



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPCEM**

KLIVIA PRICILLIA DE VASCONCELOS MELO

**CARÁTER MULTIFUNCIONAL DE ELETRODOS À BASE DE COBALTITA DE
CÁLCIO ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$)**

João Pessoa – PB

2021

PPCEM / MESTRADO ACADÊMICO

KLIVIA PRICILLIA DE VASCONCELOS MELO

**CARÁTER MULTIFUNCIONAL DE ELETRODOS À BASE DE COBALTITA DE
CÁLCIO ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$)**

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

Orientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Co-orientador

Dr. Joao Paulo De Freitas Grilo

João Pessoa - PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M528c Melo, Klivia Pricillia de Vasconcelos.

Caráter multifuncional de eletrodos à base de cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$) / Klivia Pricillia de Vasconcelos Melo. - João Pessoa, 2021.
102 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.

Coorientação: João Paulo de Freitas Grilo.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Cobaltita de cálcio. 2. SOFC. 3. Water splitting.
4. Método sol-gel proteico. I. Macedo, Daniel Araújo de. II. Grilo, João Paulo de Freitas. III. Título.

UFPB/BC

CDU 549.324.41(043)

KLIVIA PRICILLIA DE VASCONCELOS MELO
CARÁTER MULTIFUNCIONAL DE ELETRODOS À BASE DE COBALTITA DE
CÁLCIO ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$)

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível de mestrado, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em 29 de Dezembro de 2021.



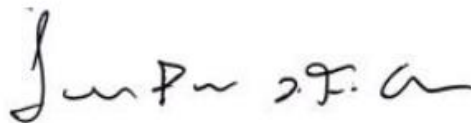
Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO – UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientador)



Prof. Dr. RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO – UFPB
(Examinador Externo ao Programa)



Prof. Dr. ALLAN JEDSON MENEZES DE ARAUJO
(Examinador Externo à Instituição)



Prof. Dr. JOAO PAULO DE FREITAS GRILO
(Examinador Externo à Instituição)



KLIVIA PRICILLIA DE VASCONCELOS MÉLO
(Discente)

*Graças a Deus por seu dom
indescritível!
2 Coríntios 9:15*

*Dedico ao meu amado esposo, a
minha filha Lis, e aos meus queridos
pais e irmã.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus por permitir que eu concluísse mais um trabalho acadêmico e assim contribuir com a ciência pelo qual acho tão importante. Por ter a oportunidade de viver intensamente e saudável em meio às turbulências desses últimos anos. Deus é maravilhoso, me tornou mãe e mestre em um mesmo ano.

Ao meu orientador Dr. Daniel Araújo de Macedo e coorientador Dr. João Paulo de Freitas Grilo por toda a compreensão e dedicação. Daniel, obrigada por me ajudar pacientemente em diversos momentos da vida, me encorajando e me incentivando a crescer e sonhar; ensinando que a ciência requer dedicação e coragem.

Ao meu amigo e agora Dr. Allan por contribuir e compartilhar seus conhecimentos comigo. Obrigada por todo apoio, reuniões, correções e ensinamentos. Este trabalho teve uma colaboração enorme da sua parte, obrigada.

Rinaldo, obrigada por sua amizade e por compartilhar seus conhecimentos químicos comigo, colaborando com a produção deste trabalho. Por ser presente quando muitas vezes precisei.

Jéssica, agradeço por sua amizade e apoio durante todos esses anos, enfrentamos um mestrado e uma pandemia juntas, vivenciando as fases boas e ruins. Obrigada pela força de sempre.

Aos meus amigos Vínicius, Thayse e Rafael, bem como todo o grupo GIME, por todo esforço em me ajudar na produção deste trabalho, fizeram diferença no meu aprendizado, que eu aprenda a ser cientistas como vocês.

Aos professores da Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais que muito contribuíram para minha formação.

À minha querida irmã Fernanda por me encorajar e me dar total apoio na vida e para a conclusão do mestrado.

Ao meu esposo Renan, que tanto amo, por estar ao meu lado em todos os momentos, por me incentivar a realizar meus sonhos, sonhar comigo e não me permitir desistir. Por toda dedicação em cuidar de mim e de Lis, minha filha, e assim, fazer aumentar meu tempo para os estudos.

Aos meus pais Eliane e Fernando, por todo amor, incentivo e dedicação, por serem exemplo pelo qual me orgulho em seguir, por todas as renúncias feitas em prol do meu desenvolvimento, pela sabedoria em me instruir a nunca desistir de aprender.

Agradeço à minha filha, Lis, que ao nascer me deu ainda mais força e vontade de crescer, aprender e ensinar.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo centrado no desenvolvimento da cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (C326). Este material apresenta propriedades inerentes a uma gama de aplicações voltadas a dispositivos eletroquímicos, magnéticos e catalíticos. Os materiais cerâmicos foram preparados por uma rota de sínteses denominada Sol-Gel proteico. Após calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, os pós cerâmicos resultantes foram avaliados conforme a aplicação requerida no contexto eletroquímico e eletrocatalítico, nomeadamente como eletrodos de células a combustíveis de óxido sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cells) e como eletrocatalisador usados nas reações de reação de evolução de oxigênio (OER, do inglês Oxygen Evolution Reaction). Os eletrodos de SOFC à base de C326 foram testados utilizando como substrato eletrólito de céria dopada com gadolínia (CGO). Pós compósitos de C326/CGO também foram utilizados para a preparação de eletrodos. Neste último, pós de CGO comercial (C326/CGO-C) e CGO obtido pela rota de Pechini (C326/CGO-P) foram utilizados nos testes. Eletrodos simétricos de C326 e compósitos foram fabricados em um substrato de CGO denso tratados termicamente em temperaturas entre $950 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Eletrodo de C326 também foi obtido para testes de OER em espuma de níquel metálico. Medidas de sobrepotencial nas reações de OER foram realizadas em um meio alcalino. Diversas técnicas foram utilizadas para avaliar os pós e eletrodos baseados em cobaltitas de cálcio e CGO. A caracterização estrutural e microestrutural foi realizada por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes eletroquímicos e catalíticos foram realizados por medidas de impedância e voltametria de varredura linear. Os valores de resistência a polarização foram $1,16\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ e $0,72\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ para C326- 1000°C e C326/CGO-C- 1000°C (medidos a $800\text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente indicando o melhor desempenho com a incorporação de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). Testes em busca de avaliar os C326 como eletrocatalisador apresentaram um sobrepotencial de 426 mV vs. Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE, do inglês Reversible Hydrogen Electrode) para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e uma inclinação tafel igual a 128 mV dec^{-1} , classificando-o como bom eletrocatalizador para OER.

Palavras-chave: cobaltita de cálcio; SOFC; water splitting; método sol-gel proteico.

ABSTRACT

This work presents a study focused on the development of cobaltite of calcium $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (C326). This material has properties relevant to a range of applications focusing on electrochemical, magnetic and catalytic devices. The ceramic materials were prepared by a synthesis route called Sol Protein Gel. After calcination at $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, the resulting ceramic powders were evaluated according to the application required in the electrochemical context and electrocatalytic, and so they were named as Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and as an electrocatalyst used in Oxygen Evolution Reaction (OER). The C326-based SOFC electrodes were tested using gadolinium-doped ceria (CGO) electrolyte as substrate. Composite powders of C236/CGO were also used for electrode preparation. In the latter case, commercial CGO powders (C326/CGO-C) and CGO obtained by the Pechini route (C326/CGO-P) were used in the tests. Symmetrical electrodes of C236 and composites were fabricated on a heat-treated dense CGO substrate at temperatures between $950 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. The electrode based on C236 was also made for OER testing on nickel metal foam. Overpotential measures in the OER reactions were carried out in an alkaline medium. Several techniques have been used to evaluate powders and electrodes based on calcium cobaltites and CGO. The structural and microstructural characterizations were performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical tests and catalysts were performed by impedance measurements and scanning voltammetry linear, measured at $800\text{ }^\circ\text{C}$. The polarization resistance values were $1.16\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ and $0.72\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ for C326- $1000\text{ }^\circ\text{C}$ and C326/CGO-C- $1000\text{ }^\circ\text{C}$, respectively indicating the best performance with the incorporation of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). Tests on search to evaluate the C326 as an electrocatalyst showed an overpotential of 426 mV vs. Reversible Hydrogen Electrode (RHE) to generate a current density of 10 mA cm^{-2} and a tafel slope equal to 128 mV dec^{-1} , classifying it as a good electrocatalyst for OER.

Keywords: calcium cobaltite; SOFC; water splitting; protein sol-gel method.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Hidrogênio	22
2.2	Energia a partir de células a combustível: reação de redução do oxigênio (ORR)	25
2.2.1	Tipos de célula a combustível	27
2.2.3	Funcionamento das SOFCs	29
2.2.4.1	Catodo para SOFC	33
2.3	Hidrogênio por eletrólise da água: reação de evolução do oxigênio (OER)	34
2.3.1	Reação de evolução do oxigênio em eletrólito alcalino	37
2.3.2	Sobrepotencial OER	40
2.4	Materiais para eletrocatalisadores ORR e OER	43
2.4.1	Metais de transição	45
2.4.1.1	Óxidos de metal de transição	45
2.4.1.2	Óxidos de Níquel	45
2.4.1.3	Óxidos de Cobalto	46
2.4.1.4	Perovskitas	46
2.4.1.5	Espinélios	48
2.4.1.6	Cobaltitas de cálcio	48
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	Materiais	54
3.2	Obtenção do composto cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$)	55
3.3	Obtenção de CGO	57
3.4	Preparação dos filmes	57
3.5	Caracterização microestrutural	60

3.5.1	Difração de raios X	60
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	60
3.6	Caracterização eletroquímica de eletrodos para SOFC	61
3.7	Caracterização eletroquímica de eletrodo para OER	61
3.7.1	Preparação do eletrodo	61
3.7.2	Voltametria de varredura linear (LSV)	62
3.7.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	64
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Caracterização estrutural e microestrutural	65
4.1.1	Difração de raios-X do pó	65
4.1.2	Caracterização microestrutural dos filmes.....	68
4.2	Caracterização eletroquímica dos catodos para SOFC.....	73
4.4	Caracterização eletroquímica de eletrodo para OER	77
4.4.1	Curvas LSV e gráfico de Tafel.....	77
4.4.2	Cronopotenciometria (CP)	80
4.4.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para OER	80
5.	CONCLUSÃO	85
6.	REFERÊNCIAS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Projeções do consumo global de energia primária por fonte de energia (2010-2050); a) e b) em quadrilhão de unidades térmicas britânicas.	20
Figura 2. Princípio de operação de Célula a combustível de óxido Sólido (SOFC) com combustível de hidrogênio e oxigênio puro.	30
Figura 3. Ilustração das etapas de reação de redução do oxigênio e a região de tripla fase eletronicamente condutora (eletrônica).....	32
Figura 4. Esquema de uma célula de eletrólise com eletrólito alcalino	36
Figura 5. Mecanismo de reação OER em meio alcalino.	39
Figura 6. Demonstração esquemática das energias cinéticas de reações HER e OER, normalmente, são encontrados maiores valores de sobrepotencial para as reações de evolução do oxigênio (OER) no anodo do que na formação do hidrogênio (HER), no catodo ($\eta_a > \eta_c$).	41
Figura 7. Classificação para eletrocatalisadores de acordo com valores de sobrepotencial medidos em eV.	42
Figura 8. Diagrama de fases para o sistema Ca-O – óxido de cálcio, Co-O – óxido de cobalto. A fase de equilíbrio do $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ é estável até 1026 °C.....	49
Figura 9. Estrutura da cobaltita de cálcio C349 desajustadas $[\text{CoO}_2]$ $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$	51
Figura 10. Estrutura Cristalina do $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: colunas infinitas de octaedros CoO_6 de face compartilhada e prismas trigonais CoO_6 formando uma rede hexagonal, enquanto os íons Ca^{2+} formam cadeias entre as colunas. O grupo de espaço é R-3c.	53
Figura 11. Screen-printing para adesão do filme do eletrodo sobre o eletrólito.	58
Figura 12. Composição e temperatura de sinterização para preparação do eletrodo.	59
Figura 13. Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos.	62
Figura 14. Refinamento Rietveld. Os padrões de DRX foram ajustados com arquivos de informações cristalográficas ICSD 153193-C326 e 28795-CGO-P.....	66
Figura 15. a) MEV do pó C326 e b) Tamanho da partícula do pó C326	67
Figura 16. Interface dos eletrodos C326, C326/CGO-C e C326/CGO-P de acordo com a temperatura na qual foram sinterizadas.	68

Figura 17. Imagens de MEV ampliado (escala de 5 μm) dos eletrodos C326, C326/CGO-C e C326/CGO-P de acordo com a temperatura na qual foram sinterizadas.	70
Figura 18. EDS dos eletrodos C326 puro (a) e C326 com CGO distribuído em toda a área (b)	71
Figura 19. a) Tamanho médio dos grãos de C326 sinterizados a 1000 °C e b) micrografia ampliada dos grãos de C326.	72
Figura 20. Gráficos de Arrhenius mostrando o efeito da temperatura de sinterização no desempenho eletroquímico do C326 puro a) , C326/CGO-P em b) e C326/CGO-C em c)	73
Figura 21. Semi círculos de impedância exibindo a resistência total do C326 e C326/CGO-C sinterizados a 1000 °C.....	74
Figura 22. Curvas de LSV coletadas a 5 mV s^{-1} em KOH 1M para C326, C349 e espuma de níquel.	78
Figura 23. Inclinações de Tafel correspondente dos resultados das curvas de LSV para o C326, C349 e espuma de Níquel.	79
Figura 24. Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} em 1M KOH por um regime de 15 h (sem agitação mecânica), para a cobaltita de cálcio C326 e C349. .	80
Figura 25. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode do eletrodo de C326 obtidos a 1,3, 1,5, 1,7 V vs. RHE em 1 M KOH.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células a combustível.....	27
Tabela 2. Reagentes e quantidade de massas utilizadas para a síntese de C326 por meio da técnica de sol-gel proteico.....	56
Tabela 3. Parâmetros de rede e critérios de refinamento do C326 e CGO obtido por Pechini (CGO-P).	66
Tabela 4. Energia de ativação das amostras	76
Tabela 5. Resistências e capacitâncias estimadas a partir do ajuste EIS.	83

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

A - área do eletrodo [cm^2]

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

C326 - $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (Cobaltita de cálcio)

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

CGO - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ Óxido de cério dopado com gadolínia (do inglês *Cerium-Gadolinium Oxide*)

CGO-C - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ (Óxido de cério dopado com gadolínia Comercial)

CGO-P - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ (Óxido de cério dopado com gadolínia obtido pelo método de Pechini)

CP - Cronopotenciometria

CPE – Elemento de Fase Constante (do inglês *Constant Phase Element*)

DRX – Difração de raios X

E - Potencial elétrico máximo entre dois eletrodos [V]

E_0 - Potencial de eletrodo padrão [V]

E_a - Energia de Ativação

$E_{\text{Ag/AgCl}}$ - Potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata [V]

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)

EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *Electrochemical impedance spectroscopy*)

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

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

i - Corrente elétrica [A]

ICSD - Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*)

ITSOFC - Célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (do inglês *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*)

J - Densidade de corrente [A cm^{-2}]

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

L - Indutor

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

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MM - Massa molar [g mol^{-1}]

η – Sobrepotencial [V]

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

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

ORR - Reação de Redução do Oxigênio (do inglês *Oxygen Reduction Reaction*)

R - Resistor

R_{CT} – Resistência do catalisador [Ω]

REA - Resistência Específica por Área

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

R_s – Resistência da solução [Ω]

SHE – Eletrodo de Hidrogênio Padrão (do inglês *Standard Hydrogen Electrode*)

SOFC - Célula a combustível de óxido sólido (do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*)

TEC – Coeficiente de Expansão Térmica (do inglês *Thermal Expansion Coefficient*)

TPB - Contorno de tripla fase (do inglês *Triple Phase Boundary*)

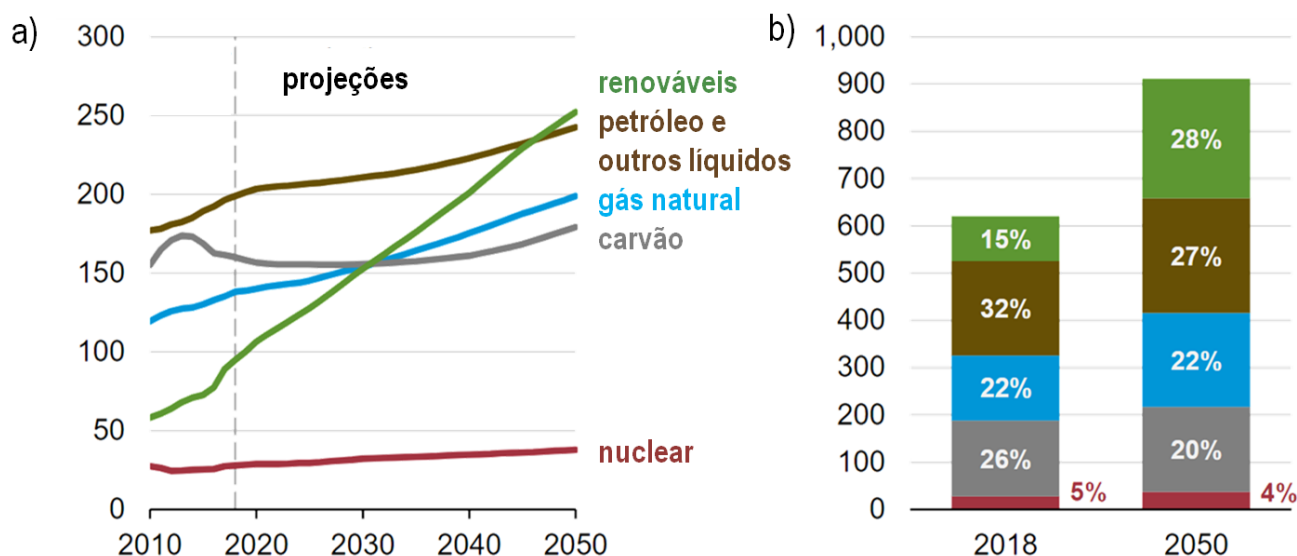
ZT - Figura de mérito

1. INTRODUÇÃO

Os problemas energéticos estão cada vez mais intensos, a dependência por energia tende a crescer consideravelmente nos próximos anos. Segundo a EIA - *International Energy Agency*, até 2050 a demanda por energia pode expandir 50% em todo o mundo com relação ao ano de 2018. O aumento populacional é um dos principais motivos, assim como a melhoria da renda, a urbanização e o avanço do acesso à eletricidade levam ao aumento da demanda por energia (Energy Information Administration - EIA, 2019).

A grande massa de poluição atmosférica, o esgotamento dos recursos naturais e a crescente demanda por energia estão entre os grandes desafios energéticos. Não só a disponibilidade limitada de combustíveis fósseis é um problema, mas os gases de efeito estufa que eles geram também é um fator que contribui para a mudança climática global. Muitas alternativas energéticas, chamadas energias renováveis, já estão disponíveis há algum tempo com o intuito de contribuir ambientalmente com o nosso planeta. A energia solar, eólica e hidrelétrica são exemplos de energia que experimentarão um rápido crescimento entre 2018 e 2050, segundo a EIA, ultrapassando o petróleo e outros líquidos para se tornarem as fontes de energia mais usadas. O consumo mundial de energia renovável aumentará 3,1% ao ano entre 2018 e 2050, em comparação com o crescimento anual de 0,6% no petróleo e outros líquidos, 0,4% no carvão e 1,1% no consumo de gás natural, **Figura 1**. O aumento no consumo de energia proveniente de fontes renováveis minimiza o impacto negativo gerado por fontes mais prejudiciais para o planeta. No entanto, a maioria das ditas novas tecnologias sofrem com os efeitos sazonais, variedade intermitente e regional, tornando-as não acessíveis em todos os lugares. Portanto, grandes investimentos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de tecnologias limpas de produção e armazenamento de energia que superem os diversos desafios existentes. Novos dispositivos e materiais estão sendo intensamente estudados para que seja possível desenvolver alternativas energéticas de qualidade, a partir de fontes renováveis, ambientalmente amigável e acessível a todos (Energy Information Administration - EIA, 2019).

Figura 1. Projeções do consumo global de energia primária por fonte de energia (2010-2050); a) e b) em quatrilhão de unidades térmicas britânicas.



Fonte: Energy Information Administration - EIA, 2019.

Neste contexto, o hidrogênio é o combustível mais cotado para o crescimento econômico sustentável, apresentando vantagens em comparação com outros vetores energéticos como densidade energética, abundância, grande variedade de métodos de produção a partir de combustíveis limpos e renováveis com mínimas ou nenhuma emissões de CO₂; o hidrogênio parece ser um ótimo combustível químico que pode substituir o uso de combustível fóssil (Acar e Dincer, 2018).

A tendência global está cada vez mais focada no aumento da viabilidade da economia de hidrogênio livre de carbono. Neste cenário, as células a combustível podem assumir um papel dominante no que se diz respeito a produção energética em transporte, geração de energia distribuída e micro aplicações. Assim como a tecnologia de células a combustível, as células de eletrólise estão entre os sistemas eletroquímicos mais simples, eficientes e confiáveis (Tahir et al., 2017). Esses dispositivos efetivamente convertem e armazenam energia elétrica intermitente por meio de reações eletroquímicas direcionadas, onde, as principais reações eletroquímicas para a divisão de água em eletrolisadores incluem: a reação anódica de evolução de oxigênio (OER do inglês *Oxygen Evolution Reaction*), levando à geração de oxigênio em fase gasosa (O_{2(g)}), e a reação catódica de evolução de

hidrogênio (HER do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*), levando à redução de prótons a hidrogênio em fase gasosa ($H_{2(g)}$). Em uma célula de combustível, essas reações são revertidas e a energia química armazenada na forma de ligações nos combustíveis (ex: H_2) é convertida de volta em energia elétrica (Gu et al., 2020).

Dentre os materiais para dispositivos energeticamente sustentáveis que vem chamando atenção dos pesquisadores por suas propriedades eletroquímicas associadas a baixos custos de produção são as cobaltitas de cálcio, mais especificamente aquelas de composição $Ca_3Co_2O_6$ (C326) e $Ca_3Co_4O_9$ (C349). A cobaltita de composição $Ca_3Co_4O_9$ (C349) é um material bem conhecido para aplicação como termoeletrico e catodo de células a combustível de óxido sólido (Lee et al., 2019; Loureiro et al., 2020; Lim et al., 2014). A fase C326 é bastante estudada por suas propriedades magnéticas, contudo, por apresentar alta resistividade elétrica é considerada de baixo potencial para aplicações termoeletricas porém, o C326 apresenta estabilidade até os 1026 °C, então espera-se que essa composição apresente maior estabilidade também em condições de operação de um catodo de SOFC do que o C349. Embora existam poucos estudos eletroquímicos desta fase, ela apresenta potencial para as reações de redução de oxigênio (ORR do inglês *Oxygen Reduction Reaction*) (Wei et al., 2013; Yu et al., 2014; Li et al., 2015) e evolução de oxigênio (OER).

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o caráter eletroquímico de $Ca_3Co_2O_6$ (C326) como eletrodo para as reações ORR (catodo de SOFC) e OER (anodo de eletrolisador). Compósitos $Ca_3Co_2O_6$ /céria-gadolínia (CGO) também foram avaliados como catodos de SOFC.

Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

Estudo para catodo de SOFC:

- Pela estrutura cristalina e a morfologia de pós de cobaltita de cálcio (C326);
- O desempenho eletroquímico do C326 foi comparado com o compósito C326/CGO utilizando a técnica de espectroscopia de impedância;
- Por meio do mapeamento da distribuição dos elementos presentes nos eletrodos;

Estudo do comportamento eletrocatalítico para a OER em solução alcalina:

- através das técnicas eletroquímicas: voltametria de varredura linear (LSV), cronopotenciometria (CP), e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é um gás incolor, inodoro, insípido e não tóxico. Possui alto conteúdo energético e a combustão com oxigênio produz exclusivamente água. É o elemento mais abundante em nosso universo, ocupando até 90% do número de átomos e 75% da massa da matéria total. No entanto, devido ao seu baixo peso e alta reatividade na Terra, está presente principalmente na forma ligada, como água, organismos ou hidrocarbonetos (Voitic et al., 2018).

A produção do hidrogênio como combustível é atraente porque é uma fonte de energia limpa na qual pode ser armazenada, possuindo uma ampla gama de aplicações, é um agente químico essencial para a produção de amônia, metanol, derivados de petróleo, vários polímeros e muitos outros compostos e materiais industriais como fertilizantes, processos de refino de petróleo, petroquímica, células de combustível e indústrias químicas. Há grandes expectativas com relação às futuras aplicações do hidrogênio como meio energético, por exemplo, sua utilização para aquecimento doméstico, comercial e até como um substituto do gás natural por possuir uma alta densidade de energia (Grigoriev et al., 2020; Shiva e Himabindu, 2019).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de vários recursos de energia renováveis e não renováveis. Atualmente 96% da produção global de hidrogênio é feita a partir de combustíveis fósseis não renováveis, sendo a principal delas a reforma de hidrocarbonetos (Shiva e Himabindu, 2019). Por definição, a reforma de hidrocarbonetos é o processo pelo qual o combustível de hidrocarboneto é

convertido em hidrogênio por meio de algumas técnicas de reforma, de forma bem parecida como o gás natural é produzido pela indústria de petróleo e gás (Nikolaidis e Poullikkas, 2017). Ou seja, o dióxido de carbono está como um dos principais subprodutos liberados para a atmosfera, aumentando a carga de poluição atmosférica global e o efeito estufa. O hidrogênio também pode ser produzido a partir da reforma de petróleo e nafta, gaseificação de carvão, biomassa, fontes biológicas e eletrólise da água. Atualmente, apenas 4% de hidrogênio pode ser obtido por eletrólise da água, principalmente devido a questões econômicas, (Kayfeci et al., 2019). A produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água tem se destacado como uma estratégia energética para substituir a atual produção de energia baseada em combustíveis fósseis, isso pode ser alcançado quando o hidrogênio é produzido a partir de água renovável. A produção do hidrogênio ecologicamente correto, de alta pureza (99,999%), e oxigênio pode ser obtido a partir da eletrólise da água (Shiva e Himabindu, 2019).

Embora o conceito seja simples e a tecnologia para implementá-lo esteja disponível hoje, há problemas em cada uma das três fases do processo: produção, armazenamento e geração de energia, que precisarão ser resolvidos para tornar isso uma grande solução em escala para armazenamento de energia e economia de baixo carbono. Durante o uso do H_2 para gerar energia elétrica, os dispositivos não emitem nenhum tipo de emissão de dióxido de carbono, o único produto da combustão é a água, isso faz com que o armazenamento de energia através do hidrogênio seja potencialmente um dos meios mais importantes de armazenamento de energia disponível. É preciso ainda desenvolver um enorme projeto de infraestrutura para a produção em larga escala e em seguida a distribuição do combustível. A produção de H_2 encontra muitos desafios, sendo economicamente insatisfatória devido ao alto gasto energético em sua produção e ecologicamente insuficiente devido a liberação de produtos secundários extremamente poluentes na atmosfera. O armazenamento é outro fator preocupante porque o hidrogênio é um gás que deve ser conservado em temperaturas muito baixas, e isso pode exigir soluções de armazenamento mais complexas (Breeze, 2018). Entretanto, a eletrólise da água tem o potencial de desempenhar um papel significativo no setor de energia do futuro, pois pode ser facilmente acoplada a fontes de energia renováveis para produzir hidrogênio limpo e sustentável. Os vários resultados obtidos globalmente a

partir de vários programas de demonstração são evidências da adequação da eletrólise da água para se tornar a principal rota para a produção de hidrogênio renovável (Rajalakshmi et al., 2021).

O desenvolvimento de dispositivos que utilizam o hidrogênio como combustível vem crescendo consideravelmente, diversos estudos estão sendo realizados e acelerados para resolver os fatores que ainda impedem que este seja o principal combustível para aplicações nos mais diversos setores. Fontes renováveis para geração de energia, como as células a combustíveis e a produção de hidrogênio por eletrólise da água estão interligadas permitindo o equilíbrio na geração de energia, aplicação e produção de hidrogênio. Em até 2050 espera-se que a eficiência do sistema de célula a combustível chegue a 60% para converter hidrogênio de volta em eletricidade, uma vez que o custo da tecnologia do hidrogênio está diminuindo mais rápido do que o esperado (Oldenbroek et al., 2021).

As tecnologias de hidrogênio e células de combustível podem apoiar as mudanças climáticas, segurança energética em termos de transporte, indústria, edifícios, setor de energia e assim por diante. O hidrogênio também pode ser conectado a diferentes setores de energia e redes de energia, aumentando assim a flexibilidade operacional. As tecnologias de hidrogênio e célula de combustível desempenham um grande papel na transição para uma economia de baixo carbono devido ao seu desempenho, mais de 80% da população mundial está exposta à má qualidade do ar e de acordo com a Organização Mundial da Saúde, a poluição do ar causou cerca de 4,2 milhões de mortes prematuras em todo o mundo. Veículos de hidrogênio e células de combustível são frequentemente discutidos como elementos cruciais na descarbonização dos sistemas de transporte (Ajanovic e Haas, 2020). Quase metade da demanda de energia para o transporte global é para veículos leves e o número de carros de passageiros em todo o mundo deve aumentar de 1 para 2,5 bilhões até 2050. Sendo elétricos e híbridos, os veículos com células de combustível se beneficiam do avanço tecnológico em ambas as tecnologias, pois têm um número significativo de peças (como baterias e eletrônica de potência) em comum. Frequentemente denominado como "o petróleo de amanhã", ou neutralidade de carbono, o hidrogênio é o melhor transportador de energia pronto para transformar todo o setor de transporte (Rajalakshmi et al., 2021).

2.2 Energia a partir de células a combustível: reação de redução do oxigênio (ORR)

A conversão da energia química de combustíveis diretamente em energia elétrica é realizada a partir de dispositivos eletroquímicos chamados de células a combustível. Neste tipo de dispositivo não há reação de combustão, logo podem produzir energia com o mínimo de poluentes. A célula a combustível está inserida no novo sistema de conversão de energia adotado por grandes potências mundiais como uma inovação contra a energia limitada e poluente (Sherif *et al.*, 2005). É um dispositivo que utiliza a combinação química entre os gases oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) para gerar energia elétrica, energia térmica (calor) e água. Seu conceito se insere na “economia do hidrogênio”, sendo o gás hidrogênio o elemento mais abundante do universo e que pode satisfazer todas as necessidades de energia, formando um sistema permanente e independente (Linardi *et al.*, 2010).

Mesmo que seja um dispositivo moderno, a célula a combustível não é uma criação nova, William Robert Grove já sabia desde 1839 que os gases oxigênio e hidrogênio podiam ser separados a partir da eletricidade e da mesma forma poderia transformar eletricidade num processo reverso (Linardi *et al.*, 2010; Neto *et al.*, 2005). Ele chamou sua invenção de “*gaseous voltaic battery*” - bateria a gás, mas seu estudo foi considerado inviável, apenas dado como interessante (Kupecki, 2018). Francis Thomas Bacon começou a pesquisar células de combustível de eletrólitos alcalinos no final dos anos 30. Em 1939, ele construiu uma célula que usava eletrodos de níquel e operava sob pressão de até 3000 psi. Durante a Segunda Guerra Mundial, Bacon trabalhou no desenvolvimento de uma célula de combustível que poderia ser usada em submarinos da Marinha Real. Embora caras, as células de combustível de Bacon provaram ser confiáveis o suficiente para atrair a atenção da Pratt & Whitney. A empresa licenciou o trabalho de Bacon para as células de combustível da espaçonave Apollo. Em meados de 1960 a NASA, Agência Espacial dos EUA, começou a aplicar a tecnologia da célula a combustível. A partir do projeto Gemini e Apollo, a NASA conseguiu utilizar o hidrogênio como combustível com grande densidade de energia, tornando esta tecnologia atraente para aplicações espaciais também por ser capaz de gerar água como subproduto do sistema de célula de combustível, que pode ser consumido pela tripulação após

alguns procedimentos de tratamento simples (Rajalakshmi et al., 2021). Graças as revolucionárias descobertas, hoje o hidrogênio se encontra como pesquisa pioneira em transporte de energia e combustível útil para a economia do mundo, mas o hidrogênio precisa de uma célula a combustível para alimentar todos os setores dependentes de energia elétrica (Stéfani et al., 2018; Sharaf e Orhan, 2014; Ortiz - Rivera et al., 2007).

Este dispositivo eletroquímico é formado por um empilhamento de células únicas chamada de “*Stack*”, com o objetivo de aumentar a potência, mantendo o bom funcionamento e desenvolvimento nas reações eletroquímicas, onde cada célula é dividida por componentes que executam cada qual a sua função. Elas possuem inúmeras vantagens em aplicações geradoras de energia elétrica, algumas são:

- Utilizam combustíveis confiáveis, leves e ilimitados;
- Não funcionam através de dispositivos mecânicos, ou seja, são silenciosos, não necessitam de frequentes manutenções e possuem maior eficiência;
- Tem tamanhos e pesos reduzidos e variados;
- São capazes de operar em altas temperaturas, podem reutilizar energia térmica de indústrias pesadas;
- Possuem uma longa vida útil, são duradouras;
- Podem ser aplicáveis em qualquer ambiente onde o fornecimento de energia é limitado.
- Não poluem, geram apenas água e eletricidade.

A principal razão para considerar as células a combustível como uma alternativa a outros sistemas é o fato de que elas exibem uma eficiência elétrica inerentemente alta devido à conversão direta da energia química do combustível em eletricidade útil. Ao contrário dos motores a diesel, a conversão direta da energia química do combustível constitui principalmente uma maior eficiência, ao invés da conversão térmica e mecânica, respectivamente. Uma vez baseada em recursos locais, a geração distribuída com células a combustível pode encurtar a cadeia, eliminando o transporte de combustível e as perdas na transmissão (Kupecki, 2018).

2.2.1 Tipos de célula a combustível

Cada célula a combustível é composta por cinco componentes básicos que possuem funções diferenciadas e necessárias para que o efeito eletroquímico funcione. Cada célula é composta principalmente por um eletrólito, um eletrodo positivo chamado de catodo e um eletrodo negativo chamado de anodo, assim como outros acessórios, bem como o selante e interconectores. Existem vários tipos de células a combustíveis, classificadas de acordo com o tipo de eletrólito, combustível utilizado e a temperatura de trabalho; ambos fazem parte de um circuito elétrico em um empilhamento de células (Linardi, 2010).

O eletrólito é o componente que determina o tipo de célula a combustível e consequentemente sua aplicação de acordo com a temperatura suportada. Existem dois grupos principais que se destacam: as que trabalham em baixa temperatura e as que trabalham em altas temperaturas (Linardi, 2010), **Tabela 1**.

Tabela 1. Tipos de células a combustível.

Tipo de célula a combustível	Opções de combustível	Emissões	Eficiência (%)	Temperatura de operação (°C)
Célula a combustível Alcalina (AFC)	Hidrogênio	Água	50-60	50-230
Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)	Gás Natural, Diesel, Hidrogênio	Água + CO ₂ se o combustível com carbono for usado.	40-50	150-220
Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)	Gás Natural, Diesel, Hidrogênio	Água + CO ₂ se o combustível com carbono for usado.	30-70	600-700
Célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC)	Hidrogênio	Água	40-60	50-130
Célula de combustível de óxido sólido (SOFC)	Gás Natural, Diesel, Hidrogênio	Água + CO ₂ se o combustível com carbono for usado.	40-70	500-1000

Fonte: Inal e Deniz, 2020.

Dentre todos os tipos de células a combustíveis existente, as de óxido sólido (SOFC) se destacam por apresentar eficiência e flexibilidade quanto ao uso de

combustíveis, não necessitam do uso de catalisadores a partir de metais nobres, podem ser projetadas em diferentes modelos, além disso, por possuírem componentes sólidos são de fácil fabricação e operação podendo suportar altas temperaturas. Elas ainda são capazes de converter internamente combustíveis como hidrocarbonetos ou álcoois em hidrogênio (Nóbrega, 2013).

2.2.2 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*) foram inicialmente desenvolvidas pela empresa Siemens e como o próprio nome diz, são fabricadas apenas por compostos sólidos (Linardi, 2010). A tecnologia SOFC é conhecida como uma inovação de alta temperatura, operando entre 500 e 1000 °C. Essas condições de alta temperatura são para facilitar as reações do eletrodo e para promover o movimento iônico rápido no eletrólito. A vantagem de operar em altas temperaturas é que pode se aproveitar maiores energias de calor desperdiçadas e não é necessário utilizar metais nobres para catalisar as reações como a platina. A platina é um metal nobre e raro, o custo da platina equivale a 3% de todo o sistema de célula a combustível, incluindo todos os componentes básicos e sensores, gases, sistemas eletrônicos, água, energia (Nóbrega, 2013).

A eficiência das SOFC supera as máquinas térmicas, isto é, sua eficiência é maior que as impostas pelo ciclo de Carnot (Florio, 2007). O ciclo de Carnot defende que mesmo sob condições ideais, um motor térmico não consegue transformar toda a energia térmica em energia mecânica – desperdiçando calor. A eficiência para a produção de energia elétrica varia entre 50% e 60%, em um sistema de co-geração de energia a eficiência pode chegar a 80% (Zeng *et al.*, 2020; Neto, 2005; Ticianelli e Gonzalez, 1989).

O princípio de funcionamento é similar a das outras células, gerando eletricidade por meio de reações eletroquímicas, porém, a temperatura, o tipo de combustível utilizado e os produtos finais se diferenciam. Por trabalharem em altas temperaturas, as SOFCs apresentam tolerância ao monóxido de carbono, o que

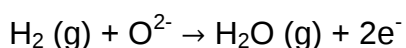
viabiliza a utilização de combustíveis como os hidrocarbonetos, processo chamado de reforma interna (Fiuza *et al.*, 2012). Quando o hidrogênio puro é utilizado como combustível, apenas água e calor são formados como subprodutos, mas quando acontecem reformas internas nas células, são liberadas pequenas quantidades de dióxido de carbono mais água e calor (Nocerino *et al.*, 2016).

2.2.3 Funcionamento das SOFCs

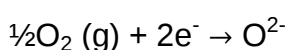
A célula a combustível pode ser confundida com uma bateria típica, uma vez que a bateria gera energia elétrica a partir de reações eletroquímicas, porém se esgota e deve ser descartada ou recarregada através de um fornecimento externo de energia. A célula a combustível por sua vez é um dispositivo que não armazena energia, ela deixará de produzir energia elétrica quando os reagentes químicos são consumidos. Ou seja, a célula a combustível fornecerá energia enquanto o combustível e oxidante são fornecidos continuamente (Fuel Cell Handbook, 2004).

O princípio básico de funcionamento das células baseadas em óxidos sólidos, esquematizada na **Figura 2**, envolve a redução do oxigênio O₂ no catodo (interface entre o ar e o eletrólito) formando íons de oxigênio O²⁻ que são difundidos através do eletrólito. Os íons de O²⁻ reagem com o combustível hidrogênio no anodo gerando elétrons que são transportados para o circuito externo (Nóbrega, 2013; Timurkutluk *et al.*, 2016; Jun *et al.*, 2016). Os eletrodos devem ser porosos e apresentar condutividade mista, ou seja, eletrônica e iônica, enquanto que o eletrólito deve apresentar apenas condutividade iônica, além de serem altamente densos (Nagasawa *et al.*, 2009; Linardi *et al.*, 2010).

Nessas células, o combustível é continuamente alimentado no anodo que é oxidado liberando elétrons conforme a reação:



No catodo, o oxigênio é reduzido quando entra em contato com os elétrons 2e⁻ vindos do anodo através do circuito externo:



Por fim, a reação geral mostra a liberação de calor e água:

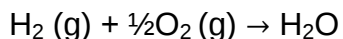
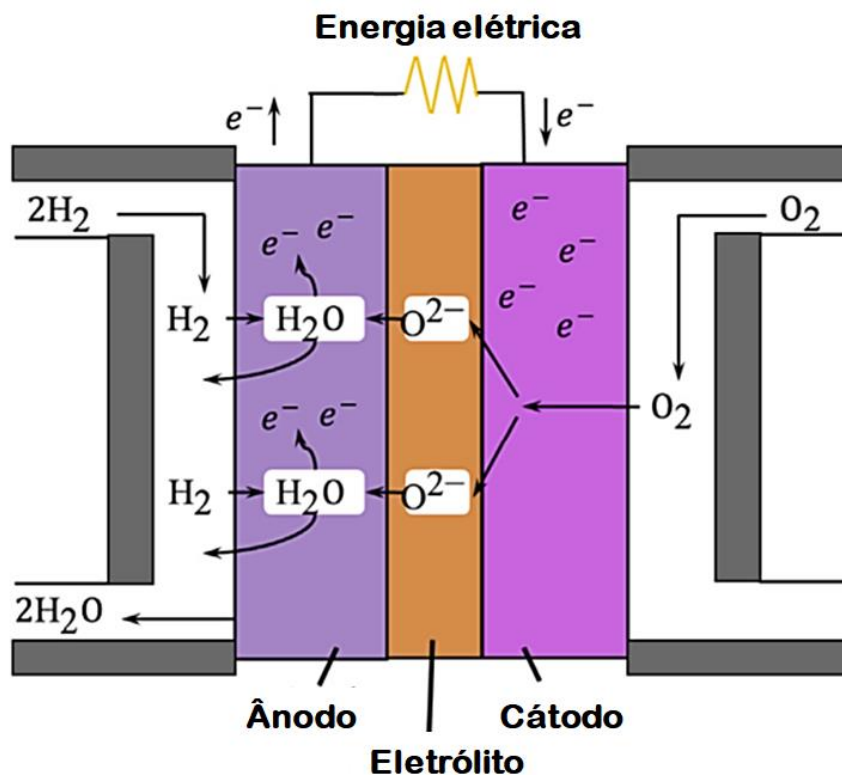


Figura 2. Princípio de operação de Célula a combustível de óxido Sólido (SOFC) com combustível de hidrogênio e oxigênio puro.



Fonte: Sundén, 2019.

Os íons de oxigênio criados, migram pelo óxido até o anodo onde reagem com o combustível gasoso (H_2 ou hidrocarboneto) produzindo H_2O e CO_2 . Os elétrons consumidos e liberados nos eletrodos geram corrente no circuito externo. A quantidade de corrente elétrica depende de vários fatores incluindo as perdas internas na célula, a resistência ôhmica do eletrólito, bem como as perdas de potencial (sobrepotenciais) no anodo e no catodo (Adler, 2004).

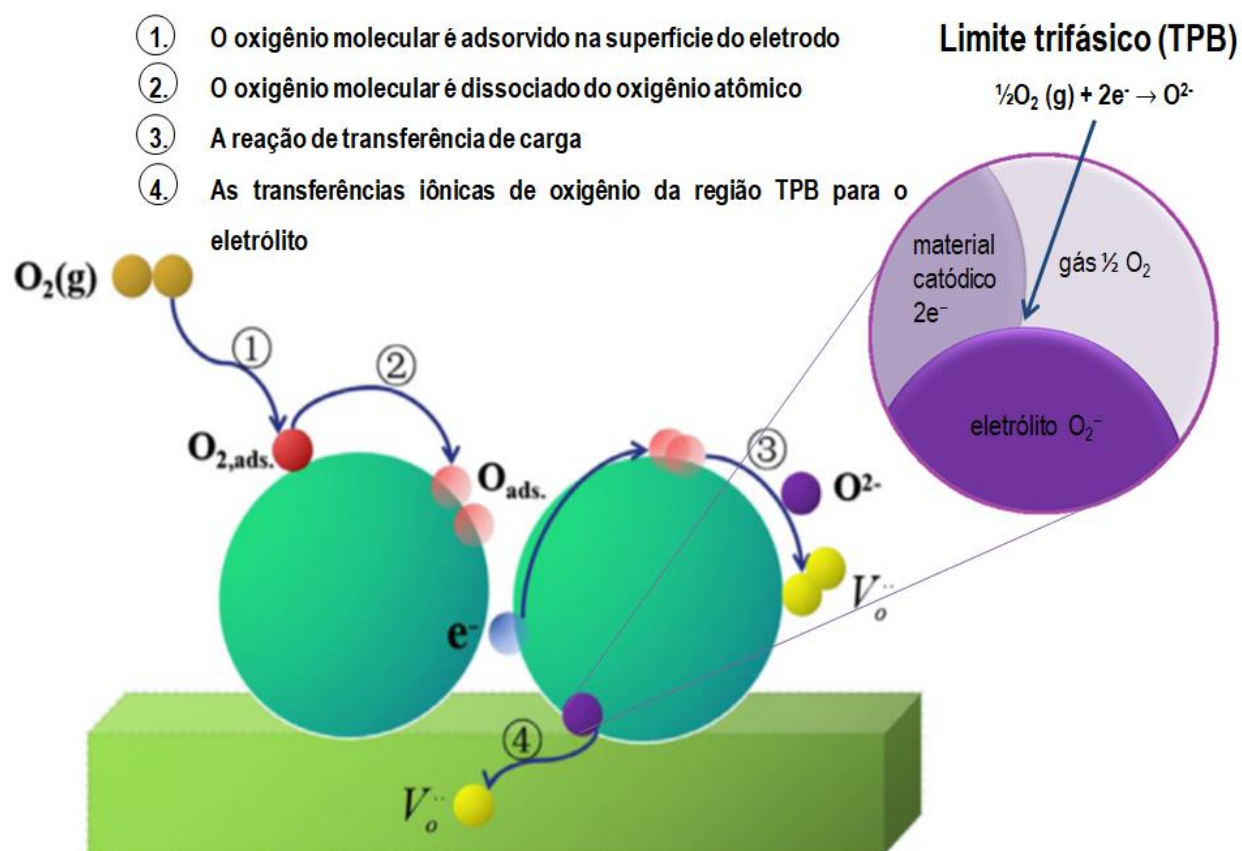
As operações em altas temperaturas podem levar a sérios problemas de degradação de materiais, resultando em baixa estabilidade e alto custo de utilização. Baixar as temperaturas operacionais para faixas intermediárias de $500 - 800^\circ \text{C}$ é

sugerido para prolongar a vida útil da SOFC e consequentemente aumentar o custo benefício do dispositivo. Um dos maiores desafios para esta estratégia é o desempenho catódico suprimido devido à cinética da reação de redução de oxigênio (ORR) insatisfatória, portanto, há uma necessidade premente de desenvolver materiais catódicos inovadores com desempenho ORR melhorado para SOFCs de temperatura intermediária (IT-SOFCs) (Yun, 2020; Li e Lü 2020).

Uma parte microscópica muito importante presente nas células a combustível de óxido sólido é chamada de região de tripla fase, que é onde as reações eletroquímicas ocorrem de fato, e são encontradas nas interfaces dos eletrodos com o eletrólito. Como essa reação envolve íons, elétrons e moléculas de gás em três fases separadas, a borda da interface que faz contato com a fase gasosa é frequentemente descrita como o limite trifásico (ou trifásico) (TPB do inglês *Triple Phase Boundary*). Para que a região de tripla fase seja ativa, ela deve ser exposta ao reagente, estar em contato elétrico com o eletrodo, estar em contato iônico com o eletrólito. A densidade dessas regiões e a natureza dessas interfaces desempenham um papel crítico no desempenho eletroquímico de células a combustível (Fuel Cell Handbook, 2004).

Em geral, a reação de redução do oxigênio geral de catodos para SOFCs pode ser representada com a seguinte equação: $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + 2\text{e}^- = \text{O}_2^-$. A ORR envolve principalmente quatro processos consecutivos a partir da difusão do gás oxigênio $\text{O}_{2(g)}$: 1) o processo de adsorção do oxigênio molecular na superfície $\text{O}_{2\text{ads}}$, 2) o processo de difusão e dissociação do oxigênio molecular na superfície O_{ads} , 3) o processo de transferência de carga O^{2-} e, 4) o processo de transferência de íons de oxigênio do catodo para o eletrólito, no qual acontece na região de tripla fase TPB. A **Figura 3** esquematiza as quatro etapas da reação ORR, no qual, $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ representa vacâncias de O^{2-} em notação de Kroger Vink. A atividade catalítica do catodo tem forte dependência com a concentração de oxigênio, e as etapas determinantes para todo o ORR são o processo de difusão de íons de oxigênio do TPB para o eletrólito, o processo de transferência de carga e o processo de adsorção de moléculas de oxigênio na superfície do eletrodo (Li e Lü 2020).

Figura 3. Ilustração das etapas de reação de redução do oxigênio e a região de tripla fase eletronicamente condutora (eletrônica).



Fonte: Adaptado de Lim et al., 2014 e Li e Lü 2020.

Para que as SOFCs sejam eficientes é necessário o uso de eletrodos que possuam condutividade mista MIEC (condução eletrônica e iônica). Ao introduzir o transporte iônico, o oxigênio pode ser reduzido para O^{2-} sobre uma área mais significativa da superfície do eletrodo, aumentando o tamanho da região ativa e melhorando a cinética em temperaturas abaixo de 800 °C. Em termos de aplicação, o grande desafio tecnológico é projetar uma célula com uma larga extensão das regiões de tripla fase. Existem vários mecanismos que tentam explicar a taxa de redução de oxigênio nos catodos SOFC, porém nem todos os processos que determinam a taxa são compreendidos de forma única para todos os eletrodos. Pensa-se que as moléculas de oxigênio adsorvem em algum lugar em uma ou mais superfícies sólidas, onde passam por etapas de redução catalítica e / ou electrocatalítica para formar espécies eletroativas. Antes, depois ou entre as etapas

de redução parcial, essas espécies devem ser transportadas ao longo de superfícies, interfaces ou dentro da maior parte do material do eletrodo para o eletrólito, em que finalmente são formadas os O^{2-} (Adler, 2004). Com o oxigênio reduzido a íon O^{2-} , estes serão conduzidos através do eletrólito até chegar ao anodo promovendo a oxidação do combustível (Jun et al., 2016).

2.2.4.1 Catodo para SOFC

O desempenho do catodo nas SOFCs, depende fortemente do material, microestrutura, processamento do eletrodo, bem como das condições sob as quais o eletrodo é testado, incluindo temperatura, atmosfera, resistência a polarização; o material deve ter uma alta atividade catalítica para ORR, alta difusividade (porosidade) em toda a dimensão para a transferência do gás oxigênio até os contornos de tripla fase, resistência mecânica suficiente, alta estabilidade durante a operação e fabricação. Materiais para catodo possuem melhor desempenho quando há vacâncias de oxigênio presentes, que são defeitos ou imperfeições dentro da estrutura cristalina. Quanto maior a quantidade dessas vacâncias, que pode ser provocada por alteração na temperatura e consequentemente uma difusão volumétrica ou a troca cinética na superfície, uma equilibrada pressão de oxigênio pode ser inserida promovendo a transferência de uma maior quantidade de íons O^{2-} (Jun et al., 2016). Este tipo de estrutura também deve apresentar coeficiente de expansão térmica adequada e estabilidade química como propriedades fundamentais para aplicação nas células a combustíveis de óxido sólido (Ullmann et al., 2000; FLORES e Rodríguez 2013; Yattoo et al., 2020).

A impedância de polarização do catodo é o gargalo que restringe o desempenho eletroquímico de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFCs), e o desenvolvimento de materiais catódicos com excelente desempenho eletroquímico juntamente com durabilidade de longo prazo sob condições operacionais é o foco da pesquisa e a chave para a comercialização de IT-SOFCs (Qiu et al., 2020). Por isso, os materiais usados em SOFCs devem ser materiais compatíveis com as propriedades essenciais para um bom funcionamento

eletroquímico da célula a combustível, principalmente quando são submetidos a elevadas temperaturas como neste tipo de célula.

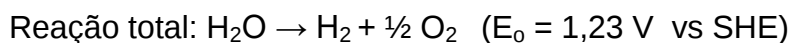
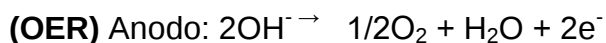
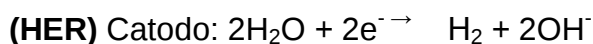
2.3 Hidrogênio por eletrólise da água: reação de evolução do oxigênio (OER)

Mais de 70% da terra é coberta por água e 11,2% da água é hidrogênio (Kayfeci et al., 2019) portanto, a água é uma fonte abundante de hidrogênio considerada ideal para ser usada como combustível na produção de energia. Eletrólise da água é uma reação eletroquímica de oxirredução provocada pela passagem da corrente elétrica, o que provoca a separação das moléculas de hidrogênio e oxigênio, também chamada pelo termo inglês de “*water splitting*”. A produção de hidrogênio por eletrólise de uma solução aquosa alcalina é uma tecnologia conhecida há bastante tempo (Trasatti, 1980), mas seu desenvolvimento tecnológico para aplicações em escala industrial necessita de novas descobertas em relação a eletrocatalisadores, bem como, o melhor entendimento dos seus mecanismos eletroquímicos (Shiva e Himabindu, 2019).

Os catalisadores redox estão sendo estudados insistentemente já que as reações redox apresentam potencial excessivo em ambas reações de redução e oxidação. A meia redução da água à H_2 já apresenta resultados satisfatórios e boas soluções para resolver as dificuldades encontradas no desenvolvimento de eletrocatalisadores. Estudos em relação a meia reação da água à O_2 são mais escassos devido à complexidade e lentidão de suas reações, consequentemente dificultando a produção de hidrogênio por meio de eletrólise. Portanto, é de extrema importância que se desenvolva materiais com maior atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de oxigênio (OER), ajudando assim a contornar essa grande desvantagem (Xu et al., 2020; Gonçalves et al., 2019).

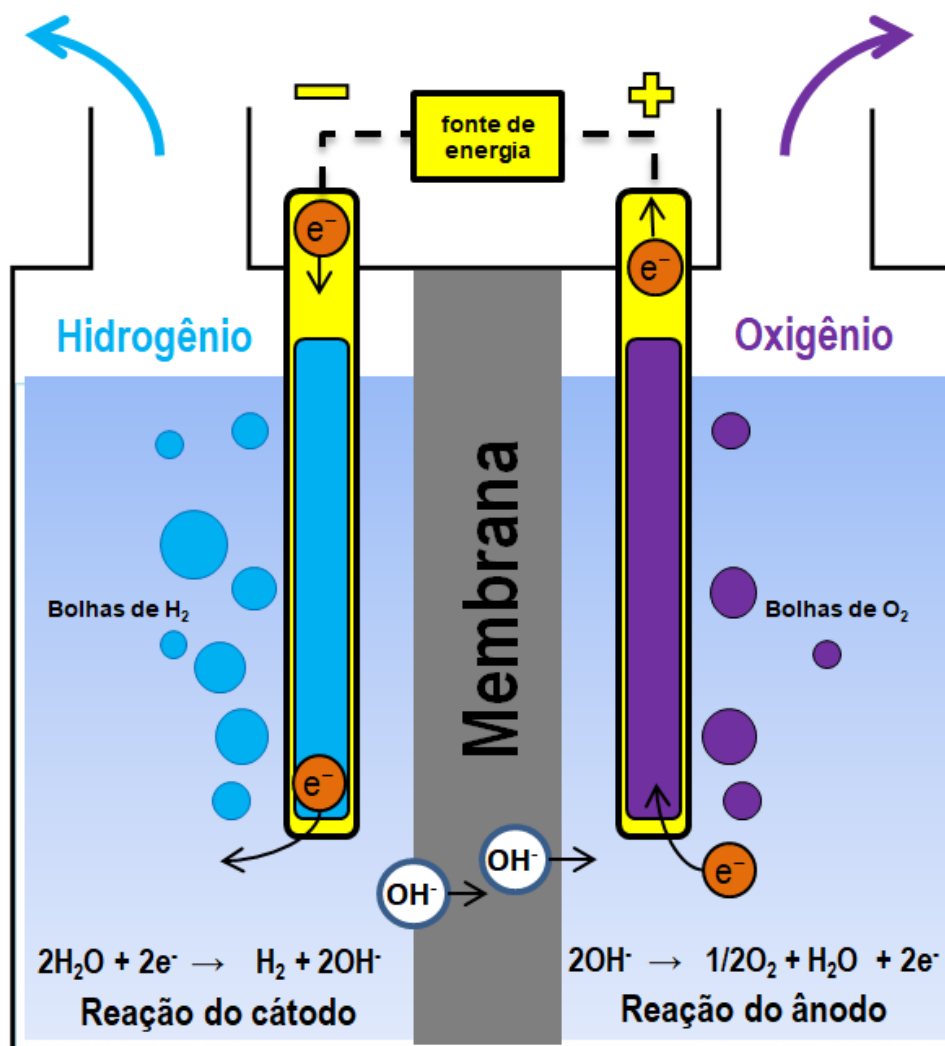
A célula para eletrólise da água é constituída por dois eletrodos, um eletrodo carregado negativamente chamado catodo e um eletrodo carregado positivamente

chamado anodo. A eletrólise da água possui duas reações principais, das quais envolvem a formação da molécula de oxigênio e a formação do gás hidrogênio através da oxidação da água no anodo e redução da água no catodo. Portanto, oxigênio e hidrogênio são formados a partir de reações (OER) e reação de evolução do hidrogênio (HER do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*), respectivamente, descritas nas equações abaixo (Wang et al., 2020; Santos et al., 2013).



Para que ocorram as reações, uma corrente contínua (DC) deve ser aplicada externamente para que elétrons possam fluir do anodo em direção ao catodo (Santos et al., 2013). Durante o funcionamento da célula, uma alta tensão deve ser aplicada nos eletrodos para que íons de hidrogênio deixem o anodo em direção ao catodo e íons de hidróxido se movem do catodo em direção ao anodo somando-se ao eletrodo e produzindo hidrogênio e oxigênio gasoso. O esquema da eletrólise da água em meio alcalino pode ser visto na **Figura 4**.

Figura 4. Esquema de uma célula de eletrólise com eletrólito alcalino



Fonte: Breeze, 2018.

A reação de oxidação da água parece simples, mas envolve uma reação multi-eletrônica e multi-protônica. O material catalisador é o elemento mais importante para o bom desempenho da reação de evolução do oxigênio. Esta reação ocorre no anodo e evolui através de um processo que transfere quatro elétrons em várias etapas, em cada etapa, um próton é injetado no eletrólito, eventualmente combinando com um elétron transferido no catodo. Este processo é mais complexo e mais lento do que o HER que possui apenas uma reação de transferência de dois elétrons.

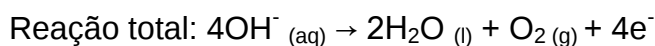
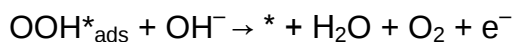
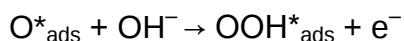
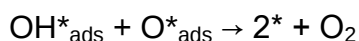
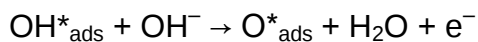
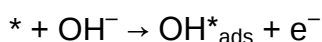
2.3.1 Reação de evolução do oxigênio em eletrólito alcalino

A reação total para OER é a mesma independentemente de como as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos, os eletrodos são imersos em um eletrólito aquoso que pode ser ácido ou alcalino (pH 0-14) (Jin et al., 2018; Tahir et al., 2017). A termodinâmica do OER é fortemente influenciada pelo pH, o parâmetro que controla o equilíbrio de dissociação da água definindo as principais espécies (H^+ ou OH^-) presentes na solução (Gonçalves et al., 2019). Eletrólitos ácidos ou alcalinos influenciam significativamente o desempenho do eletrodo, a OER é mais favorável em solução alcalina, mais difícil em eletrólitos neutros, e atinge um baixo desempenho em solução ácida. A separação da água em meio ácido precisa de eletrocatalisadores caros, escassos, insolúveis em ácido e estáveis; no eletrólito ácido, a água é oxidada em íons de oxigênio e hidrogênio, enquanto que no eletrólito alcalino, o íon hidroxila é oxidado em água e oxigênio. Geralmente, a reação ocorre em uma superfície oxidada e isso também é uma razão pela qual a eletrólise da água é frequentemente realizada em condições alcalinas, onde tais óxidos são estáveis (James et al., 2018; Minguzzi et al., 2012).

A produção do hidrogênio por meio da eletrólise em eletrólito alcalino é realizada inicialmente quando duas moléculas de solução alcalina ($KOH/NaOH$) são reduzidas a uma molécula de hidrogênio (H_2) e dois íons hidroxila são produzidos (OH^-). O hidrogênio produzido é transformado em hidrogênio gasoso, e então, eliminado na superfície do catodo, enquanto os íons de hidroxila (OH^-) são direcionados sob influência do circuito elétrico até o anodo formando $\frac{1}{2}$ molécula de O_2 e uma molécula de água (H_2O). A eletrólise alcalina opera a temperaturas mais baixas, entre 30 a 80 °C, a concentração do eletrólito é de 20 a 30 % (Shiva e Himabindu, 2019). A membrana separadora ou diafragma fica no meio da célula separando o catodo e o anodo que é responsável por separar os gases produzidos de seus respectivos eletrodos, evitando também a mistura dos gases produzidos no processo de eletrólise. O separador é geralmente uma membrana porosa de material orgânico ou inorgânico, suficientemente forte, resistente e durável em eletrólito alcalino. Vários tipos de materiais são utilizados, incluindo cerâmicas porosas, polímeros, compostos de polímeros e cargas inorgânicas, bem como

membranas de troca aniônica (Staño et al., 2019). O composto comercial *Zirfon PERL* é utilizado como um diafragma de referência em que consiste principalmente de nanopartículas de zircônia hidrofílica e suporte mecânico de polissulfona (Lee et al., 2020).

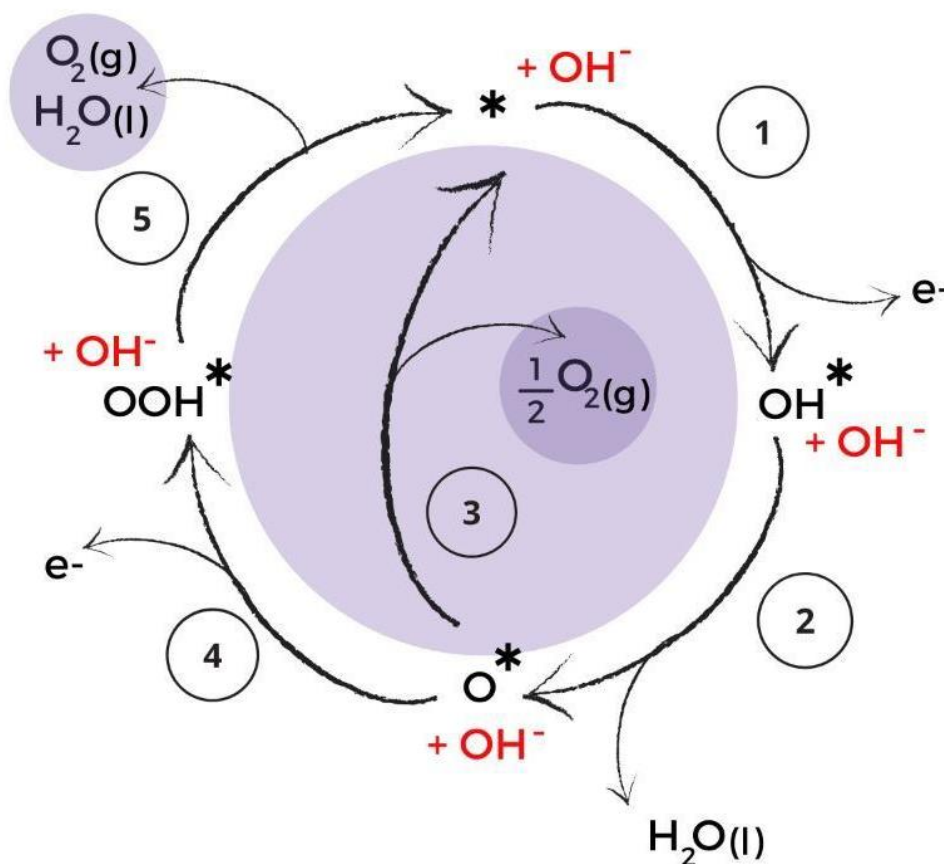
Os mecanismos OER envolvem três intermediários adsorvidos na superfície do catalisador OH^* , O^* , e OOH^* . Primeiro, OH^- proveniente da solução alcalina (KOH/NaOH) é adsorvido na superfície do catalisador $*$ (1), o OH^*_{ads} passa por desprotonação para formar O^* (2); as etapas (3) e (4) permitem que a partir de ligações O-O, O^* reaja com OH^- formando o intermediário HOO^* . Por último, etapa (5), ocorre a evolução do O_2 por meio da desprotonação de HOO^* com regeneração do sítio ativo. As reações em meio alcalino podem ser observadas abaixo, onde $*$ representa o sítio ativo na superfície do catalisador (Wang et al., 2020; Song et al., 2020; Anantharaj e Noda, 2020).



OER é uma reação heterogênea, onde as interações de ligações entre o sítio ativo no catalisador e o oxigênio ($*$ - O) dentro dos intermediários (*OH , *O e *OOH) são cruciais para a capacidade eletrocatalítica geral. A **Figura 5** esquematiza o mecanismo OER para condições alcalinas. É notado que existem duas abordagens

diferentes para formar oxigênio a partir de um intermediário (* - O). Uma delas é gerar oxigênio por ligação direta de dois átomos de oxigênio adjacentes intermediários adsorvidos (*-O), reação (3); a outra é produzir mais intermediário de peróxido (*-OOH) e gerar oxigênio por meio da reação subsequente, reações (4,5) (Badruzzaman et al., 2020; Suen et al., 2017).

Figura 5. Mecanismo de reação OER em meio alcalino.



Fonte: Modificado de Suen et al., 2017.

Para o bom funcionamento da eletrólise da água é evidente que as características estruturais, eletrônicas e morfológicas do eletrocatalisador desempenham um papel significativo em fornecer as condições de reação corretas. Uma série de fatores que dependem de cada material participante devem ser ajustados, como por exemplo, a superfície dos eletrodos, a fase dos materiais dos eletrodos e do eletrólito, o separador e as resistências elétricas do circuito. As

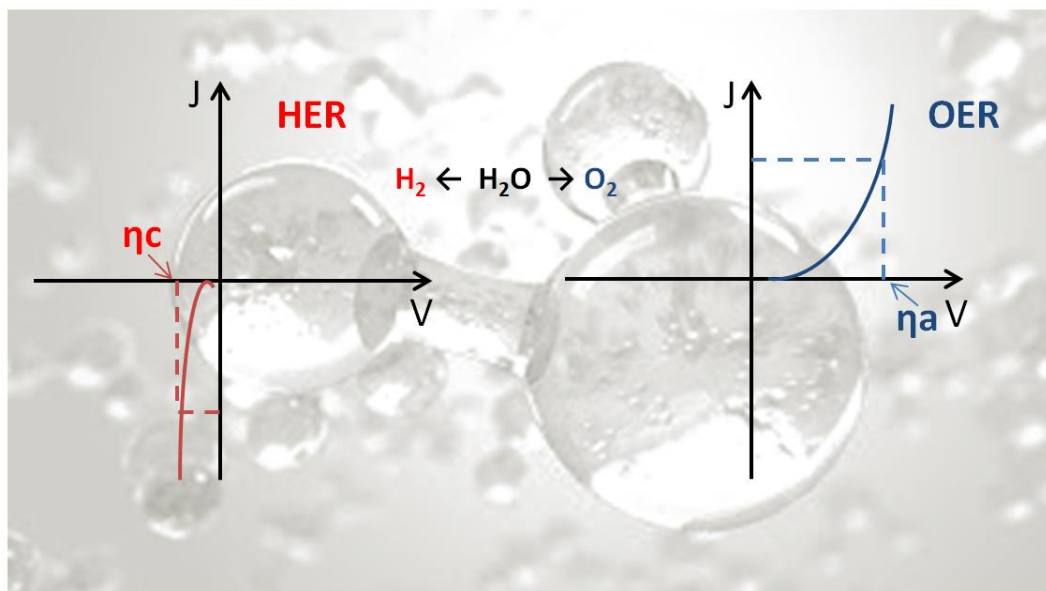
regiões de interfase apresentam diferenças na velocidade com a qual os elétrons percorrem o material, a diferença na concentração de espécies eletroativas e o potencial elétrico dependendo da distância do eletrodo podem interferir no desempenho das reações eletroquímicas (Santos et al., 2013). Os eletrodos de trabalho são críticos para determinação do desempenho e influenciam bastante a taxa de reação devido à sua diferente estrutura, condutividade, grau de molhabilidade e acesso do catalisador a um eletrólito (Tahir et al., 2017; Anantharaj et al., 2017).

2.3.2 Sobrepotencial OER

O potencial de excesso que geralmente é definido como o sobrepotencial com símbolo η , é essencial para empurrar a divisão eletroquímica da água. É um dos principais fatores que determina o desempenho dos eletrocatalisadores, principalmente para superar os obstáculos de ativação intrínsecos existentes nos eletrodos, como a resistência de contato e a resistência da solução. A redução do sobrepotencial é a questão chave para tornar a reação de divisão da água eficiente em termos de energia (Badruzzaman et al., 2020; Wang et al., 2020; Breeze, 2018).

O desequilíbrio entre o OER e o HER interrompe este ciclo sinérgico de divisão da água e aumenta a demanda por um potencial externo para atingir a eletrólise da água, portanto, pode-se facilmente esperar que reações do tipo OER apareçam com maiores valores de sobrepotencial (η), $\eta_{\text{anodo}} > \eta_{\text{catodo}}$. A **Figura 6** esboça as cinéticas de reação envolvendo HER e OER, onde, η_a representa o sobrepotencial do anodo, enquanto η_c representa o sobrepotencial do catodo. Uma das razões mais importantes que impedem que esses sistemas tenham uso prático até o momento é a cinética lenta da reação de evolução do oxigênio. O acúmulo de energia em cada etapa torna desejável que o eletrocatalisador tenha alta atividade, por isso, buscamos um catalisador de OER ideal, com menores valores de sobrepotencial (η_a), para uma cinética de reação mais rápida. Alta estabilidade, material em abundância e baixo custo também são fatores essenciais para produção em escala industrial. (Suen et al., 2017; Anwer et al., 2020).

Figura 6. Demonstração esquemática das energias cinéticas de reações HER e OER, normalmente, são encontrados maiores valores de sobrepotencial para as reações de evolução do oxigênio (OER) no anodo do que na formação do hidrogênio (HER), no catodo ($\eta_a > \eta_c$).

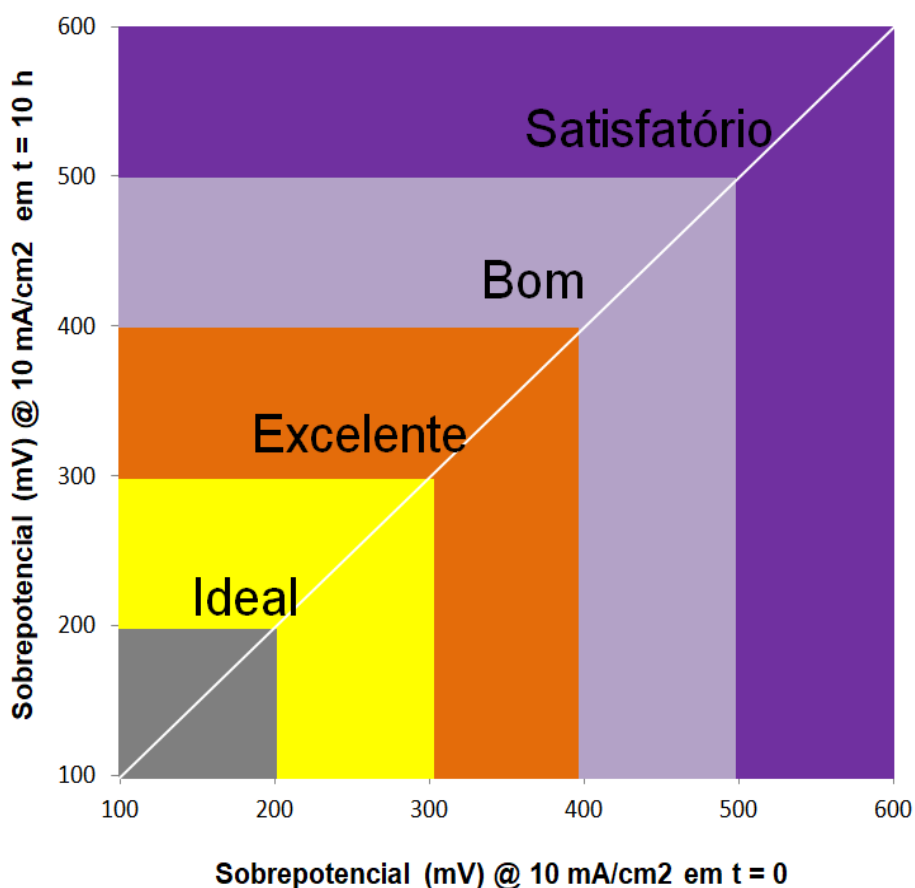


Fonte: Adaptado de Suen et al., 2017.

Teoricamente, a tensão mínima necessária para a separação eletrocatalítica da água é de 1,23 V a 25 °C e 1 atm (em relação ao potencial do eletrodo de hidrogênio padrão - SHE, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*), independentemente do meio de reação onde ocorre a divisão total. Na verdade, um potencial maior do que o potencial termodinâmico é sempre necessário para realizar um processo prático de separação da água, devido à necessidade de superar a barreira de ativação dentro do eletrodo, a resistência da solução e a resistência de contato (Joo et al., 2019; Liu et al., 2020). Normalmente o sobrepotencial é medido em mV, operada em altas densidades de corrente em 10 mA.cm^{-2} ($E_j=10$), sendo considerado o mais estável. Se o catalisador alcança $E_j = 10 = 1,53 \text{ V}$ possuirá um potencial excessivo de 300 mV a 10 mA.cm^{-2} . Na **Figura 7** é plotado o sobrepotencial 10 mA.cm^{-2} em $t = 0$ que é representado graficamente contra o sobrepotencial 10 mA.cm^{-2} em $t = 10 \text{ h}$. Um catalisador com excesso de potencial na faixa de 300 a 400 mV é considerado um excelente catalisador para OER, RuO_2 e IrO_2 são considerados como os catalisadores de referência para o OER exigindo sobrepotenciais de cerca de 300

mV, no entanto, existem poucos catalisadores com sobrepotencial menores que 300 mV (Giordano et al., 2016). Logo, segundo (Tahir, et al., 2017) pode-se dividir os catalisadores OER em classes ideais (200–300 mV), excelentes (300–400 mV), boas (400–500 mV) e satisfatórias (além de 500 mV). O potencial excessivo de qualquer processo eletroquímico é definido, portanto, como o potencial adicional necessário para conduzir de forma sustentável uma reação eletroquímica (Anantharaj et al., 2018).

Figura 7. Classificação para eletrocatalisadores de acordo com valores de sobrepotencial medidos em eV.



Fonte: (Tahir, et al., 2017).

A força da interação óxido-oxigênio é considerada o principal fator que conduz a atividade catalítica. A troca isotópica de uma única molécula de oxigênio em

óxidos é uma reação muito útil para a avaliação das características catalíticas, uma vez que pode ser considerada como uma medida do grau da quebra da ligação de oxigênio superficial. A reação, de fato, envolve tanto a dissociação de moléculas de oxigênio quanto a recombinação de átomos de oxigênio (Trasatti, 1980). De acordo com Trasatti, para que óxidos de metais de transição com condutividade metálica ou quase metálica sejam úteis como materiais de eletrodo, alguns requisitos devem ser impostos: alta área superficial, alta condução elétrica, boas propriedades eletrocatalíticas, estabilidade mecânica e química, mínimos problemas com bolhas de gás na superfície do eletrodo, seletividade aprimorada, disponibilidade e baixo custo, saúde e segurança. Além de atingir η significativamente baixos, todos os fatores são essencialmente importantes para conseguir separação de água eficiente, o que diminui significativamente os custos de operação e manutenção dos eletrolisadores de água (James et al., 2018).

2.4 Materiais para eletrocatalisadores ORR e OER

Eletrocatalisadores são catalisadores inseridos na superfície do eletrodo ou ser o próprio eletrodo, capaz de facilitar as reações eletroquímicas adsorvendo o reagente na superfície, formando o intermediário adsorvido e facilitando a transferência de carga entre o eletrodo e o reagente (Suen et al., 2017).

Alguns óxidos de metais abundantes foram vistos com melhores desempenhos do que os dos metais preciosos correspondentes, possivelmente devido aos óxidos de metal já estarem presentes em um estado de oxidação mais alto e mais mudanças de oxidação são menos prováveis de ocorrer, consequentemente provocando um salto tecnológico na grande indústria eletrolítica, principalmente para a eletrólise da água (Badruzzaman et al., 2020).

Uma vez que as reações ORR e OER envolvem oxigênio, os catalisadores devem ter alguma afinidade para a absorção de oxigênio, mas não tão forte que ocorra um acúmulo no catalisador. Isso pode ser influenciado até certo ponto pela

introdução de vacâncias na estrutura da rede. A estrutura do catalisador também deve ter uma proporção considerável entre a área de superfície e o volume, pois é aqui que os sítios ativos catalíticos estarão mais acessíveis para a reação; como tal, a porosidade é uma característica favorecida, bem como estruturas que são criadas em nanoescala (Osgood et al., 2016).

Em geral, os catalisadores mais comumente utilizados são compostos por materiais à base de platina para o ORR (Osgood et al., 2016) e óxidos de metais preciosos, RuO_2 e IrO_2 são comumente considerados eletrocatalisadores de referência para OER devido às suas altas atividades eletrocatalíticas em solução ácida e alcalina (Suen et al., 2017; Roginskaya et al., 1991; Silva et al., 2019). O custo desses catalisadores é muito alto e como a platina e o irídio são metais preciosos, os recursos para sua fabricação são escassos. Portanto, é necessário desenvolver eletrocatalisadores altamente eficazes para acelerar a cinética da reação, e para que se possa produzir H_2 em grande volume. Os materiais envolvidos para as reações devem ter custo acessível e possuir em abundância, porém os mais comuns possuem alto preço e esse é um dos principais desafios dos pesquisadores (Wang et al., 2020; Galani et al., 2019; Anantharaj et al., 2018).

Nas últimas décadas, o OER eletrocatalítico foi amplamente estudado e vários catalisadores foram projetados para melhorar a cinética e a estabilidade do eletrodo em diferentes ambientes eletrolíticos. Embora os metais sejam mais ativos em ambas as reações, sua aplicação em eletrocatalisadores anódicos e / ou catódicos em eletrolisadores de água ou células a combustível, não são viáveis por terem alto custo e baixa abundância, a atividade e estabilidade relativamente pobres do Ir e a corrosão inaceitavelmente alta do Ru os tornam candidatos pouco atraentes para aplicações como catalisadores OER (Cherevk et al., 2016; Paul et al., 2020). Muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos para que os metais nobres possam ser substituídos por outros materiais alternativos a fim de melhorar a atividade de ORR e OER. Encontrar materiais ou processos de fabricação que conduzam a valores mais adequados e melhores desempenhos eletrocatalíticos podem resultar em benefícios para diversas aplicações como “*water splitting*”, baterias recarregáveis de metal-ar e células a combustível (Jin et al., 2018).

2.4.1 Metais de transição

2.4.1.1 Óxidos de metal de transição

A característica de que cátions metálicos são multivalentes é fundamental para que interações entre íons metálicos e intermediários de oxigênio formem ligações através da alteração em seus estados de valências. Os metais de transição possuem várias valências, favorecendo a formação de uma variedade de óxidos com diferentes estruturas cristalinas e esses materiais são caracterizados com propriedades eletroquímicas de interesse, ainda mais por serem de baixo custo e por possuírem em abundância (Gonçalves et al., 2019; Yang et al., 2017); possuem uma alta densidade de sítios ativos para reações redox de oxigênio (Zhao et al., 2018) e em condições alcalinas onde os óxidos / hidróxidos de metais de transição são muito mais estáveis do que os complexos de hidroxila de IrO_2 e RuO_2 . Esta é a principal razão para a atividade aprimorada de eletrocatalisadores baseados em metais de transição em condições alcalinas (Anantharaj et al., 2017).

2.4.1.2 Óxidos de Níquel

Os óxidos de níquel são muito resistentes à corrosão e, embora também mostrem eventualmente diminuições na atividade ao longo do tempo, os catalisadores OER à base de níquel tendem a ter maior estabilidade do que outros catalisadores de metais preciosos com condições de pH mais altas no eletrólito resultando em potenciais mais baixos para o OER. Grandes esforços têm sido dedicados para melhorar sua atividade, ajustando o tamanho de partícula, área de superfície e microestrutura de superfície (Osgood et al., 2016). A introdução de outros metais (como Fe e Co) aumenta a atividade OER do NiO , melhorando a condutividade elétrica por meio da modificação de ligações intermediárias e estruturas eletrônicas (Tahir et al., 2017).

2.4.1.3 Óxidos de Cobalto

Os óxidos de cobalto são promissores para ORR e OER devido à sua atividade potencialmente alta e preparação relativamente fáceis. Compostos contendo cobalto vem sendo amplamente estudados há vários anos por apresentarem atividade catalítica e interessantes valores para condutividade elétrica em temperaturas intermediárias de operação em células a combustível de óxido sólido e como catalisadores do tipo OER em meio alcalino devido à sua compatibilidade ambiental, reservas abundantes, estabilidade térmica e baixo custo (Li *et al.*, 2015).

Acredita-se que a atividade da ORR está diretamente relacionada à distribuição de cátions Co^{3+} entre os diferentes locais de coordenação na superfície do óxido de cobalto (Zhao *et al.*, 2018). Durante os últimos anos, o CoO_x recebeu grande atenção na aplicação como OER, devido aos estados de valência mistos do $\text{Co}^{2+} / 3+ / 4+$ (Tahir *et al.*, 2017). A introdução de defeitos de oxigênio vem sendo estudada para melhorar a atividade intrínseca do catalisador na reação OER dos óxidos à base de cobalto (Co). As propriedades eletrônicas das superfícies podem ser ajustadas através da alteração na concentração de vacâncias de oxigênio, melhorando, portanto, a atividade catalítica do material (Yan, 2020).

Catalisadores de OER à base de cobalto podem ser classificados em óxidos do tipo espinélio, hidróxidos duplos em camadas, óxidos de perovskita, amorfo, entre outros (Han *et al.*, 2016). Devido às lacunas na compreensão do mecanismo por trás do envolvimento dos metais de transição na atividade eletrocatalítica, muitos estudos são conduzidos para entender como vários procedimentos de síntese alteram a estrutura do catalisador, bem como determinar quais estruturas facilitam mais a atividade eletrocatalítica (Osgood *et al.*, 2016).

2.4.1.4 Perovskitas

O desempenho ORR / OER dos óxidos de perovskita são fortemente dependentes de muitos fatores, incluindo o estado de oxidação e a composição dos

cátions, bem como a concentração de vacâncias de oxigênio (Zhao et al., 2018). As perovskitas constituem uma grande família de materiais óxidos exibindo a fórmula geral ABO_3 , onde A é um íon de metal alcalino ou íon de terra rara, e B é um íon de metal de transição. Apesar do enorme número de diferentes materiais que podem ser obtidos explorando possíveis combinações, eles exibem uma característica muito interessante. Normalmente, para melhorar o desempenho do óxido de perovskita, os sítios A e B são respectivamente dopados para formar vários óxidos de estrutura. A dopagem de A pode principalmente aumentar a vacância de oxigênio e promover a condutividade eletrônica, e a dopagem de B pode basicamente melhorar a atividade eletrocatalítica. Devido às composições flexíveis e estruturas cristalinas, os óxidos de perovskita frequentemente apresentam excelentes propriedades, como condutividade mista e catalíticas (Gonçalves et al., 2019).

Os óxidos de perovskita são aplicados principalmente em células a combustível de óxido sólido (SOFCs), no entanto, têm recentemente chamado a atenção como catalisadores de OER (Wang et al., 2018). Considerando todos esses fatores, o material do catodo de óxido de perovskita é atualmente a escolha principal da pesquisa de catodo SOFC. Como um dos materiais catódicos mais amplamente usados, na faixa de alta temperatura, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$ (LSM) confere alta condutividade eletrônica, boa atividade catalítica ORR, excelente estabilidade, bons resultados de TEC e boa compatibilidade, porém quando a temperatura de operação é reduzida para a faixa de temperatura intermediária, a condutividade iônica do LSM é desprezível. Alguns óxidos de perovskita com condutividade iônica e eletrônica mista (MIEC), como $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ (LSCF) e $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ (BSCF), apresentam excelente desempenho eletroquímico em faixa de temperatura intermediária (Qiu et al., 2020).

A atividade catalítica OER do $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) com IrO_2 foi comparada por (Suntivich et al., 2011) provando que o BSCF é pelo menos uma ordem de magnitude maior do que a do catalisador de óxido de irídio em meio alcalino. A perovskita BSCF, que hoje é destacada como um forte candidato a eletrocatalisador bifuncional tanto em ORR quanto em OER tem uma química de defeito complexa e demonstra diversas transições estruturais de acordo com tratamentos térmicos e / ou adições de dopante (Jung et al., 2016).

2.4.1.5 Espinélios

Óxidos do tipo espinélio de fórmula geral AB_2O_4 são materiais altamente estáveis, com boas propriedades eletrocatalíticas em solução alcalina, em altos potenciais anódicos, como consequência de sua estrutura cúbica compacta de íons O^{2-} , onde os cátions metálicos A^{2+} e B^{3+} ocupam o tetraédrico e interstícios octaédricos (Han et al., 2016; Gonçalves et al., 2019).

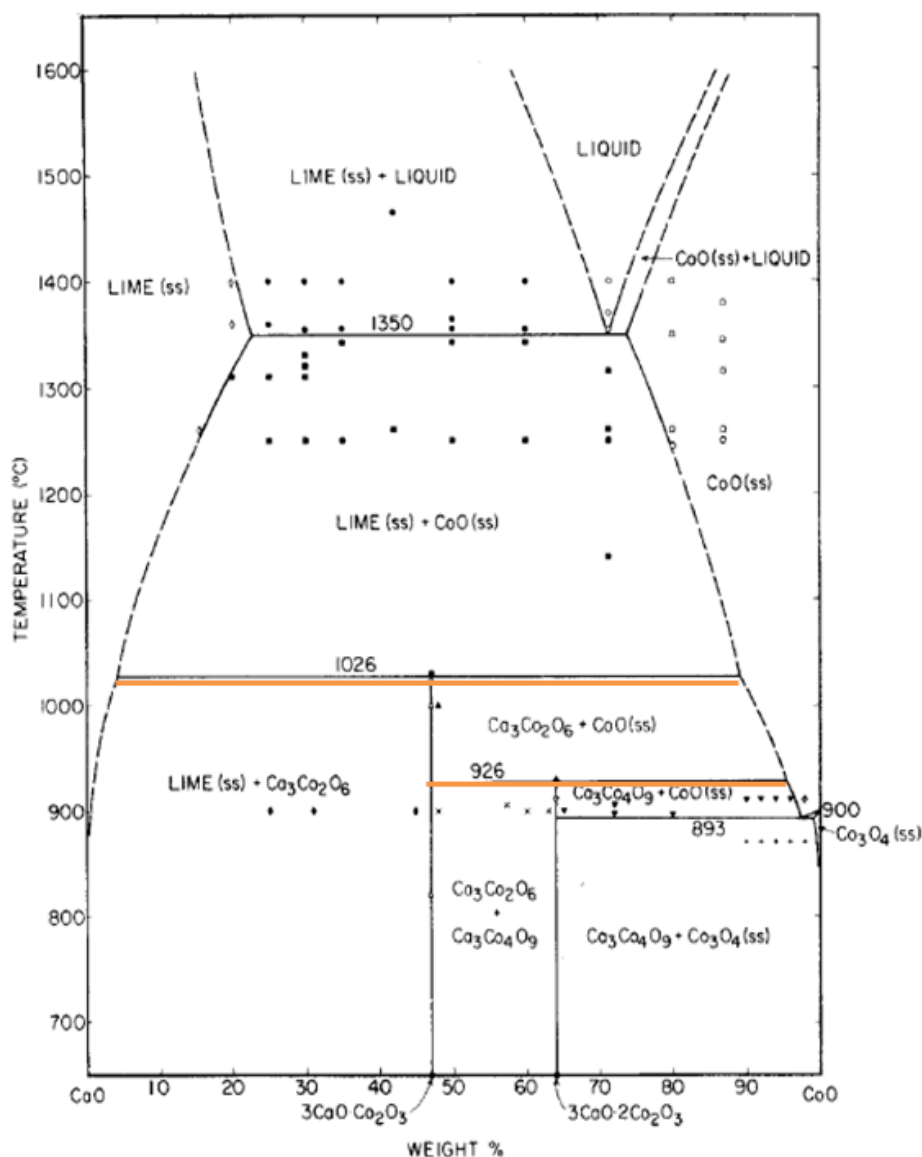
A capacidade versátil da estrutura espinélio de acomodar uma grande quantidade de desordem no arranjo catiônico e a presença de vacâncias, bem como a capacidade de trocar as posições dos dois cátions presentes, pode ser útil para a transferência de elétrons que ocorre durante o OER e o ORR. Tais características têm atraído um grande interesse como potenciais eletrocatalisadores OER para armazenamento e conversão de energia (Zhao et al., 2018; Osgood et al., 2016). Entre os óxidos de metal do tipo espinélio, os óxidos de metal à base de cobalto apresentam melhores propriedades eletroquímicas (Kumar et al., 2017). Entre as inúmeras variedades de espinelas, as ferritas de metal de transição com uma fórmula geral de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu$, etc.) constituem uma classe importante de óxidos de espinélio que apresentam uma ampla gama de propriedades físicas e químicas, oferecendo muitas vantagens, como a boa química de oxirredução, boa compatibilidade, alta condutividade eletrônica, boas propriedades magnéticas, baixa toxicidade, fácil preparação, alta capacidade de adsorção, baixo custo e recursos abundantes (Li et al., 2015).

2.4.1.6 Cobaltitas de cálcio

As cobaltitas possuem grande potencial para material catódico devido às suas características fundamentadas na sua estrutura cristalina. Nas fases cristalinas estáveis nas temperaturas mais elevadas (solução sólida de cal e solução sólida de CoO), o cobalto está presente predominantemente no estado divalente, enquanto nas fases cristalinas estáveis abaixo de 926 ou 1026 °C ($3CaO.2Co_2O$ e $3CaO.Co_2O$, respectivamente), o cobalto está presente predominantemente no

estado trivalente (Woermann e Muan, 1970) como identificados na **Figura 8**. Os óxidos de cálcio-cobalto cristalizam em uma variedade de tipos estruturais sendo C349 mais conhecida por suas propriedades termoelétricas apresentando os melhores desempenhos eletroquímicos devido à sua boa condutividade iônica e eletrônica em temperaturas intermediárias, aliada às boas propriedades catalíticas do cobalto para o ORR (Rolle et al., 2016) e o C326 bem conhecidas por suas propriedades magnéticas (Tran et al., 2013).

Figura 8. Diagrama de fases para o sistema Ca-O – óxido de cálcio, Co-O – óxido de cobalto. A fase de equilíbrio do $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ é estável até 1026 °C

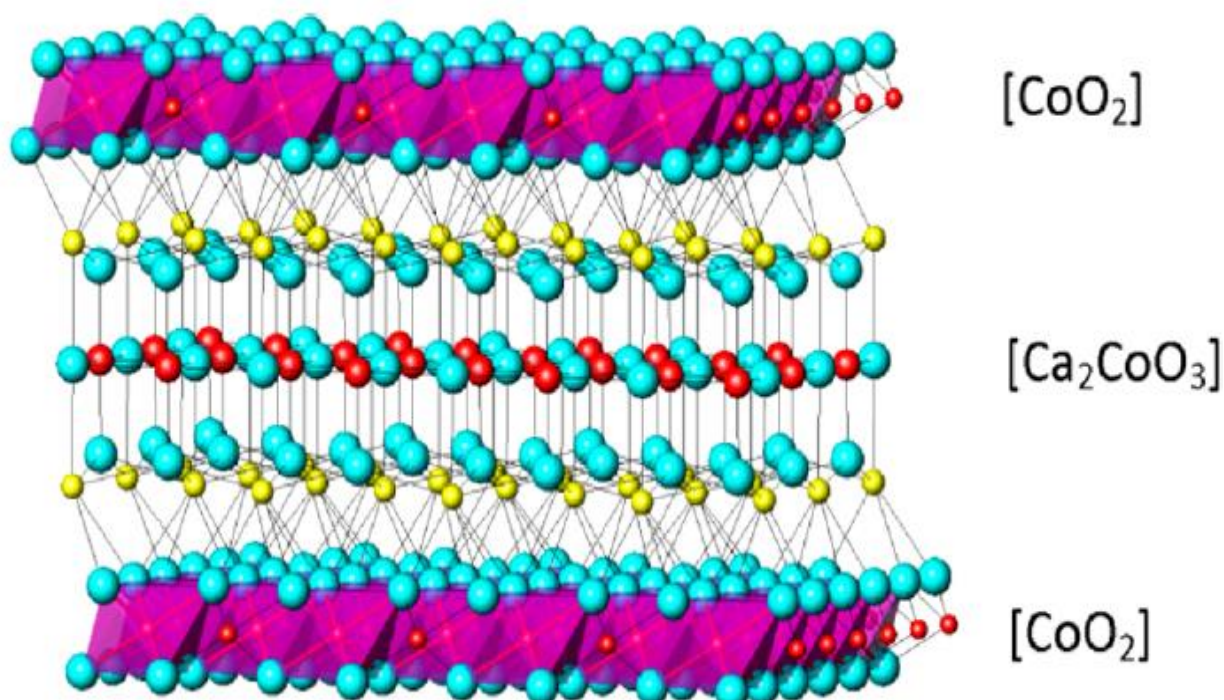


Fonte: Woermann e Muan, 1970.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

O cristal da cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (C349), estável até 926°C do diagrama de fases, **Figura 8**, é estruturada por meio de camadas desajustadas $[\text{CoO}_2]$ $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0,62}$ formando dois subsistemas identificados na **Figura 9**. O subsistema do tipo “sal rocha” formado por três camadas do qual apresenta estrutura cúbica de faces centradas interpenetradas ($[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0,62}$) sendo duas de Ca-O e uma de Co-O. A estrutura pode apresentar deficiência de oxigênio devido à formação de lacunas de oxigênio no bloco de Ca_2CoO_3 . O outro subsistema é formado com uma camada hexagonal de CoO_2 , semelhante à camada de iodeto de cádmio (CdI_2) em cada fronteira (Thoréton et al., 2014; Lim et al., 2014; Jacob e Gupta, 2015). Nos materiais de cobaltita de cálcio, a coexistência de dois subsistemas estruturais com propriedades específicas garante alta condutividade elétrica (iônica e eletrônica) e reduzida condutividade térmica. A alta condutividade eletrônica desses compostos é atribuída à camada de CoO_2 . A camada de sal-rocha deficiente em oxigênio $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}$ atua como um reservatório de portadores de carga (Fulgêncio et al., 2017).

Figura 9. Estrutura da cobaltita de cálcio C349 desajustadas $[\text{CoO}_2]$ $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$.



Fonte: Lim et al., 2014.

O C349 já é conhecido por suas propriedades termoelétricas (semicondutor tipo p) em temperaturas elevadas (Lee et al., 2019) e têm se destacado como material catódico para SOFC (Loureiro et al., 2020). Lim et al., 2014 fez um estudo em que comprova que o C349 também possui boas propriedades eletrocatalíticas e pode substituir o carbono vítreo e a platina como um promissor catalisador para HER e ORR, principalmente por ser um material de baixo custo e de fácil acessibilidade.

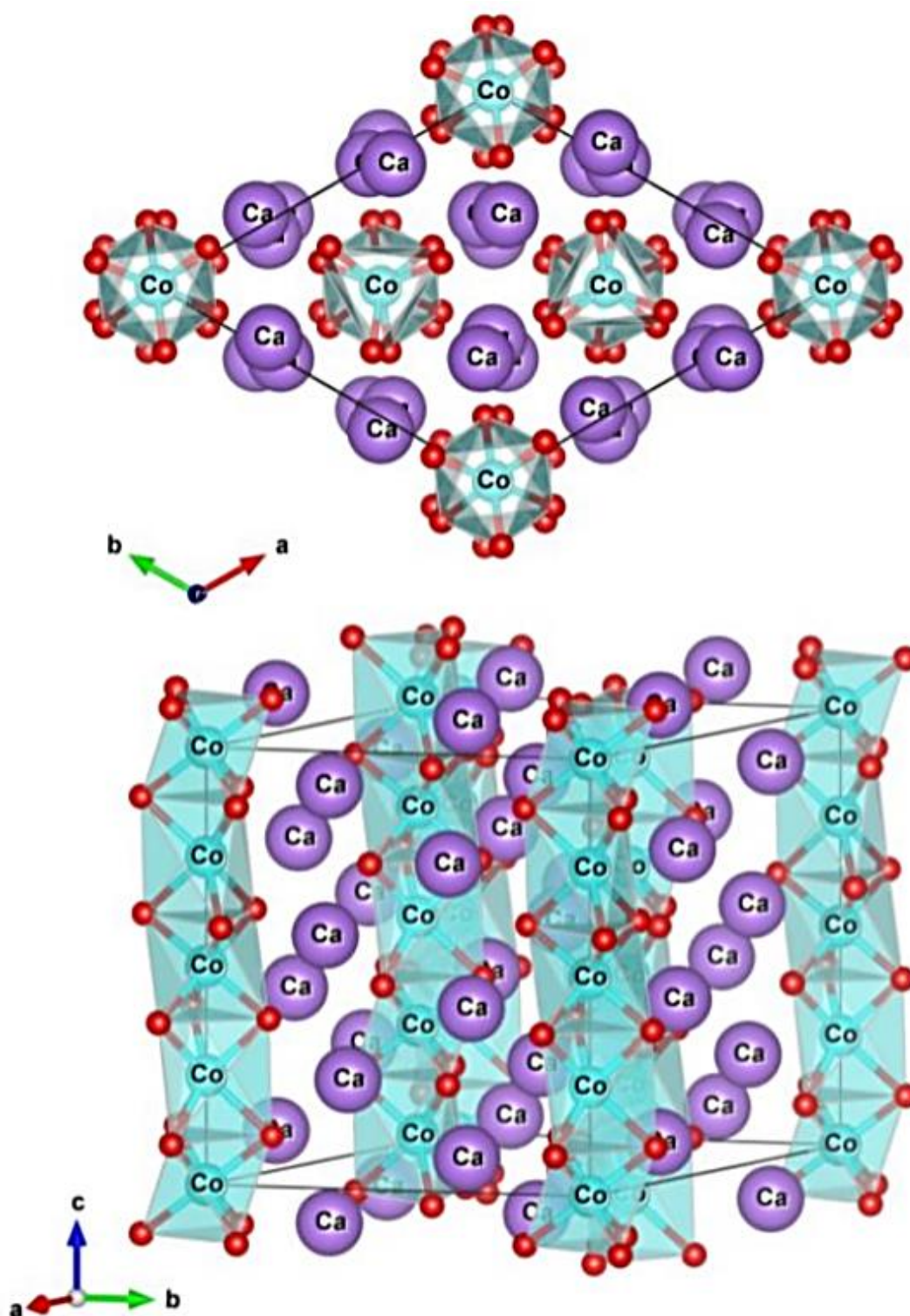
Foi estudado sobre o efeito da dopagem de Molibdênio em estruturas de cobaltita e pôde constatar que a substituição de átomos de Co por Mo na camada de Ca_2CoO_3 gera um excesso de carga positiva que é compensada pela criação de defeitos de oxigênio ou criação de elétrons. Como resultado, notou-se que a cinética da reação de evolução de oxigênio é melhorada com a dopagem (Mishra et al., 2018). Preparando a amostra de C349 através da técnica de Solution Blow Spinning, foram obtidos resultados eletroquímicos incríveis de OER da cobaltita de cálcio em um comparativo com carbono vítreo (GC) e outros materiais encontrados na literatura (Silva et al., 2018).

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (C326) é um composto formado por óxido de cálcio e cobalto com equilíbrio de fase estável até 1026 °C. O composto pode ser identificado através do diagrama de fases na **Figura 8** e está concentrado numa estreita faixa composicional em aproximadamente 48% de CoO, acima de 1026 °C o composto se decompõe em outras fases (Woermann e Muan, 1970; Li *et al.*, 2015).

A cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ apresenta uma estrutura cristalina do tipo romboédrica com configuração hexagonal, do grupo espacial R-3c. Oito átomos de Ca coordenados que se distribuem em torno de colunas paralelas ao eixo c, isolando as cadeias de Co-O no qual formam as colunas ou pilares. Cada cadeia de Co-O é cercada por seis outras cadeias que constituem uma célula hexagonal no plano basal e são constituídas por octaedros e prismas trigonais de CoO_6 alternadamente e com faces compartilhadas, **Figura 10** (Li *et al.*, 2015; Fjellvåg *et al.*, 1996; Iwasaki *et al.*, 2005; Jacob e Gupta, 2015; Aasland *et al.*, 1997). A estrutura de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ é provavelmente descrita mais corretamente como do tipo K_4CdCl_6 e comparada com a estrutura do composto $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_6$ (Gunnæs *et al.*, 2020; Torres *et al.*, 2019; Hervoches *et al.*, 2007; Kawasaki *et al.*, 1999; Zubkov *et al.*, 2001). O composto é também classificado como uma estrutura do tipo pseudo cúbica por Li *et al.*, 2015.

Figura 10. Estrutura Cristalina do $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: colunas infinitas de octaedros CoO_6 de face compartilhada e prismas trigonais CoO_6 formando uma rede hexagonal, enquanto os íons Ca^{2+} formam cadeias entre as colunas. O grupo de espaço é $R\text{-}\bar{3}c$.



Fonte: Tchitchekova et al., 2018.

O C326 é um composto que apresenta propriedades elétricas, termelétricas e magnéticas (Aasland et al., 1997; Hervoches et al., 2007), mas como material termoelétrico, é quase considerado inútil para aplicação devido a sua alta resistividade elétrica em temperatura ambiente (Wei et al., 2013; Iwasaki et al., 2003), porém, em alta temperatura pode ser considerado como um forte candidato, principalmente quando há substituições químicas (Mikami e Funahashi, 2005). A forte diferença na força das interações magnéticas intracadeia e intercadeia combinada com o arranjo triangular das cadeias de spin leva a uma frustração geométrica e, conseqüentemente, ao comportamento magnético complexo com a coexistência de vários estados magnéticos neste sistema (Song et al., 2016; Das et al., 2003; Zubkov et al., 2001). O material exibe alta atividade de redução de oxigênio e excelente desempenho celular em atmosfera de ar ou oxigênio adequado para aplicações que envolvem reações de redução do oxigênio (ORR) em catodos para IT-SOFC (Wei et al., 2013; Yu et al., 2014; Jin et al., 2017).

Um Caminho sugerido para que ocorra difusão de oxigênio, adsorção dissociativa e transferência de carga é na zona primária do $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, através das cadeias de octaedros e prismas trigonais situados paralelamente ao plano c (Li et al., 2015a; Li et al., 2015b). A condutividade elétrica do catodo C326 em função da temperatura é mostrada por Yu et al., 2014, onde apresenta um comportamento semicondutor termicamente ativado na faixa de temperatura de 500 a 800 °C. A condutividade aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, provavelmente devido à redução parcial de Co^{3+} para Co^{2+} com a geração concomitante de vacâncias de oxigênio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes de partida para a obtenção do C326 foram: nitrato de cálcio tetrahidratado $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ aldrich Chem 99%, Nitrato de cobalto hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ Aldrich Chem 99%, gelatina sem sabor comercial, terpineol e etil celulose, aglutinante orgânico e ácido esteárico. Para a

produção de CGO por meio do método de Pechini foram utilizados os seguintes reagentes: ácido cítrico e etilenoglicol, nitratos de cério e gadolínio (Sigma Aldrich), terpineol, etil celulose e ácido esteárico. CGO comercial da Praxair também foi utilizado. Hidróxido de potássio (KOH, > 85 %, Nuclear), espuma de níquel (Nickel Foam, Ni 99,8%, porosidade $\geq$ 95%, China), Nafion® solução (5 wt.% em álcool e água, Sigma-Aldrich), etanol (99 %, Vetec), isopropanol (99 %, Vetec) e água deionizada foram utilizados para preparação do eletrodo de trabalho no ensaio OER.

3.2 Obtenção do composto cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$)

A cobaltita foi obtida a partir do método sol-gel proteico, conhecido por “pechini modificado”. Esse método se diferencia do Pechini tradicional pela substituição de ácido cítrico e etilenoglicol pela gelatina comercial (Cesário, 2009), baseando-se na formação de uma rede de polímero chamada de gel que atua como um calço no processo de vários precursores cerâmicos complexos. A gelatina, por sua vez, é um polímero natural de alta massa molecular, obtido a partir das fibras de colágeno, maior constituinte de peles, ossos e tecidos conectivos. A técnica do sol-gel proteico destaca-se pelo seu baixo custo. A motivação para o processamento sol-gel é principalmente a pureza e homogeneidade potencialmente mais altas e as temperaturas de processamento mais baixas associadas aos sol-géis em comparação com outros métodos (Hench e West, 1990; Sakka e Kozuka, 2004).

A síntese do pó foi realizada através das seguintes etapas:

1ª Etapa: Preparação da resina precursora

Utilizando um agitador magnético com aquecimento, a primeira etapa da síntese consistiu em diluir 3 g de gelatina em água destilada a uma temperatura aproximada de até 60 °C, temperaturas mais elevadas podem degradar o polímero. Após isso, adiciona-se o nitrato de cobalto, sob agitação constante a uma temperatura de 65-70 °C por 10-20 minutos. A seguir, com temperatura até 90 °C, adiciona-se o nitrato de cálcio e o sistema é homogeneizado. Por fim, a solução é mantida a 90 °C por aproximadamente 2 h ou até que a solução fique com aparência

firme e gelatinosa, obtendo assim, a resina precursora. Todas as quantidades dos reagentes encontram-se na **Tabela 2**.

Tabela 2. Reagentes e quantidade de massas utilizadas para a síntese de C326 por meio da técnica de sol-gel proteico.

Síntese de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ – sol-gel proteico (1:1)			
Massa desejada de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (g)	3g		
massa da gelatina	3g		
mm Ca	40,078	g/mol	
mmCo	58,933	g/mol	
mmO	15,999	g/mol	
mmN	14,007	g/mol	
mmH	1,008	g/mol	
mm $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	334,094	g/mol	
Massa para Ca	1,07964	g de Ca	
Massa para Co	1,05838	g de Co	
Como a rota é com gelatina, devemos usar as massas necessárias dos nitratos			
mm de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,146	g/mol	
Massa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,36143	g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
mm de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,031	g/mol	
Massa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,22663	g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
As condições de pré-calcinação e calcinação são as seguintes:			
Pré-calcinação: 300°C e taxa de 2°C/min por 120 min			
Calcinação: 900°C e taxa de 3°C/min por 120 min			

Fonte: Autor

2° Etapa: Pré-calcinação e a calcinação

A Resina Precursora obtida foi pré calcinada em um forno do tipo mufla a 300 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, a fim de eliminar parte da matéria orgânica. Os pós precursores foram macerados em almofariz de vidro e em seguida calcinados a 900°C por 2 h usando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

3.3 Obtenção de CGO

Foram utilizados dois tipos de pós de céria-gadolínia (CGO). Para a preparação dos eletrólitos CGO, foi utilizado pó de óxido comercial $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (Praxair). As pastilhas foram inicialmente conformadas por prensagem uniaxial e, posteriormente, prensadas isostaticamente a 200 MPa e sinterizados a 1500 °C por 4 h. Dois tipos de CGO também foram adicionados ao C326 formando compósitos, sendo os pós CGO comercial da Praxair e o outro feito pelo método Pechini.

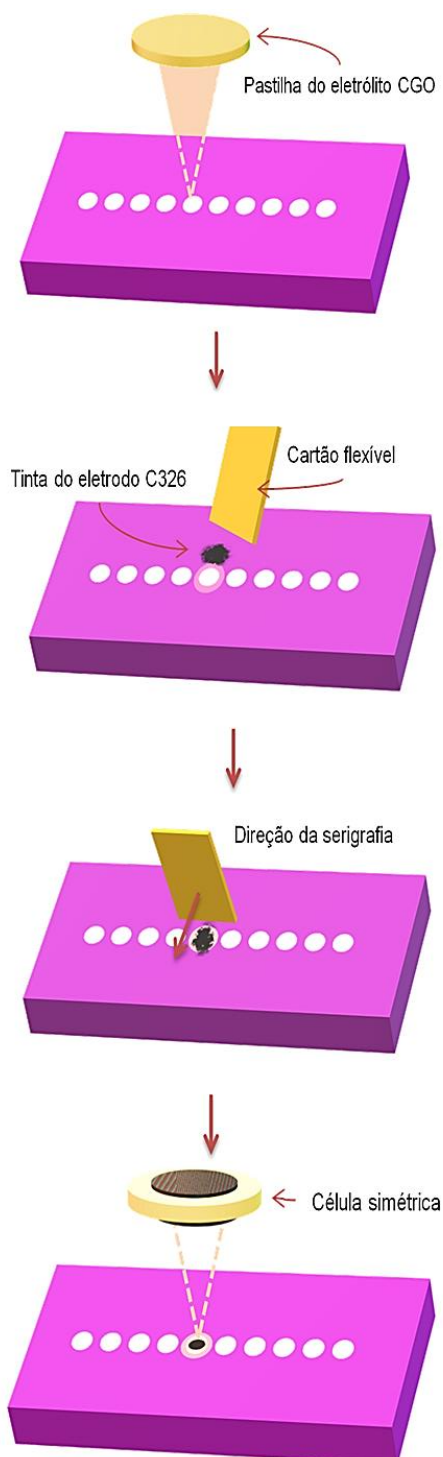
CGO pelo método de Pechini:

Nitratos de cério e gadolínio (Sigma Aldrich) foram dissolvidos em ácido cítrico e etilenoglicol nas proporções de peso de ácido cítrico: cátions metálicos de 3,5:1 foram misturados com ácido cítrico e etilenoglicol na solução 60:40 até a resina polimérica ser formada. A resina resultante é tratada termicamente a 350 °C por 1 h à 1 °C min⁻¹ para remover a fração orgânica, e novamente calcinada a 700 °C por 2h com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, a fim de promover a cristalização do CGO.

3.4 Preparação dos filmes

Filmes de C326 foram depositados em pastilhas densas de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO) (> 95% de densidade relativa) com 5mm de diâmetro, por uma técnica de impressão de tela de baixo custo, também conhecida por serigrafia ou *screen printing*, **Figura 11**.

Figura 11. Screen-printing para adesão do filme do eletrodo sobre o eletrólito.



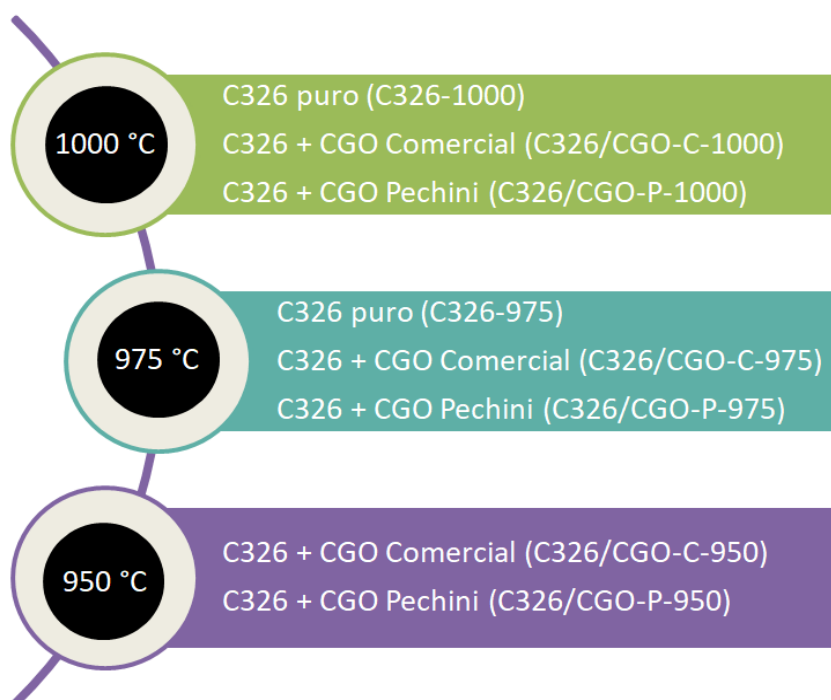
Fonte: Autor.

As tintas foram preparadas usando uma formulação do pó, terpineol, etil celulose e ácido esteárico. Primeiro, terpineol e etilcelulose (5% em peso) foram misturados em temperatura de 60 °C. O pó de C326 foi então misturado com este

aglutinante orgânico (20:80% em volume, respectivamente) e ácido esteárico (3% em peso), como dispersante, em um almofariz de ágata por 15 minutos. Foram adicionados dois tipos de pós CGO durante a preparação da tinta C326 na proporção 1:1, sendo CGO-C comercial da Praxair e o CGO-P feito pelo método de Pechini. Logo, oito pastilhas de CGO sustentaram filmes finos de eletrodo que variam em composição e temperatura de sinterização como está esquematizado na **Figura 12**. O filme de C326 puro sinterizado a 950 °C não foi adicionado a este trabalho por apresentar adesão insuficiente no eletrólito CGO.

Os filmes dos eletrodos à base de C326, depositados no eletrólito CGO foram calcinados a 500 °C por 1h para remover ligantes orgânicos, seguidos por diferentes temperaturas de sinterização 950, 975, 1000 °C por 4 h na taxa de 2 °C/min, aquecimento e resfriamento).

Figura 12. Composição e temperatura de sinterização para preparação do eletrodo.



Fonte: Autor

3.5 Caracterização microestrutural

3.5.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada na faixa angular de 20 a 90° (2 θ), velocidade de varredura de 1 ° min⁻¹, utilizando fonte de radiação Cu-K α (comprimento de onda de 1,5406 Å) (difratômetro Rigaku SmartLabSe, 40 kV, 30 mA). O refinamento de Rietveld dos parâmetros da estrutura foi realizado usando o pacote de software SmartLab Studio II (Rigaku). Os padrões de DR-X foram ajustados com arquivos de informações cristalográficas de *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica e microestrutural dos pós e eletrodos sinterizados foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Hitachi Tabletop microscope TM4000Plus). O mapeamento elementar de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) na secção fraturada também foi empregado no eletrodo composto.

A caracterização microestrutural dos eletrodos à base de cobaltita de cálcio foi realizada a fim de observar a adesão do material ao eletrólito e analisar imperfeições acometidas como consequência das altas temperaturas. Diversos eletrodos foram preparados e depositados sobre substratos de CGO, variando o tipo de CGO utilizado (comercial e produzido pelo método Pechini) e a temperatura de sinterização (950, 975 e 1000 °C), conforme mostra a **Figura 12**. Para a temperatura de sinterização de 950 °C, a cobaltita pura não aderiu suficientemente ao eletrólito e por isso foi desconsiderado.

3.6 Caracterização eletroquímica de eletrodos para SOFC

O desempenho eletroquímico dos eletrodos para SOFC foi realizado em células simétricas por espectroscopia de impedância eletroquímica (analisador Electrochemie Autolab PGSTAT302N) entre 600 e 800 °C, com resfriamento em em oxigênio. As medidas foram feitas na faixa de frequência entre 0,01 Hz e 100 kHz com sinal amplitude de 50 mV. Uma configuração de pseudo 4 pontos foi aplicada ao aparato experimental, de acordo com a referência Fulgêncio et al., 2017. As condições de equilíbrio foram garantidas usando tempos de permanência de 1h antes das medições de impedância em cada temperatura, seguidas por medições repetidas após mais uma hora em condições idênticas às de Fulgêncio et al., 2019. A grade de ouro foi usada como coletor de corrente para medições EIS para evitar potenciais efeitos catalíticos dos coletores de corrente que podem medir o eletrodo verdadeiro comportamento.

3.7 Caracterização eletroquímica de eletrodo para OER

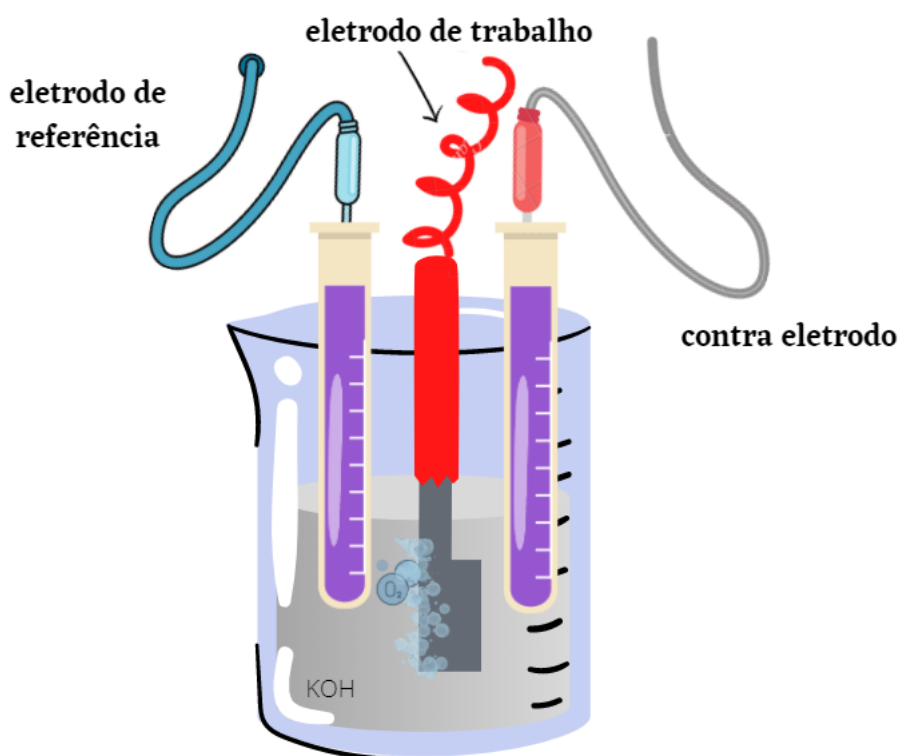
3.7.1 Preparação do eletrodo

As medidas eletroquímicas para mensurar a Reação de Evolução de Oxigênio (OER) da amostra foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 com um módulo de impedância FRA32M acoplado. Todos os ensaios ocorreram na temperatura ambiente (25 °C) usando 1 M de KOH como eletrólito. A configuração padrão de três eletrodos da célula eletroquímica foi adotada, **Figura 13**, sendo platina e Ag/AgCl usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado usando o catalisador depositado sobre um coletor de corrente (espuma de níquel, Espuma-Ni). A peça de Espuma-Ni (Ni 99,8%, porosidade $\geq 95\%$) medindo (1x1 cm) de área útil, de início foi sonificadas durante 10 min em HCl 6 M, acetona e água deionizada, respectivamente, para à remoção das impurezas da superfície.

Para a fabricação do eletrodo de trabalho, uma tinta catalítica foi preparada misturando 7,5 mg do catalisador (C326 puro), em uma solução contendo 20 μ L de

Nafion e 500 μL de isopropanol 44 (Chauhan *et al.*, 2017). Em seguida, a tinta homogênea foi colocada em banho ultrassônico por 8 minutos, depositada usando uma pipeta sob o substrato limpo de Espuma-Ni, e seco à temperatura ambiente por 5 h para formar o eletrodo de trabalho.

Figura 13. Configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Autor

3.7.2 Voltametria de varredura linear (LSV)

As medidas de polarização anódica para efeitos da avaliação da reação de evolução do oxigênio (OER) foram realizadas através da voltametria de varredura linear (LSV). Como também, a resistência do eletrólito foi determinada antes das medidas por espectroscopia de impedância, para a compensação da queda ôhmica (iRs), onde R_s é a resistência da solução. Por fim, as medidas de LSV foram realizadas com varredura de 5 mV s^{-1} . Todos os potenciais medidos (com iRs

corrigido) foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Equação 1) (Chauhan *et al.*, 2017).

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

Onde pH = 13,6 para 1M KOH.

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

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

A análise de Tafel foi realizada a partir do resultado da curva de LSV para o estudo da cinética do catalisador, com base na equação de Tafel (Equação 3).

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

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

A análise de Tafel ajuda a comparar a atividade catalítica OER dos catalisadores. A partir do declive Tafel, a dependência da densidade de corrente em estado estacionário no sobrepotencial anódico ou catódico pode ser obtida para divisão de água indicando a rapidez com que a corrente aumenta em relação ao sobrepotencial. Outro parâmetro que pode ser obtido pela equação de Tafel é a densidade da corrente de troca quando η é igual a zero. Ele mede a atividade eletrocatalítica intrínseca dos materiais no potencial reversível e indica a taxa de transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Densidade de corrente de

troca mais alta denota melhor capacidade eletrocatalítica. Um material com uma baixa inclinação de Tafel e uma grande densidade de corrente de troca atua como o melhor eletrocatalisador OER (Badruzzaman, et al., 2020).

3.7.4 Cronopotenciometria (CP)

A cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica onde o eletrodo de trabalho é submetido a uma determinada densidade de corrente à medida em que o potencial é escalonado (avaliado) e monitorado em função do tempo (Lingane e Peters, 1971). Assim, essa técnica é bastante útil na avaliação da estabilidade dos eletrodos durante o trabalho, possibilitando o estudo da degradação do mesmo. Aqui, o eletrodo de trabalho (eletrocatalisador) foi avaliado por períodos de 6 e 15 horas. O ensaio ocorreu em solução alcalina de KOH ($C = 1\text{ M}$), a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), sem agitação mecânica, com densidades de correntes (J) aplicadas de 10 e 25 mA cm^{-2} .

3.7.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta para o estudo de processos de cinética e catálise, que fornece valiosas informações a respeito dos processos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (Lyons, et al., 2009). Aqui, a EIS foi realizada polarizando o eletrodo de trabalho numa faixa de potencial ($1,15 - 1,75\text{ V vs. RHE}$), utilizando uma faixa de frequência de $0,01\text{ Hz} - 10\text{ kHz}$ e amplitude de tensão de 10 mV . Os espectros de impedância foram analisados usando um modelo de circuito equivalente a um procedimento não-linear de encaixe por mínimos quadrados implementado no software Z-View®.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

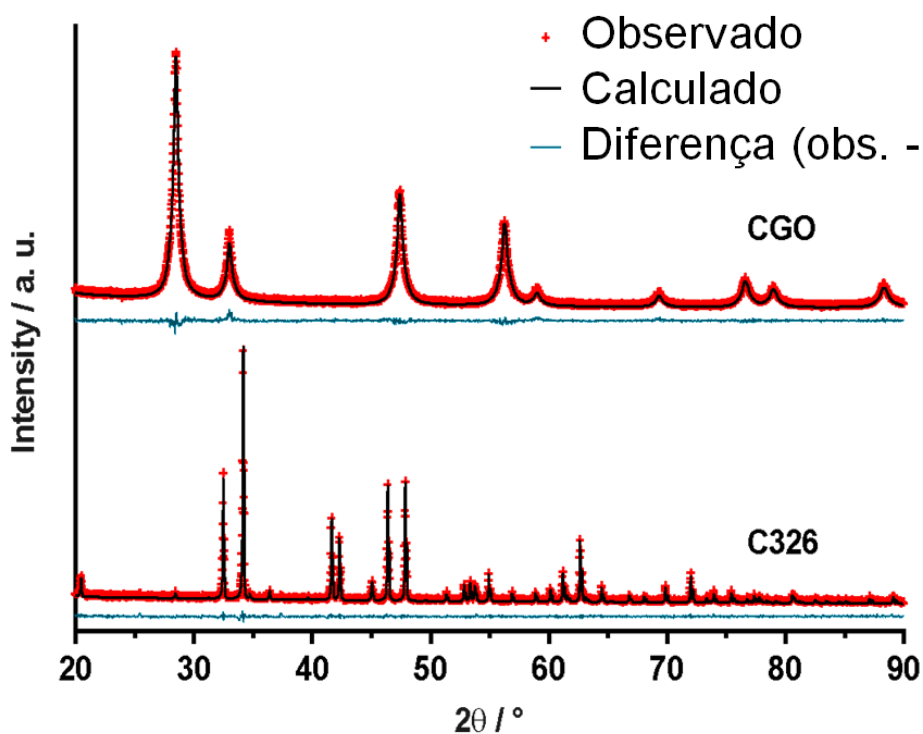
4.1 Caracterização estrutural e microestrutural

4.1.1 Difração de raios X e MEV do pó

A caracterização da estrutura cristalina dos materiais C326 e CGO-P foi realizada a partir da técnica de difração de raios X. O refinamento cristalográfico feito pelo método de Rietveld foi utilizado para a determinação dos parâmetros estruturais, conforme demonstrado na **Tabela 3**. O método de Rietveld é reconhecido como uma ferramenta na análise estrutural de materiais policristalinos e descreve a forma do padrão total de difração. Os arquivos de informações cristalográficas (CIF, do inglês *crystallographic information file*) utilizados foram: ICSD 153193, como referencial padrão para realizar o refinamento da estrutura da cobaltita de cálcio, e ICSD 28795, para o CGO.

A **Figura 14** mostra o refinamento do CGO-P e C326. O CGO calcinado a 700°C apresenta fase única com parâmetros que confirmam a estrutura fluorita monofásica do material, indicando a completa dissolução de cátions de gadolínio na rede da céria (Araújo et al., 2020). O padrão de difração da amostra C326 (calcinada a 900 °C) apresenta picos pertencentes ao composto $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, caracterizando uma estrutura que condiz com a estrutura cristalina do tipo romboédrica com configuração hexagonal, formando colunas no sistema CaO, CoO. (Yu et al., 2014; Li et al., 2015; Tran et al., 2013). A ausência de fases secundárias reforça que o método sol-gel proteico é uma rota química eficiente para a preparação de cobaltitas de cálcio.

Figura 14. Refinamento Rietveld. Os padrões de DRX foram ajustados com arquivos de informações cristalográficas ICSD 153193-C326 e 28795-CGO-P.



Os parâmetros de rede encontrados e os valores Rwp (%) e X^2 são mostrados na **Tabela 3**. Com relação aos índices R ou Critérios de Refinamento, o método baseia-se no refinamento de parâmetros instrumentais e da amostra, definidos a partir de modelos matemáticos.

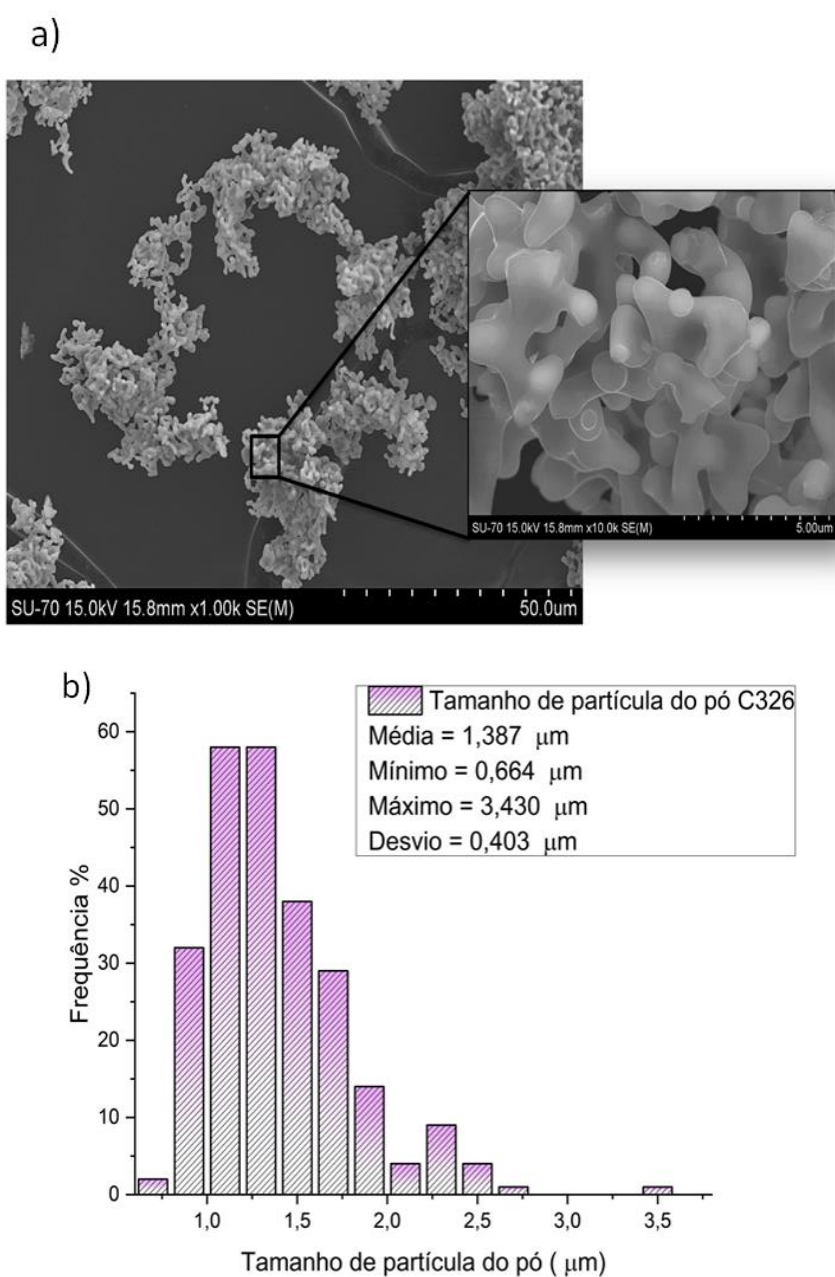
Tabela 3. Parâmetros de rede e critérios de refinamento do C326 e CGO obtido por Pechini (CGO-P).

Dados do Refinamento								
	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	Rwp (%)	X^2
C326	9,07848(19)	9,07848(19)	10,3812(2)	90	90	120	3,07	1,2363
CGO-P	5,4175(7)	5,4175(7)	5,4175(7)	90	90	90	6,21	1,0797

O parâmetro Rwp (fator de perfil ponderado) e o χ^2 são fatores da qualidade de ajuste do refinamento. O baixo valor de ajuste ($\chi^2 = 1,23$ e $1,07$) indica excelente concordância entre os dados e o modelo padrão de refinamento.

As partículas do pó de C326 podem ser visualizadas a partir da **Figura 15a)** bem como o tamanho médio de partículas produzidas pela rota química sol-gel proteico.

Figura 15. a) MEV do pó C326 e b) Tamanho da partícula do pó C326

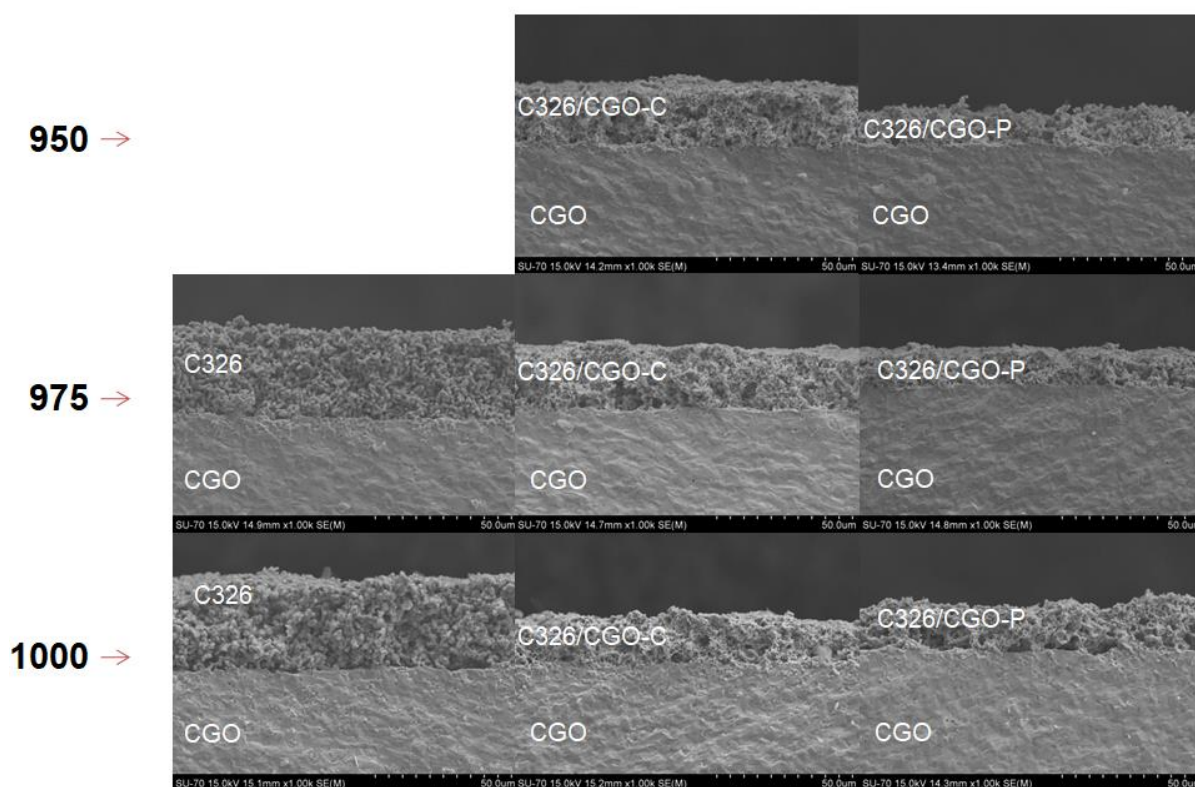


Os pós consistem de formato arredondado de variados tamanhos, e de aglomerados de partículas formando partículas maiores de formato irregular, medindo aproximadamente 1,387 μm de diâmetro e podendo atingir até 3,430 μm de diâmetro. A análise do tamanho de grãos foi feita utilizando o programa ImageJ. Na **Figura 15b)** vemos a distribuição das partículas, pode-se notar que os grãos variam entre 0,664 e 3,430 μm , a média do tamanho é de 1,3 μm com desvio de 0,4 μm .

4.1.2 Caracterização microestrutural dos filmes

A análise através da microscopia eletrônica de varredura, **Figura 16**, mostra a interface eletrodo/eletrólito de uma célula simétrica fraturada de todas as amostras de eletrodos (C326 – 975 e 1000°C; C326/CGO-C a 950, 975 e 1000°C; C326/CGO-P a 950, 975 e 1000°C).

Figura 16. Interface dos eletrodos C326, C326/CGO-C e C326/CGO-P de acordo com a temperatura na qual foram sinterizadas.



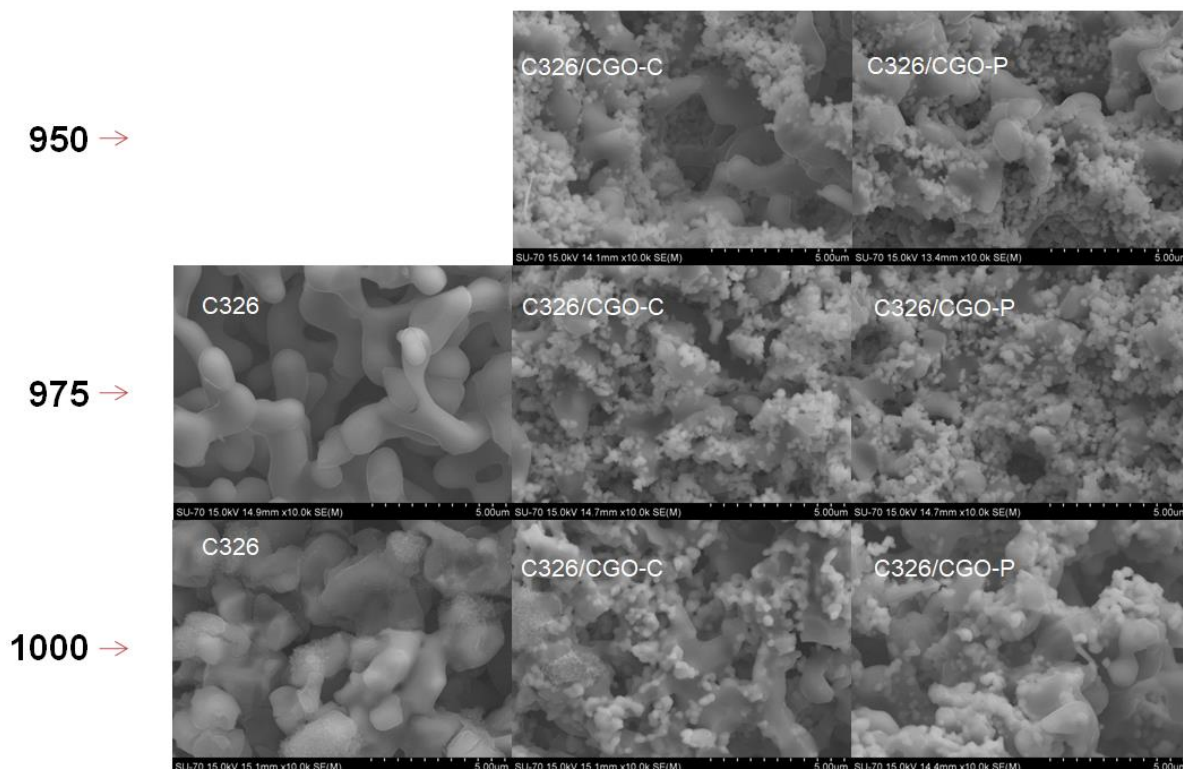
Todas as amostras de C326 e C326/compósito apresentam uma microestrutura porosa sendo a porosidade no eletrodo benéfica para o mecanismo de condução da célula a combustível de óxido sólido permitindo que haja passagem de oxigênio pela estrutura. O eletrólito deve ser denso favorecendo a condução iônica. Logo, podemos identificar que o catodo de C326 e os compósitos apresentam estrutura porosa e uniforme enquanto o eletrólito CGO apresenta como uma camada densa, ideais para as reações da SOFC.

Podemos observar na interface das células fraturadas que há compatibilidade mecânica entre os eletrodos e o substrato de CGO bem como, ausência de laminação entre eles, provavelmente por possuírem coeficiente de expansão térmica (TEC do inglês *Thermal Expansion Coefficient*) próximos ao do eletrólito CGO. Segundo Wey et al., 2013 o TEC do C326 varia de acordo com a temperatura nos valores de $12,02 - 17,07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ da temperatura ambiente até $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e o CGO é $\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre $30 - 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Santos, et al., 2018).

Também na **Figura 16** visualizamos que há mudança significativa na espessura do filme de eletrodo com a adição do CGO na microestrutura do C326 formando os compósitos. O filme de C326 puro é mais espesso que os filmes do compósito C326/CGO-P independente da temperatura de sinterização.

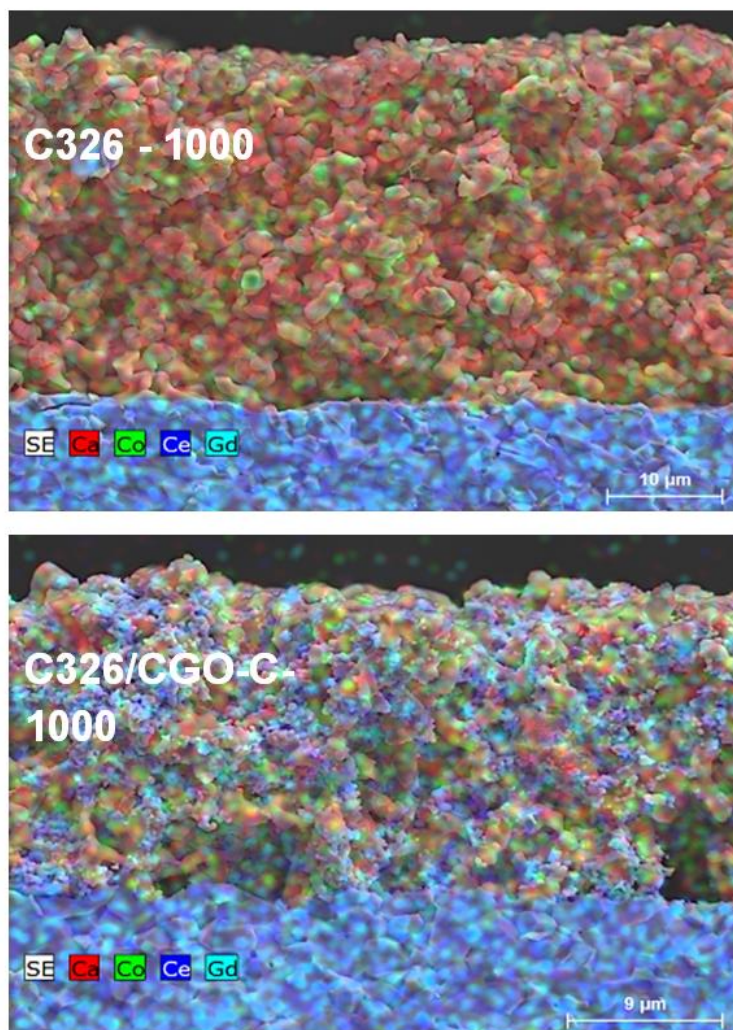
Imagens ampliadas das micrograficas mostradas na **Figura 16** podem ser visualizadas na **Figura 17**. Podemos entender a distribuição das partículas de CGO como compósito no C326 e notar que o CGO possui partículas bem menores que o C326. A distribuição uniforme e a variação do tamanho de partículas do C326 não permite distinguir com clareza quais partículas são do CGO ou C326. As partículas do CGO recobrem o C326 e por isso há uma diminuição na espessura do filme do compósito.

Figura 17. Imagens de MEV ampliadas (escala de 5 μm) dos eletrodos C326, C326/CGO-C e C326/CGO-P de acordo com a temperatura na qual foram sinterizadas.



Foi realizada a análise morfológica qualitativa por meio da identificação qualitativa de elementos químicos por meio da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura que é adequado para analisar os elementos químicos em volume microscópico na amostra, **Figura 18**. Seguimos de acordo com o modelo de Adler, onde toma como hipótese que condutores mistos com alta condutividade iônica permitirão que o mecanismo da reação ORR seja expandido por toda a dimensão do filme onde houver boa distribuição de partículas (Adler, 2000).

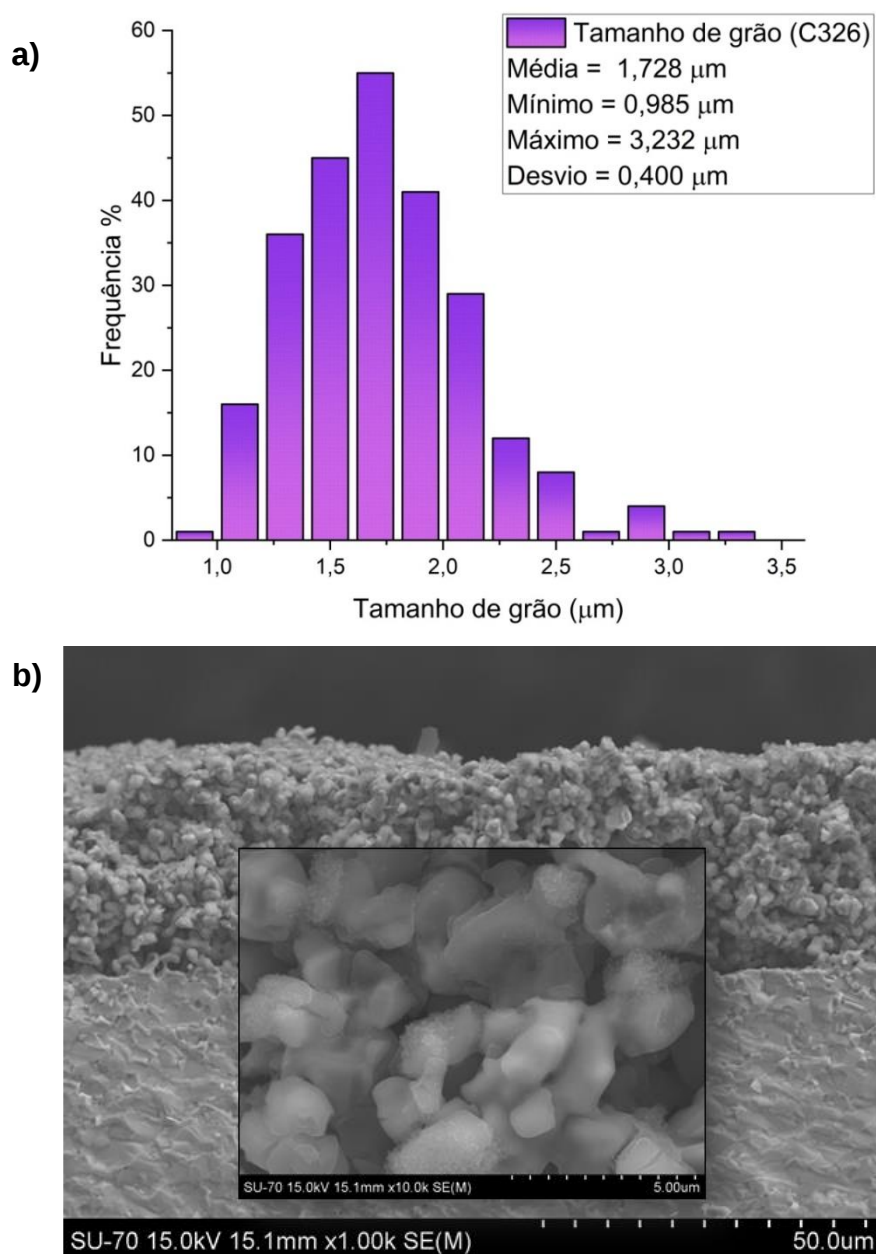
Figura 18. EDS dos eletrodos C326 puro (a) e C326 com CGO distribuído em toda a área (b).



Pode-se observar que com a adição e boa distribuição do CGO no C326 aumentamos a condução iônica no material, ou seja, a área catalítica é melhorada. A adição de CGO, otimiza a condução iônica e as regiões de tripla fase. Por isso, temos melhores resultados para C326 com a adição de CGO para as reações de redução do oxigênio (ORR).

O tamanho médio de grão do C326 foi calculado por meio da micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra C326 pura sinterizada a 1000 °C e para fins comparatórios. Foi observado que o tamanho médio de grão é um pouco maior ($\sim 0,34 \mu\text{m}$) que a partícula do pó, **Figura 19**.

Figura 19. a) Tamanho médio dos grãos de C326 sinterizados a 1000 °C e b) micrografia ampliada dos grãos de C326.



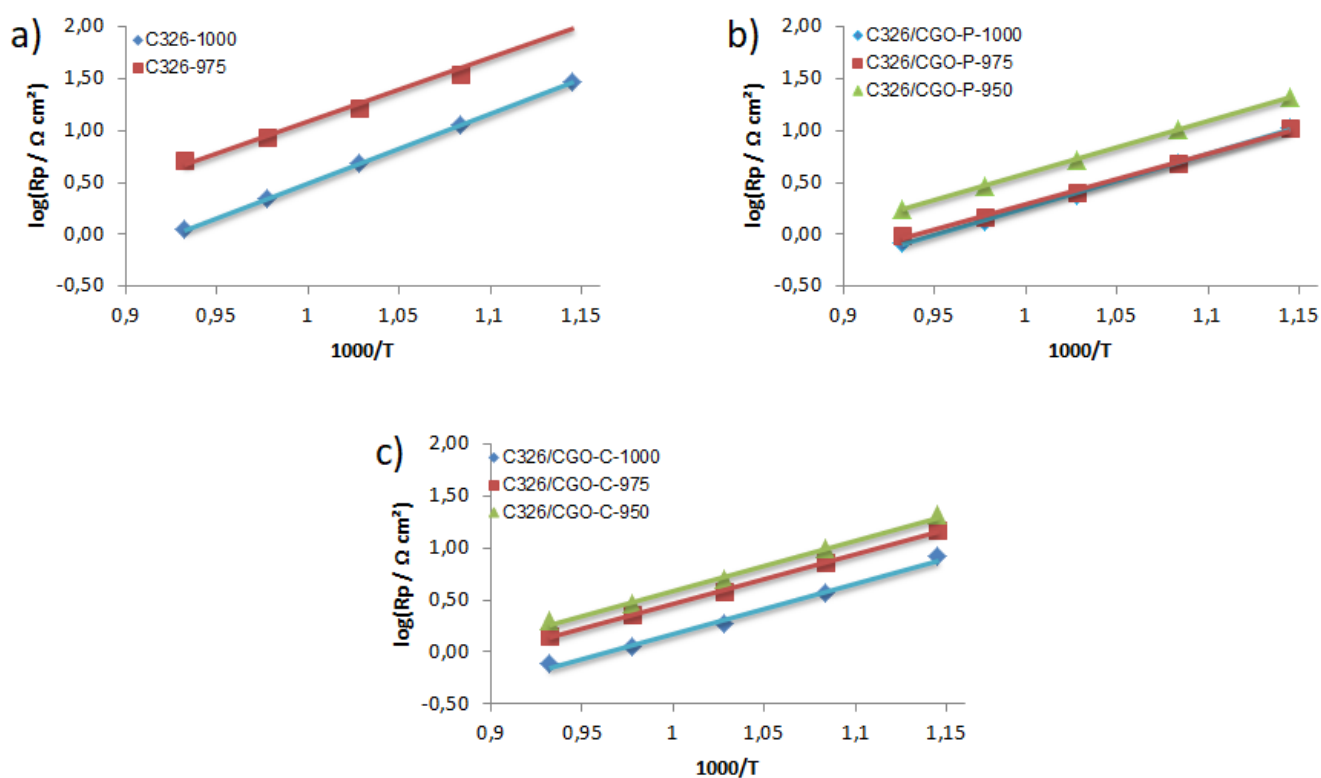
Os grãos do C326 são arredondados e de variados tamanhos e formas, medindo aproximadamente 1,728 μm de diâmetro e podendo atingir até 3,232 μm de diâmetro. A análise do tamanho de grãos foi feita utilizando o programa ImageJ e realizada por meio da micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do C326 sinterizado a 1000 °C.

4.2 Caracterização eletroquímica dos catodos para SOFC

O comportamento eletroquímico dos conjuntos de células simétricas foi avaliado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) a 800 °C em atmosfera de oxigênio em função da composição e temperatura de sinterização.

A resistência a polarização dos eletrodos foi plotada sobre o efeito da temperatura de sinterização, como mostram os gráficos, **Figura 20**, foi feita comparação entre os tipos de eletrodos: C326 puro e os compósitos C326/CGO-C e C326/CGO-P nas suas respectivas temperaturas de sinterização, 950, 975, 1000 °C.

Figura 20. Gráficos de Arrhenius mostrando o efeito da temperatura de sinterização no desempenho eletroquímico do C326 puro a), C326/CGO-P em b) e C326/CGO-C em c).

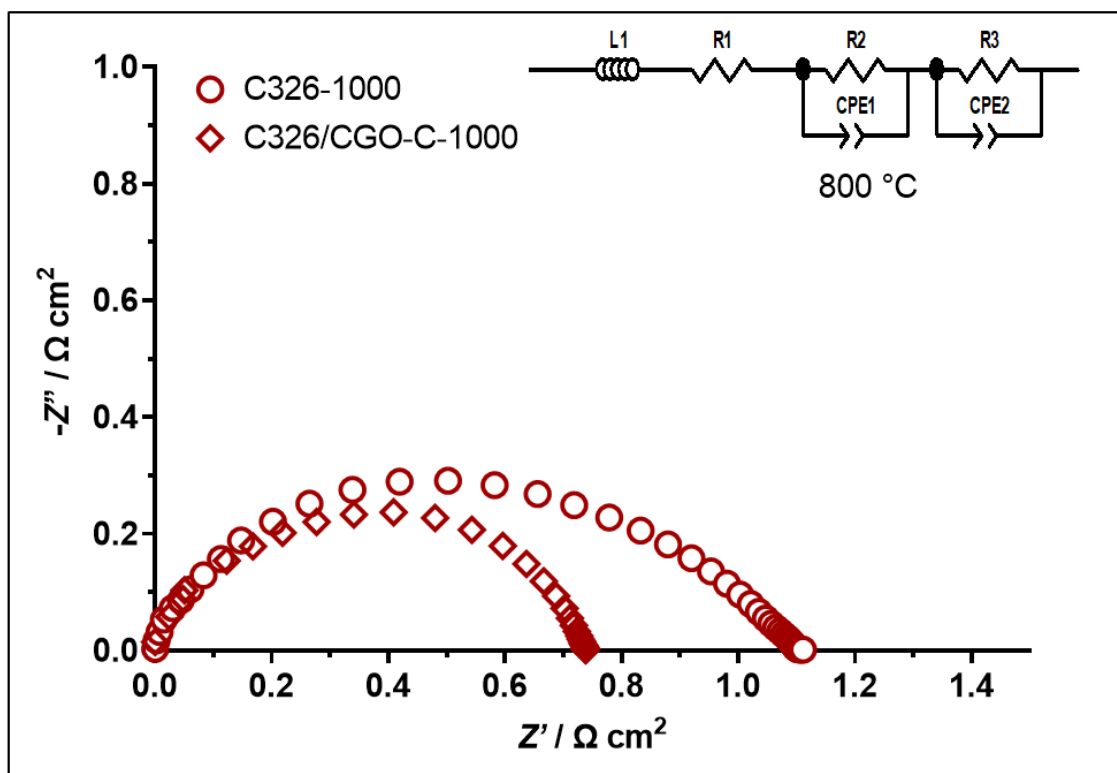


O C326 puro, **Figura 20a**), apresenta maior resistência total para a amostra sinterizada a 975°C, ou seja, em temperaturas mais elevadas há uma diminuição da

resistência total do material, favorecendo a amostra de C326 pura sinterizada a 1000°C. O mesmo acontece para as amostras de C326 usando CGO comercial, a resistência diminui com o aumento da temperatura de sinterização, **Figura 20c**). Para o compósito da **Figura 20b**) C326 com CGO-P também apresenta melhores valores de resistência a polarização para temperaturas mais elevadas havendo uma grande competitividade entre as amostras sinterizadas a 1000 e 975°C.

De forma geral, as amostras que foram sintetizadas a 1000°C apresentaram melhores resultados, portanto foram escolhidas as amostras C326-1000 e C326/CGO-C-1000 para comparação eletroquímica através do gráfico de impedância plotado na **Figura 21**. O circuito equivalente usado para ajustar os dados de impedância, apresentado na parte interna da **Figura 21**, inclui um circuito composto por elementos típicos: indutor (L), resistor (R) e elemento de fase constante (CPE , do inglês *Constant Phase Element*).

Figura 21. Semi círculos de impedância exibindo a resistência total do C326 e C326/CGO-C sinterizados a 1000 °C.



Todas as curvas contêm essencialmente dois arcos separáveis decorrentes de diferentes processos de relaxamento ao longo do eletrodo, o que significa que o ORR é governado por pelo menos dois processos de eletrodo diferentes. Em todos os arcos, a resistência de alta frequência está provavelmente associada ao processo de transferência de carga (R2). O arco de baixa frequência é atribuído ao processo de difusão (R3), incluindo a adsorção-dessorção de oxigênio, difusão de oxigênio na interface do gás e catodo e a difusão superficial de espécies intermediárias de oxigênio.

Os valores da resistência específica de (REA), obtidos a partir da soma das contribuições individuais no ajuste ou através da diferença entre os pontos de interseção dos valores de baixa e alta frequência com o eixo real (Z') são: $1,16 \, \Omega \, \text{cm}^2$ e $0,72 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para C326-1000°C e C326/CGO-C-1000°C, respectivamente, indicando uma competitiva performance eletroquímica do eletrodo C326 a 800 °C em ar. O que pode explicar o efeito da redução da resistência no compósito é a boa distribuição de CGO no C326, o que provoca um aumento na condução iônica do material, ou seja, a área catalítica do C326 é otimizada através de uma maior quantidade de regiões de tripla fase. Segundo Yu et al., 2014, os resultados EIS a 800 °C das suas amostras apresentaram valores de resistência a polarização de aproximadamente $0,58 \, \Omega \, \text{cm}^2$ e quase $13,06 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para C326 em eletrólito de SDC ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$) e C326 em YSZ ($\text{Y}_{2x}\text{Zr}_{1-2x}\text{O}_{2-x}$). O pó de C326 foi preparado por meio da reação em estado sólido convencional e adicionado pasta de Ag como coletor de corrente na superfície do catodo. O maior valor de ASR para a célula CCO/YSZ-950 °C é consistente com a incompatibilidade química entre CCO e YSZ, devido à formação da fase secundária CaZrO_3 . Wei et al., 2013 obteve o valor de ASR de $0,13 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para C326 a 800 °C numa célula simétrica de C326 sustentada pelo eletrólito de LSGM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) obtidos pela rota química sol gel. Li et al., 2015, preparou suas amostras pelo método de citrato e usando LSGM também como eletrólito conseguiu uma resistência a polarização $\sim 0,25 \, \Omega \, \text{cm}^2$ a 800 °C. O pó de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ também foi obtido pela rota sol-gel usando o SNDC (Sm^{3+} e Nd^{3+} co-dopado com CeO_2) como eletrólito obteve resultados com valores de $0,427 \, \Omega \, \text{cm}^2$ na temperatura medida a 800 °C (Jin, et al., 2017).

A energia de ativação (E_a) para o processo de reação de redução de oxigênio para todas as amostras estão listadas na **Tabela 4**. Para obtenção do valor da energia de ativação foi assumido o comportamento de uma função de Arrhenius, através da regressão linear $y = a + bx$, para a resistência específica de área versus o valor inverso da temperatura absoluta, então a energia de ativação (E_a) é calculada a partir das inclinações dos gráficos.

A Equação 4 demonstra a função usada para obtenção do valor da energia de ativação.

$$\ln(\text{REA}) = \ln A + \frac{E_a}{K} \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde A é o fator pré-exponencial, K é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

Tabela 4. Energia de ativação das amostras

Amostra	E_a / eV
C326-1000	1,40
C326/CGO-P-1000	1,11
C326/CGO-C-1000	1,04
C326-975	1,30
C326/CGO-P-975	1,04
C326/CGO-C-975	1,02
C326/CGO-P-950	1,08
C326/CGO-C-950	1,03

Nota-se que os valores correspondentes das amostras são muito próximos entre 1,03 e 1,4 eV por tanto, todos os materiais listados estão numa mesma média de valores e condizem com o relatado na literatura por Yu et al., 2014. O melhor resultado para a atividade de reação da redução de oxigênio apresentado na **Tabela**

4 foi para o compósito C326/CGO-C, onde apresentou menor valor de E_a para todas as temperaturas de sinterização, sendo 1,02, 1,03 e 1,04 para as amostras sinterizadas a 975 950 e 1000 °C respectivamente. Para as amostras C326/CGO-P os valores de E_a foram 1,04, 1,08 e 1,11 eV nas temperaturas de sinterização de 975 950 e 1000 °C e a amostra de C326 os valores foram 1,30 eV e 1,40 eV nas temperaturas de 975 e 1000°C.

Os compósitos C326/CGO se destacaram por apresentar valores menores de energia de ativação, favorecendo menores “barreiras” de energia, e, portanto, uma reação mais rápida.

4.4 Caracterização eletroquímica de eletrodo para OER

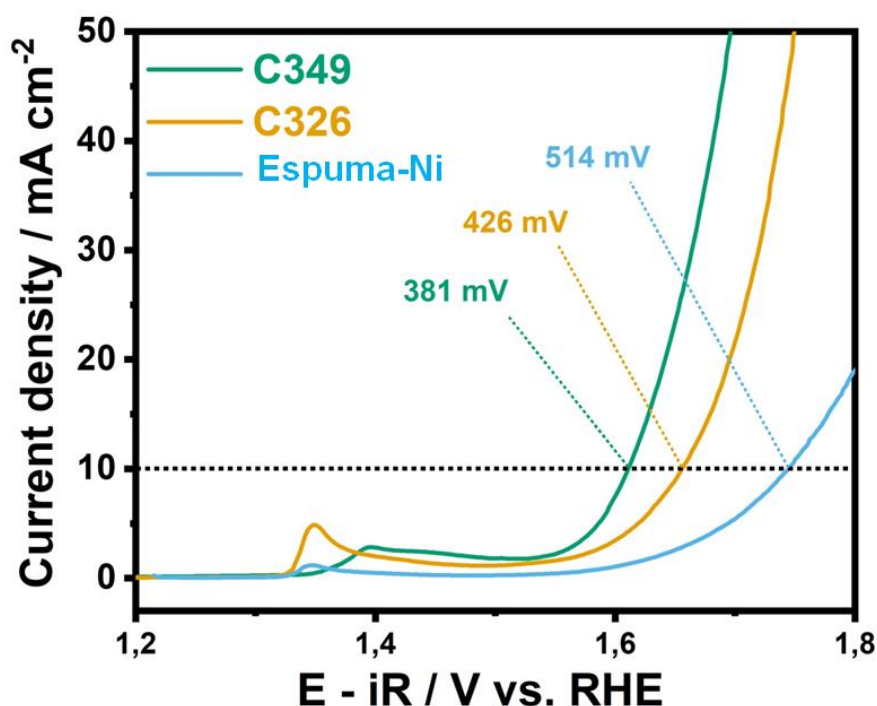
4.4.1 Curvas LSV e gráfico de Tafel

O pó de C326 foi avaliado como eletrocatalisador para a reação de evolução de oxigênio (OER). Os valores de potenciais (com correção de iR) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Equação 1).

A atividade eletrocatalítica do eletrodo, com relação aos seus desempenhos para a reação de evolução do oxigênio (OER), foram avaliadas por medida de polarização anódica obtidas por LSV com varredura de 5 mV s^{-1} , em solução alcalina em 1 M KOH a 25 °C, **Figura 22**.

A espuma de Ni (substrato) e a cobaltita de cálcio de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ foram caracterizadas para fins comparativos (Silva, et al., 2021).

Figura 22. Curvas de LSV coletadas a 5 mV s⁻¹ em KOH 1M para C326, C349 e espuma de níquel.



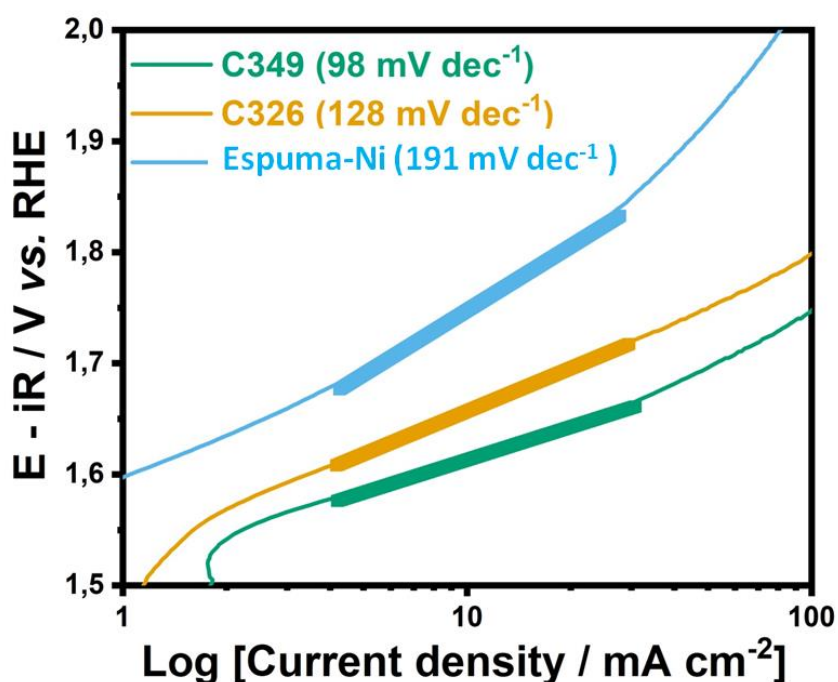
De acordo com os resultados da polarização anódica por LSV para o C326, o substrato em branco (Espuma-Ni, *Ni foam*), e o C349, o eletrodo de C326 exigiu um sobrepotencial de 426 mV vs. RHE para registrar uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², contra 381 mV para o C349 e 514 mV para a Espuma-Ni (branco). A cobaltita de cálcio C326 apresentou menor atividade catalítica quando comparado com o C349, e mesmo assim melhor atividade que a espuma de níquel, onde já era esperado devido à sua baixa atividade catalítica para OER em solução alcalina (Lu e Zhao, 2015). Este valor de sobrepotencial pode ser classificado entre excelente e bom para materiais com atividade para OER, de acordo com a escala proposta por Tahir, et al., 2017. Ainda não há publicações na literatura sobre OER para o material C326.

Ainda no gráfico da LSV (**Figura 22**) visualizamos um pico de oxidação com alta intensidade no potencial próximo a 1,35 V, podendo ser atribuído a formação de alguma(s) espécie(s) químicas com baixa atividade pra OER, como por exemplo o

cobalto em estado de oxidação mais elevado, Co^{3+} , que consequentemente reduz o número de vacância de oxigênio diminuindo a atividade para OER (Xu, et al., 2016).

A cinética eletrocatalítica para o OER foi investigada por análises de parcelas de Tafel extraídas das curvas LSV. De acordo com a equação de Tafel (equação 3), a atividade para OER da cobaltita C326 é mostrada na **Figura 23**.

Figura 23. Inclinações de Tafel correspondente dos resultados das curvas de LSV para o C326, C349 e espuma de Níquel.

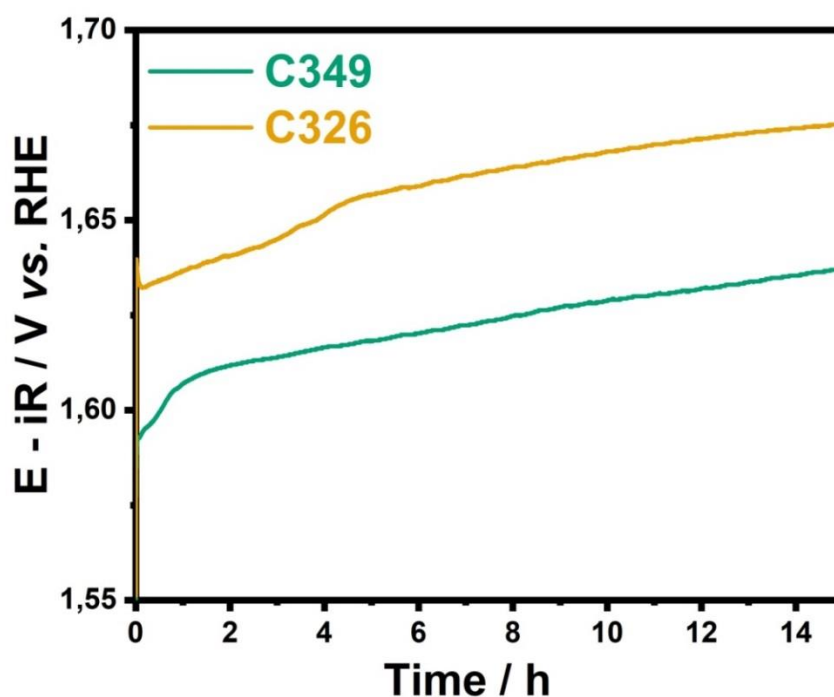


O C326 apresenta valor de Tafel igual a 128 mV dec⁻¹, a espuma de Ni apresenta valor igual a 191 mV dec⁻¹ enquanto a cobaltita C349 apresenta Tafel de 98 mV dec⁻¹. Isso justifica a melhor cinética para OER mostrada pelo C349, seguido pela C326 e Ni foam, respectivamente. O alto valor de Tafel para a espuma de Ni confirma sua baixa atividade para OER (Silva, et al., 2021). Outras referências também já descreveram valores Tafel para a composição C349 de cobaltita de cálcio, como: 108,04 mV dec⁻¹ por Mishra *et al.*, 2018 e C349-nanofibras com 84 mV dec⁻¹ por Silva *et al.*, 2018. O que sugere que nossa amostra está de acordo com a literatura.

4.4.2 Cronopotenciometria (CP)

A análise da cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} em 1 M KOH (**Figura 24**) revelou uma excelente estabilidade mecânica e química dos eletrodos da cobaltita de cálcio C326 e C349 por 15 h durante o processo da OER. Nenhuma evidência de degradação foi observada. O pequeno aumento no overpotential para manter a densidade de corrente aplicada ($J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) ao longo do teste é atribuído ao bloqueio dos sítios ativos pelo acúmulo de bolhas na superfície do eletrodo (Ahn et al., 2013).

Figura 24. Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} em 1 M KOH por um regime de 15 h (sem agitação mecânica), para a cobaltita de cálcio C326 e C349.



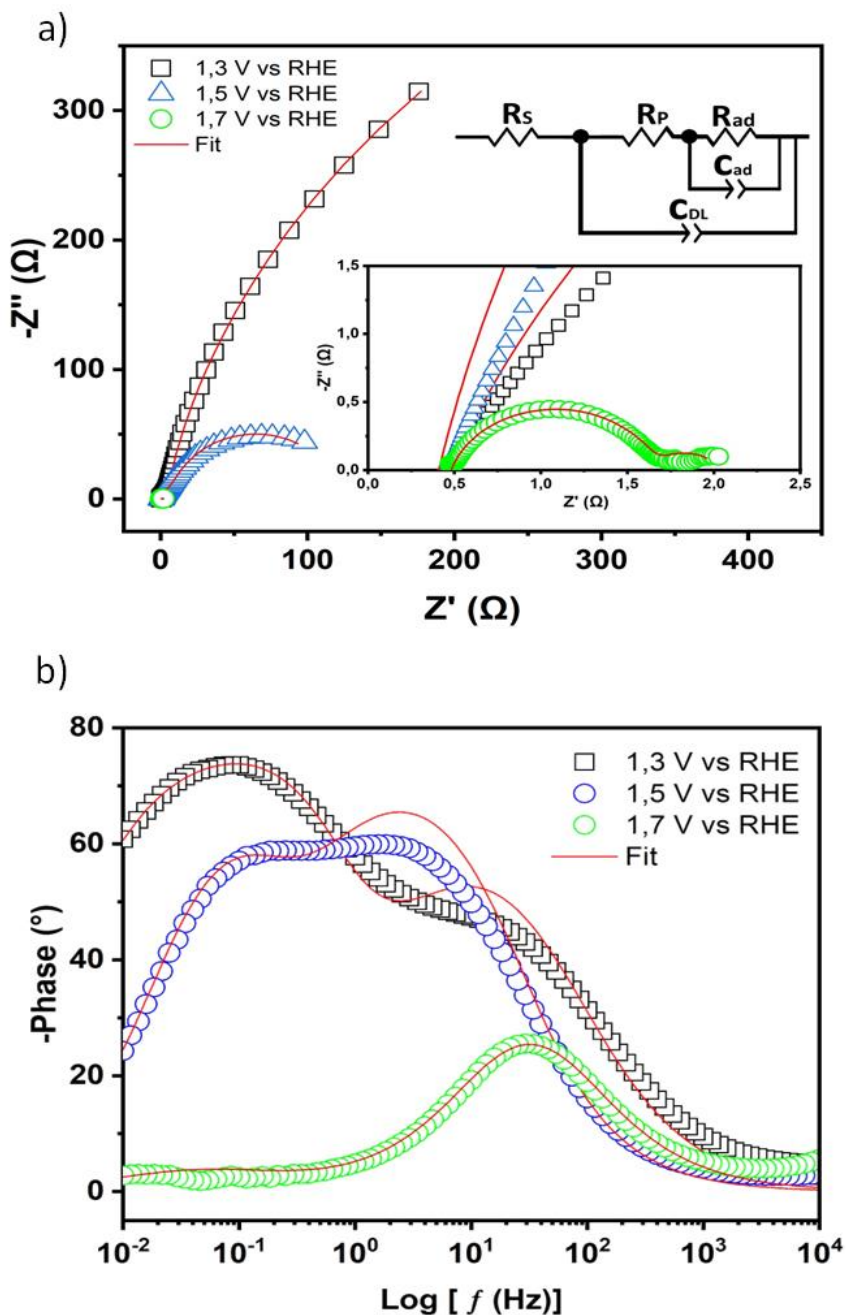
4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para OER

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foi realizada para avaliar a cinética do eletrocatalisador em relação a OER. Os eletrodos foram submetidos a vários potenciais DC (1,3; 1,5 e 1,7 V vs. RHE), transitando antes, na

eminência e durante o regime de OER para obter informações sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos antes da reação e, assim, compreender o desempenho de cada amostra em relação ao OER.

Os gráficos de Nyquist, **Figura 25 a)** mostram que os espectros consistem em pelo menos dois semicírculos descrevendo a impedância do catalisador/eletrodo. Isso sugere que eventos mais complexos do que um simples processo de transferência de carga estão ocorrendo. Assim, um modelo de circuito equivalente mais adequado, sugerido por (Lyons, et al., 2009), inserido na **Figura 25a)**, foi usado para ajustar os espectros.

Figura 25. Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode do eletrodo de C326 obtidos a 1,3, 1,5, 1,7 V vs. RHE em 1 M KOH.



No gráfico de Bode, **Figura 25 b)** podemos observar que mais de um evento ocorre nos potenciais utilizados. Em 1,3 V ocorrem dois eventos, um em altas frequências atribuídos a resistência de transferência de carga (R_p , Resistência à polarização) e o outro associado aos processos de adsorção (R_{ad}). Em 1,5 V

notamos que os eventos ocorrem em frequências mais baixas, ou seja, houve um retardamento motivado por alguma espécie química de baixa atividade eletroquímica. Essa afirmação é sugerida com base nas curvas de LSV (**Figura 22**), onde podemos ver que há um pico de oxidação exatamente nessa região de potencial perto de 1,35 V, o que significa que algum tipo de espécie química com baixa atividade ou condutividade foi formada, prejudicando o desempenho do eletrodo. A 1,7 V a cinética é incrementada devido à polarização e a corrente resultante da evolução do oxigênio.

A cinética do C326 é boa quando comparamos os dados nos potenciais 1,3 e 1,7 V onde os picos se aproximam das baixas frequências. Os resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos sob polarização a 1,3, 1,5 e 1,7 V vs. RHE são mostrados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Resistências e capacitâncias estimadas a partir do ajuste EIS.

Resistências e capacitâncias estimadas a partir do ajuste EIS do C326.							
Potential	Rs (Ω)	Rct (Rp) (Ω)	Cdl (mF)	R-ad (Ω)	Cdl-ad (mF)	f-Rct (Hz)	τ (s)
1.3 V	0,48	12,98	9,8356	1221	1E+06	1,2467	0,802
1.5 V	0,41	24,45	25,931	98,45	98450	0,251	3,984
1.7 V	0,48	1,196	8,9605	0,3609	360,94	14,851	0,067

Podemos notar que o valor de Rp em 1,5 V de potencial é duas vezes maior que o Rp no potencial a 1,3 V. Isso clarifica o fato de a C326 mostrar um desempenho abaixo da C349. A presença do pico oxidativo revelado pela LSV (**Figura 22**), juntamente com os elevados valores de capacitância (Cdl e Cad) do eletrodo a 1,5 V, sugere que a(s) espécie(s) química(s) gerada(s) possuem uma alta capacidade de adsorção (ou afinidade) com as espécies intermediárias não-reagente da OER, sendo isso a etapa limitante da taxa desse eletrodo neste potencial, como também sugere à inclinação de Tafel (Shinagawa, et al., 2015).

O valor da resistência de polarização (Rp), que é atribuído à taxa geral OER, coletados em um potencial DC 1,3 V vs. RHE para o C349, foi mais baixo para o eletrodo C349 (5,86 Ω) (Silva, et al., 2021) quando comparado com o Rp do C326

(12,98 Ω), confirmando melhores processos de transferência de carga garantindo a melhor cinética em relação ao OER para o C349.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, discutimos sobre o eletrocatalisador à base de cobaltita de cálcio $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ -C326 para reações do tipo ORR e OER.

Os pós de C326 foram produzidos com sucesso pelo método sol-gel proteico usando gelatina convencional como agente polimerizante provando que é uma rota química eficiente para a preparação de cobaltitas de cálcio. Os pós consistem de formato arredondado e irregular com variados tamanhos e aglomerados de partículas formando partículas maiores de formato irregular, medindo aproximadamente 1,387 μm de diâmetro.

Como material eletrocatalisador para reação de redução do oxigênio - ORR e aplicáveis em células a combustível de óxido sólido (catodo de SOFC), o C326 apresentou uma microestrutura porosa uma boa compatibilidade mecânica com o eletrólito CGO bem como uma aceitável resistência específica por área – REA de 1,16 $\Omega \text{ cm}^2$ do material sinterizado a 1000 °C. Compósitos foram elaborados adicionando CGO comercial (CGO-C) e CGO obtido pelo método de Pechini (CGO-P) ao C326 e sinterizados nas temperaturas de 950, 975 e 1000 °C com a finalidade de observar o efeito da incorporação de um material iônico na microestrutura do C326. Os eletrodos formados por compósitos apresentaram uma espessura de filme mais fina comparado ao C326 puro e boa adesão e compatibilidade mecânica com o eletrólito CGO. Destacamos o compósito C326/CGO-C-1000°C com valor de REA igual a 0,72 $\Omega \text{ cm}^2$, confirmando melhor atividade eletroquímica que o C326 puro. Os compósitos C326/CGO apresentaram valores menores de energia de ativação, favorecendo menores “barreiras” de energia, e, portanto, uma reação mais rápida, confirmada também por meio da análise morfológica qualitativa EDS.

O C326 é relatado pela primeira vez como material anodo de eletrolisador para reações de evolução do oxigênio – OER em meio alcalino. Foi feita uma análise comparativa dos resultados com a cobaltita de cálcio de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (C349) e com a espuma de níquel. De acordo com os resultados da polarização anódica por LSV, o C326 exigiu um sobrepotencial de 426 mV vs. RHE para registrar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , este valor de sobrepotencial

pode ser classificado entre excelente e bom para materiais com atividade para OER. Porém, ao comparar com o C349 notamos que o C326 possui um desempenho inferior.

6. REFERÊNCIAS

AASLAND, S.; Fjellvåg, H.; Hauback, B. **Magnetic properties of the one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$** . Solid State Communications, v. 101, n. 3, p. 187–192, 1997. Doi:10.1016/s0038-1098(96)00531-5

ACAR, C.; Dincer, I. **The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming**. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. Doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.14

ADLER, S. B. **Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes**. Chemical Reviews, v. 104, n. 10, p. 4791–4844. (2004). Doi:10.1021/cr020724o

ADLER, S. **Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes**. Solid State Ionics. V. 135, n. 1-4, p. 603–612, 2000. Doi:10.1016/s0167-2738(00)00423-9

AJANOVIC, A; Haas, R. **Prospects and impediments for hydrogen and fuel cell vehicles in the transport sector**. International Journal of Hydrogen Energy. V. n. p. 2020. Doi:10.1016/j.ijhydene.2020.03.122

AHN, S. H.; Choi, I.; Park, H.-Y.; Hwang, S. J.; Yoo, S. J.; Cho, E.; Jang, J. H. **Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis**. Chemical Communications, v. 49, n. 81, p. 9323, 2013. Doi:10.1039/c3cc44891f

ANANTHARAJ, S.; Ede, S. R.; Karthick, K.; Sam, Sankar, S.; Sangeetha, K.; Karthik, P. E.; Kundu, S. **Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment**. Energy & Environmental Science, v. 11, n. 4, p. 744–771, 2018. Doi:10.1039/c7ee03457a

ANANTHARAJ, S.; Karthick, K.; Kundu, S. **Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: A review with insights on structure, activity and mechanism.** *Materials Today Energy*, v. 6, p. 1–26, 2017. Doi:10.1016/j.mtener.2017.07.016

ANANTHARAJ, S.; Noda, S. **Nickel selenides as pre-catalysts for electrochemical oxygen evolution reaction: A review.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 32, p. 15763-15784, ISSN 0360-3199, 2020. Doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.073

ANWER, H.; Park, J. W. **Addressing the OER/HER imbalance by a redox transition-induced two-way electron injection in a bifunctional n–p–n electrode for excellent water splitting.** *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, p. 13218-13230, 2020. Doi:10.1039/d0ta03392h

ARAÚJO, A. J. M.; Grilo, J. P. F.; Loureiro, F. J. A.; Holz, L. I. V.; Macedo, D. A.; Fagg, D. P.; Paskocimas, C. A. **Proteic sol–gel synthesis of Gd-doped ceria: a comprehensive structural, chemical, microstructural and electrical analysis.** *Journal of Materials Science*, v. 55, n. 36, p. 16864–16878, 2020. Doi:10.1007/s10853-020-05173-6

BADRUZZAMAN, A.; Yuda, A.; Ashok, A.; Kumar, A. **Recent advances in cobalt based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction,** *Inorganica Chimica Acta*, v. 511, p. 119854, 2020, ISSN 0020-1693. Doi.org/10.1016/j.ica.2020.119854.

BREEZE, P. **Hydrogen Energy Storage. Power System Energy Storage Technologies.** p. 69–77, 2018. Doi:10.1016/b978-0-12-812902-9.00008-0

CESÁRIO, Moisés Rômolos. **Desenvolvimento de componentes nanométricos para aplicação em células a combustível à base de sólidos estruturados e filmes finos.** Dissertação de mestrado, UFRN, 2009.

CHAUHAN, M.; Reddy, K. P.; Gopinath, C. S.; Deka, S. **Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction.** ACS Catalysis, v. 7, n.9, p. 5871–5879, 2017. Doi:10.1021/acscatal.7b01831

CHEREVKO, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Kulyk, N.; Grote, J. P.; Savan, A.; Mayrhofer, K. J. J. **Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability.** Catalysis Today, v. 262, p. 170 –180, 2016. Doi:10.1016/j.cattod.2015.08.014

DAS, R.; Dang, N. T.; Kalappattil, V.; Madhogaria, R. P.; Kozlenko, D. P.; Kichanov, S. E.; Phan, M. H. **Unraveling the nature of Fe-doping mediated inter- and intra-chain interactions in Ca₃Co₂O₆.** Journal of Alloys and Compounds, v. 851, p. 156897, 2020. Doi:10.1016/j.jallcom.2020.156897

Energy Information Administration (EIA), Today in Energy. **Eia projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050, led by growth in Asia, U.S** 2019. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433>. Acesso em : 19 de Novembro 2021.

KAHAN, Ari. **Eia projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050, led by growth in Asia.** EIA - international energy agency. 2019, disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433>

FIUZA, R. P.; Silva, M. A.; Pontes, L. A. M.; Teixeira, L. S. G.; Boaventura, J. S. **A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido.** Química Nova. v. 35. n. 8, p. 1635-1643, 2012.

FJELLVÅG, H.; Gulbrandsen, E.; Aasland, S.; Olsen, A.; Hauback, B. C. **Crystal Structure and Possible Charge Ordering in One-Dimensional Ca₃Co₂O₆.** Journal of Solid State Chemistry, v. 124, n. 1, p. 190–194, 1996. Doi:10.1006/jssc.1996.0224

FLORES, J. A.; Rodríguez, L. A. **Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)**. Revista Mexicana de Física, v. 59, p.66–87, 2013.

FLORIO, D. Z. F. **Direcionamento da Tecnologia de Células a Combustível de Óxidos Sólidos**. Química Nova, V .30, n. 5, p. 1339-1346, 2007. ISSN 1678-7064. Doi.org/10.1590/S0100-40422007000500047.

FUEL CELL HANDBOOK. Science Applications International Corporation, By Eg & Services. (Seventh Edition) November, 2004.

FULGÊNCIO, E. B. G. A.; Loureiro, F. J. A.; Melo, K. P. V.; Silva, R. M.; Fagg, D. P.; Campos, L. F. A.; Macedo, D. A. **Boosting the oxygen reduction reaction of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_q[\text{CoO}_2]$ (C349) by the addition of praseodymium oxide**. Journal of Alloys and Compounds. v. 788, n. 5, p. 148-154, 2019. Doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.209

FULGÊNCIO, E. B. G. A.; Melo, K. P. V.; Silva, R. M.; Grilo, J. P. F.; Caignaert, V.; Cesário, M. R.; Macedo, D. A. **Misfit Ca-cobaltite from a mixture of mollusk shells and cobalt oxide as potential SOFC cathode material**. Ceramics International, v. 43, n. 12, p. 9564–9567, 2017. Doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.099

GALANI, S. M.; Mondal, A.; Srivastava, D. N.; Panda, A. B. **Development of $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2$ heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting**. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. Doi:10.1016/j.ijhydene.2019.08.026

GIORDANO, L; Han, B; Risch, M; Hong, W. T; Rao, R. R; Stoerzinger, K. A; Shao-Horn, Y. **PH dependence of OER activity of oxides: Current and future perspectives**. Catalysis Today, v. 262, p. 2–10, 2016. Doi:10.1016/j.cattod.2015.10.006

GONÇALVES, J. M.; Matias, T. A.; Toledo, K. C. F.; Araki, K. **Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction**. Advances in Inorganic Chemistry, v. 74, cap. 6, p. 241-303, 2019. ISSN 0898-8838, ISBN 9780128160824. Doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.03.002

GRIGORIEV, S. A.; Fateev, V. N.; Bessarabov, D. G.; Millet, P. **Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology**. International Journal of Hydrogen Energy. V. , n. , p. , 2020. Doi:10.1016/j.ijhydene.2020.03.109

GU, X.-K.; Carl A. C. J.; Samira, S.; Nikolla, E. **Oxygen Evolution Electrocatalysis using Mixed Metal Oxides Under Acidic Conditions: Challenges and Opportunities**. Journal of Catalysis, v. 388, p. 130-140, 2020. Doi:10.1016/j.jcat.2020.05.008

GUNNAES, A. E.; Tofan, R.; Berland, K.; Gorantla, S.; Storaas, T.; Desissa, T. D.; Kanas, N. **Chemical stability of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}/\text{CaMnO}_{3-\delta}$ p-n junction for oxide-based thermoelectric generators**. RSC Advances, v. 10, n. 9, p. 5026–5031, 2020. Doi:10.1039/c9ra07159h

GUO, Y.; Chen, Y. N.; Cui, H.; Zhou, Z. **Bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries**. Chinese Journal of Catalysis, v. 40, n. 9, p. 1298 – 1310, 2019. Doi:10.1016/s1872-2067(19)63349-8

HAN, L.; Dong, S.; Wang, E. **Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction**. Advanced Materials, v. 28, n. 42, p. 9266–9291, 2016. Doi:10.1002/adma.201602270

HENCH, L. L.; West, J. K. **The sol-gel process**. Chemical Reviews, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990. Doi:10.1021/cr00099a003

HERVOCHES, C. H.; Fjellvåg, H.; Kjekshus, A.; Fredenborg, V. M.; Hauback, B. C. **Structure and magnetism of rare-earth-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.** Journal of Solid State Chemistry, v. 180, n. 2, p. 628–635, 2007. Doi:10.1016/j.jssc.2006.10.037

INAL, O. B.; Deniz, C. **Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis.** Journal of Cleaner Production, v. 265, p. 121734, 2020. Doi:10.1016/j.jclepro.2020.121734

IWASAKI, K.; Yamane, H.; Kubota, S.; Takahashi, J.; Shimada, M. **Power factors of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ -based solid solutions.** Journal of Alloys and Compounds, v. 358, n. 1-2, p. 210–215, 2003. Doi:10.1016/s0925-8388(03)00041-0

IWASAKI, K.; Yamane, H.; Takahashi, J.; Kubota, S.; Nagasaki, T.; Arita, Y.; Shimada, M. **Influences of Bi and Cu substitutions on the power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 66, n. 2-4, p. 303–307, 2005. Doi:10.1016/j.jpcs.2004.06.087

JACOB, K. T.; Gupta, P. **Oxygen potentials and phase equilibria in the system Ca–Co–O and thermodynamic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.163}$.** Journal of Solid State Chemistry, v. 221, p. 57–65, 2015. Doi:10.1016/j.jssc.2014.09.013

JAMESH, M. I.; Harb, M.; **Tuning the electronic structure of the earth-abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to achieve efficient alkaline water splitting – A review.** Journal of Energy Chemistry, v. 56, p. 299 - 342, ISSN 2095 - 956, 2021. Doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.001.

JAMESH, M. I.; Sun, X. **Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review.** Journal of Power Sources, v. 400, p. 31–68, 2018. Doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.125

JIN, H.; Guo, C.; Liu, X.; Liu, J.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Qiao, S. Z. **Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis**. Chemical Reviews, v. 118, n. 13, p. 6337–6408, 2018. Doi:10.1021/acs.chemrev.7b00689

JIN, J.; Wang, Y.; Zhu, C.; Lusi, A.; Zhu, X. **Preparation and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells**. Materials Letters, v. 187, p. 53–55, 2017. Doi:10.1016/j.matlet.2016.10.047

JOO, J.; Kim, T.; Lee, J.; Choi, S. I.; Lee, K. **Morphology-Controlled Metal Sulfides and Phosphides for Electrochemical Water Splitting**. Advanced Materials, p. 1806682, 2019. Doi: 10.1002 / adma.201806682

JUN, A.; Kim, J.; Shin, J.; Kim, G. **Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology**. Chem ElectroChem, v. 3, p. 511 – 530, 2016. Doi:10.1002/celc.201500382

JUNG, J. I.; Risch, M.; Park, S.; Kim, M. G.; Nam, G.; Jeong, H. Y.; Cho, J. **Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis**. Energy & Environmental Science, v. 9 n. 1, p. 176–183, 2016. Doi:10.1039/c5ee03124a

KAWASAKI, S.; Takano, M.; Inami, T. **Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Ca_3BmnO_6 (B=Ni, Zn) and $\text{Ca}_3\text{ZnCoO}_6$ Crystallizing in the K_4CdCl_6 Structure**. Journal of Solid State Chemistry, v. 145, n. 1, p. 302–308, 1999. Doi:10.1006/jssc.1999.8270

KAYFECL, M.; Keçebaş, A.; Bayat, M. **Hydrogen production**. Solar Hydrogen Production, p. 45–83, 2019. Doi:10.1016/b978-0-12-814853-2.00003-5

KUMAR, V.; Mariappan, C. R.; Azmi, R.; Moock, D.; Indris, S.; Bruns, M.; Vijaya Prakash, G. **Pseudocapacitance of Mesoporous Spinel-Type MCo_2O_4 (M = Co, Zn, and Ni) Rods Fabricated by a Facile Solvothermal Route**. ACS Omega, v. 2, n. 9, p. 6003–6013, 2017. Doi:10.1021/acsomega.7b00709

KUPECKI, J. **Modeling, Design, Construction, and Operation of Power Generators with Solid Oxide Fuel Cells: From Single Cell to Complete Power System.** Green Energy and Technology, Department of High Temperature, Electrochemical Processes (HiTEP), Institute of Power Engineering, Warsaw, Poland, 2018. ISSN 1865-3537. Doi:10.1007/978-3-319-75602-8

KWAK, I.; Kwon, I. S.; Kim, J.; Park, K.; Ahn, J.-P.; Yoo, S. J.; Kim, J.-G.; Park, J. **IrO₂–ZnO Hybrid Nanoparticles as Highly Efficient Trifunctional Electrocatalysts.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 121, n. 27, p. 14899–14906, 2017. Doi:10.1021/acs.jpcc.7b03844

LEE, H.; Caliarì, F.; Sampath, S. **Thermoelectric properties of plasma sprayed of calcium cobaltite (Ca₂Co₂O₅).** Journal of the European Ceramic Society, v. 39, p. 3749 – 3755, 2019. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.008

LEE, H. I.; Mehdi, M.; Kim, S. K.; Cho, H. S.; Kim, M. J.; Cho, W. C.; Kim, C. H. **Advanced Zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode.** Journal of Membrane Science, v. 616, p. 118541, 2020. Doi:10.1016/j.memsci.2020.118541

LI, F.; JIANG, L.; Zeng, R.; Wei, T.; Wang, F.; Xu, Y.; Huang, Y. **One-pot synthesized hetero-structured Ca₃Co₂O₆/La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ dual-phase composite cathode materials for solid-oxide fuel cells.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 37, p. 12750–12760, 2015a. Doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.104

LI, F.; Zeng, R.; Jiang, L.; Wei, T.; Lin, X.; Xu, Y.; Huang, Y. **Enhanced electrochemical activity in Ca₃Co₂O₆ cathode for solid-oxide fuel cells by Cu substitution.** Journal of Materiomics, v. 1, n.1, p. 60–67, 2015b. Doi:10.1016/j.jmat.2015.03.006

LI, H.; Lü, Z. **Highly active and stable tin-doped perovskite-type oxides as cathode materials for solid oxide fuel cells.** *Electrochimica Acta*, v. 361, p. 137054, 2020. Doi:10.1016/j.electacta.2020.137054

LI, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. **Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction.** *Nanoscale*, v. 7, n. 19, p. 8920–8930, 2015. Doi:10.1039/c4nr07243j

LIM, C. S.; Chua, C. K.; Sofer, Z.; Jankovský, O.; Pumera, M. **Alternating Misfit Layered Transition/Alkaline Earth Metal Chalcogenide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ as a New Class of Chalcogenide Materials for Hydrogen Evolution.** *Chemistry of Materials*, v. 26, n.14, p. 4130–4136, 2014. Doi:10.1021/cm501181j

LINGANE, P. J.; Peters, D. G. **Chronopotentiometry.** *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 1, n. 4, p. 587–634, 1971. Ddoi:10.1080/1040834nu08542742

LINARDI, Marcelo. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível.** São Paulo: Artliber Editora, 2010.

LIU, X.; Wang, P.; Liang, X.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Liu, Y.; Huang, B. **Research progress and surface/interfacial regulation methods for electro-photocatalytic hydrogen production from water splitting.** *Materials Today Energy*, v. 18, p.100524, 2020. Doi:10.1016/j.mtener.2020.100524

LONG, X.; Li, J.; Xiao, S.; Yan, K.; Wang, Z.; Chen, H.; Yang, S. **A Strongly Coupled Graphene and FeNi Double Hydroxide Hybrid as an Excellent Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 29, p. 7584–7588, 2014. Doi:10.1002/anie.201402822

LOUREIRO, F. J. A.; Silva, V. D.; Simões, T. A.; Cesário, M. R.; Grilo, J. P. F.; Fagg, D. P.; Macedo, D. A. (2020). **Misfit-layered Ca-cobaltite-based cathodes for**

intermediate-temperature solid oxide fuel cell. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, p. 347–377. Doi:10.1016/b978-0-12-817445-6.00006-5

LYONS, M. E. G.; Brandon, M. P. **The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 631, n.1-2, p. 62–70, 2009. Doi:10.1016/j.jelechem.2009.03.01

LU, X.; Zhao, C. **Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities.** Nature Communications, v. 6, n. 1, 2015. Doi:10.1038/ncomms7616

MINGUZZI, A.; Fan, F. R. F.; Vertova, A.; Rondinini, S.; Bard, A. J. **Dynamic potential–pH diagrams application to electrocatalysts for wateroxidation.** Chemical Science, v. 3, n. 1, p. 217–229, 2012. Doi:10.1039/c1sc00516b

MIKAMI, M.; Funahashi, R. **The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compounds.** Journal of Solid State Chemistry, v. 178, n. 5, p. 1670–1674, 2005. Doi:10.1016/j.jssc.2005.03.004

MISHRA, A.; Samantara, A. K.; Kamila, S.; Jena, B. K.; Manju, U.; Bhattacharjee, S. **Non-precious transition metal oxide calcium cobaltite: Effect of dopant on oxygen/hydrogen evolution reaction and thermoelectric properties.** Materials Today Communications, v. 15, p. 48–54, 2018. Doi:10.1016/j.mtcomm.2018.02.022

NAGASAWA, K.; Daviero-Minaud, S.; Preux, N.; Rolle, A.; Roussel, P.; Nakatsugawa, H.; Mentré, O. **A thermoelectric material for SOFC cathode.** Chemistry of Materials, v. 21, n. 19, p. 4738–4745, 2009. Doi:10.1021/cm902040v

NETO, E. H. G. **Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível.** H2 Fuel Cell Energy Curitiba: BRASIL, 2005.

NIKOLAIDIS, P.; Poullikkas, A. **A comparative overview of hydrogen production processes.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 67, p. 597–611, 2017. Doi:10.1016/j.rser.2016.09.044

NÓBREGA, S. D. **Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica.** INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – SP, 2013.

NOCERINO, P. **Process modeling of an innovative system for power generation by Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and Chemical Looping Combustion (CLC).** POLITECNICO DI MILANO -2015-2016.

OLDENBROEK, V.; Wijtzes, S.; Blok, K. **Fuel cell electric vehicles and hydrogen balancing 100 percent renewable and integrated national transportation and energy systems.** Energy Conversion and Management: X, v. 9, p. 100077, ISSN 2590-1745, 2021. Doi:10.1016/j.ecmx.2021.100077

ORTIZ-RIVERA, E. I.; Reyes-Hernandez, A. L.; & Febo, R. A. **Understanding the history of fuel cells.** IEEE Conference on the History of Electric Power. Univ. of Puerto Rico-Mayagüez, Dept. Elect. & Comp. Eng. P.O. Box 9042, Mayaguez PR 00682, 2007. Doi:10.1109/hep.2007.4510259

OSGOOD, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G. **Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media.** Nano Today, v. 11, n. 5, p. 601–625, 2016. Doi:10.1016/j.nantod.2016.09.001

PAUL, S. C; Dey, S. C; Molla, M. A. I; Islam, M. S; Debnath, S; Miah, M. Y; Sarker, M. **Nanomaterials as Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution**

Reaction: Exploitation of Challenges and Current Progressions. Polyhedron, p. 114871, 2020. Doi:10.1016/j.poly.2020.114871

QIU, P.; Yang, X.; Zhu, T.; Sun, S.; Jia, L.; Li, J. **Review on core-shell structured cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, p. 23160-23173, 2020. Doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.034.

RAJALAKSHMI, N., Balaji, R., & Ramakrishnan, S. **Recent developments in hydrogen fuel cells: Strengths and weaknesses.** Sustainable Fuel Technologies Handbook, p. 431–456, 2021. Doi:10.1016/b978-0-12-822989-7.00015-9

ROLLE, A.; Mohamed, H. A. A.; Huo, D.; Capoen, E.; Mentré, O.; Vannier, R. N.; Boukamp, B. A. **Ca₃Co₄O_{9+δ}, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties.** Solid State Ionics, v. 294, p. 21–30, 2016. Doi:10.1016/j.ssi.2016.06.001

ROGINSKAYA, Y. E.; Varlamova, T. V.; Goldstein, M. D.; Belova, I. D.; Galyamov, B. S.; Shifrina, R. R.; Fateev, V. N. **Formation, structure and electrochemical properties of IrO₂-RuO₂ oxide electrodes.** Materials Chemistry and Physics, v. 30, n. 2, p. 101–113, 1991 Doi:10.1016/0254-0584(91)90094-b

SAKKA, S.; Kozuka, H. **Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications.** Springer Science & Business Media, v.1, 2004. ISBN 1402079699,9781402079696

SANTOS, Diogo M. F.; Sequeira, César A. C.; Figueiredo, José L. **Hydrogen production by alkaline water electrolysis.** Quím. Nova, São Paulo, v. 36, n. 8, p. 1176-1193, 2013. Doi:10.1590/s0100-40422013000800017

SANTOS, J. R. D.; Loureiro, F. J. A.; Grilo, J. P. F.; Silva, V. D.; Simões, T. A.; Fagg, D. P.; Macedo, D. A. **Understanding the cathodic polarisation behaviour of the**

misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_q[\text{CoO}_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC. *Electrochimica Acta*, v. 285, p. 214–220, 2018. Doi:10.1016/j.electacta.2018.08.018

SHARAF, O. Z.; Orhan, M. F. **An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 810–853, 2014. Doi:10.1016/j.rser.2014.01.012

SHERIF, S. A.; Barbir, F.; Veziroglu, T. N. **Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology.** *Solar Energy*, v. 78, n.5, p. 647–660, 2005. Doi:10.1016/j.solener.2005.01.002

SHINAGAWA, T.; Garcia-Esparza; A. T.; Takanabe, K.. **Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion.** *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, 2015. Doi:10.1038/srep13801

SHIVA K. S.; Himabindu, V. **Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review.** *Materials Science for Energy Technologies*, v. 2, ed. 3, p. 442-454, 2019. Doi:10.1016/j.mset.2019.03.002

SILVA, T.; Silva, V.; Santos, J.; Simões, T.; Macedo, D. **Effect of Cu-doping on the activity of calcium cobaltite for oxygen evolution reaction.** *Materials Letters*, v.298, p. 130026, 2021. Doi:10.1016/j.matlet.2021.130026

SILVA, V. D.; Ferreira, L. S.; Simões, T. A.; Medeiros, E. S.; Macedo, D. A. **1D hollow MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 540, p. 59–65, 2019. Doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003

SILVA, V. D.; Simões, T. A.; Loureiro, F. J. A.; Fagg, D. P.; Medeiros, E. S.; Macedo, D. A. **Electrochemical assessment of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning.** *Materials Letters*, v. 221, p. 81–84, 2018. Doi:10.1016/j.matlet.2018.03.088

SKOOG, West, Holler, Crouch. **Fundamentos da Química Analítica. 8^a edição**, cap. 18, 2005. ISBN-10: 8522104360, ISBN-13: 9788522104369

SONG, J.; Wei, C.; Huang, Z. F.; Liu, C.; Zeng, L.; Wang, X.; Xu, Z. J. **A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts**. Chemical Society Reviews, v. 49, p. 2196-2214, 2020. Doi:10.1039/c9cs00607a

SONG, J. Y.; Zhao, B. C.; Huang, Y. N.; Qin, Y. F.; Zhu, X. B.; Song, W. H.; Sun, Y. P. **Structure, magnetic, electrical and thermal transport properties of Dy-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ceramics**. Ceramics International, v. 42, n. 7, p. 8955–8961, 2016. Doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.154

STAÑO, L.; Stano, M.; Ďurina, P. **Separators for alkaline water electrolysis prepared by plasma-initiated grafting of acrylic acid on microporous polypropylene membranes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. , p. , 2019. Doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.233

STÉFANI, V. M.; Guaitolini And Jussara F. Fardin.; **Fuel Cells: History (Short Remind), Principles Of Operation, Main Features, And Applications**. Federal University Of Espirito Santo—UFES, Vitória, Brazil, 2018.

SUEN, N. T.; Hung, S. F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.J.; Chen, H. M. **Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives**. Chemical Society Reviews, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017. Doi:10.1039/c6cs00328a

SUNDÉN, B. **Fuel cell types - Overview**. Hydrogen, Batteries and Fuel Cells, p.123–144, 2019. Doi:10.1016/b978-0-12-816950-6.00008-7

SUNTIVICH, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. **A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles**. Science, v. 334, n. 6061, p. 1383–1385, 2011. Doi:10.1126/science.1212858

TAHIR, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J. J.; Wang, Z. L. **Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review.** Nano Energy, v. 37, p. 136–157, 2017. Doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.022

TCHITCHEKOVA, D. S.; Frontera, C.; Ponrouch, A.; Krich, C.; Bardé, F.; Palacín, M. R. **Electrochemical calcium extraction from 1D-Ca₃Co₂O₆.** Dalton Transactions, v. , p. ,2018. Doi:10.1039/c8dt01754a

THORÉTON, V.; Hu, Y.; Pirovano, C.; Capoen, E.; Nuns, N.; Mamede, A. S.; Vannier, R. N. **Oxygen transport kinetics of the misfit layered oxide Ca₃Co₄O_{9+δ}.** J. Mater. Chem, v. 2, n. 46, p. 19717–9725, 2014. Doi:10.1039/c4ta02198c

TICIANELLI, E. A; Gonzalez, E. R. **Células a combustível: Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade.** Universidade de São Paulo – SP. Química Nova, 1989.

TIMURKUTLUK, B.; Timurkutluk, C.; Mat, M. D.; Kaplan, Y. **A review on cell/stack designs for high performace solid oxid fuel cell.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 56 p. 1101–1121, 2016. Doi:10.1016/j.rser.2015.12.034

TORRES, A.; Bardé, F.; Arroyo-de Dompablo, M. E. **Evaluation of cobalt oxides for calcium battery cathode applications.** Solid State Ionics, v. 340, p. 115004, 2019. Doi:10.1016/j.ssi.2019.115004

TRAN, H.; Mehta, T.; Zeller, M.; Jarman, R. H. **Synthesis and characterization of mixed phases in the Ca–Co–O system using the Pechini method.** Materials Research Bulletin, v. 48, n. 7, p. 2450–2456, 2013. Doi:10.1016/j.materresbull.2013.02.060

TRASATTI, S. **Electrocatalysis by oxides — Attempt at a unifying approach.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 111, n. 1, p. 125–131, 1980. Doi:10.1016/s0022-0728(80)80084-2

TRASATTI, S. **Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine.** Electrochimica Acta, v. 29, n. 11, p. 1503–1512, 1984. Doi:10.1016/0013-4686(84)85004-5

ULLMANN, H.; Trofimenko, N.; Tietz, F.; Stöver, D.; Ahmad-Khanlou, A. **Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes.** Solid State Ionics, v. 138, n. 1-2, p. 79–90, 2000. Doi:10.1016/s0167-2738(00)00770-0

VAZHAYIL A.; Vazhayal L.; Thomas J.; Ashok S. C.; Thoma N. **A comprehensive review on the recent developments in transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction.** Applied Surface Science Advances, v. 6, p. 100184, 2021, ISSN 2666-5239. Doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100184.

VOITIC, G.; Pichler, B.; Basile, A.; Iulianelli, A.; Malli, K.; Bock, S.; Hacker, V. **Hydrogen Production.** Fuel Cells and Hydrogen, p. 215–241, 2018. Doi:10.1016/b978-0-12-811459-9.00010-4

WANG, J.; Yue, X.; Yang, Y.; Sirisomboonchai, S.; Wang, P.; Ma, X.; Guan, G. **Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review.** Journal of Alloys and Compounds, v. 819, p. 153346, 2020. Doi:10.1016/j.jallcom.2019.153346

WANG, Z.; Tan, S.; Xiong, Y.; Wei, J. **Effect of B sites on the catalytic activities for perovskite oxides $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ as metal-air batteries catalysts.** Progress in Natural Science: Materials International, v., p. , 2018. Doi:10.1016/j.pnsc.2018.03.002

WARD, D. A.; Ko, E. I. **Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, n. 2, p. 421–433, 1995. Doi:10.1021/ie00041a001

WEI, T.; Huang, Y.H.; Zeng, R.; Yuan, L. X.; Hu, X. L.; Zhang, W. X.; Zhang, Z. L. **Evaluation of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ as cathode material for high-performance solid-oxide fuel cell.** Scientific Reports, v. 3, n. 1125, 2013. Doi:10.1038/srep01125

WOERMANN, E.; MUAN, A. **Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air.** Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 32, n. 5, p. 1455–1459, 1970. Doi:10.1016/0022-1902(70)80631-5

XU, L.; Jiang, Q.; Xiao, Z.; Li, X.; Huo, J.; Wang, S.; Dai, L. **Plasma-Engraved Co_3O_4 Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction.** Angewandte Chemie International Edition, v. 55, n. 17, p. 5277–5281, 2016. Doi:10.1002/anie.201600687

XU, S. S.; Lv, X. W.; Zhao, Y. M.; Ren, T. Z.; Yuan, Z. Y. **Engineering morphologies of cobalt oxide/phosphate-carbon nanohybrids for high-efficiency electrochemical water oxidation and reduction.** Journal of Energy Chemistry, v. 52, p. 139-146, 2020. Doi:10.1016/j.jechem.2020.04.054

YAN, Puxuan 2020. **Oxygen defect-rich double-layer hierarchical porous Co_3O_4 arrays as high-efficient oxygen evolution catalyst for overall water splitting.** Journal of Energy Chemistry, v. 47, p. 299–306, 2020. Doi:10.1016/j.jechem.2020.02.006

YANG, D.; Zhang, L.; Yan, X.; Yao, X. **Recent Progress in Oxygen Electrocatalysts for Zinc-Air Batteries.** Small Methods, v. 1, n. 12, p. 1700209, 2017. Doi:10.1002/smtd.201700209

YATOO, M. A.; Kawale, S. S.; Skinner, S. J. **Perovskite and layered oxide materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells**. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, p. 315–346, 2020. Doi:10.1016/b978-0-12-817445-6.00010-7

YU, S.; Chen, H.; Li, R.; Dai, H.; He, S.; Guo, L. **Optimization of electrochemical performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ cathode on yttria-stabilized zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 1, p. 562–570, 2014. Doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.090

Zhao, S.; Yan, L.; Luo, H.; Mustain, W.; Xu, H. **Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells**. Nano Energy, v. 47, p. 172–198, 2018. Doi:10.1016/j.nanoen.2018.02.015

Zeng, Z.; Qian, Y.; Zhang, Y.; Hao, C.; Dan, D.; Zhuge, W. **A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient reduction in solid oxide fuel cell (SOFC) stacks**. Applied Energy, v. 280, n. , p. 115899, 2020. Doi:10.1016/j.apenergy.2020.115899

ZHENG, Y.; Zhao, C.; Wu, T.; Li, Y.; Zhang, W.; Zhu, J.; Geng, G.; Chen, J.; Wang, J.; Yu, B.; Zhang, J. **Enhanced oxygen re-duction kinetics by a porous heterostructured cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells**. Energy and AI, v. 2, p. 100027, 2020. Doi:10.1016/j.egyai.2020.100027

ZUBKOV, V. G.; Bazuev, G. V.; Tyutyunnik, A. P.; Berger, I. F. **Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Quasi-One-Dimensional Oxides $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_6$** . Journal of Solid State Chemistry, v. 160, n. 2, p. 293–301, 2001. Doi:10.1006/jssc.2001.9198