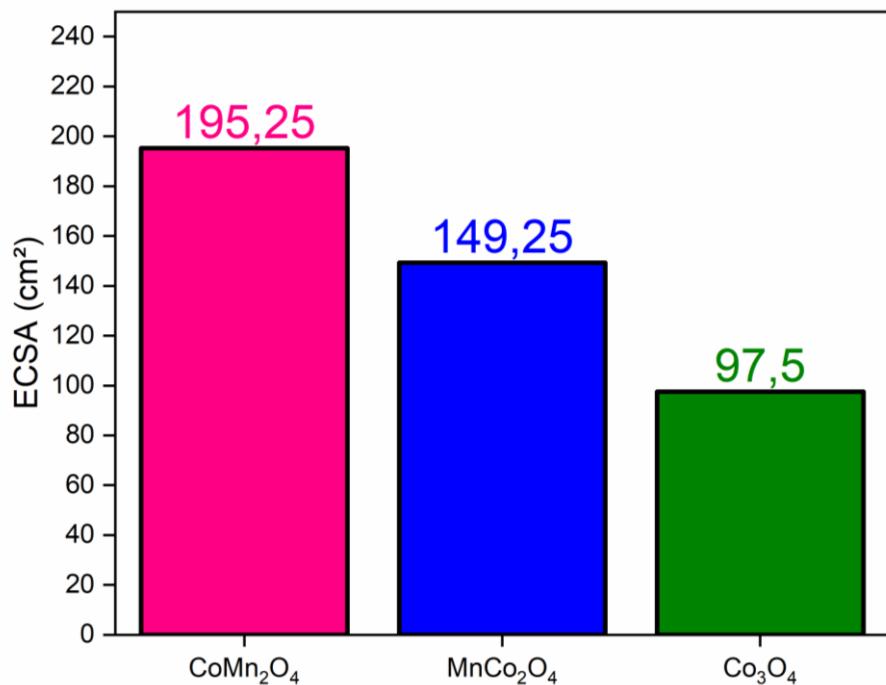
A Figura 14 mostra os voltamogramas cílicos (CV) obtidos em diferentes velocidades de varredura em uma região não-faradaica. As medidas de CV nessa região permitem determinar a capacidade da dupla camada (C_{dl}), a qual está correlacionada com a área de superfície eletroquímica (ECSA), apresentadas nas Figura 14d e Figura 15, respectivamente. Os valores de C_{dl} apresentados revelam que o CoMn_2O_4 possui a maior C_{dl} entre os materiais sintetizados, com 7,81 mF, resultando em uma ECSA de 195,25 cm^{-2} . A elevada ECSA indica a presença de um maior número de sítios ativos disponíveis para a OER, o que contribui para o melhor desempenho catalítico.

Figura 14 – Voltametria cíclica dos catalisadores (a) MnCo_2O_4 , (b) CoMn_2O_4 e (c) Co_3O_4 . Capacitância da dupla camada obtida através da corrente anódica em função das taxas de varredura.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Figura 15 – Valores de ECSA calculados para as nanofibras de MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 e Co_3O_4 .

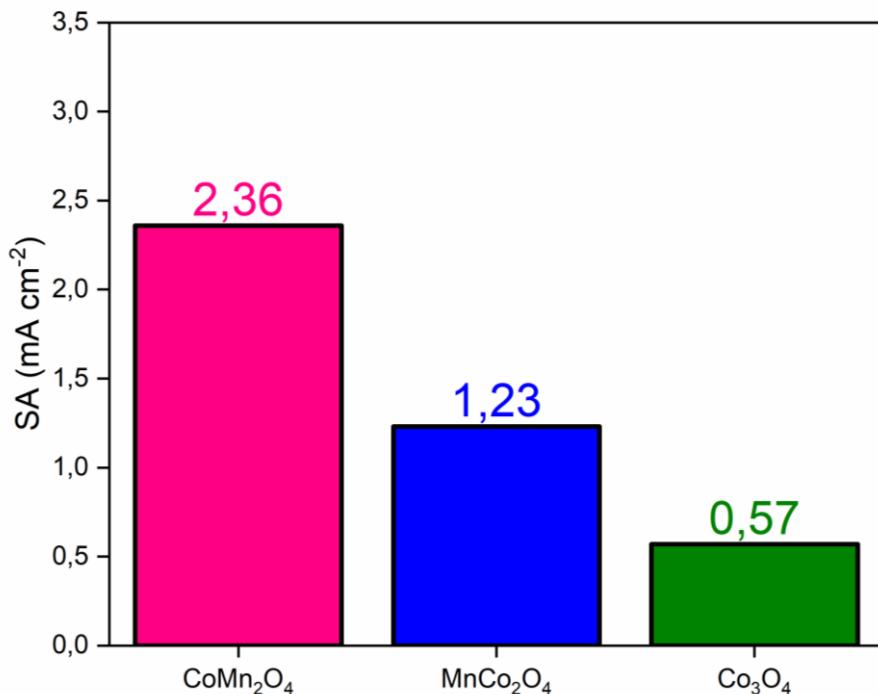


Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.2.3 Atividade específica e de massa

A atividade específica (SA) é apresentada na Figura 16. Os valores de SA foram obtidos a um valor de início de 1,67 V ($\eta = 450 \text{ mV}$ vs. RHE) e densidades de corrente de 461, 184 e 56 mA para CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 , respectivamente. A amostra de CoMn_2O_4 apresentou a maior atividade específica, com $2,36 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo duas vezes superior à de MnCo_2O_4 ($1,23 \text{ mA cm}^{-2}$) e quatro vezes superior à de Co_3O_4 ($0,57 \text{ mA cm}^{-2}$).

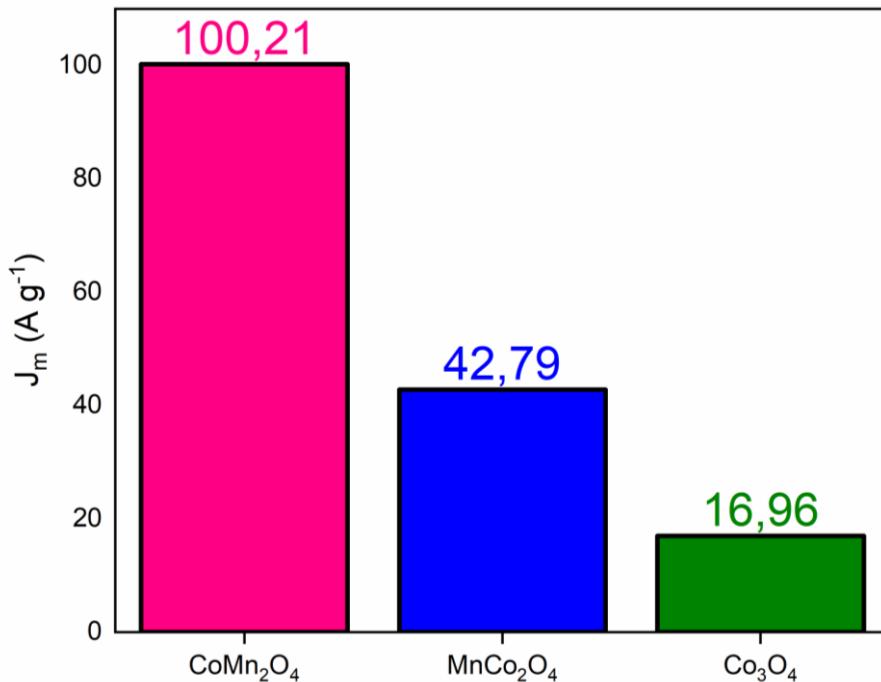
Figura 16 – Atividade específica.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Os valores de atividade mássica (J_m) (Figura 17) foram obtidos utilizando as densidades de corrente normalizadas pela massa de catalisador depositada. As massas ativas de CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 foram determinadas como sendo 4,6, 4,3 e 3,3 mg, respectivamente. A Figura 17 mostra resultados de J_m de 101,21, 42,79 e 16,96 A g^{-1} para CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 , respectivamente. Todos os resultados obtidos para ECSA, SA e J_m seguem a ordem de desempenho $\text{CoMn}_2\text{O}_4 > \text{MnCo}_2\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4$, corroborando o desempenho observado nas análises de LSV e CV.

Figura 17 – Atividade de massa.

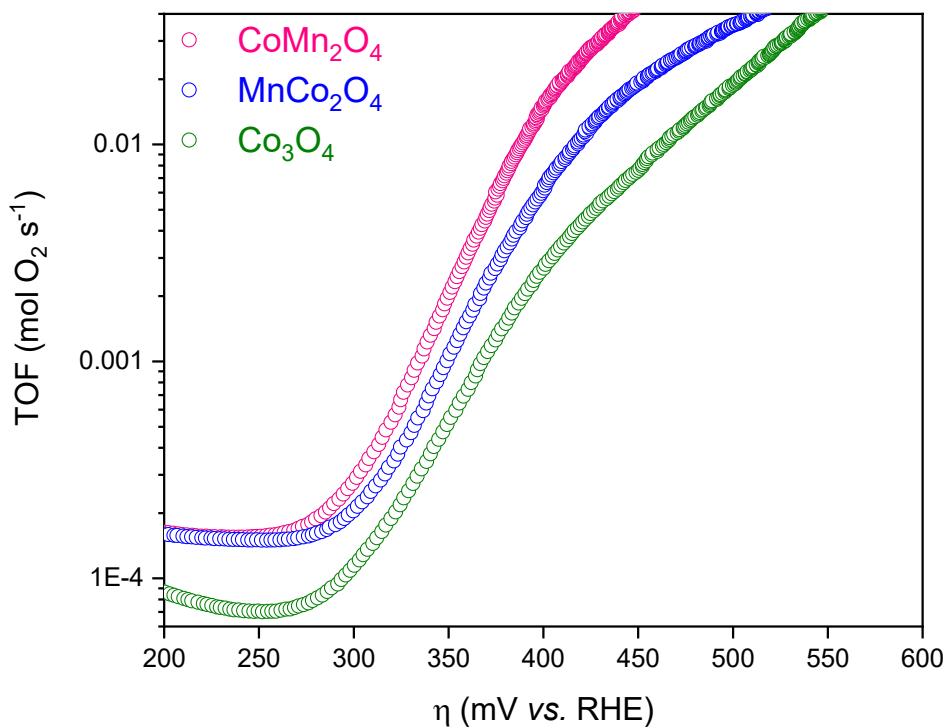


Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.2.4 Frequência de rotatividade

Os valores de TOF, apresentados na Figura 18, foram calculados para avaliar a atividade catalítica intrínseca dos sítios ativos. Os valores do número de mols (n) para $CoMn_2O_4$, $MnCo_2O_4$ e Co_3O_4 foram calculados como sendo $2,72 \times 10^{-5}$, $2,49 \times 10^{-5}$, e $1,87 \times 10^{-5}$ mol, respectivamente. Como era esperado, o $CoMn_2O_4$ apresentou o maior TOF, de $1,54\ s^{-1}$, a um sobrepotencial de 400 mV vs. RHE. Esse alto valor de TOF indica que os sítios ativos são altamente eficientes em facilitar a OER, correlacionando-se bem com os altos valores de ECSA, SA e J_m observados.

Figura 18 – Frequência de rotatividade.

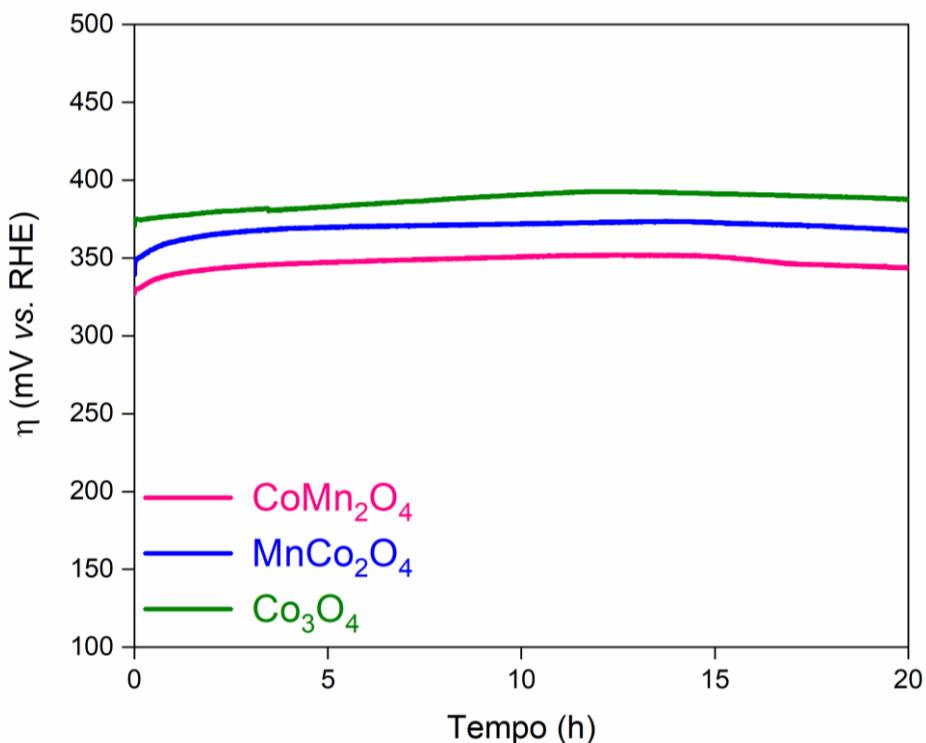


Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.2.5 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria foi realizada para avaliar a estabilidade dos catalisadores sob condições de corrente constante (Figura 19). O potencial dos três catalisadores manteve-se estável ao longo de 20 horas a uma densidade de corrente constante de 10 mA cm⁻², indicando uma durabilidade promissora.

Figura 19 — Cronopotenciometria.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.2.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos catalisadores Co₃O₄, MnCo₂O₄ e CoMn₂O₄ foi avaliado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em 1,5 e 1,6 V vs. RHE, potenciais localizados dentro do regime da OER [181,182]. Os diagramas de Nyquist e de fase de Bode, apresentados na Figura 20, fornecem informações relevantes sobre a cinética da reação e as propriedades de transferência de carga de cada material. Os dados obtidos foram ajustados com base em um circuito equivalente, permitindo a extração dos principais parâmetros eletroquímicos, resumidos na Tabela 4.

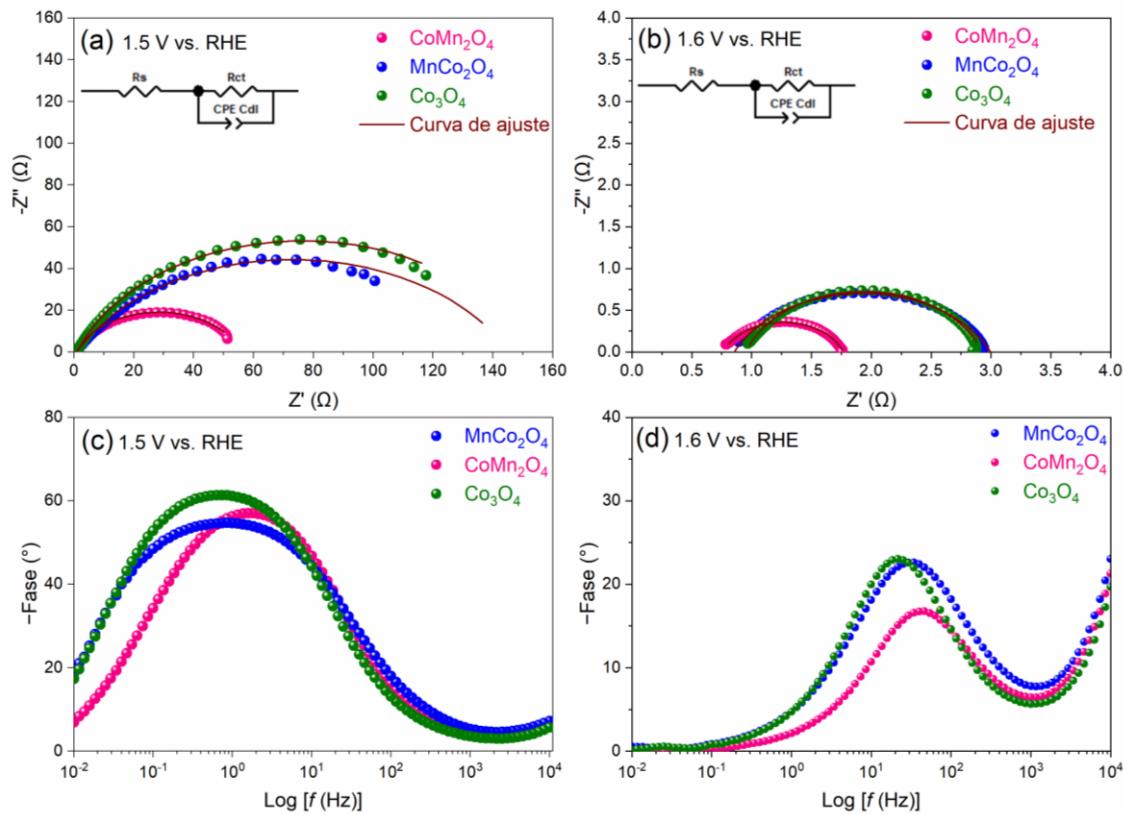
O modelo de circuito utilizado é composto por três elementos principais: (i) a resistência da solução (R_s), relacionada à condutividade do eletrólito; (ii) a resistência de transferência de carga (R_{ct}), que representa a barreira cinética à transferência de elétrons durante a OER; e (iii) um elemento de fase constante (CPE_{cdl}), que modela o comportamento capacitivo não ideal na interface eletrodo-eletrólito. Este último leva em consideração desvios do comportamento capacitivo ideal, resultantes da rugosidade superficial, heterogeneidades e variações locais na capacitância da dupla camada [183,184].

Nos diagramas de Nyquist (Figura 20a,b), o diâmetro dos semicírculos está diretamente relacionado à R_{ct} , sendo este um parâmetro chave para avaliar a eficiência cinética da OER. Valores mais baixos de R_{ct} indicam transferência de carga mais rápida, refletindo melhor desempenho catalítico. O diagrama de fase de Bode (Figura 20c,d) complementa essa análise, revelando informações adicionais sobre o armazenamento de carga e a dinâmica da interface por meio do deslocamento e alargamento do pico do ângulo de fase ao longo do espectro de frequência.

A Tabela 4 apresenta os principais parâmetros de impedância para os três materiais obtidos através de ajustes calculados. Entre eles, o CoMn_2O_4 apresentou as menores resistências de transferência de carga em ambos os potenciais avaliados (55,3 e 1,0 Ω em 1,5 e 1,6 V vs. RHE, respectivamente), evidenciando uma cinética de OER superior em comparação ao MnCo_2O_4 (144,6 e 2,1 Ω) e ao Co_3O_4 (151,0 e 2,0 Ω). As amostras apresentaram ângulos de fase e frequências características semelhantes, porém a resposta de fase do CoMn_2O_4 ainda se apresenta mais favorável, com menor ângulo de fase e maior frequência, o que corrobora sua atividade catalítica elevada, especialmente em potencial mais alto.

O ângulo de fase reflete a relação entre os componentes resistivos e capacitivos do sistema. Em altas frequências, ângulos menores indicam comportamento mais resistivo, associado a uma resposta mais rápida e eficiente à transferência de carga, condição desejável em processos como a OER. Além disso, o deslocamento do pico do ângulo de fase para frequências mais altas pode indicar uma melhoria na cinética de transferência de carga, sugerindo que o catalisador facilita a reação de forma mais eficiente, reduzindo as barreiras energéticas associadas à transferência eletrônica [185].

Figura 20 – Gráficos de Nyquist (a,b) com inserção do circuito equivalente utilizando para obter a curva de ajuste e Bode (c,d) nos potenciais de 1,5 e 1,6 V vs. RHE.



Fonte: Elaboração do autor (2025).

Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de impedância para CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 e Co_3O_4 .

Amostras	1,5 V vs. RHE			1,6 V vs. RHE		
	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	-Fase (°)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	-Fase (°)
CoMn_2O_4	0,76	55,3	57	0,77	1,0	16
MnCo_2O_4	0,84	144,6	54	0,86	2,1	22
Co_3O_4	0,94	151,0	61	0,95	2,0	23

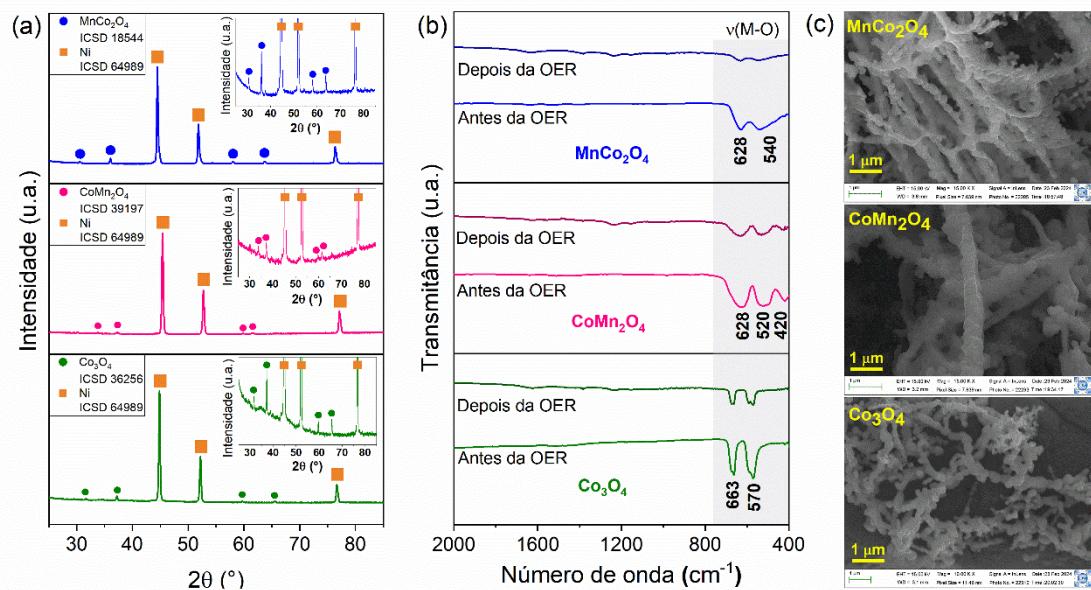
Fonte: Elaboração do autor (2025).

5.1.2.7 Caracterizações pós OER

Foi realizada a caracterização dos materiais catalisadores após os experimentos eletroquímicos. A Figura 21a mostra os padrões de DRX obtidos a partir do catalisador diretamente carregado na espuma de níquel. As principais reflexões em 2θ dos materiais

são observadas juntamente com as reflexões de Ni provenientes do substrato de espuma de níquel. Os espectros de FTIR na Figura 21b indicam uma redução no sinal de transmitância após as técnicas eletroquímicas. A Figura 21c apresenta imagens de MEV dos catalisadores após a OER. As nanofibras parecem ter coalescido, formando uma morfologia semelhante a uma rede.

Figura 21 – (a) Padrões de DRX após a OER, com inserções ampliadas para destacar picos de difração menores do material catalisador sobre o substrato de espuma de níquel. (b) Espectros de FTIR antes e depois da OER. (c) Imagens de FESEM após a OER. Todas as análises foram realizadas para MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 e Co_3O_4 .



Fonte: Elaboração do autor (2025).

6 CONCLUSÃO

Nanofibras de Co_3O_4 , MnCo_2O_4 e CoMn_2O_4 foram sintetizadas com sucesso por meio da técnica SBS. Dentre os materiais obtidos, o catalisador CoMn_2O_4 apresentou desempenho eletrocatalítico superior para a OER, alcançando um sobrepotencial de 330 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e mantendo estabilidade por 20 horas de operação contínua. A EIS revelou uma resistência de transferência de carga extremamente baixa ($R_{ct} = 1,0 \Omega$ a $1,6 \text{ V}$ vs. RHE), indicando uma interface catalisador-eletrolito altamente eficiente para a transferência de elétrons.

Além disso, o catalisador apresentou uma inclinação de Tafel de apenas 53 mV dec⁻¹, evidenciando uma cinética reacional favorável. A C_{dl} revelou uma elevada ECSA de 151,75 cm², o que indica uma alta densidade de sítios ativos e, o que consequentemente contribui para o desempenho catalítico observado.

A análise de XPS confirmou uma maior concentração de vacâncias de oxigênio na superfície do CoMn₂O₄ em comparação às demais amostras. A análise também revelou diferentes estados de oxidação e distribuições de vacâncias, com razão Mn⁴⁺/Mn³⁺ menor em CoMn₂O₄. Esses dados são consistentes com a razão O_{ads}/O_{lat}, que sugere uma maior densidade de vacâncias de oxigênio. Tais características favorecem a formação de O₂ via ambos os mecanismos, AEM e LOM.

Esses resultados posicionam o CoMn₂O₄ como um catalisador promissor para a OER em meio alcalino, sendo competitivo com os principais materiais relatados na literatura.

Como perspectivas futuras, levando em consideração o bom desempenho da nanofibra de CoMn₂O₄, destaca-se a importância de investigar outras morfologias dessa composição, bem como avaliar a substituição parcial ou total do cobalto por outros metais de transição. Além disso, estudos teóricos, como simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), podem fornecer discussões mais profundas sobre a OER. Por fim, a otimização da quantidade de catalisador depositada no eletrodo de trabalho surge como uma estratégia promissora para potencializar ainda mais sua atividade eletrocatalítica.

REFERÊNCIAS

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), World Energy Outlook 2024, 2024. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>.
- [2] Energy Institute (EI), Statistical Review of World Energy 2024, 2024. <https://www.energyinst.org/statistical-review>.
- [3] M.M. Hossain Bhuiyan, Z. Siddique, Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation, *Int J Hydrogen Energy* 102 (2025) 1026–1044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.033>.
- [4] F.R. Bianchi, R. Risso, L. Cardona, D. Bove, F. Cannizzaro, L. Bonardi, E. Palmisani, B. Bosio, Feasibility analysis of e-Hydrogen, e-Ammonia and e-Methanol synthesis compared with methane to fuel production, *Fuel* 384 (2025) 133938. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133938>.
- [5] A. Nemmour, A. Inayat, I. Janajreh, C. Ghenai, Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol, E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review, *Int J Hydrogen Energy* 48 (2023) 29011–29033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.240>.
- [6] A.S. Oyewo, G. Lopez, M. ElSayed, T. Galimova, C. Breyer, Power-to-X Economy: Green e-hydrogen, e-fuels, e-chemicals, and e-materials opportunities in Africa, *Energy Reports* 12 (2024) 2026–2048. <https://doi.org/10.1016/j.egypr.2024.08.011>.
- [7] V.R. Zavala, I.B. Pereira, R. da Silva Vieira, F.I. da Silva Aires, D.N. Dari, J.H. da Silva Félix, R.K.C. de Lima, J.C. Sousa dos Santos, Challenges and innovations in green hydrogen storage technologies, *Int J Hydrogen Energy* 113 (2025) 322–339. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.472>.
- [8] P. Millet, Fundamentals of water electrolysis, in: *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, 2022: pp. 37–62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819424-9.00002-1>.
- [9] A. Angulo, P. van der Linde, H. Gardeniers, M. Modestino, D. Fernández Rivas, Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors, *Joule* 4 (2020) 555–579. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.005>.
- [10] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 5148–5180. <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>.
- [11] C.-J. Huang, H.-M. Xu, T.-Y. Shuai, Q.-N. Zhan, Z.-J. Zhang, G.-R. Li, A review of modulation strategies for improving catalytic performance of transition metal phosphides for oxygen evolution reaction, *Appl Catal B* 325 (2023) 122313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122313>.

- [12] A. Vazhayil, L. Vazhayal, J. Thomas, S. Ashok C, N. Thomas, A comprehensive review on the recent developments in transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Applied Surface Science Advances* 6 (2021) 100184. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100184>.
- [13] T. Noor, L. Yaqoob, N. Iqbal, Recent Advances in Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction using Noble-Metal, Transition-Metal, and Carbon-Based Materials, *ChemElectroChem* 8 (2021) 447–483. <https://doi.org/10.1002/celc.202001441>.
- [14] R. Kumari, A. Sammi, Shubhangi, A. Srivastava, U.P. Azad, P. Chandra, Emerging 3D nanomaterials as electrocatalysts for water splitting reactions, *Int J Hydrogen Energy* 74 (2024) 214–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.014>.
- [15] S. Shrestha, B. Wang, P. Dutta, Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation, *Adv Colloid Interface Sci* 279 (2020) 102162. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>.
- [16] Z. Zhang, J. Zhang, T. Wang, Z. Li, G. Yang, H. Bian, J. Li, D. Gao, Durable oxygen evolution reaction of one dimensional spinel CoFe_2O_4 nanofibers fabricated by electrospinning, *RSC Adv* 8 (2018) 5338–5343. <https://doi.org/10.1039/C7RA11330G>.
- [17] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and Electrosynthetic Nanofibers: Methods, Materials, and Applications, *Chem Rev* 119 (2019) 5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
- [18] J.-H. Liu, P. Wang, Z. Gao, X. Li, W. Cui, R. Li, S. Ramakrishna, J. Zhang, Y.-Z. Long, Review on electrospinning anode and separators for lithium ion batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 189 (2024) 113939. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113939>.
- [19] E.S. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso, Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions, *J Appl Polym Sci* 113 (2009) 2322–2330. <https://doi.org/10.1002/app.30275>.
- [20] G.C. Dadol, A. Kilic, L.D. Tijing, K.J.A. Lim, L.K. Cabatingan, N.P.B. Tan, E. Stojanovska, Y. Polat, Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications, *Mater Today Commun* 25 (2020) 101656. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101656>.
- [21] M.S. Sk, R. Mwangomo, L. Daniel, J. Gilmore, Solution Blow Spinning: An Emerging Nanomaterials-Based Wound-Care Technology, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 113 (2025). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35513>.
- [22] M.Á.V. Rodrigues, M.R.V. Bertolo, M.M. Horn, A.B. Lugão, L.H.C. Mattoso, A.M. de Guzzi Plepis, Comparing solution blow spinning and electrospinning methods

- to produce collagen and gelatin ultrathin fibers: A review, *Int J Biol Macromol* 283 (2024) 137806. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137806>.
- [23] Y. Gao, J. Zhang, Y. Su, H. Wang, X.-X. Wang, L.-P. Huang, M. Yu, S. Ramakrishna, Y.-Z. Long, Recent progress and challenges in solution blow spinning, *Mater Horiz* 8 (2021) 426–446. <https://doi.org/10.1039/D0MH01096K>.
- [24] P. Wang, S. Zhang, Z. Wang, Y. Mo, X. Luo, F. Yang, M. Lv, Z. Li, X. Liu, Manganese-based oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: a review, *J Mater Chem A Mater* 11 (2023) 5476–5494. <https://doi.org/10.1039/D2TA09039B>.
- [25] A. Badruzzaman, A. Yuda, A. Ashok, A. Kumar, Recent advances in cobalt based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction, *Inorganica Chim Acta* 511 (2020) 119854. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119854>.
- [26] C.P. Plaisance, R.A. van Santen, Structure Sensitivity of the Oxygen Evolution Reaction Catalyzed by Cobalt(II,III) Oxide, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 14660–14672. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07779>.
- [27] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic, J.K. Nørskov, A.T. Bell, Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 13521–13530. <https://doi.org/10.1021/ja405997s>.
- [28] J.-Y. Xie, F.-L. Wang, X.-J. Zhai, X. Li, Y.-S. Zhang, R.-Y. Fan, R.-Q. Lv, Y.-M. Chai, B. Dong, Manganese doped hollow cobalt oxide catalysts for highly efficient oxygen evolution in wide pH range, *Chemical Engineering Journal* 482 (2024) 148926. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148926>.
- [29] C. Li, X. Han, F. Cheng, Y. Hu, C. Chen, J. Chen, Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis, *Nat Commun* 6 (2015) 7345. <https://doi.org/10.1038/ncomms8345>.
- [30] X. Du, X. Ren, C. Xu, H. Chen, Recent advances on the manganese cobalt oxides as electrode materials for supercapacitor applications: A comprehensive review, *J Energy Storage* 68 (2023) 107672. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107672>.
- [31] S. Kalpana, V.S. Bhat, G. Hegde, T.N. Prabhu, P.N. Anantharamaiah, The evaluation of the electrochemical properties of Co_3O_4 nanopowders synthesized by autocombustion and sol–gel methods, *Chemical Papers* 78 (2024) 343–356. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03093-8>.
- [32] P. Nagaraja, V. Pamidi, E. Umeshbabu, T. Anirudh, H. Seshagiri Rao, G. Ranga Rao, P. Justin, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of CoMn_2O_4 nanostructures for efficient supercapacitors, *Journal of Solid State*

- Electrochemistry 27 (2023) 785–796. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05371-z>.
- [33] L.-X. Zhang, Y.-L. Wang, H.-F. Jiu, W.-H. Zheng, J.-X. Chang, G.-F. He, Controllable synthesis of spinel nano-CoMn₂O₄ via a solvothermal carbon templating method and its application in lithium ion batteries, *Electrochim Acta* 182 (2015) 550–558. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.081>.
- [34] J.A. Martin Mark, A. Venkatachalam, P. A, S. N, J. K, J. prince Jesuraj, Investigation on structural, optical and photocatalytic activity of CoMn₂O₄ nanoparticles prepared via simple co-precipitation method, *Physica B Condens Matter* 601 (2021) 412349. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412349>.
- [35] C.-E. Hsieh, C. Chang, S. Gupta, C.-H. Hsiao, C.-Y. Lee, N.-H. Tai, Binder-free CoMn₂O₄/carbon nanotubes composite electrodes for high-performance asymmetric supercapacitor, *J Alloys Compd* 897 (2022) 163231. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163231>.
- [36] Y. Lu, Y. Liu, J. Mo, B. Deng, J. Wang, Y. Zhu, X. Xiao, G. Xu, Construction of hierarchical structure of Co₃O₄ electrode based on electrospinning technique for supercapacitor, *J Alloys Compd* 853 (2021) 157271. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157271>.
- [37] S. Alkhafaf, C.K. Ranaweera, P.K. Kahol, K. Siam, H. Adhikari, S.R. Mishra, F. Perez, B.K. Gupta, K. Ramasamy, R.K. Gupta, Electrochemical energy storage performance of electrospun CoMn₂O₄ nanofibers, *J Alloys Compd* 692 (2017) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.005>.
- [38] C. Alegre, C. Busacca, A. Di Blasi, C. Cannilla, O. Barbera, V. Antonucci, M.J. Lázaro, V. Baglio, Electrospun MnCo₂O₄/carbon-nanofibers as oxygen electrode for alkaline zinc-air batteries, *J Energy Storage* 55 (2022) 105404. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105404>.
- [39] Ember, Yearly Electricity Data 2024, 2024. <https://ember-climate.org/data-catalogue/yearly-electricity-data/>.
- [40] Our World in Data, Share of electricity generated by fossil fuels, (2024). <https://ourworldindata.org/grapher/share-electricity-fossil-fuels> (accessed January 20, 2025).
- [41] Empresa de Pesquisa Energética - EPE, Balanço Energético Nacional 2024 - BEN, (2024). <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2024>.
- [42] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), Global Hydrogen Review 2024, 2024. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>.
- [43] Y. Pleshivtseva, M. Derevyanov, A. Pimenov, A. Rapoport, Comparative analysis of global trends in low carbon hydrogen production towards the decarbonization

- pathway, Int J Hydrogen Energy 48 (2023) 32191–32240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.264>.
- [44] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach, 2023. <https://www.iea.org/reports/net-zero-roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-0c-goal-in-reach>.
- [45] M.A. Vaziri Rad, A. Kasaeian, X. Niu, K. Zhang, O. Mahian, Excess electricity problem in off-grid hybrid renewable energy systems: A comprehensive review from challenges to prevalent solutions, Renew Energy 212 (2023) 538–560. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.05.073>.
- [46] Brasil, Produção Nacional de Fertilizantes, (2020). https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae_publicacao_fertilizantes_v10.pdf.
- [47] Brasil, Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2): Plano de Trabalho Trienal 2023 - 2025, (2023). <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-nacional-do-hidrogenio-1/planodetrabalhotrienalpnh2.pdf>.
- [48] Brasil, Lei nº 14.948, de 2 de agosto de 2024, (2024). https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2023-2026/2024/Lei/L14948.htm (accessed January 20, 2025).
- [49] Brasil, Lei nº 14.990, de 27 de setembro de 2024, (2024). https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/L14990.htm (accessed January 20, 2025).
- [50] Brasil, Lei nº 14.993, de 8 de outubro de 2024, (2024). https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/l14993.htm (accessed January 20, 2025).
- [51] Brasil, Resolução CNPE nº 12, de 10 de dezembro de 2024, (2024). https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2024/Resolucao_12Combustivel_do_Futuro.pdf (accessed January 20, 2025).
- [52] Complexo do Pecém, Cofiex aprova financiamento do Banco Mundial para obras de infraestrutura do Hub de H2V no Pecém, (2023). <https://www.complexodopecem.com.br/cofiex-aprova-financiamento-do-banco-mundial-para-oberas-de-infraestrutura-do-hub-de-h2v-no-pecem/> (accessed January 17, 2025).
- [53] Complexo do Pecém, Banco Mundial destina US\$ 9 milhões para impulsionar programa de transição energética Pecém Verde, (2023). <https://www.complexodopecem.com.br/banco-mundial-destina-us-9-milhoes-para-impulsionar-programa-de-transicao-energetica-pecem-verde/> (accessed January 17, 2025).

- [54] Complexo do Pecém, Fundos de Investimento Climático aprovam US\$ 35 milhões para o Pecém, (2023). <https://www.complexodopecem.com.br/fundos-de-investimento-climatico-aprovam-us-35-milhoes-para-o-pecem/> (accessed January 17, 2025).
- [55] Climate Investment Funds (CIF), Climate Investment Funds Approves \$70 Million to Enable \$9 Billion Energy Transformation in Brazil, (2023). <https://www.cif.org/news/climate-investment-funds-approves-70-million-enable-9-billion-energy-transformation-brazil> (accessed January 17, 2025).
- [56] Complexo do Pecém, Governo firma pré-contrato de R\$ 9 bilhões com a Fuella AS para instalação de planta de hidrogênio verde, (2024). <https://www.complexodopecem.com.br/governo-firma-pre-contrato-de-r-9-bilhoes-com-a-fuellas-as-para-instalacao-de-planta-de-hidrogenio-verde/> (accessed January 17, 2025).
- [57] Brasil, Aprovado o maior projeto de produção de hidrogênio verde em larga escala do país, (2024). <https://www.gov.br/mdic/pt-br/assuntos/noticias/2024/outubro/aprovado-o-maior-projeto-de-producao-de-hidrogenio-verde-em-larga-escala-do-pais> (accessed January 18, 2025).
- [58] Complexo Industrial Portuário de Suape, Complexo de Suape assina memorando de entendimento com empresa francesa para desenvolver projeto industrial de R\$ 2 bilhões, (2024). <https://www.suape.pe.gov.br/pt/noticias/1855-complexo-de-suape-assina-memorando-de-entendimento-com-empresa-francesa-para-desenvolver-projeto-industrial-de-r-2-bilhoes> (accessed January 18, 2025).
- [59] Complexo Industrial Portuário de Suape, Governadora Raquel Lyra celebra investimento de R\$ 2 bilhões com instalação da primeira indústria de e-metanol do Brasil no Porto de Suape, (2024). <https://www.suape.pe.gov.br/pt/noticias/1869-governadora-raquel-lyra-celebra-investimento-de-r-2-bilhoes-com-instalacao-da-primeira-industria-de-e-metanol-do-brasil-no-porto-de-suape>.
- [60] Brasil, Obras da Transnordestina ganham novo impulso com autorização para financiamento de R\$ 3,6 bilhões, (2024). <https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/noticias/2024/11/obras-da-transnordestina-ganham-novo-impulso-com-autorizacao-para-financiamento-de-r-3-6-bilhoes> (accessed January 21, 2024).
- [61] Brasil, Homologação de empresa publicada nesta quinta (19) traz avanço para trecho pernambucano da Transnordestina, (2024). <https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/noticias/2024/09/homologacao-de-empresa-publicada-nesta-quinta-19-traz-avanco-para-trecho-pernambucano-da-transnordestina> (accessed January 21, 2025).
- [62] Companhia Siderúrgica Nacional, TLSA, (2024). <https://www.csn.com.br/en/about-us/csn-group/tlsa/> (accessed January 21, 2025).

- [63] Institute for Energy Economics and Financial Analysis, Australia faces growing green iron competition from overseas, (2023). <https://ieefa.org/resources/australia-faces-growing-green-iron-competition-overseas> (accessed January 21, 2025).
- [64] Vale, Vale e H2 Green Steel assinam acordo para estudar o desenvolvimento de hubs industriais no Brasil e na América do Norte, (2023). <https://vale.com/pt/w/vale-e-h2-green-steel-assinam-acordo-para-estudar-o-desenvolvimento-de-hubs-industriais-no-brasil-e-na-america-do-norte> (accessed January 21, 2025).
- [65] Stegra, H2 Green Steel and Vale in agreement for the supply of direct reduction iron ore pellets, (2023). <https://stegra.com/news-and-stories/h2-green-steel-and-vale-in-agreement-for-the-supply-of-direct-reduction-iron-ore-pellets> (accessed January 21, 2025).
- [66] Thyssenkrupp Nucera, Unigel and thyssenkrupp nucera sign Memorandum of Understanding to increase production capacity of green hydrogen plant, (2023). <https://www.thyssenkrupp-nucera.com/unigel-and-thyssenkrupp-nucera-sign-memorandum-of-understanding-to-increase-production-capacity-of-green-hydrogen-plant/> (accessed January 21, 2025).
- [67] Petrobras, Petrobras to invest R\$20 million in research into natural hydrogen, (2024). <https://agencia.petrobras.com.br/w/sustentabilidade/petrobras-investira-r-20-milhoes-em-pesquisas-sobre-hidrogenio-natural> (accessed January 21, 2025).
- [68] Suzano, Eletrobras e Suzano se unem para desenvolver mercado de produção de hidrogênio verde e combustíveis sintéticos, (2024). <https://www.suzano.com.br/noticia/eletrobras-e-suzano-se-unem-para-desenvolver-mercado-de-producao-de-hidrogenio-verde-e-combustiveis-sinteticos> (accessed January 21, 2025).
- [69] A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman, A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts, RSC Adv 13 (2023) 3843–3876. <https://doi.org/10.1039/D2RA07642J>.
- [70] M. Plevová, J. Hnát, K. Bouzek, Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, J Power Sources 507 (2021) 230072. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230072>.
- [71] M.A. Qadeer, X. Zhang, M.A. Farid, M. Tanveer, Y. Yan, S. Du, Z.-F. Huang, M. Tahir, J.-J. Zou, A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst, J Power Sources 613 (2024) 234856. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234856>.
- [72] S. González-Poggini, Hydrogen evolution descriptors: A review for electrocatalyst development and optimization, Int J Hydrogen Energy 59 (2024) 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.362>.

- [73] F. Bao, E. Kemppainen, I. Dorbandt, R. Bors, F. Xi, R. Schlatmann, R. van de Krol, S. Calnan, Understanding the Hydrogen Evolution Reaction Kinetics of Electrodeposited Nickel-Molybdenum in Acidic, Near-Neutral, and Alkaline Conditions, *ChemElectroChem* 8 (2021) 195–208. <https://doi.org/10.1002/celc.202001436>.
- [74] S. Wang, A. Lu, C.-J. Zhong, Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts, *Nano Converg* 8 (2021) 4. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.
- [75] E. Skúlason, V. Tripkovic, M.E. Björketun, S. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J.K. Nørskov, Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 18182–18197. <https://doi.org/10.1021/jp1048887>.
- [76] J. Wei, M. Zhou, A. Long, Y. Xue, H. Liao, C. Wei, Z.J. Xu, Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions, *Nanomicro Lett* 10 (2018) 75. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0229-x>.
- [77] B. Wang, F. Yang, L. Feng, Recent Advances in Co-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Small* 19 (2023). <https://doi.org/10.1002/smll.202302866>.
- [78] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci Rep* 5 (2015) 13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- [79] G.K. Gebremariam, A.Z. Jovanović, I.A. Pašti, The Effect of Electrolytes on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction, *Hydrogen* 4 (2023) 776–806. <https://doi.org/10.3390/hydrogen4040049>.
- [80] N. Mahmood, Y. Yao, J. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J. Zou, Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Advanced Science* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>.
- [81] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem Soc Rev* 46 (2017) 337–365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>.
- [82] X. Wang, H. Zhong, S. Xi, W.S.V. Lee, J. Xue, Understanding of Oxygen Redox in the Oxygen Evolution Reaction, *Advanced Materials* 34 (2022). <https://doi.org/10.1002/adma.202107956>.
- [83] Z. Feng, C. Dai, P. Shi, X. Lei, R. Guo, B. Wang, X. Liu, J. You, Seven mechanisms of oxygen evolution reaction proposed recently: A mini review, *Chemical Engineering Journal* 485 (2024) 149992. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149992>.

- [84] Y. Chen, C. Shang, X. Xiao, W. Guo, Q. Xu, Recent progress of electrocatalysts for acidic oxygen evolution reaction, *Coord Chem Rev* 508 (2024) 215758. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215758>.
- [85] S. Jiang, H. Suo, X. Zheng, T. Zhang, Y. Lei, Y. Wang, W. Lai, G. Wang, Lightest Metal Leads to Big Change: Lithium-Mediated Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction, *Adv Energy Mater* 12 (2022). <https://doi.org/10.1002/aenm.202201934>.
- [86] Z. Hu, H. Wu, X. Yong, G.I.N. Waterhouse, Z. Tang, J. Chang, J. Chang, S. Lu, Advances in dual-site mechanisms for designing high-performance oxygen evolution electrocatalysts, *EScience* (2025) 100403. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2025.100403>.
- [87] I.C. Man, H. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, *ChemCatChem* 3 (2011) 1159–1165. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>.
- [88] D. Antipin, M. Risch, Calculation of the Tafel slope and reaction order of the oxygen evolution reaction between pH 12 and pH 14 for the adsorbate mechanism, *Electrochemical Science Advances* 3 (2023). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100213>.
- [89] J. Li, W. Tian, Q. Li, S. Zhao, Acidic Oxygen Evolution Reaction: Fundamental Understanding and Electrocatalysts Design, *ChemSusChem* 17 (2024). <https://doi.org/10.1002/cssc.202400239>.
- [90] J. Wang, X. Yue, Y. Yang, S. Sirisomboonchai, P. Wang, X. Ma, A. Abudula, G. Guan, Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review, *J Alloys Compd* 819 (2020) 153346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153346>.
- [91] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, W. Jaegermann, The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 234 (2020) 979–994. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>.
- [92] C.C.L. McCrory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 4347–4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>.
- [93] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.

- [94] S. Anantharaj, P.E. Karthik, S. Noda, The Significance of Properly Reporting Turnover Frequency in Electrocatalysis Research, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 23051–23067. <https://doi.org/10.1002/anie.202110352>.
- [95] H. An, W. Park, H. Shin, D.Y. Chung, Recommended practice for measurement and evaluation of oxygen evolution reaction electrocatalysis, *EcoMat* 6 (2024). <https://doi.org/10.1002/eom2.12486>.
- [96] S. Anantharaj, S. Noda, Appropriate Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Water Splitting Electrocatalysis, *ChemElectroChem* 7 (2020) 2297–2308. <https://doi.org/10.1002/celc.202000515>.
- [97] L. Lin, Q. Fu, R. Wang, T. Yao, X. Wang, B. Song, Spinel-Type Oxides for Acidic Oxygen Evolution Reaction: Mechanism, Modulation, and Perspective, *Advanced Energy and Sustainability Research* 4 (2023). <https://doi.org/10.1002/aesr.202300075>.
- [98] K.N. Nguyen, L.B. Hoang Nguyen, T.K. Bui, K.Q. Nguyen, V. Van Pham, Review of Water Splitting Electrolysis over Cobalt Oxide Nanomaterials, *ACS Appl Nano Mater* 8 (2025) 3254–3271. <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c00408>.
- [99] C. Wang, R. Deng, M. Guo, Q. Zhang, Recent progress of advanced Co_3O_4 -based materials for electrocatalytic oxygen evolution reaction in acid: from rational screening to efficient design, *Int J Hydrogen Energy* 48 (2023) 31920–31942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.030>.
- [100] D. Gorylewski, F. Zasada, G. Słowiak, M. Lofek, G. Grzybek, K. Tyszczuk-Rotko, A. Kotarba, P. Stelmachowski, Modulation of the Electronic Properties of Co_3O_4 through Bi Octahedral Doping for Enhanced Activity in the Oxygen Evolution Reaction, *ACS Catal* 15 (2025) 4746–4758. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c07911>.
- [101] R. Zhang, L. Pan, B. Guo, Z.-F. Huang, Z. Chen, L. Wang, X. Zhang, Z. Guo, W. Xu, K.P. Loh, J.-J. Zou, Tracking the Role of Defect Types in Co_3O_4 Structural Evolution and Active Motifs during Oxygen Evolution Reaction, *J Am Chem Soc* 145 (2023) 2271–2281. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c10515>.
- [102] X. Han, G. He, Y. He, J. Zhang, X. Zheng, L. Li, C. Zhong, W. Hu, Y. Deng, T. Ma, Engineering Catalytic Active Sites on Cobalt Oxide Surface for Enhanced Oxygen Electrocatalysis, *Adv Energy Mater* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702222>.
- [103] S. Saddeler, U. Hagemann, S. Schulz, Effect of the Size and Shape on the Electrocatalytic Activity of Co_3O_4 Nanoparticles in the Oxygen Evolution Reaction, *Inorg Chem* 59 (2020) 10013–10024. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01180>.

- [104] B.-Q. Miao, Y.-M. Liu, T.-J. Wang, Y. Ding, Y. Chen, One-dimensional cobalt oxide nanotubes with rich defect for oxygen evolution reaction, *Nanotechnology* 33 (2022) 075401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac3702>.
- [105] D. Hu, R. Wang, P. Du, G. Li, Y. Wang, D. Fan, X. Pan, Electrospinning Ru doped Co_3O_4 porous nanofibers as promising bifunctional catalysts for oxygen evolution and oxygen reduction reactions, *Ceram. Int.* 48 (2022) 6549–6555. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.202>.
- [106] K. Karuppasamy, R. Bose, D. Vikraman, S. Ramesh, H.S. Kim, E. Alhseinat, A. Alfantazi, H.-S. Kim, Revealing the effect of various organic ligands on the OER activity of MOF-derived 3D hierarchical cobalt oxide @ carbon nanostructures, *J. Alloys Compd.* 934 (2023) 167909. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167909>.
- [107] L. Fu, R. Xv, M. Kang, X. Shang, Z. Li, Intrinsic activation regulation of ZIF-67 derived $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ with multi-level multidimensional nanostructure for oxygen evolution reaction, *J. Power Sources* 637 (2025) 236509. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236509>.
- [108] A. Singhal, A. Bisht, S. Irusta, Enhanced oxygen evolution activity of $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ compared to Co_3O_4 by low Ni doping, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 823 (2018) 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.06.051>.
- [109] J. Swaminathan, A.B. Puthirath, M.R. Sahoo, S.K. Nayak, G. Costin, R. Vajtai, T. Sharifi, P.M. Ajayan, Tuning the Electrocatalytic Activity of Co_3O_4 through Discrete Elemental Doping, *ACS Appl Mater Interfaces* 11 (2019) 39706–39714. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06815>.
- [110] S.L. Zhang, B.Y. Guan, X.F. Lu, S. Xi, Y. Du, X.W. (David) Lou, Metal Atom-Doped Co_3O_4 Hierarchical Nanoplates for Electrocatalytic Oxygen Evolution, *Advanced Materials* 32 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.202002235>.
- [111] X. Li, J. Wei, Q. Li, S. Zheng, Y. Xu, P. Du, C. Chen, J. Zhao, H. Xue, Q. Xu, H. Pang, Nitrogen-Doped Cobalt Oxide Nanostructures Derived from Cobalt-Alanine Complexes for High-Performance Oxygen Evolution Reactions, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018). <https://doi.org/10.1002/adfm.201800886>.
- [112] G. Yang, F. Liu, Y. Fu, J. Li, J. Jiao, W. Wang, D. Fang, C. Cheng, Z. Zhang, Sulfur doped Co_3O_4 catalyst for efficient and stable oxygen evolution reaction at high current density, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 191 (2024) 112051. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112051>.
- [113] Z. Shui, H. Tian, H. Mu, L. Xu, X. Gao, X. Chen, Mn doping for regulating the electronic structure of Co_3O_4 to construct dual active sites for oxygen electrocatalysis, *Inorg. Chem. Front.* 12 (2025) 2783–2791. <https://doi.org/10.1039/D4QI03005B>.

- [114] C. Huang, Y. Zhang, X. Li, H. Cao, Y. Guo, C. Zhang, Mn-incorporated Co_3O_4 bifunctional electrocatalysts for zinc-air battery application: An experimental and DFT study, *Appl. Catal. B* 319 (2022) 121909. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121909>.
- [115] J.-Y. Xie, F.-L. Wang, X.-J. Zhai, X. Li, Y.-S. Zhang, R.-Y. Fan, R.-Q. Lv, Y.-M. Chai, B. Dong, Manganese doped hollow cobalt oxide catalysts for highly efficient oxygen evolution in wide pH range, *Chemical Engineering Journal* 482 (2024) 148926. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148926>.
- [116] L. Dai, X. Zhou, Y. Yang, P. Hu, L. Ci, Ordered porous Mn – Co spinel oxide (CoMn_2O_4) with vacancies modulation as efficient electrocatalyst for $\text{Li} - \text{O}_2$ battery, *J. Colloid Interface Sci.* 670 (2024) 719–728. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.05.144>.
- [117] M. Wei, H. Kang, Y. Liu, Y. Lv, C. Wang, Oxygen vacancy and valence engineering in hollow manganese cobalt spinel oxide for oxygen electrocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 698 (2025) 163076. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163076>.
- [118] M.F. Ashiq, A.G. Abid, K. Jabbour, K.F. Fawy, H.A. Alzahrani, M.F. Ehsan, Increasing electrocatalytic efficiency of $\text{CuO}/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ nanocomposite for oxygen evolution reaction, *Ceram. Int.* 49 (2023) 28071–28079. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.056>.
- [119] J. Béjar, F. Espinosa-Magaña, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, L.G. Arriaga, Three-Dimensional-Order Macroporous AB_2O_4 Spinels (A, B =Co and Mn) as Electrodes in Zn–Air Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 53760–53773. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14920>.
- [120] M. Karimpour, M. Dorri, A. Babaei, C. Zamani, M. Soleimani, M. Pourfath, New insights on the effects of surface facets and calcination temperature on electrochemical properties of MnCo_2O_4 as bifunctional oxygen electrocatalyst in zinc-air batteries, *Electrochim. Acta* 467 (2023) 143022. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143022>.
- [121] C. Fan, X. Wu, M. Li, X. Wang, Y. Zhu, G. Fu, T. Ma, Y. Tang, Surface chemical reconstruction of hierarchical hollow inverse-spinel manganese cobalt oxide boosting oxygen evolution reaction, *Chemical Engineering Journal* 431 (2022) 133829. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133829>.
- [122] G. Janani, S. Surendran, H. Choi, M. Han, U. Sim, In Situ Grown CoMn_2O_4 3D-Tetragons on Carbon Cloth: Flexible Electrodes for Efficient Rechargeable Zinc–Air Battery Powered Water Splitting Systems, *Small* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/smll.202103613>.
- [123] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution

- reaction, *J Colloid Interface Sci* 540 (2019) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [124] R.M. Oliveira Filho, R.F. Alves, R.A. Raimundo, J. da S. Hortêncio, C.M.S. Lopes, E.P. Nascimento, A.J.M. Araújo, F.J.A. Loureiro, U.U. Gomes, E.S. Medeiros, M.A. Morales, D.A. Macedo, R.R. Menezes, Structural, magnetic and electrocatalytic properties of rock salt oxide nanofibers ($\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2-x}\text{Co}_{0.2+x}\text{O}$) produced by air-heated solution blow spinning (A-HSBS) for oxygen evolution reaction, *Appl Surf Sci* 682 (2025) 161593. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161593>.
- [125] W. Dang, X. Tang, W. Wang, Y. Yang, X. Li, L. Huang, Y. Zhang, Micro–nano $\text{NiO}\text{-MnCo}_{2}\text{O}_4$ heterostructure with optimal interfacial electronic environment for high performance and enhanced lithium storage kinetics, *Dalton Transactions* 49 (2020) 10994–11004. <https://doi.org/10.1039/D0DT02278K>.
- [126] J.P. Picard, G. Baud, J.P. Besse, R. Chevalier, Croissance cristalline et étude structurale de Co_3O_4 , *Journal of the Less Common Metals* 75 (1980) 99–104. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90373-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90373-2).
- [127] N. Yamamoto, S. Kawano, N. Achiwa, S. Higashi, Preparation by a wet method and ionic distribution of transition metal-substituted Hausmannite spinel, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 30 (1983) 48–54. <https://doi.org/10.2497/jjspm.30.48>.
- [128] B.H. Toby, *R* factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffr* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [129] M. Tsubota, J. Kitagawa, A necessary criterion for obtaining accurate lattice parameters by Rietveld method, *Sci Rep* 7 (2017) 15381. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15766-y>.
- [130] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Electrochemical assessment of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning, *Mater Lett* 221 (2018) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.088>.
- [131] A.P. Dantas, R.A. Raimundo, P.F.C. Neto, C.M.S. Lopes, J.R.D. Santos, F.J.A. Loureiro, T.O. Pereira, M.A. Morales, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Copper oxide nanofibers obtained by solution blow spinning as catalysts for oxygen evolution reaction, *Ceram Int* 50 (2024) 13034–13045. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.213>.
- [132] M. Ptak, M. Maczka, A. Gągor, A. Pikul, L. Macalik, J. Hanuza, Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr_2O_4 powders, *J Solid State Chem* 201 (2013) 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.023>.

- [133] V.A.M. Brabers, Infrared Spectra of Cubic and Tetragonal Manganese Ferrites, *Physica Status Solidi (b)* 33 (1969) 563–572. <https://doi.org/10.1002/pssb.19690330209>.
- [134] T.J. Richardson, S.J. Wen, K.A. Strichel, P.N. Ross, E.J. Cairns, FTIR spectroscopy of metal oxide insertion materials: Analysis of $\text{Li}_{x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel electrodes, *Mater Res Bull* 32 (1997) 609–618. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00022-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00022-6).
- [135] V.A.M. Brabers, Ionic ordering and infrared spectra of some II-IV spinels, *Physica Status Solidi (a)* 12 (1972) 629–636. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210120236>.
- [136] A.I.M. Rabee, C.B.A. Gaid, G.A.H. Mekhemer, M.I. Zaki, Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co_3O_4 , *Mater Chem Phys* 289 (2022) 126367. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126367>.
- [137] S.A. Hosseini, A. Niae, D. Salari, S.R. Nabavi, Nanocrystalline AMn_2O_4 (A=Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds—synthesis, characterization and catalytic performance, *Ceram Int* 38 (2012) 1655–1661. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.057>.
- [138] M.M.S. Sanad, A.K. Yousef, M.M. Rashad, A.H. Naggar, A.Y. El-Sayed, Robust and facile strategy for tailoring CoMn_2O_4 and MnCo_2O_4 structures as high capacity anodes for Li-ions batteries, *Physica B Condens Matter* 579 (2020) 411889. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411889>.
- [139] T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, C. Kongmark, Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of MAl_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminates spinel nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 8995–9006. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8924-4>.
- [140] G.L. da Silva, J. da S. Hortêncio, J.P.G. de S. Soares, A. de A. Lourenço, R.A. Raimundo, R.T. De Queiroz, D.A. Macedo, F.F. da Silva, Phyto-assisted green synthesis of NiO nanoparticles for OER electrocatalysis, *Int J Hydrogen Energy* 80 (2024) 308–321. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.160>.
- [141] D.P.M.D. Shaik, M.V.S. Kumar, P.N.K. Reddy, O.M. Hussain, High electrochemical performance of spinel Mn_3O_4 over Co_3O_4 nanocrystals, *J Mol Struct* 1241 (2021) 130619. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130619>.
- [142] M. Bijelić, X. Liu, Q. Sun, A.B. Djurišić, M.H. Xie, A.M.C. Ng, C. Suchomski, I. Djerdj, Ž. Skoko, J. Popović, Long cycle life of CoMn_2O_4 lithium ion battery anodes with high crystallinity, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 14759–14767. <https://doi.org/10.1039/C5TA03570H>.
- [143] S. Jayasubramaniyan, S. Balasundari, P.A. Rayjada, R.A. Kumar, N. Satyanarayana, P. Muralidharan, Enhanced electrochemical performance of MnCo_2O_4 nanorods synthesized via microwave hydrothermal method for

- supercapacitor applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 21194–21204. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0269-5>.
- [144] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, F.Z. Satour, A. Zegadi, K. Mirouh, Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction: effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11909-2>.
- [145] E. Widjaja, J.T. Sampanthar, X.D. Han, E. Goh, Use of Raman microscopy and band-target entropy minimization technique to differentiate physical mixture from chemical mixture in mixed metal oxides, *Catal Today* 131 (2008) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.079>.
- [146] P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan, Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄, *J Solid State Chem* 184 (2011) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.019>.
- [147] G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, The Effect of the Preparation Method of Pd-Doped Cobalt Spinel on the Catalytic Activity in Methane Oxidation Under Lean Fuel Conditions, *Top Catal* 60 (2017) 333–341. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0620-0>.
- [148] T.R. Silva, R.A. Raimundo, V.D. Silva, J.R.D. Santos, L.S. Ferreira, A.J.M. Araújo, F.J.A. Loureiro, F.F. da Silva, D.P. Fagg, D.A. Macedo, Green synthesis of MnCo₂O₄ nanoparticles grown on 3D nickel foam as a self-supported electrode for oxygen evolution reaction, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 672 (2023) 131626. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131626>.
- [149] R. BoopathiRaja, M. Parthibavarman, The cost-effective asymmetric supercapacitor from binary MnCo₂O₄ electrodes with nanofiber and nanocube-like morphology, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 10151–10160. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03560-y>.
- [150] J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, T.R. Silva, V.D. Silva, D.A. Macedo, F.J.A. Loureiro, M.A.M. Torres, D. Tonelli, U.U. Gomes, Nanoparticles of Mixed-Valence Oxides Mn_XCO₃-XO₄ (0 ≤ X ≤ 1) Obtained with Agar-Agar from Red Algae (Rhodophyta) for Oxygen Evolution Reaction, *Nanomaterials* 12 (2022) 3170. <https://doi.org/10.3390/nano12183170>.
- [151] V. Venkatachalam, A. Alsalme, A. Alghamdi, R. Jayavel, High performance electrochemical capacitor based on MnCo₂O₄ nanostructured electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 756 (2015) 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.019>.
- [152] Z.Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, A. Milutinović, D. Sekulić, M. Slankamenac, M. Romčević, N.Ž. Romčević, Study of NiFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ Spinel Ferrites

Prepared by Soft Mechanochemical Synthesis, Ferroelectrics 448 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.822257>.

- [153] L.I. Granone, A.C. Ulpe, L. Robben, S. Klimke, M. Jahns, F. Renz, T.M. Gesing, T. Bredow, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Effect of the degree of inversion on optical properties of spinel $ZnFe_2O_4$, Physical Chemistry Chemical Physics 20 (2018) 28267–28278. <https://doi.org/10.1039/C8CP05061A>.
- [154] S. Rajput, M. Yadav, T. Dehury, A.K. Yadav, P.K. Sahoo, C. Rath, Coexistence of tetragonal and cubic phase induced complex magnetic behaviour in $CoMn_2O_4$ nanoparticles, Nanotechnology 34 (2023) 425702. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ace3cb>.
- [155] W. Tang, S. Wang, W. Xiao, S. Du, X. Lu, S. Hoang, J. Ding, P.-X. Gao, Pre-surface leached cordierite honeycombs for $MnxCo3-xO4$ nano-sheet array integration with enhanced hydrocarbons combustion, Catal Today 320 (2019) 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.045>.
- [156] K.R. Park, J.E. Jeon, K. Kim, N. Oh, Y.H. Ko, J. Lee, S.H. Lee, J.H. Ryu, H. Han, S. Mhin, Synthesis of rod-type $Co_2.4Mn0.6O_4$ via oxalate precipitation for water splitting catalysts, Appl Surf Sci 510 (2020) 145390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145390>.
- [157] B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, R.K. Guduru, R. Yuvakkumar, $MnCo_2O_4$ nanosphere synthesis for electrochemical applications, Mater Sci Energy Technol 2 (2019) 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.008>.
- [158] V. Sannasi, K. Subbian, High-pseudocapacitance of $MnCo_2O_4$ nanostructures prepared by phenolphthalein assisted hydrothermal and microwave methods, Ceram Int 46 (2020) 15510–15520. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.096>.
- [159] S. Jung, C.C.L. McCrory, I.M. Ferrer, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction, J Mater Chem A Mater 4 (2016) 3068–3076. <https://doi.org/10.1039/C5TA07586F>.
- [160] A.J. Esswein, M.J. McMurdo, P.N. Ross, A.T. Bell, T.D. Tilley, Size-Dependent Activity of Co_3O_4 Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 15068–15072. <https://doi.org/10.1021/jp904022e>.
- [161] P. Lavela, J.L. Tirado, C. Vidal-Abarca, Sol–gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells, Electrochim Acta 52 (2007) 7986–7995. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.066>.
- [162] K. Lankauf, K. Cysewska, J. Karczewski, A. Mielewczyk-Gryń, K. Górnicka, G. Cempura, M. Chen, P. Jasiński, S. Molin, $MnxCo3-xO4$ spinel oxides as efficient

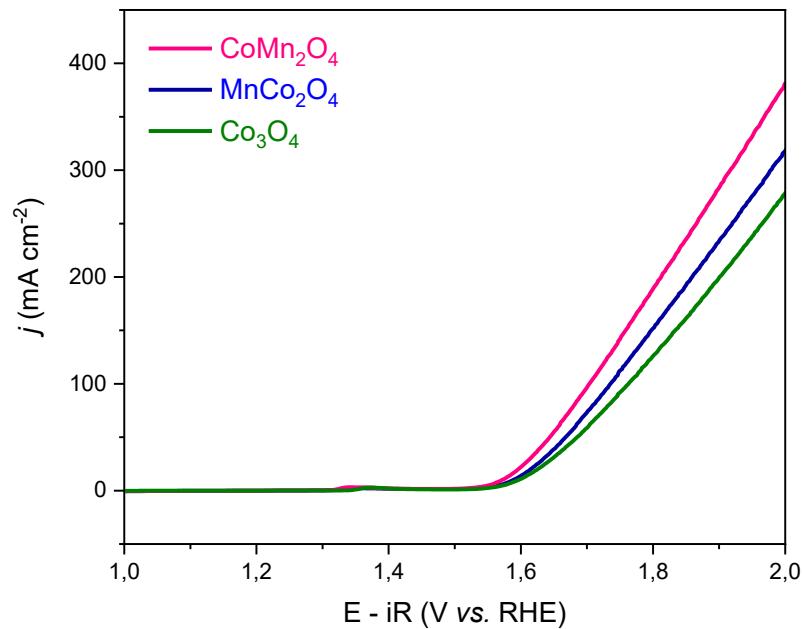
- oxygen evolution reaction catalysts in alkaline media, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 14867–14879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.188>.
- [163] J. Wang, D.N. Mueller, E.J. Crumlin, Recommended strategies for quantifying oxygen vacancies with X-ray photoelectron spectroscopy, *J Eur Ceram Soc* 44 (2024) 116709. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116709>.
- [164] J. Li, F. Yang, Y. Du, M. Jiang, X. Cai, Q. Hu, J. Zhang, The critical role of A, B-site cations and oxygen vacancies on the OER electrocatalytic performances of $\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 1$) perovskites in alkaline media, *Chemical Engineering Journal* 451 (2023) 138646. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138646>.
- [165] Z. Kou, X. Li, L. Zhang, W. Zang, X. Gao, J. Wang, Dynamic Surface Chemistry of Catalysts in Oxygen Evolution Reaction, *Small Science* 1 (2021). <https://doi.org/10.1002/smss.202100011>.
- [166] F.-Y. Chen, Z.-Y. Wu, Z. Adler, H. Wang, Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design, *Joule* 5 (2021) 1704–1731. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.05.005>.
- [167] K.K. Rücker, D.H. Taffa, O. Bisen, M. Risch, D. Hayes, E. Brim, R.M. Richards, C. Harms, M. Wark, J. Lorenz, Influence of Co and Mn Doping on the Surface Reconstruction of Faceted $\text{NiO}(111)$ Nanosheets after the Oxygen Evolution Reaction, *The Journal of Physical Chemistry C* 129 (2025) 9341–9355. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c00493>.
- [168] F. Sultan, J. Zhu, D.I. Medina, P.P. Pescarmona, J.L. Cholula-Díaz, D.M. Morales, Nickel cobalt oxide-based heterostructures as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction at industry-relevant conditions, *Int J Hydrogen Energy* 114 (2025) 440–451. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.449>.
- [169] M. Gharedaghloo, M.M. Najafpour, Oxygen-Evolution Reaction on the Surface of Layered Manganese Oxide under Neutral Conditions: A Bioinspired Strategy Achieving Ultra-Low Overpotential, *ACS Appl Energy Mater* 8 (2025) 3916–3928. <https://doi.org/10.1021/acs.ame.5c00208>.
- [170] V.D. Silva, T.A. Simões, J.P.F. Grilo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis, *J Mater Sci* 55 (2020) 6648–6659. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04481-1>.
- [171] V.D. Silva, R.A. Raimundo, T.R. Silva, T.A. Simões, D.A. Macedo, E.S. Medeiros, High-entropy oxide nanofibers as catalysts to oxygen evolution reaction, *J Mater Sci* 58 (2023) 17141–17153. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09067-1>.
- [172] J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, J.F.G. de A. Oliveira, J. da S. Hortencio, F.J.A. Loureiro, D.A. Macedo, M.A. Morales, I. Gualandi, D. Tonelli, U.U. Gomes, Eco-friendly high entropy oxide rock-salt type structure for oxygen evolution reaction

- obtained by green synthesis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 961 (2024) 118191. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118191>.
- [173] L. Li, R. Xu, X. Zhang, W. Wang, B. Yang, J. Yang, T. Zhou, P. Ma, Inducing oxygen vacancies using plasma etching to enhance the oxygen evolution reaction activity of the CoMn_2O_4 catalyst, *Ceram Int* 50 (2024) 45242–45250. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.364>.
- [174] K. Lankauf, K. Górnicka, P. Błaszczałk, J. Karczewski, J. Ryl, G. Cempura, M. Zajac, M. Bik, M. Sitarz, P. Jasiński, S. Molin, Tuning of eg electron occupancy of MnCo_2O_4 spinel for oxygen evolution reaction by partial substitution of Co by Fe at octahedral sites, *Int J Hydrogen Energy* 48 (2023) 8854–8866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.013>.
- [175] L. Song, X. Zhang, S. Zhu, Y. Xu, Y. Wang, Transition metal (Fe, Ni, and Zn) doping-induced modulation of geometric and electronic structures to optimize the potential-determining step of MnCo_2O_4 for oxygen evolution reaction, *Sci China Mater* 65 (2022) 2871–2878. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2063-6>.
- [176] C. Placke-Yan, G. Bendt, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, U. Hagemann, S. Schulz, Versatile synthesis of sub-10 nm sized metal-doped $\text{M}_{x}\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles and their electrocatalytic OER activity, *Mater Adv* 5 (2024) 3482–3489. <https://doi.org/10.1039/D4MA00088A>.
- [177] H. Zeng, M. Oubla, X. Zhong, N. Alonso-Vante, F. Du, Y. Xie, Y. Huang, J. Ma, Rational defect and anion chemistries in Co_3O_4 for enhanced oxygen evolution reaction, *Appl Catal B* 281 (2021) 119535. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119535>.
- [178] S. Anantharaj, K. Karthick, S. Kundu, Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: A review with insights on structure, activity and mechanism, *Mater Today Energy* 6 (2017) 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.07.016>.
- [179] S. Yang, K. Yue, X. Liu, S. Li, H. Zheng, Y. Yan, R. Cao, W. Zhang, Electrocatalytic water oxidation with manganese phosphates, *Nat Commun* 15 (2024) 1410. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45705-1>.
- [180] S. Yang, X. Liu, S. Li, K. Yue, Y. Fan, Y. Yan, W. Zhang, Effects from Surface Structures of Manganese Phosphate on Electrocatalytic Water Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C* 128 (2024) 8181–8187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01930>.
- [181] R.A. Raimundo, V.D. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, T.A. Simões, U.U. Gomes, M.A. Morales, R.M. Gomes, Multifunctional solution blow spun $\text{NiFe-NiFe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 139 (2020) 109325. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109325>.

- [182] T.R. Silva, R.A. Raimundo, V.D. Silva, J.R.D. Santos, A.J.M. Araújo, J.F.G. de A. Oliveira, L.C. de Lima, F.F. da Silva, L. dos S. Ferreira, D.A. Macedo, Green synthesis of CuCo₂O₄–CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction, *Int J Hydrogen Energy* 48 (2023) 17160–17176. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>.
- [183] V.D. Silva, T.A. Simões, F.J.A. Loureiro, D.P. Fagg, F.M.L. Figueiredo, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 14877–14888. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.073>.
- [184] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simões, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction, *J Colloid Interface Sci* 540 (2019) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [185] A.Ch. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, *ACS Measurement Science Au* 3 (2023) 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasurescäu.2c00070>.
- [186] Inmetro, IPQ, O Sistema Internacional de Unidades, (2021). <https://www.gov.br/compras/pt-br/acesso-a-informacao/noticias/9a-edicao-do-sistema-internacional-de-unidades-si-traducao-luso-brasileira>.

ANEXO A

Figura A1 – Curvas de LSV para OER das nanofibras produzidas por SBS sem correção da resistência da solução eletrolítica.



Fonte: Elaboração do autor (2025).