



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

**AVALIAÇÃO ELÉTRICA E ELETROQUÍMICA DE FERRITAS DE CÁLCIO DO
TIPO BROWNMILLERITA OBTIDAS PELA ROTA SOL-GEL PROTÉICA E POR
REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO USANDO CONCHAS DE MOLUSCO**

CHRYSTIAN GREGÓRIO MEDEIROS DE LIMA

JOÃO PESSOA – PB

2022

PPCEM / DOUTORADO ACADÊMICO / Nº

CHRYSTIAN GREGÓRIO MEDEIROS DE LIMA

**AVALIAÇÃO ELÉTRICA E ELETROQUÍMICA DE FERRITAS DE CÁLCIO DO
TIPO BROWNMILLERITA OBTIDAS PELA ROTA SOL-GEL PROTÉICA E POR
REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO USANDO CONCHAS DE MOLUSCO**

Tese 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 DOUTOR.

Orientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Segundo Orientador

Dr. Francisco José Almeida Loureiro

Co-Orientador

Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres

JOÃO PESSOA - PB

2022

Catálogo| na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L732a Lima, Chrystian Gregório Medeiros de.

Avaliação elétrica e eletroquímica de ferritas de cálcio do tipo brownmillerita obtidas pela rota sol-gel protéica e por reação de estado sólido usando conchas de molusco / Chrystian Gregório Medeiros de Lima. - João Pessoa, 2022.

109 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo, Francisco José Almeida Loureiro.

Coorientação: Marco Antonio Morales Torres.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. 3. Síntese proteica de sol-gel. 4. Reação de estado sólido. 5. Conchas de moluscos. I. Macedo, Daniel Araújo de. II. Loureiro, Francisco José Almeida. III. Torres, Marco Antonio Morales. IV. Título.

BANCA EXAMINADORA

Daniel Araújo de Macedo

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Orientador/PPCEM-UFPB

Francisco José Almeida Loureiro

Dr. Francisco José Almeida Loureiro

Segundo orientador/Universidade de Aveiro

Marco Antonio Morales Torres

Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres

Co-orientador/UFRN

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Examinador externo/PPCEM-UFPB

Allan M. Araújo

Dr. Allan Jedson Menezes de Araújo

Examinador externo/Universidade de Aveiro

Rafael Alexandre Raimundo

Dr. Rafael Alexandre Raimundo

Examinador externo/PPGF-UFPB

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Dilermando e Silvana, irmãs Stephanie e Maria Clara, pela paciência e apoio incondicional. Pela memória dos meus avós José Maia e Eurídice, por todo amor que me dedicaram durante toda minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo aquilo que Ele me proporcionou ao longo dessa caminhada de um pouco mais de 12 anos, e por nunca ter deixado que eu desistisse, mesmo nos momentos mais sombrios.

À minha família que sempre esteve ao meu lado, meus pais e minhas irmãs, e por serem a luz que me guia mesmo quando meus olhos não podem enxergar.

Ao meu diletíssimo orientador Professor/Doutor, e grande Amigo, Daniel Araújo de Macedo, que além de ser um grande incentivador de todos que o rodeiam, nunca perde o senso de humor, mesmo que tudo pareça não estar dando certo. São quase 9 anos de convivência e aprendizado que vou levar para todo o resto da minha vida.

Aos meus co-orientadores, Dr Francisco José Almeida Loureiro e Prof. Dr. Marco Antônio Morales Torres, pelo conhecimento compartilhado durante a pesquisa e por toda contribuição para o sucesso desse trabalho.

Às tias e tios, primos e primas, que de alguma forma contribuíram não só para minha formação acadêmica, mas também principalmente como ser humano. Aos meus grandes amigos de curso, que sofreram junto comigo durante todo esse processo, alguns que chegaram há pouco, mas que sabem que também fazem parte dessa conquista. Em especial, à Danielle Moraes que esteve compartilhando comigo essa amizade durante muito tempo e que foi um dos nortes nessa trajetória.

Aos colegas e parceiros do Grupo Interdisciplinar de Materiais e Eletroquímica (GIME) que contribuíram diretamente e indiretamente para a conclusão e concepção desse trabalho, no qual sem eles, provavelmente não seria possível.

Pelo apoio financeiro, à FAPESQ; à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), através dos seguintes projetos, CEECIND/02797/2020, PTDC/CTM-CTM/2156/2020, UIDB/00481/2020 e UIDP/00481/2020; ao Programa Operacional Centro 2020, através do projeto CENTRO-01-0145-FEDER-022083.

RESUMO

A problemática ambiental vem impulsionando pesquisas no mundo todo com foco, principalmente, em novas fontes energéticas. Tecnologias no desenvolvimento de novos materiais para aplicação nessa área vem sendo fundamental para tornar cada vez mais acessível a utilização dessas fontes de energia no nosso dia a dia. Células a combustível é um exemplo desse tipo de nova tecnologia, onde um dispositivo eletroquímico que converte energia química das reações em energia elétrica. Os termoeletricos também entram nessa categoria, e são dispositivos que através de um gradiente de temperatura entre duas junções, pode-se gerar energia elétrica. Cerâmicas de ferrita de cálcio do tipo brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) foram preparadas por duas rotas distintas, a saber, por uma síntese proteica sol-gel usando gelatina comercial sem sabor, e por método de reação no estado sólido, usando conchas de molusco. Além disso, foram preparadas amostras dopadas com cobalto, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (com $x = 0, 2, 4, 6$ e 8%) para o estudo da reação de evolução do oxigênio (OER) e impedância dos eletrodos em uma célula simétrica, utilizando ceria dopada com gadolínio (CGO) como eletrólito. As análises de difração de raios x confirmaram, em ambas rotas de obtenção, ferritas de cálcio do tipo brownmillerita de fase única. A análise SEM-EDS de cerâmicas sinterizadas de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ revelou tamanhos de grão maiores para as amostras preparadas por meio da reação de estado sólido. Todas as amostras possuíram um mecanismo de condução do tipo p, com o maior fator de potência de $\sim 2 \mu\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ a 450°C observado para as amostras obtidas por meio da reação de estado sólido. As amostras dopadas com cobalto apresentaram padrões de difração de raios x sem fase secundária. Os resultados obtidos na OER indicaram valores competitivos em termos da cinética eletroquímica do material como catalisador quando comparados com a literatura, onde amostra com 2% de cobalto apresentou uma menor declividade de Tafel, de 37.5mV.dec^{-1} , comparada as demais amostras. A espectroscopia de impedância eletroquímica também apresentou valores interessantes em termos de capacitância e resistência, associado com a frequência de relaxação, durante as etapas da OER. No estudo da ferrita de cálcio como eletrodo, foi observada uma boa adesão ao substrato (eletrólito de CGO), possuindo uma microestrutura porosa e bem percolada, apresentando tamanho de grãos levemente menores na amostra com a dopagem de cobalto. Além disso, pode-se observar a partir dos processos em baixa e alta frequência, na impedância, a influência da dopagem do cobalto. A energia de ativação para o termo da resistência de polarização, por exemplo, obtida para o $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_5$ foi ligeiramente menor, 1.19 eV , enquanto para a amostra pura foi de 1.27 eV . Portanto, os

resultados obtidos demonstraram que as rotas de síntese propostas podem ser empregadas com sucesso na preparação de materiais monofásicos do tipo brownmillerita, onde se obtiveram resultados satisfatórios para diversas aplicações eletroquímicas, como catalisador eletroquímico, eletrodo para SOFC e termoelétrico.

Palavras-chave: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; Síntese proteica de sol-gel; Reação de estado sólido; Conchas de moluscos; Propriedades elétricas.

ABSTRACT

The environmental problem has been driving research around the world with a focus, mainly, on new energy sources. Technologies in the development of new materials for application in this area have been fundamental to make the use of these energy sources increasingly accessible in our daily lives. Fuel cells is an example of this kind of new technology, where we have an electrochemical device that converts chemical energy from reactions into electrical energy. Thermoelectrics also fall into this category, and are devices that, through a temperature gradient between two junctions, can generate electrical energy. Brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) calcium ferrite ceramics were prepared by two distinct routes, namely, by a sol-gel protein synthesis using commercial unflavored gelatin, and by a solid-state reaction method, using mollusk shells. In addition, samples doped with cobalt, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (with $x = 0, 2, 4, 6$ and 8%) were prepared for the study of the oxygen evolution reaction (OER) and electrode impedance in a symmetric cell, using ceria doped with gadolinium (CGO) as an electrolyte. XRD analyzes confirmed single-phase brownmillerite calcium ferrites in both production routes. SEM-EDS analysis of sintered $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ceramics revealed larger grain sizes for samples prepared using the solid state reaction. All samples had a p-type conduction mechanism, with the highest power factor of $\sim 2 \mu\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ at 450°C observed for samples obtained by means of the solid-state reaction. The cobalt-doped samples showed XRD patterns without secondary phase. The results obtained in the OER indicated competitive values in terms of the electrochemical kinetics of the material as a catalyst when compared to the literature, where a sample with 2% cobalt showed a lower Tafel slope, of 37.5 mV.dec^{-1} , compared to the other samples. Electrochemical impedance spectroscopy also showed interesting values in terms of capacitance and resistance, associated with the relaxation frequency, during the OER steps. In the study of calcium ferrite as an electrode, it was observed a good adhesion to the substrate (CGO electrolyte), having a porous and well percolated microstructure, with slightly smaller grain sizes in the sample with cobalt doping. In addition, it can be observed from the low and high frequency processes, in the impedance, the influence of cobalt doping. The activation energy for the polarization resistance term, for example, obtained for $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_5$ was slightly lower, 1.19 eV , while for the pure sample it was 1.27 eV . Therefore, the results obtained showed that the proposed synthesis routes can be successfully used in the preparation of single-phase materials of the brownmillerite type, where satisfactory results were obtained for several electrochemical applications, such as electrochemical catalyst, electrode for SOFC and thermoelectric.

Keywords: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; Sol-gel protein synthesis; Solid state reaction; mollusk shells; Electrical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) estrutura perovskita do tipo ABO_3 (b) transporte iônico do oxigênio ao longo da estrutura cristalina [65]	24
Figura 2 - A remoção de cadeias de átomos de oxigênio (coloridas em preto) da estrutura de perovskita ABO_3 (a) resulta na estrutura de brownmillerita $A_2B_2O_5$ ordenada de vacância (b), que consiste em camadas alternadas de tetraedros BO_4 e octaedros BO_6 ao longo [69]	25
Figura 3 - Ilustração esquemática das orientações relativas das cadeias tetraédricas em brownmillerites. Os arranjos comuns são mostrados em (a) e (b), enquanto o do $Pcmb$ é mostrado em (c). A figura superior em cada um mostra as orientações da cadeia em uma camada tetraédrica, em $y = 1/4$, com o eixo a vertical e o eixo c horizontal. A figura inferior mostra uma vista aproximadamente ao longo do eixo b para duas camadas em $y = 1/4$ e $3/4$. Em $I2mb$, (a), as cadeias têm a mesma orientação dentro de uma camada e entre as camadas. Em $Pnma$, (b), as cadeias têm a mesma orientação dentro de uma camada, mas orientação oposta em relação à camada vizinha. No $Pcmb$, (c), as cadeias têm orientações opostas em relação às cadeias vizinhas dentro da mesma camada e na camada adjacente [76]	26
Figura 4 - Estrutura do cristal de brownmillerita de $Ca_2Fe_2O_5$ [22]	27
Figura 5 - Ilustração esquemática do raio do canal de migração iônica (r) na vizinhança do ponto de sela e do ângulo que expressa a não linearidade da trajetória de salto (α). O salto do íon ocorre no plano formado por cátion de ferro e cálcio [22]	29
Figura 6 - Direção e probabilidade do salto dos íons elementares na rede $Ca_2Fe_2O_5$, estimados a partir de parâmetros estereológicos: (A) camadas octaédricas ao longo do plano (010), (B) camadas tetraédricas, (C) na direção perpendicular ao longo do eixo b . Retângulos representam a seção transversal da célula unitária [22]	30
Figura 7 - Alguns tipos de células a combustível e seus processos de reação. (CCOS: célula a combustível de óxido sólido; CCCF: célula a combustível de carbonato fundido; CCAF: célula a combustível de ácido fosfórico; CCEMP: célula a combustível de eletrólito membrana polimérica; CCA: célula a combustível alcalina.) [61]	32
Figura 8 - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido [93]	33
Figura 9 - (a) Visão clássica da reação de redução do oxigênio no cátodo e (b) mecanismo proposto [102]	35
Figura 10 - Esquema proposto para a redução do oxigênio em um condutor misto [104]	36
Figura 11 - Esquema da operação do módulo termoeletrico (a) modo de resfriamento; (b) modo de aquecimento [105]	37

Figura 12 - Diagrama esquemático do efeito Seebeck [110]	38
Figura 13 - Diagrama esquemático do efeito Peltier [109]	39
Figura 14 - Diagrama esquemático do efeito Thompson [109]	40
Figura 15 - Esquema do mecanismo das semirreações no processo de eletrólise da água [120]	41
Figura 16 - Classificação dos catalisadores para OER, relacionando o valor do sobrepotencial para gerar uma corrente de 10 mA cm^{-2} [127]	43
Figura 17 - Esquema do desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R entre átomos adjacentes [139].....	44
Figura 18 - Desenho esquemático dos tipos de materiais de acordo com as bandas de energia.	45
Figura 19 - Banda de valência nos semicondutores a) intrínsecos, b) extrínsecos do tipo n e c) extrínseco do tipo p [142]	46
Figura 20 - a) Variação da resistividade com a quantidade de Y e b) influência da dopagem de Y no Band Gap [146].....	48
Figura 21 - Esquema da obtenção dos pós utilizando o método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial.	50
Figura 22 - Imagens das etapas de formação da resina a), do puff b), puff macerado c) e do pó final (sinterizado a 800°C) d).....	51
Figura 23 - Imagens das etapas de formação da resina a), do puff b), puff macerado c) e do pó final (sinterizado a 800°C) d), do óxido de ferro (hematita) para reação em estado sólido. ..	52
Figura 24 – Desenho esquemático do processo de obtenção dos pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ pelo método de reação do estado sólido.	53
Figura 25 – Espuma de Ni com a suspensão contendo as amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$).	55
Figura 26 - Ilustração esquemática do processo de obtenção de filmes por screen-printing.	57
Figura 27 – Pastilha de CGO com o filme de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ depositado através do screen- printing.	57
Figura 28 - Refinamento Rietveld dos padrões de DRX à temperatura ambiente e imagens FESEM de partículas de Fe_2O_3 (a, b), pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidos por reação em estado sólido (c, d) e pelo método sol-gel protéico (e, f).....	60
Figura 29 - Ilustração da estrutura brownmillerita de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com base no ICSD 88986 usado para refinar as amostras de CFO-M e CFO-G.	62

Figura 30 - Imagens SEM dos grânulos CFO-M e CFO-G (a e b, respectivamente) e suas imagens de mapeamento EDS (c e d, respectivamente). Inserções em c e d são autoexplicativas.	63
Figura 31 - Coeficientes de Seebeck da $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidas por via reação de estado sólido (CFO-M) e pelo método sol-gel proteico (CFO-G). A inserção no gráfico mostra o gráfico de Arrhenius usado para calcular a energia de ativação.	64
Figura 32 - Condutividade elétrica (parcelas de Arrhenius) de cerâmicas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidas através de reação de estado sólido (CFO-M) e por um método sol-gel proteico (CFO-G). ...	65
Figura 33 - Fator de potência de cerâmicas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidas através de reação de estado sólido (CFO-M) e por um método sol-gel proteico (CFO-G).	67
Figura 34 - Refinamento Rietveld dos padrões de DRX à temperatura ambiente da $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (com $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) obtidos pelo método sol-gel proteico.	68
Figura 35 - Análise da influência da dopagem de ferrita de cálcio com cobalto, nos picos de maior intensidade do DRX.	69
Figura 36 - Curvas de polarização anódica de LSV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ e da espuma de Ni.	71
Figura 37 - Curvas de Tafel da polarização anódica das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ e da espuma de Ni.	73
Figura 38 - a) visão ampliada de na escala de log destacando os picos de oxidação do $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) em 1,35- 1,45 V vs. RHE, e b) a corrente normalizada com a massa ativa dos compostos (J/g), pelo potencial (V x RHE).	75
Figura 39 - Voltamogramas dos eletrodos de (a) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_5$ (c) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_5$, (d) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_5$ e (e) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$; (f) corrente anódica (J_a) como função da taxa de varredura para determinar o C_{DL} , extraídos dos voltamogramas correspondentes.	78
Figura 40 - (a) Nyquist e (b) Gráficos de Bode, de eletrodos obtidos em 1,675 V vs RHE. Inserido em (a) o modelo de circuito Randles, ($R_s(R_{ct}QCPE)$), utilizado para ajustar os espectros.	79
Figura 41 - a) Padrões de difração de raio x (XRD) experimental, calculada e a diferença, das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$ à temperatura ambiente; b) magnificação das regiões com picos mais intensos.	82
Figura 42 - Sessão transversal da microestrutura da célula simétrica do a) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e b) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{5-\delta}$ sinterizadas à 1000°C. Correspondentemente, um mapa elemental a partir	

da Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) da célula simétrica do c) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e d) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$.	84
Figura 43 - Gráfico de Nyquist para a célula simétrica do CFO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) obtida à 800°C em oxigênio puro.	84
Figura 44 - DFRT para a) a representação exata; b) a regressão Bayesiana. A análise foi feita nos dados de impedância do CFO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) não normalizados, à 800°C em oxigênio. O correspondente intervalo de confiança (CI) para a regressão Bayesiana é dado pela área da sombra ao redor da curva.	86
Figura 45 - a) O logaritmo da resistência de polarização como uma função da temperatura recíproca para o eletrodo CFO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$); b) O logaritmo da constante do tempo característica como uma função da temperatura recíproca obtido a partir de um modelo de circuito equivalente (EQM) do eletrodo $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Os dados foram adquiridos na faixa de temperatura de 600-800°C em uma atmosfera de oxigênio.	88
Figura 46 - Gráfico de Nyquist para célula simétrica de CFCO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$) obtida à 800°C em oxigênio puro.	89
Figura 47 - Função de Distribuição dos Tempos de Relaxamento (DFRT) para a) a representação Exata; b) a regressão Bayesiana. As análises foram feitas nos dados não normalizados de impedância CFCO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$) a 800 °C em oxigênio. O correspondente intervalo de confiança (CI) para a regressão Bayesiana é dado pela área de sombra ao redor da curva.	90
Figura 48 - a) O logaritmo da resistência de polarização em função da temperatura recíproca para o eletrodo CFCO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$); b) O logaritmo da constante de tempo característica em função da temperatura recíproca obtida do modelo de circuito equivalente (EQM) do eletrodo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$. Os dados foram adquiridos na faixa de temperatura de 600 – 800 °C em uma atmosfera de oxigênio.	91
Figura 49 - Análise de difração de raios X de incidência rasante (GIXD) realizada na superfície das células simétricas após testes (ângulo de incidência (ω) de 8°).	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos de espaço comum de Brownmillerita e suas diferentes configurações [76]	27
Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades elétricas e térmicas de cátodos de ferrita pura e dopada, utilizando o céria dopada com gadolínio (CGO) como eletrólito. Tc = temperatura de calcinação; Ts = temperatura de sinterização; Rp = Resistência de polarização; σ = condutividade.....	28
Tabela 3 - Tipos de células a combustível e suas aplicações.	31
Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos, procedência e pureza.	49
Tabela 5 - Quantidade dos nitratos (em gramas) utilizados na síntese dos pós, para 2g de gelatina, afim de se obter $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$	49
Tabela 6 - Quantidade dos nitratos (em gramas) utilizados na síntese dos pós para 5g, afim de se obter $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (CFO-M).....	53
Tabela 7 -Parâmetros de rede e estrutura para o pó de Fe_2O_3 sintetizado pela rota sol-gel proteico e pós de ferrita de cálcio preparados por reação no estado sólido usando conchas de moluscos ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -M) e método sol-gel proteico ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -G). Os valores de qui-quadrado (χ^2) obtidos evidenciam a boa qualidade do ajuste entre os dados calculados e experimentais. [166]	61
Tabela 8 - Parâmetros de rede e estrutura para os pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (com x = 0, 2, 4, 6 e 8%) sintetizado pela rota sol-gel proteico. Os valores de qui-quadrado (χ^2) obtidos evidenciam a boa qualidade do ajuste entre os dados calculados e experimentais [166].....	70
Tabela 9 - Desempenho eletroquímico de catalisadores baseado em óxidos metálicos para OER encontrados na literatura em comparação ao $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$	73
Tabela 10 – Valores da massa ativa, capacitância de dupla camada e área eletroquimicamente ativa.	78
Tabela 11 - Resultados obtidos através dos ajustes das curvas de EIS.	80
Tabela 12 - Parâmetros de ajuste e confiabilidade para as amostras analisadas.	81
Tabela 13 - Propriedades das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$	82
Tabela 14 - Energia de ativação (E_a) para os termos da resistência de polarização individual da amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	87
Tabela 15 - Energia de ativação (E_a) para os termos de resistência de polarização individual da amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{5-\delta}$	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
3. IMPACTOS REGIONAIS	22
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
4.1. ÓXIDOS DE CONDUÇÃO MISTA	23
4.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	31
4.2.1. Células a Combustível de Óxido Sólido	32
4.2.2. Cátodos para as SOFCS	34
4.3. TERMOELÉTRICOS	36
4.3.1. Efeito Seebeck	37
4.3.2. Efeito Peltier	38
4.3.3. Efeito Thomson	39
4.4. REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)	40
4.5. TEORIA DE BANDAS EM SÓLIDOS	43
4.5.1. Estudo do <i>Band Gap</i> em Óxido de Condução Mista	46
5. METODOLOGIA	49
5.1. Obtenção dos Pós: Método Sol-Gel Modificado (CFO-G)	49
5.2. Obtenção dos Pós: Método da Reação de Estado Sólido (CFO-M)	51
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CFO-G E CFO-M	54
5.4. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE OXIGÊNIO	55
5.5. CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS EM CÉLULA SIMÉTRICA	56
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ROTA DE OBTENÇÃO DOS PÓS DE CFO-G E CFO-M	59
6.1.1. Caracterização Microestrutural dos Pós	59
6.1.2. Medidas Termoeletricas	63
6.2. ESTUDO DA DOPAGEM DE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ COM COBALTO	67
6.2.1. Caracterização Microestrutural	67
6.2.2. Caracterização Eletroquímica	71
6.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ E $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$ PARA SOFC	81
6.3.1. Caracterização Estrutural	81
6.3.2. Caracterização Microestrutural	83
6.3.3. Caracterização Eletroquímica	84
7. CONCLUSÃO	92

REFERÊNCIAS.....94

1. INTRODUÇÃO

A energia sempre é um dos componentes primordiais para o desenvolvimento da humanidade. No início das civilizações, o consumo energético era praticamente nulo e as matérias-primas eram totalmente renováveis. Com o passar do tempo, o crescimento populacional impulsionou uma mudança drástica nas necessidades energéticas [1, 2].

O desenvolvimento acelerado das indústrias gerou uma forte dependência das fontes não renováveis e o aumento da emissão de gases poluentes [3, 4, 5]. Devido o panorama de desequilíbrio entre consumo/exploração de energia, aliado à escassez do petróleo e aos impactos ambientais, um novo modelo sustentável de produção energética vem ganhando força nas últimas décadas. Diversos estudos científicos direcionados a esse modelo têm como principal fundamento o desenvolvimento de processos que utilizem energias alternativas e renováveis [1, 3]. Neste contexto, os dispositivos de conversão de energia (conversores) têm se destacado, sobretudo pela grande versatilidade de aplicações, desde domésticas a industriais [6–11]. Embora ainda exista um alto custo associado à conversão de energia em conversores como células a combustível e termoeletrônicos [12, 13, 14], os avanços na ciência e engenharia de materiais têm contribuído para reduzir o preço da geração de energia nestes sistemas e otimizar a microestrutura a fim de aumentar a eficiência destes materiais.

Os termoeletrônicos (TE) vem se apresentando como uma aplicação viável de conversão de energia nos últimos tempo, gerando interesse em pesquisas em todo o mundo. Seu funcionamento básico consiste na conversão direta de gradientes de temperatura em eletricidade, utilizando certos materiais funcionais. Algumas cerâmicas técnicas especiais são consideradas para aplicações termoeletrônicas (TE) em altas temperaturas, tendo um grande potencial para recuperação de calor residual, como geração secundária de energia em células a combustível de óxido sólido (SOFCs) [15]. Cobaltitas do tipo p em camadas inadequadas, como $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$, $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0,62}[\text{CoO}_2]$ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) e $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1,82}(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_8)$ foram amplamente estudados por suas promissoras propriedades TE [16–18]. Outra classe de materiais que tem sido investigada para aplicações de TE é representada pelos óxidos de brownmillerita ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$) [19]. Desses tipos de óxidos, os relatos da literatura sobre as propriedades elétricas das ferritas de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) são escassos [20–22].

Materiais considerados promissores para aplicações de TE devem possuir simultaneamente valores elevados de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck, e baixa condutividade térmica [23]. Asenath-Smith et al. [24] relataram valores de condutividade

térmica de $\sim 2 \text{ W / (m } \times \text{K)}$, para cerâmicas brownmillerita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. A similaridade dos valores de condutividade térmica do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com a fase Ruddlesden-Popper implica no potencial da natureza em camadas dos compostos do tipo brownmillerita para reduzir a condutividade térmica através do aumento do espalhamento de fônons, mesmo se o material for composto de elementos relativamente leves [24].

Óxidos complexos do tipo p, como as ferritas de cálcio, foram avaliados para aplicações de TE e cátodo de alta temperatura, devido à sua estrutura de brownmillerita, composta de camadas alternadas de FeO_6 octaédrica e FeO_4 tetraédrica, capaz de promover baixa condutividade térmica através de espalhamento de fônon [24] e alta condutividade elétrica no plano preferencial, através de *hopping* de furos termicamente ativado.

Recentemente, materiais de alta qualidade $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0,62}[\text{CoO}_2]$ foram obtidos por meio de duas rotas ecologicamente corretas e estudou suas propriedades TE [25]. Os métodos ecologicamente corretos consistem no uso de pó de casca de molusco, como fonte natural de carbonato de cálcio, na reação de estado sólido [26, 27], e no uso de gelatina comercial sem sabor, como precursor de baixo custo, em uma síntese protéica de sol-gel [28-30], o “método Pechini modificado” [31].

Outros estudos focaram em outras aplicações, como catodos SOFC [32-35] e ânodos para baterias de íon-lítio [36, 37]. Suas propriedades magnéticas [38-40] e fotocatalíticas [41], [42] também foram investigadas, para novas aplicações potenciais como sensores e revestimentos especializados. Diferentes trabalhos relataram vários métodos de síntese para preparar ferritas de cálcio do tipo brownmillerita, como sol-gel [43], reação de estado sólido [44–47], coprecipitação [48] e eletrospinning [49], entre outros.

Pesquisas relacionadas a SOFC têm aumentado consideravelmente, nos últimos anos. O crescente interesse por este tipo de tecnologia é justificado pela elevada eficiência energética das SOFCs em comparação a outros sistemas de produção de energia. As eficiências elétricas obtidas por esses dispositivos estão em torno de 45 a 60%. A energia térmica gerada pode ser aproveitada para fazer funcionar uma turbina e a eficiência teórica total (elétrica e térmica) pode chegar a 85% [50]. A temperatura de operação de uma SOFC se situa entre as mais elevadas dentre todos os tipos de células a combustível, tipicamente entre 500 e 1000 °C. Essa característica concede às SOFC uma série de vantagens, tais como eliminação do uso de metais catalíticos preciosos, flexibilidade de combustível e possibilidade de reforma interna, reduzindo o custo associado com o uso de um sistema de reforma adicional [51].

A unidade básica de uma SOFC, conhecida como célula unitária, consiste essencialmente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso. Os íons O^{2-} provenientes da reação de redução do oxigênio no catodo migram através do eletrólito denso até a estrutura porosa do anodo. Chegando ao anodo, os íons O^{2-} promovem a reação de oxidação do combustível. Os produtos dessa reação são, corrente elétrica e água. Durante sua operação, a SOFC apresenta perdas energéticas relativas à cinética de reação dos eletrodos e à resistência ôhmica do eletrólito. Nenhum destes efeitos pode ser eliminado, entretanto podem ser minimizados pela escolha apropriada de materiais, geometrias e condições de operação. No caso do eletrólito, as perdas ôhmicas podem ser reduzidas diminuindo sua espessura e/ou adotando materiais com maior condutividade iônica, por exemplo [52].

Como as altas temperaturas de operação estão associadas a problemas relacionados à degradação de materiais e elevados custos de fabricação, grande parte dos esforços de pesquisa têm se concentrado em reduzir a temperatura de operação das SOFCs para a faixa entre 600 e 800 °C, ou até mesmo para temperaturas próximas de 500 °C. Embora a redução da temperatura de operação minimize os custos com materiais e processos de fabricação, ela também favorece o aumento na resistência do eletrólito e diminui as taxas das reações eletrocatalíticas dos eletrodos. Estes fatores resultam em redução da tensão e potência de saída da célula.

O desenvolvimento de cátodos eficientes para aplicações de alto desempenho abrange muitos aspectos da Ciência e Engenharia de Materiais, incluindo síntese química, processamento cerâmico, propriedades mecânicas, caracterização elétrica e técnicas microscópicas de caracterização de materiais. Estes estudos são motivados pelo fato de que o desempenho dos cátodos depende da interação de muitos fatores, incluindo as propriedades elétricas, a porosidade, a aderência com os materiais de eletrólito e o nível de impurezas presente. Materiais a base de ferrita de cálcio ($Ca_2Fe_2O_{5-\delta}$), têm sido propostos como cátodos para células a combustível de óxido sólido de alta temperatura (HT-SOFC, High Temperature SOFC) [53–55].

Dentro desse contexto, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver materiais à base de ferritas de cálcio puro e dopado com Co, via método sol gel modificado pelo uso de gelatina e via reação de estado sólido utilizando conchas como fonte de cálcio.

2. OBJETIVOS

- Avaliar o efeito do método de preparação, via método de sol gel modificado com gelatina e reação do estado sólido utilizando conchas, na microestrutura e nas propriedades eletroquímicas das ferritas de cálcio;
- Estudar as propriedades termoelétricas das ferritas de cálcio;
- Estudar os efeitos da dopagem com Co na estrutura e morfologia de pós de ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,8$);
- Avaliar as propriedades eletroquímicas da ferrita de cálcio, pura e dopada com cobalto, durante o processo de reação de evolução do oxigênio (OER) na eletrólise da água;
- Avaliar as propriedades da ferrita de cálcio, pura e dopada com cobalto, atuando como eletrodo em uma célula a combustível de óxido sólido;

3. IMPACTOS REGIONAIS

O desenvolvimento sustentável é um aspecto fundamental em qualquer discussão científica atual, ou seja, encontrar maneiras que aliem a questão financeira, social e ambiental de forma coesa e equilibrada. Diversos projetos de energia limpa estão sendo propostos nos últimos anos nos setores de energia eólica, energia solar, energia de biomassa, conversores eletroquímicos, etc.

Esse projeto de pesquisa procura aliar o conhecimento tecnológico e científico com o desenvolvimento sustentável na região Nordeste, em especial o estado da Paraíba. Para tal, como matéria-prima será utilizado um resíduo natural encontrado no litoral do Estado, as conchas de marisco, que são ricas em cálcio. O aproveitamento desse recurso de fácil acesso pode viabilizar e baratear o processo de obtenção dos materiais que venham a ser produzidos utilizando-o como fonte de cálcio, um dos componentes primordiais na formação da microestrutura de dispositivos conversores de energia.

Diversas comunidades pesqueiras do litoral paraibano têm como uma das principais atividades econômicas a pesca de mariscos. Associado a isso, após processo de beneficiamento e extração dos moluscos, as conchas são descartadas, em grande volume, direto na natureza, principalmente em mangues, favorecendo o assoreamento de grandes áreas. Essa prática provoca um grande desequilíbrio ambiental nessas regiões.

Por isso, a ideia de transformar um resíduo natural sem importância comercial e torná-lo uma fonte fundamental na fabricação de materiais para dispositivos conversores de energia limpa, eleva a ideia de sustentabilidade, já que não emitem gases poluentes, para um patamar de importância regional e de desenvolvimento econômico para o estado da Paraíba.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. ÓXIDOS DE CONDUÇÃO MISTA

Os materiais óxidos de condução mista têm atraído pesquisas recentes devido as suas propriedades promissoras em dispositivos eletroquímicos que trabalham em temperaturas elevadas, tal como eletrodos para células a combustível de óxido sólido, termoeletrônicos, eletrólise da água, etc [1-4]. Materiais que apresentam estrutura do tipo perovskita, como as ferritas $AFeO_{3-\delta}$ (onde A corresponde a cátions alcalinos terrosos), apresentam um alto nível de condução iônica [1, 5]. Porém, ainda apresentam algumas desvantagens, como: instabilidade termodinâmica sob grande gradiente de potencial químico de oxigênio, baixas propriedades termomecânicas associado com uma expressão térmica e química muito alta, e reatividade com CO_2 e vapor de água [22].

Algumas propriedades podem ser estabilizadas através da dopagem, favorecendo a substituição do ferro por cátions que possuam um estado de oxidação mais estável como o Al, Ga, Cr, Ti ou Zr [6–9]. Porém, esses cátions de alta valência podem levar a diminuição da condução iônica do material [22].

Materiais para cátodo de células a combustível, por exemplo, possuem geralmente estruturas perovskitas do tipo ABO_3 , pois suas características favorecem uma melhor performance do que as demais utilizadas [61], [62]. Essa estrutura é mais estável do que outras fases cristalinas e assim, com a escolha adequada dos cátions nos sítios **A** e **B**, se produz um grande número de vacâncias de oxigênio $V_O^{\bullet\bullet}$ que promove o aumento significativo do transporte iônico nas condições ideais de operação das SOFC [63]. Estruturas perovskitas com Sr ou Ca no sítio **A** e Co, Mn, Fe, Ni no sítio **B**, vem sendo propostas como combinações alternativas, trazendo resultados satisfatórios como material de cátodo de SOFC [64].

O alto transporte iônico dessas estruturas se combina com propriedades fundamentais para operação desse eletrodo, como o coeficiente de expansão térmica e estabilidade química suficientes para essa aplicação, também encontradas nesse material [64]. É importante ressaltar que essas duas últimas propriedades são influenciadas diretamente pelo número de vacâncias de oxigênio na rede cristalina e por isso é necessário um equilíbrio entre essas para que se otimize a performance do cátodo na célula.

A mobilidade do oxigênio através das vacâncias é a base da condutividade iônica no óxido [64]. A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina da perovskita e como ocorre o transporte iônico do oxigênio na simetria octaédrica da estrutura. A célula unitária é constituída por um

octaedro de BO_6 no qual os vértices, compostos pelo sítio **A**, são compartilhados pelas células vizinhas (Figura 1a). Os cátions do sítio **A** formam um tetraedro com os oxigênios adjacentes. A Figura 1b apresenta o mecanismo de transporte do oxigênio através da estrutura, envolvendo saltos aleatórios de vacâncias de íons oxigênio na sub-rede de oxigênio [65].

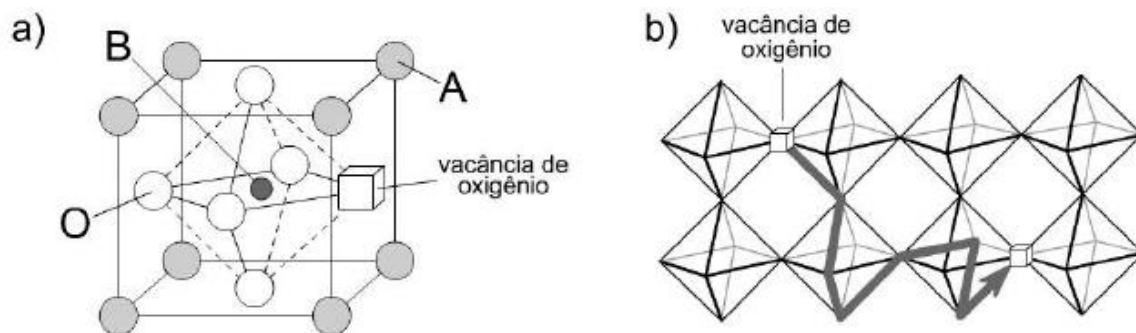


Figura 1– (a) estrutura perovskita do tipo ABO_3 (b) transporte iônico do oxigênio ao longo da estrutura cristalina [65].

A formação desses defeitos na estrutura é comumente encontrada em quase todas as estruturas cristalinas, chamados defeitos pontuais, no qual, são interrupções pontuais na regularidade da rede. Essa imperfeição é proveniente da ausência de um átomo da matriz ou a presença de um átomo de impureza, ou ainda um átomo da matriz deslocado para uma posição não habitual na rede. Em cristais iônicos, no caso das perovskitas, um cátion pode se deslocar da sua posição para outra, criando assim uma lacuna catiônica, onde provavelmente será deslocado para os interstícios da rede cristalina. A lacuna pode ser catiônica ou aniônica e essas imperfeições são geralmente denominadas pares de Frenkel e Schottky, respectivamente, sendo este último mais comum.

A concentração desses defeitos e seu comportamento na temperatura de operação são fatores importantes para a eficiência nos processos de geração de energia dos dispositivos. Existem diversas formas de controlar a magnitude desses defeitos na estrutura, uma delas é a dopagem do material. Utilizando os conhecimentos da ciência dos materiais, é sabido que a dopagem do material, levando em conta características como raio iônico, valência, eletronegatividade e etc., pode promover a formação de buracos na estrutura (dopante tipo p). Por isso, diversas pesquisas estudam melhores combinações nos sítios **A**, **B** e dopantes para otimizar o processo e equilibrar as propriedades requeridas para a operação.

Estudos vêm apontando uma família de óxidos com rede modificada do tipo perovskita, denominada de brownmirellita, como um grande potencial para aplicações em materiais que

tem como foco a condução iônica e aniônica [66–74]. São superestruturas deficientes em oxigênio, com fórmula geral $A_2BB'O_5$, onde os cátions B e B' adotam uma coordenação octaédrica e tetraédrica de oxigênio, respectivamente [75, 76]. Isso resulta em camadas alternadas de arestas conectados de tetraedros BO_4 e octaedros BO_6 . Essa estrutura é caracterizada como uma perovskita cúbica ABO_3 com 1/6 dos átomos de oxigênio removidos, criando assim, uma cadeia unidimensional ordenada de vacâncias aniônicas ao longo da direção [110], formando essa superestrutura com $a\sqrt{2} : a\sqrt{2} : 4a$. [69, 75]. A relação entre as estruturas está demonstrada na Figura 2.

Nas perovskitas os mecanismos de distorções cooperativas e rotações octaédricas já são bastante conhecidos, porém nessas superestruturas, com a adição das camadas tetraédricas, também se é adicionada uma complexidade estrutural e possíveis ângulos de liberdade para o projeto estrutural e função eletrônica [69]. Além das rotações dos octaedros, cada cadeia tetraédrica pode torcer para o sentido canhoto ou destro, o que vai resultar em dois tipos de cadeias distintas, no qual estão relacionadas por um espelho perpendicular a direção da extensão da cadeia (Figura 2c) [22, 71, 77, 78]. As diferentes ordenações relativas das camadas tetraédricas dentro da célula unitária da brownmillerita resulta em uma variedade de simetrias de grupo espacial, sendo os mais comuns, $Pnma$, $I2mb$ e $Imma$.

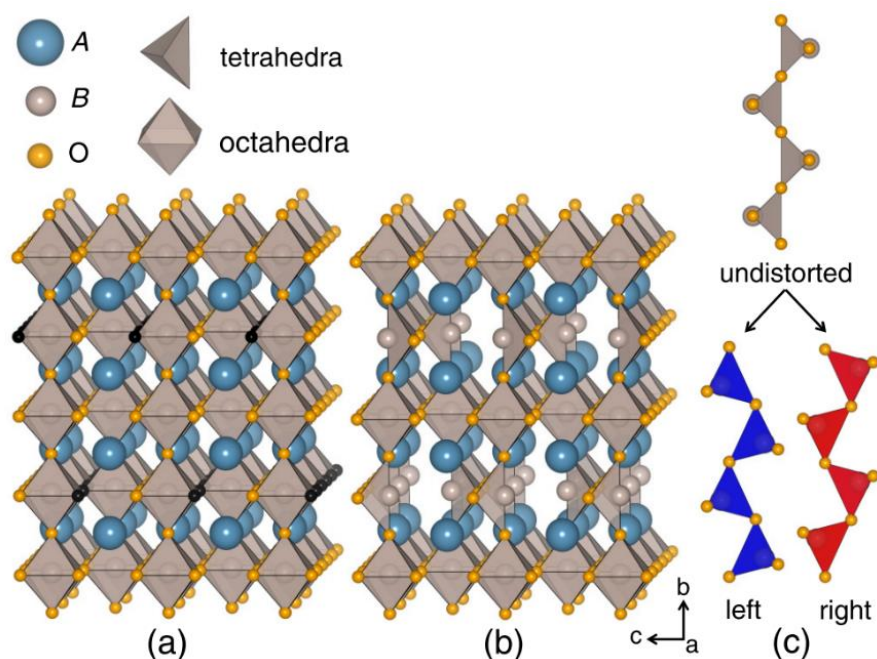


Figura 2 - A remoção de cadeias de átomos de oxigênio (coloridas em preto) da estrutura de perovskita ABO_3 (a) resulta na estrutura de brownmillerita $A_2B_2O_5$ ordenada de vacância (b), que consiste em camadas alternadas de tetraedros BO_4 e octaedros BO_6 ao longo [69].

Os grupos espaciais dos compostos de brownmillerita são determinados pela orientação relativa das cadeias tetraédricas [79-81]. Se todas as cadeias tetraédricas tiverem a mesma orientação em toda a estrutura, o grupo espacial $I2mb$ é obtido. Quando a orientação a longo alcance é a mesma dentro de uma camada, mas oposta à camada subsequente, o resultado é $Pnma$. Um outro arranjo muito menos comum, é observado apenas em $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{2.5}$ ($0,2 < X < 0,4$ para $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ e $0,2 < X < 0,3$ para $A = \text{Ca}$) [80], consistindo em ordenação intra e intercamada de cadeias R e L que podem resultar nos grupos espaciais $C2/c$ ou $Pcmb$ ($Pbcm$). Por último, se as orientações da cadeia forem desordenadas de longo alcance, ocorre o grupo espacial $Imma$. Todos esses arranjos são demonstrados na Figura 3, e a Tabela 2 apresenta os grupos espaciais mais comuns e suas configurações entre os materiais estudados.

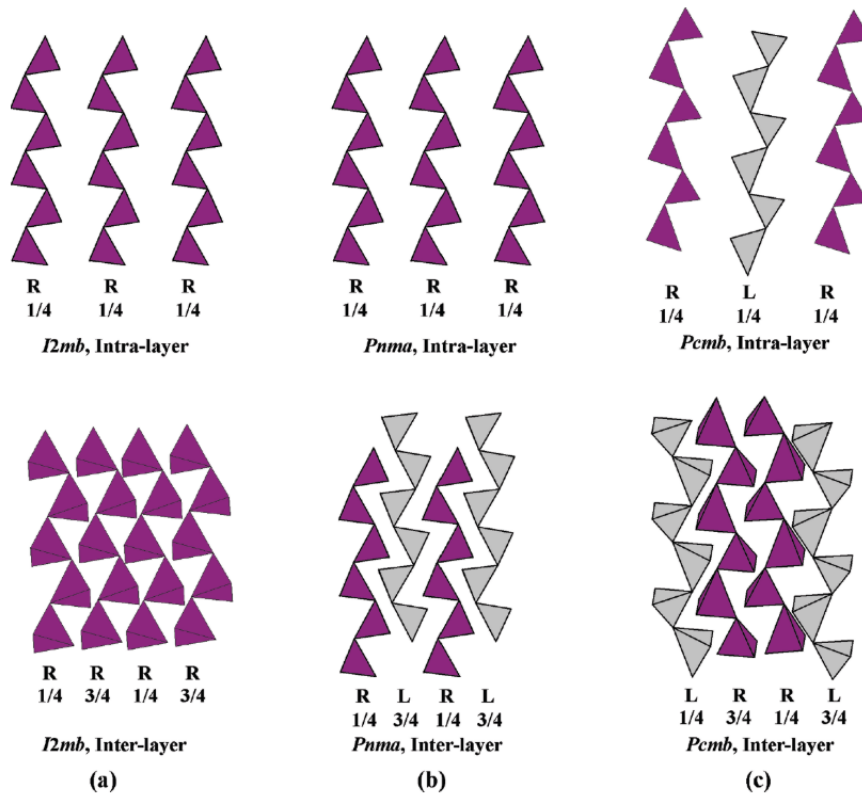


Figura 3 - Ilustração esquemática das orientações relativas das cadeias tetraédricas em brownmillerites. Os arranjos comuns são mostrados em (a) e (b), enquanto o do *Pcmb* é mostrado em (c). A figura superior em cada um mostra as orientações da cadeia em uma camada tetraédrica, em $y = 1/4$, com o eixo a vertical e o eixo c horizontal. A figura inferior mostra uma vista aproximadamente ao longo do eixo b para duas camadas em $y = 1/4$ e $3/4$. Em *I2mb*, (a), as cadeias têm a mesma orientação dentro de uma camada e entre as camadas. Em *Pnma*, (b), as cadeias têm a mesma orientação dentro de uma camada, mas orientação oposta em relação à camada vizinha. No *Pcmb*, (c), as cadeias têm orientações opostas em relação às cadeias vizinhas dentro da mesma camada e na camada adjacente [76].

Tabela 1 - Grupos de espaço comum de Brownmillerita e suas diferentes configurações [76].

Composto	$b > c > a$	$b > a > c$	$c > b > a$	$a > b > c$
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [82]	Pnma^a [#62]	Pcmn		
$\text{Sr}_2\text{GaMnO}_5$ [83]	I2mb [#46]	Ibm2		Ima2^a
$\text{Sr}_2\text{FeCoO}_{5,29}$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [84]	Imma^a [#74]	Icmm		
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0.7, 0.8$) [80]	Pcmb [#57]		Pbcm^a	

4.1.1. FERRITAS DE CÁLCIO

A *brownmillerita* $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é um material antiferromagnético [85] com rede cristalina ortorrômbica (space group *pnma* nº 62) [22], [85]. Tem uma temperatura de Néel em torno de 447°C com um fraco momento ferromagnético e ponto de fusão de ~1449°C [85]. A Figura 4 apresenta a disposição dos átomos desse composto na célula unitária.

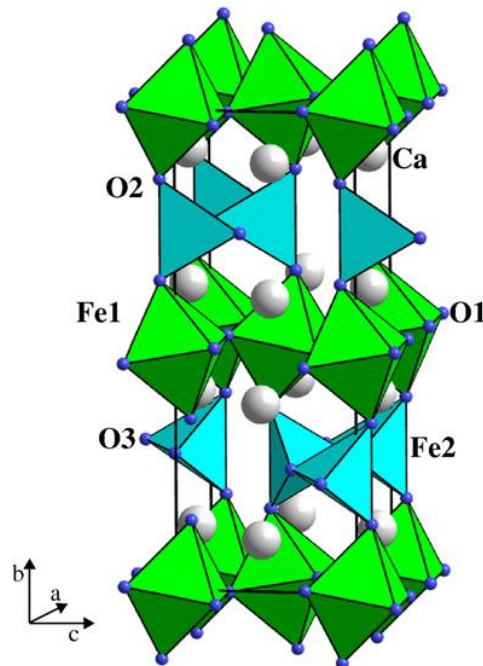


Figura 4 - Estrutura do cristal de brownmillerita de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [22].

Algumas pesquisas reportam o uso de dopantes (como Co e Mn) neste tipo de material para melhorar suas propriedades elétricas. Essa troca catiônica na estrutura pode afetar fortemente o estado de oxidação e formar simultaneamente defeitos de oxigênio no $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, os quais são responsáveis pela atividade catalítica e as propriedades elétricas [53, 54, 55, 86]. A Tabela 6 apresenta um comparativo entre as propriedades elétricas e térmicas de cátodos de ferrita de cálcio pura e com alguns dopantes encontrados na literatura, utilizando o CGO como eletrólito. Os valores obtidos para os materiais dopados apresentam propriedades elétricas bastante superiores, um forte indicativo para que estes sejam estudados de maneira mais aprofundada.

Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades elétricas e térmicas de cátodos de ferrita pura e dopada, utilizando o céria dopada com gadolínio (CGO) como eletrólito. T_c = temperatura de calcinação; T_s = temperatura de sinterização; R_p = Resistência de polarização; σ = condutividade.

	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [22]	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_5$ [56]	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_5$ [53]	$\text{CaAl}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ [75]
σ (800°C)	0,6 S.cm ⁻¹	80 S.cm ⁻¹	6,5 S.cm ⁻¹	0,83 S.cm ⁻¹
α (300-800°C)	13,1x10 ⁻⁶ K ⁻¹	13,5x10 ⁻⁶ K ⁻¹	13,3x10 ⁻⁶ K ⁻¹	12,6x10 ⁻⁶ K ⁻¹
T_c	800°C/4h	400°C	400°C	x
T_s	1150°C/5h	1000°C/4h	1000°C/4h	1280°C/5h
R_p (700/750°C)	x	0,23 Ω .cm ²	0,22 Ω .cm ²	x
E_a	0,41 eV	0,78 eV	0,58 eV	0,96 eV

Em relação à condutividade iônica nas ferritas de cálcio, tem se obtido bons resultados, apresentando valores superiores aos das ferritas com estrutura perovskita que possuem Al [22]. Entretanto, quando comparadas as perovskitas cúbicas a base de ferrita ($\text{SrFe}(\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ ou $\text{Sr}(\text{La})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$), a condução iônica é de 10-30 vezes menor [2, 3]. Um dos fatores importantes na análise desse comportamento é a baixa concentração de vacâncias de oxigênio nas camadas octaédricas do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Defeitos do tipo Frenkel favorecem a formação de íons extras de oxigênio nas camadas tetraédricas e vacâncias nas camadas octaédricas de Fe-O [22]. Já os defeitos do tipo Schottky requer a difusão do cátion, o que é desfavorável nas cerâmicas densas [89]. Para qualquer mecanismo microscópico, a E_a para condução iônica ($147 \pm 5 \text{ kJ/mol}$), deve incluir não apenas a contribuição da migração do íon, mas também a energia para a formação do defeito. O valor dessa E_a está bastante próximo das energias de ativação do transporte iônico das ferritas cúbicas, onde uma parte significativa das vacâncias de oxigênio está presa em microdomínios e defeitos aglomerados [87], [88], [90].

Como a energia de migração é substancialmente maior nas camadas tetraédricas que nas octaédricas das brownmirellita [89], tal comportamento indica que os efeitos energéticos relevantes para a formação de vacâncias móveis em blocos de peroviskita de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ são similares aquelas ferritas do tipo peroviskita. É possível que o baixo nível de condução iônica das ferritas de cálcio esteja relacionado as restrições estereológicas (impedimentos estéricos).

Em tese, a difusão do íon pode ser afetada pelos seguintes fatores estruturais:

- Volume livre da rede: $V_{sf} = \frac{V - V_{ion}}{V}$, V: volume total da célula, V_{ion} : Volume do íon.
 - $V_{sf}(\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5) = 0,433$
 - $V_{sf}(\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5) = 0,410$
- Tamanho do canal disponível para mobilidade dos ânions de oxigênio (obtido através do refinamento Rietveld);

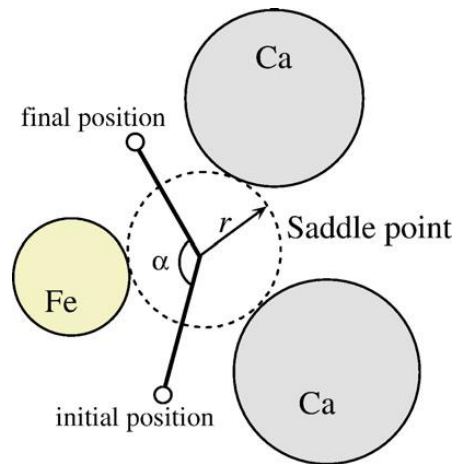


Figura 5 - Ilustração esquemática do raio do canal de migração iônica (r) na vizinhança do ponto de sela e do ângulo que expressa a não linearidade da trajetória de salto (α). O salto do íon ocorre no plano formado por cátion de ferro e cálcio [22].

- A curvatura da trajetória do salto é expressa pelo ângulo α ;
- $\langle r \rangle$ é calculado considerando o maior círculo que pode ser colocado entre os dois cátions e um ânion;
- Existe um raio crítico para esse canal;

Alguns parâmetros estruturais também influenciam no mecanismo de condução iônica, como a ligação O2-O3 (Figura 6) no qual forma um caminho de difusão extremamente distorcido, tornando assim improvável o transporte iônico no eixo b da estrutura brownmirellita [22]. Como pode ser observado na figura a seguir, o produto vetorial $r \times |\cos(\alpha)|$ é o comprimento das flechas que indicam o salto da trajetória das vacâncias, onde a probabilidade máxima do salto pode ser esperada para os dos íons ao longo das camadas octaédricas e, possivelmente, tetraédricas. Nas camadas tetraédricas o caminho da trajetória não é linear.

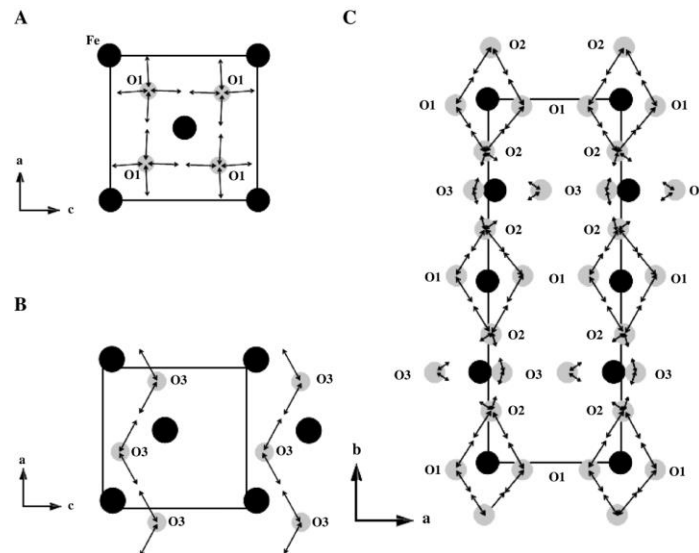


Figura 6 - Direção e probabilidade do salto dos íons elementares na rede $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, estimados a partir de parâmetros estereológicos: (A) camadas octaédricas ao longo do plano (010), (B) camadas tetraédricas, (C) na direção perpendicular ao longo do eixo b. Retângulos representam a seção transversal da célula unitária [22].

4.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Conceitualmente, as células a combustível são definidas como sendo conversores eletroquímicos, também conhecidas como células galvânicas, no qual utilizam a energia livre das reações químicas para produzir corrente elétrica [61], [91], [92]. Esses dispositivos se destacam das demais células devido a sua vida útil, que nesse caso é determinada pelo consumo dos eletrodos, no qual seu desempenho está diretamente ligado ao acúmulo de produtos da reação, promovendo assim a redução do mesmo. O seu funcionamento está diretamente ligado ao fluxo de combustível alimentado externamente, e sua eficácia é pouco comprometida pela degradação dos seus componentes [93]. Os componentes básicos que compõe essas células são: o eletrólito, os eletrodos (cátodo e ânodo), interconectores e selantes.

Em geral, a classificação das células a combustível é feita pela natureza do seu eletrólito. Cada tipo conversor tem uma aplicação específica, onde entre eles mesmo, suprem a deficiência operacional, como a temperatura de operação, taxa de reação, combustível utilizado, etc. [94]. A Tabela 3 apresenta os 5 principais tipos de células a combustível e suas aplicações.

Tabela 3 - Tipos de células a combustível e suas aplicações.

Tipo de Célula a combustível	Eletrólito (íon)	Temperatura de operação	Aplicação
Alcalina	KOH (OH ⁻)	50-200°C	Utilizado em veículos espaciais, por exemplo, Apollo, Shuttle.
Trocadoras de prótons	Polímero: Nafion® (H ⁺)	30-100°C	Os veículos e aplicações móveis, e para sistemas de mais baixa co-geração de energia
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₃ (H ⁺)	~220°C	Um grande número de sistemas de co-geração de 200 kW.

Carbonato fundido	Carbonatos Fundidos (CO_3^{-2})	$\sim 650^\circ\text{C}$	Indicado para sistemas de cogeração em média e grande escala, até a capacidade MW
Óxido Sólido	Condutores iônicos (O^{-2} ou H^+)	500-1000°C	Apropriado para todos os tamanhos de sistemas de cogeração, 2kW para multi-MW.

A diferenciação dos eletrólitos consiste basicamente na forma que acontece o processo de condução do íon e o tipo de íon que são transferidos através do eletrólito. Como mostrado na tabela anterior, os principais íons são o H^+ , OH^- , O^{-2} e o CO_3^{-2} . Além disso, os produtos da oxidação do combustível também são distintos. A Figura 7 apresenta esquematicamente qual a direção de condução dos íons e seus produtos de reação.

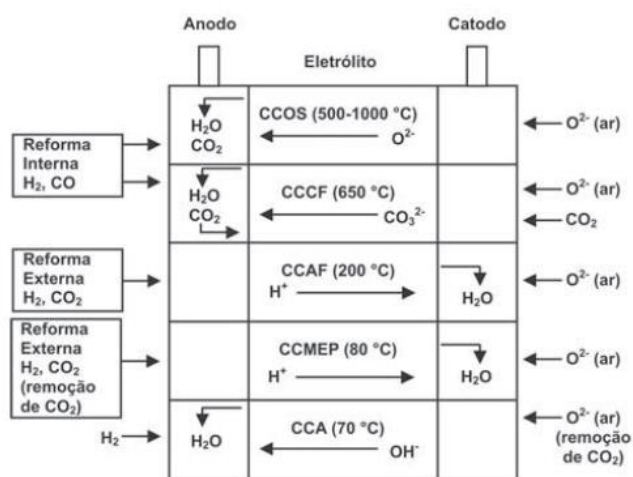


Figura 7 - Alguns tipos de células a combustível e seus processos de reação. (CCOS: célula a combustível de óxido sólido; CCCF: célula a combustível de carbonato fundido; CCAF: célula a combustível de ácido fosfórico; CCMEP: célula a combustível de eletrólito membrana polimérica; CCA: célula a combustível alcalina.) [61].

4.2.1. Células a Combustível de Óxido Sólido

A Figura 8 apresenta de maneira esquemática o funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido. O cátodo e o ânodo são eletrodos porosos, onde o primeiro se

encontra em contato com o gás oxidante, enquanto que o segundo é alimentado com o combustível, separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo [91]. O combustível, primeiramente, é oxidado no ânodo gerando elétrons e prótons, onde os elétrons serão conduzidos por um circuito externo até o cátodo. A partir daí, o oxigênio será reduzido quando “reagem” com os elétrons, gerando os íons oxigênio, que serão difundidos até os eletrólitos. Por fim, esses íons são conduzidos até o ânodo, e se combinam com os íons de hidrogênio, formando água e elétrons como produtos de reação [93]. A corrente é do tipo contínua e ela retorna para o ciclo de funcionamento, ajudando também a promover o aumento da redução do oxigênio no cátodo.

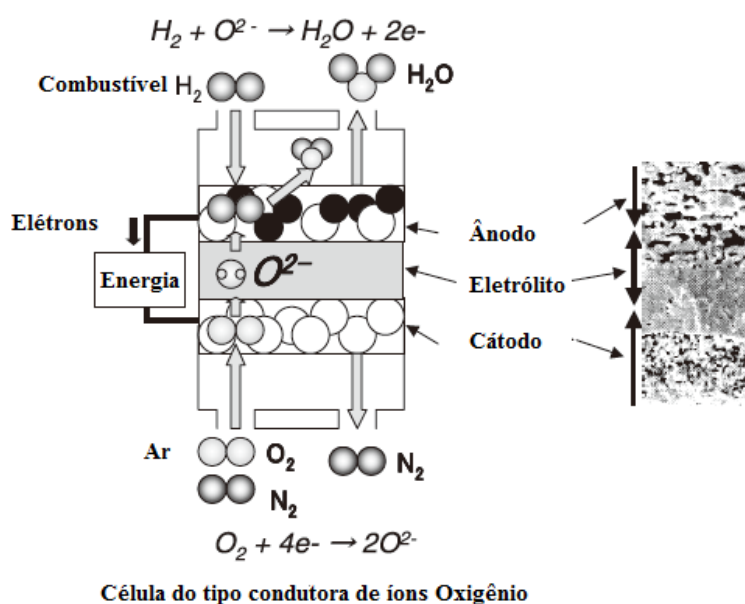


Figura 8 - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido [93].

Para essa conversão são utilizados combustíveis químicos que promovem a reação eletroquímica nos eletrodos, como o hidrogênio, álcoois (Etanol, metanol e etc.), biocombustíveis, etc. [61].

A célula a combustível de óxido sólido se destaca como sendo uma tecnologia com baixo impacto ambiental, gerando eletricidade através de reações eletroquímicas, com boa eficiência [95]. Um outro foco no desenvolvimento e pesquisa das SOFC é a tolerância ao monóxido de carbono, o que viabiliza a utilização de combustíveis como os hidrocarbonetos [96]. São observados também algumas vantagens sobre os sistemas de conversão de energia tradicionais, como, confiabilidade, modularidade, capacidade de adaptação de combustível e, principalmente, níveis muito baixos de emissões de NO_x e SO_x [95].

Os materiais para os componentes de uma SOFC são selecionados com base nas suas propriedades de condução elétrica; compatibilidade química; estabilidade estrutural a altas temperaturas e durante a fabricação da célula e expansão térmica semelhante entre os diferentes componentes [95]. O eletrólito denso é um óxido cerâmico inorgânico e por essa natureza opera em elevadas temperaturas, tipicamente entre 500 e 1000 °C [97].

As aplicações de *SOFC* de maior desenvolvimento são aquelas para unidades estacionárias destinadas à produção de algumas dezenas de kW de potência elétrica [98]. Tais unidades estacionárias são utilizadas principalmente em hospitais, condomínios residenciais, construções comerciais, etc. Devido a sua temperatura de operação ser alta, o processo gera um grande volume de vapor decorrente do calor liberado, que pode ser reaproveitado também no processo de geração de energia em turbinas a gás (cogeração), aumentando o rendimento para acima de 80 % [61], [95].

4.2.2. Cátodos para as SOFC

O comportamento dos materiais que constituem o cátodo é muito dependente da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e processos de deposição [99]. Em células que operam a baixas temperaturas, esse eletrodo é frequentemente uma resistência limitante por causa do seu elevado sobrepotencial, que é usualmente muito maior do que os sobrepotenciais anódicos [99].

Os cátodos possuem um papel fundamental no desempenho das células a combustível de óxido sólido, pois é a região que produz os íons de oxigênio (através da redução do gás oxidante) que são responsáveis pela oxidação do combustível, como dito anteriormente. Por isso, a reação de redução do oxigênio no eletrodo óxido é uma etapa elementar no ciclo, influenciando diretamente na taxa de reação de todo o processo [100], [101]. Essa reação envolve diversos sub-processos como a difusão da fase gasosa nos poros do eletrodo, transferência do gás oxigênio para o eletrodo (adsorção, transferência de carga, etc.) e a transferência dos íons oxigênio para interface eletrodo/eletrólito [101], [102].

As reações de estado sólido de sistemas eletroquímicos envolvem uma complexa interação de espécies móveis iônicas e eletrônicas, e moléculas [102]. Esses eletrodos são constituídos por uma camada porosa, uma cerâmica de condução mista (iônica e eletrônica), ativa eletroquimicamente [100], [102]. Embora seja uma etapa bem conhecida, a reação de redução do oxigênio ainda é pouco compreendida. A teoria mais aceita é a que o oxigênio é

reduzido em uma região finita do contorno de tripla fase, onde o gás oxigênio, o condutor misto e o eletrólito coexistem (Figura 9a) [102].

A visão mais tradicional desses processos eletroquímicos é de que essa reação ocorre com a transferência de carga através de uma interface bidimensional entre as fases envolvidas. Ainda há uma extensão dessa afirmação que considera o contorno de tripla fase (CTF) como uma “interface” unidimensional onde a reação é confinada [101], [102]. Adller, *et al.* propôs um novo mecanismo onde envolve múltiplas etapas ocorrendo em diferentes locais e um espaço tridimensional macroscopicamente definido (Figura 9b). Sendo assim, esse mecanismo não é matematicamente possível sem uma descrição de tridimensionalidade do fenômeno físico, rompendo com a visão mais clássica.

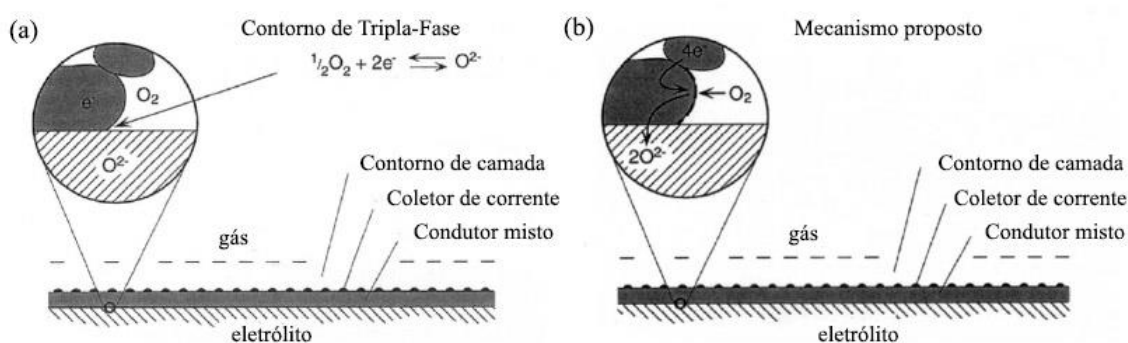


Figura 9 - (a) Visão clássica da reação de redução do oxigênio no cátodo e (b) mecanismo proposto [102].

Os cátodos para as SOFC devem seguir alguns requisitos básicos necessários para o funcionamento, são eles:

- Apresentar alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (RRO);
- Apresentar alta condutividade iônica e eletrônica, em uma ou combinação de estruturas;
- Ser estável em atmosferas de alta pressão de oxigênio e em aquelas que contêm CO_2 ;
- Apresentar boa compatibilidade, quanto ao coeficiente de expansão térmica, aderência e reatividade, com outros componentes da célula, principalmente com aqueles que mantêm contato direto;
- Apresentar microestrutura porosa e estável mediante as diversas condições de operação da célula;

Analisando pontualmente a reação de redução, a Figura 10 apresenta um esquema proposto das etapas do mecanismo. O oxigênio gasoso, primeiramente, sofre adsorção dissociativa na superfície do condutor misto, formando espécies O^{n-} (n refere-se ao estado de oxidação parcial desconhecido $0 \leq n \leq 2$ do oxigênio adsorvido). A espécie parcialmente reduzida de O^{n-} migra pela superfície em direção a CTF onde é completamente reduzido ou incorporado no condutor misto [103], [104]. A importância de se conhecer cada passo dessa reação é fundamental na performance das células e assim auxiliar nas pesquisas de desenvolvimento de materiais e tecnologias de fabricação de cátodos de alto desempenho para as SOFC's.

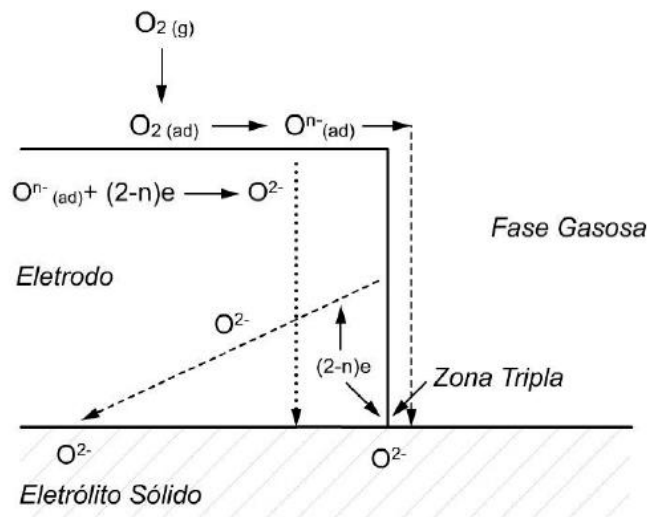


Figura 10 - Esquema proposto para a redução do oxigênio em um condutor misto [104].

4.3.TERMOELÉTRICOS

Como já foi dito anteriormente, diversas tecnologias energéticas que visam a integração com a sustentabilidade, vem gerando cada vez mais interesse no campo da pesquisa e desenvolvimento. Além das células a combustível, dispositivos de conversão, conhecidos como termoelétricos, ganham cada dia mais espaço em diversos estudos e aplicações. O fenômeno foi descoberto por Peltier em 1834, onde a energia térmica de um gradiente de temperatura pode ser convertida em energia elétrica e vice-versa [105, 106]. Com o avanço no desenvolvimento de novos materiais ao longo do tempo, esses dispositivos começaram a ganhar notoriedade, principalmente com o surgimento dos materiais semicondutores [106–108].

Durante a conversão direta entre eletricidade e gradiente de temperatura, existem três efeitos termoelétricos predominantes, que explicam o comportamento do fenômeno, são eles o efeito Seebeck, o efeito Peltier e o efeito Thomson [107]. O estudo desses três efeitos são

fundamentais para direcionar o desenvolvimento do material em determinada aplicação. A Figura 11 apresenta um modelo esquemático de funcionamento de um dispositivo termoelétrico.

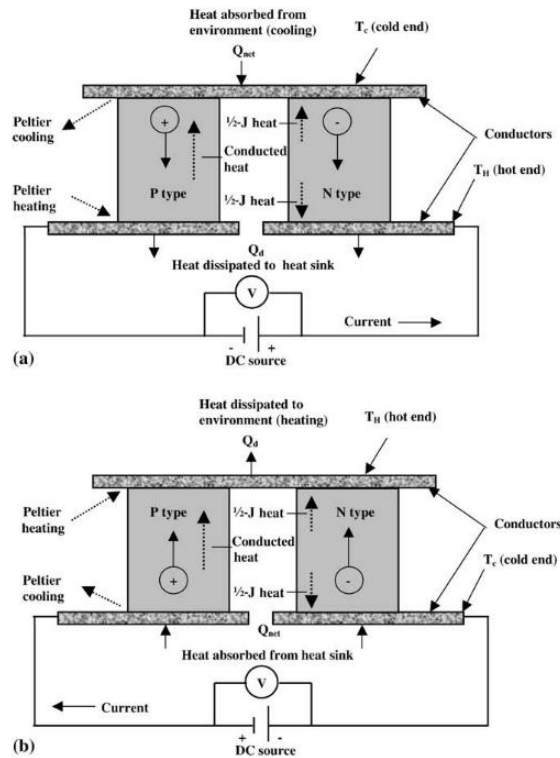


Figura 11 - Esquema da operação do módulo termoelétrico (a) modo de resfriamento; (b) modo de aquecimento [105].

4.3.1. Efeito Seebeck

O físico alemão Thomas Johann Seebeck descobriu em seus experimentos o efeito termomagnético, induzido pela diferença de temperatura do sistema, e mais tarde o físico dinamarquês Hans Christian Ørsted observou que esse efeito é induzido por uma corrente elétrica e deu o nome de termoeletricidade [109].

O efeito Seebeck tem origem na distribuição assimétrica no transporte de elétrons sob um gradiente de temperatura, levando a uma força eletromotriz, como mostra a Figura 12 [110]. Em outras palavras, em um circuito aberto com a diferença de temperatura em duas junções, uma diferença de potencial elétrico (voltagem) nos dois terminais se acumularia [109]. O efeito Seebeck é expressa pela seguinte equação:

$$\Delta S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde ΔS é o coeficiente Seebeck relativo dos materiais a e b, S_a e S_b são coeficientes Seebeck absolutos dos materiais a e b, e V é a força termoelétrica.

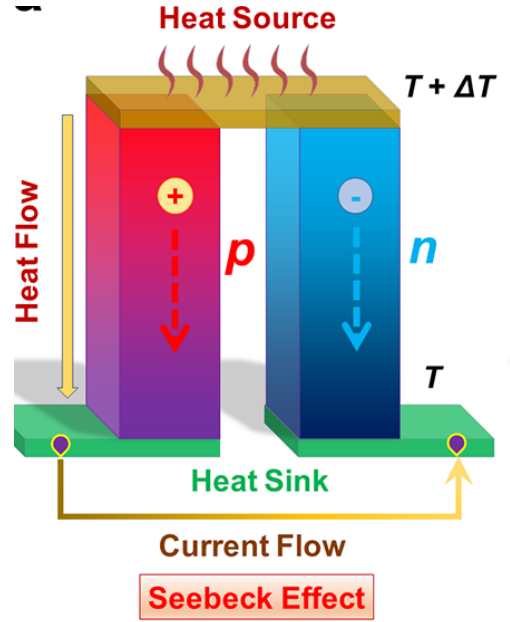


Figura 12 - Diagrama esquemático do efeito Seebeck [110].

4.3.2. Efeito Peltier

O efeito Peltier consiste em um circuito fechado, formado por dois materiais diferentes com uma corrente elétrica aplicada, onde o calor pode ser gerado em uma junção, mas removido em outra, em outras palavras, pode resultar em aquecimento e resfriamento nas junções [109, 111]. Isso ocorre por que quando a corrente flui através de uma interface, o calor é absorvido (resfriamento) ou rejeitado (aquecimento) devido à diferença na energia térmica transportada pelos portadores de carga (elétrons ou lacunas) nos dois materiais [112].

Variando a direção da corrente elétrica, os processos de fluxo de calor também se invertem, sendo assim, a junção pode se comportar como um aquecedor ou resfriador [109], [110, 112]. Esses processos térmicos na junção, são proporcionais a corrente elétrica (I), e podem ser relacionados através da seguinte equação:

$$\frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} \cdot I = (\pi_a - \pi_b) \cdot I \quad (\text{Eq. 2})$$

onde π_{ab} é o fator de Peltier relativo dos materiais a e b, π_a e π_b são os fatores Peltier absolutos dos materiais a e b, Q é a energia térmica, t é o tempo de passagem da corrente e I é a corrente elétrica. A Figura 13 representa o diagrama esquemático do efeito Peltier.

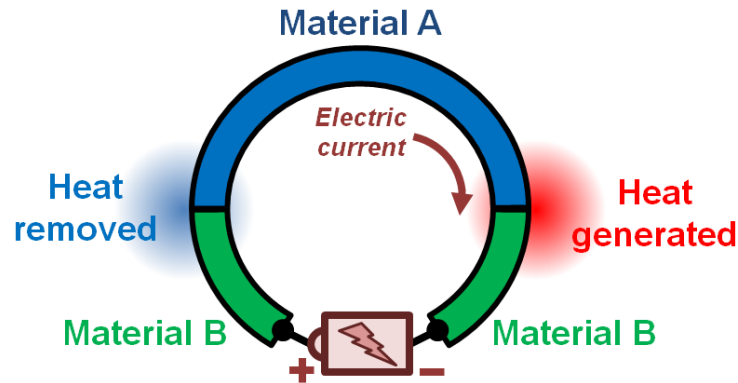


Figura 13 - Diagrama esquemático do efeito Peltier [109].

4.3.3. Efeito Thomson

Após um tempo das descobertas dos fenômenos descritos anteriormente, William Thomson observou uma relação entre os dois efeitos (Seebeck e Peltier), que ficou conhecido como efeito Thomson. Esse princípio é descrito como, quando uma corrente elétrica é aplicada a um material e ao mesmo tempo existe um gradiente de temperatura, um resfriamento ou aquecimento reversível pode ocorrer nesse condutor homogêneo [105], [109], [110], [113]. O calor absorvido ou liberado é proporcional à corrente elétrica (I) e ao gradiente de temperatura (∇T), são relacionados na seguinte equação:

$$dQT = \frac{\tau \cdot I \cdot dT}{dx} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde τ é o fator Thomson. Com a corrente elétrica fluindo para o lado quente e um gradiente de temperatura positivo, um coeficiente de Thomson positivo significa que o material absorve calor [109]. A relação dos três efeitos pode ser observada a seguir:

$$\pi_{ab} = S_{ab} \cdot T \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{dS_{ab}}{dT} = \frac{\tau_a - \tau_b}{T} \quad (\text{Eq. 5})$$

O efeito Thomson tem uma pequena parcela de contribuição para o processo de conversão energética durante o processo termoeletrico [110]. No entanto, em grandes gradientes de temperatura, em dispositivos reais, esse efeito deve ser levado em conta durante

a concepção do projeto. A Figura 14 mostra o diagrama esquemático do processo que ocorre no efeito Thompson.

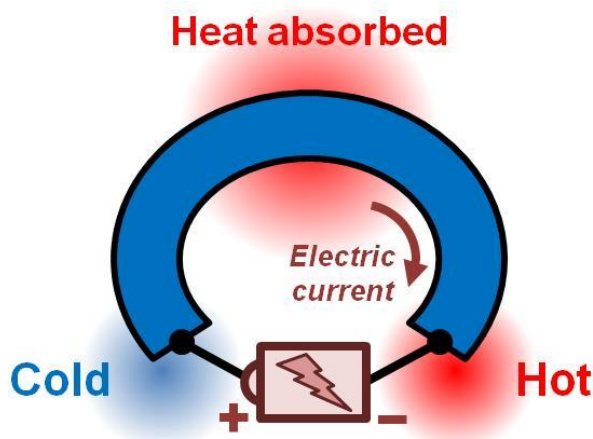


Figura 14 - Diagrama esquemático do efeito Thompson [109].

4.4. REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)

Dispositivos de conversão eletroquímica, como as células a combustível, utilizam como um dos combustíveis mais eficientes e sustentáveis, o hidrogênio (H_2). Diversos desafios são observados quando se fala na produção do H_2 , como o seu armazenamento, a forma de obtenção, etc. A reforma a vapor é o principal processo utilizado na produção (em torno de 48 % da produção mundial), podendo ser obtido através de combustíveis fósseis, e também pela eletrólise da água (cerca de 4 %) [114–116].

A eletrólise da água vem ganhando espaço na produção do H_2 . Essa forma de obtenção tem potencial para se tornar uma fonte sustentável de hidrogênio para alimentar as células a combustível, removendo aqueles que promovem a produção de CO_2 (CH_4 , CH_3OH , etc.) [115], [117], [118]. Porém, algumas barreiras ainda precisam ser ultrapassadas para que sua aplicação em escala industrial seja viável. Uma delas é a ineficiência dos eletrocatalisadores disponíveis para reação de evolução do oxigênio [118].

O processo de eletrólise da água, em resumo, ocorre com a quebra da molécula de água, no qual ocorre a liberação dos gases hidrogênio e oxigênio, produzidos no cátodo e no ânodo, respectivamente. O eletrólito pode ser ácido ou alcalino. A reação de oxirredução, não espontânea, promove a quebra das ligações da água por meio da passagem de uma corrente elétrica, de acordo com a reação global mostrada na Eq. 6 [119], [120].



Na eletrodecomposição da água, dois processos, ou duas semirreações acontecem, a reação de evolução do oxigênio (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) e a reação de evolução do hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*). Em meio básico, a HER é uma semirreação catódica, onde ocorre a formação das espécies OH^- através da quebra da molécula de água pela corrente elétrica (Eq. 7), e a OER é uma semirreação anódica, que vai promover a oxidação das espécies OH^- , produzindo água líquida e gás oxigênio (Eq. 8) [120]–[122]. Para dar início à essas reações de eletrodecomposição, o requisito mínimo da tensão teórica aplicada é de 1,23V à temperatura ambiente (25°C) [120]. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático do processo de eletrólise da água.

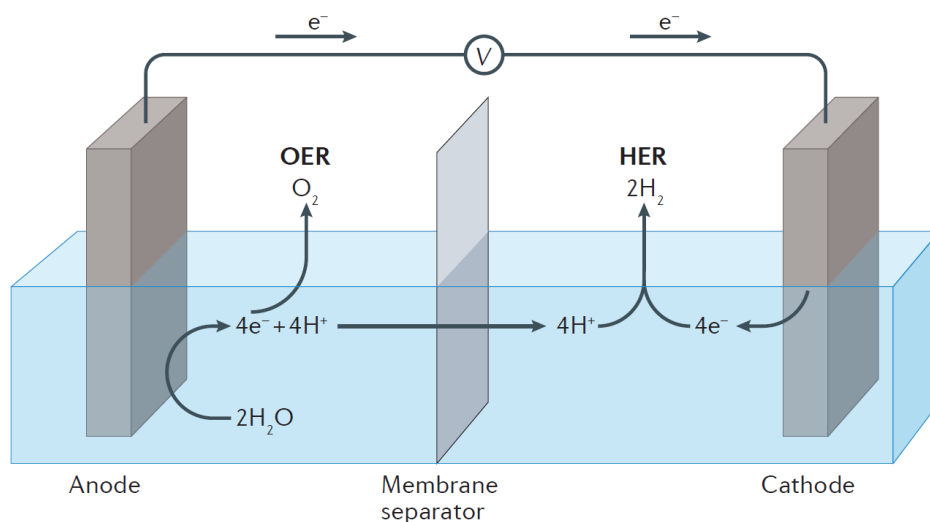
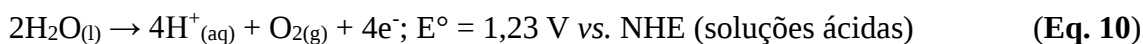
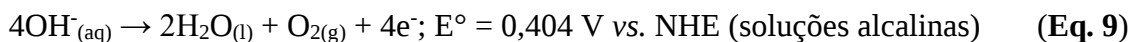


Figura 15 - Esquema do mecanismo das semirreações no processo de eletrólise da água [120]

A OER possui uma sequência maior de passos, tendo assim uma cinética mais lenta, e consequentemente, um consumo maior de energia do sistema [123]. Essas etapas envolvem prótons e elétrons, e depende fortemente do pH da solução [124]–[126]. Em meio ácido e neutro duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas para quatro prótons (H^+) e oxigênio molecular (O_2), já em meio básico os grupos hidroxilas (OH^-) são oxidados e transformados em H_2O e O_2 [127].

Como dito anteriormente, a cinética da OER se torna bastante lento devido a transferência de elétron em cada etapa, o que resulta num grande sobrepotencial [127]. Os potenciais de meia célula no equilíbrio (E°) a 1atm e 25°C para OER são:



Devido a cinética lenta da OER, os eletrocatalisadores com alta atividade se tornaram a chave para o processo de eletrólise da água, diminuindo barreiras de energia ao longo das etapas [128]–[131]. Em geral, os catalisadores com melhores resultados são baseados em metais nobres (como Ir e Ru) e o seu custo associado é bem elevado, inviabilizando a aplicação em escala industrial [130]. Por isso, vem se buscando alternativas mais baratas, ou seja, materiais que sejam encontrados em abundância na terra, e com atividades catalíticas próximas ou até maiores que esses metais nobres [127], [130].

Os catalisadores baseados em metais de transição e seus óxidos e hidróxidos vem se mostrando superior e mais estável do que os metais nobres, porém apenas em pH alcalino [132]. Por outro lado, a eficiência na produção de H_2 é menos eficiente, devido ao eletrólito não poder fornecer de imediato os prótons ao cátodo após a divisão da água com um $\text{pH} = 14$ [132], [133]. Entre esses catalisadores, as ferritas (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co, Ni, Ca, Fe, etc.}$) vem despertando interesse nessa aplicação, apresentando uma estrutura complexa, em geral, perovskitas, e propriedades versáteis que permitem uma combinação com outros metais de transição, calcogênios, carbetos, nitretos, etc. [134–137].

As estratégias para melhorar a atividade catalítica (redução do sobrepotencial), durabilidade a longo prazo, capacidade de trabalhar em toda a faixa de pH e resistência à corrosão eletroquímica são os principais focos na pesquisa e desenvolvimento de eletrodos mais eficientes para OER [138]. A atividade catalítica é o ponto crucial para classificar os catalisadores, onde o sobre potencial função da energia gasta (mV) para gera uma densidade de corrente (J) de 10 mA cm^{-2} durante o mínimo de 10h de operação. A partir disso, como mostra a Figura 16, são classificados como: catalisadores ideais (200-300 mV), excelentes (300-400 mV), bons (400-500 mV) e satisfatórios (além de 500mV) [127].

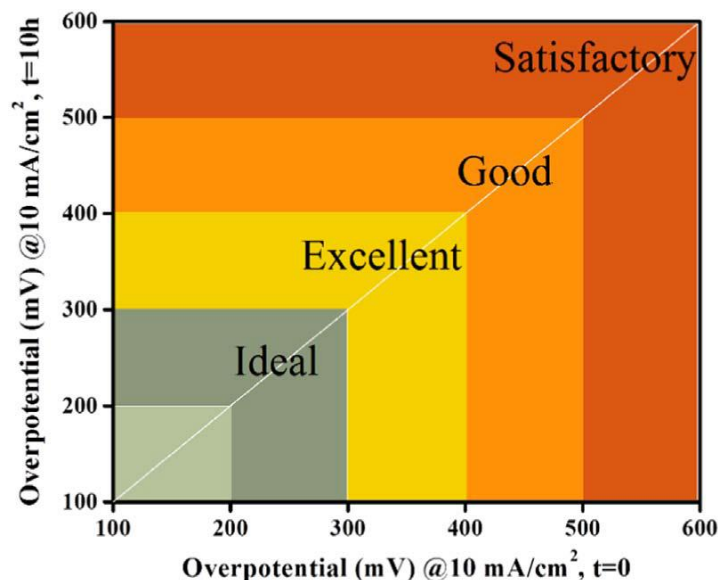


Figura 16 - Classificação dos catalisadores para OER, relacionando o valor do sobrepotencial para gerar uma corrente de 10 mA cm^{-2} [127].

4.5. TEORIA DE BANDAS EM SÓLIDOS

Algumas propriedades magnéticas e eletrônicas de materiais sólidos, são compreendidas através do comportamento dos elétrons no átomo, e como estes se arranjam nestas configurações. Basicamente, os elétrons ocupam uma nuvem de probabilidade (conhecida como eletrosfera) de acordo com seus níveis energéticos, em relação ao núcleo do átomo. As camadas mais externas são conhecidas como camadas de valência e participam diretamente das ligações químicas, condução dos elétrons, etc.

A partir disso, pensamos primeiramente no elétron assumindo níveis discretos de energia no átomo, podendo “saltar” entre esses de forma não linear. Ou seja, se comportando como uma onda. Quando os átomos estão suficientemente próximos um dos outros, esses elétrons interagem entre si, promovendo uma superposição das funções de onda e consequentemente resultando num desdobramento de mais níveis energéticos [139]. Portanto, um determinado nível de energia do sistema é desdobrado em dois níveis de energia distintos quando começa a haver a superposição e a separação entre os níveis aumenta à medida que diminui a distância interatômica. Na Figura 17, pode-se observar o comportamento dos níveis de energia em um sistema contendo seis átomos.

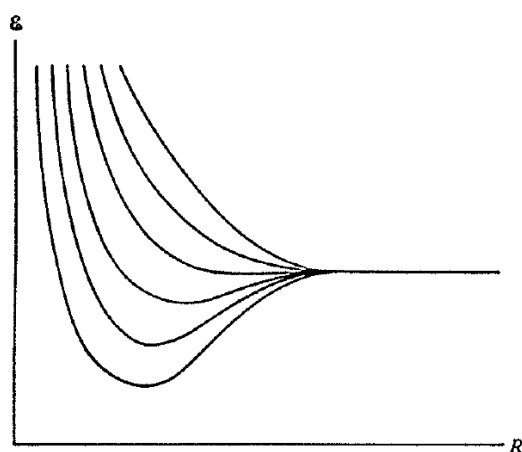


Figura 17 - Esquema do desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R entre átomos adjacentes [139].

Expandindo esse conceito da interação de átomos isolados para um sólido, onde existem um número absurdamente grande de átomos interagindo ($\sim 10^{23}$ átomos/mol), observa-se uma quantidade de desdobramento exorbitante, no qual os valores dos níveis de energia permanecem praticamente na mesma magnitude. Essa proximidade, forma uma espécie de banda contínua de energia [139], [140].

Os elétrons ocupam as bandas de energia a partir do Princípio de Exclusão de Pauli, de forma análoga ao que acontece nos átomos com muitos elétrons. Essas bandas são chamadas de *Bandas Permitidas*, pois possuem níveis de energia para acomodar os elétrons e podem ser chamadas de banda de valência e banda de condução [141]. Já as *Bandas Proibidas*, são regiões na qual não há níveis de energia eletrônicos (*Band Gap*) [139]. A banda com mais alto nível energético pode estar preenchida, parcialmente preenchida ou vazia. Quando uma está vazia ou parcialmente preenchida, chamamos essa de banda de condução e a outra totalmente preenchida pelos elétrons, de banda de valência. Em geral, os materiais podem ser classificados como condutores, isolantes ou semicondutores, a partir da largura do *Band Gap* ou *Banda Proibida*.

A Figura 18 mostra um desenho esquemático de como é realizada essa classificação. Os condutores são em sua maioria, os materiais metálicos, devido a sua estrutura com elétrons livres, onde o *Band Gap* é zero. Ou seja, a banda de valência e de condução se sobrepõe. Os isolantes possuem um *Band Gap* bastante elevado, o qual a energia para superar essa barreira energética é bastante alta ~ 5 eV, o que inviabiliza a condução dos elétrons. Em geral, os isolantes são materiais cerâmicos e poliméricos, com as devidas exceções. Uma terceira classe de materiais nessa classificação são os semicondutores, que possuem valores de *Band Gap*

menores que os observados nos materiais isolantes, $\sim 1\text{-}2$ eV. Essa característica permite que esses materiais sejam aplicados em diversas áreas da eletrônica, possuindo um potencial para novas aplicações.

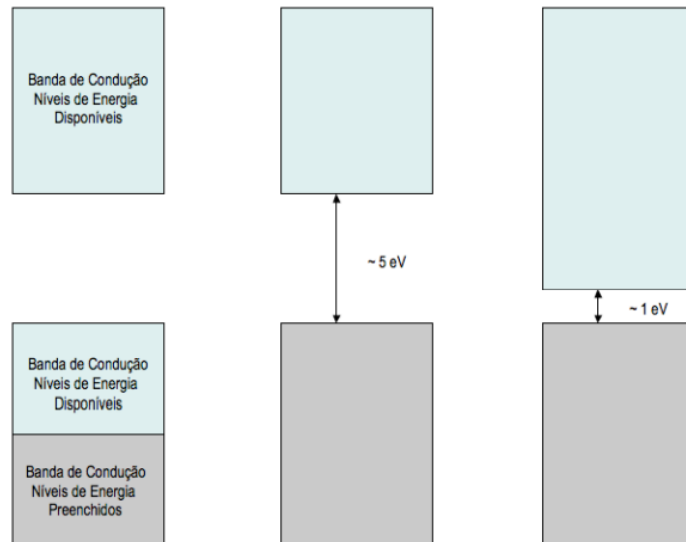


Figura 18 - Desenho esquemático dos tipos de materiais de acordo com as bandas de energia.

Em temperaturas maiores que 0 K os elétrons ganham energia térmica suficiente para “saltar” da banda de valência até uma banda permitida de maior energia, banda de condução, criando buracos na banda de valência. Esses buracos, torna disponível um novo estado de energia favorável, onde os elétrons das outras camadas menos energéticas “saltem” até ele, criando assim um caminho de condução [139]. Nos semicondutores, essa tendência é facilitada devido a largura pequena do *Band Gap*. Além disso, apesar do baixo valor da população relativa entre um estado e outro na banda de valência (Função de Distribuição de Fermi), à temperatura ambiente, o número de estados disponíveis na banda de condução é alto [139], [140].

Os semicondutores possuem mecanismos de condução através da geração de pares elétron-buraco em sua estrutura. Esses defeitos na estrutura, podem ser gerados a partir de uma deficiência do próprio material puro (chamados de semicondutores intrínsecos), ou intencionalmente a partir da dopagem do material de partida (semicondutores extrínsecos). Esse último ainda pode ser classificado de acordo com a natureza do tipo de defeito gerador, ou seja, se existe um elétron excedente na rede (tipo n) ou a falta de um elétron, gerando “buracos” ou vacâncias na estrutura (tipo p), dependendo da espécie do dopante em relação ao átomo presente na rede [142].

A Figura 19 apresenta a configuração em termos da banda de valência de acordo com a sua natureza. O semiconductor intrínseco (Figura 19a) apresenta estados bem definidos em termos das bandas de energia, de valência e de condução, apresentando um *Band Gap* específico. Já os semicondutores extrínsecos (Figura 19b e c), apresentam duas configurações de bandas, uma para os do tipo p e outra para os do tipo n. No semiconductor do tipo n, a impureza doadora promove a formação de um novo nível permitido, também dentro da faixa proibida, mas agora próxima a banda de condução (Figura 19b). Os elétrons em excesso, da espécie doadora, ficam localizados nesse nível doador, com energia E_D , no qual à temperatura ambiente possuem energia suficiente para “saltarem” para banda de condução e se tornando quase todos elétrons “livres”[139], [142]. Portanto, os átomos das espécies doadoras se tornam positivamente carregados. Em cristais do tipo p, as impurezas são chamadas de aceitadoras (Figura 19c), assim cria-se um nível permitido no *Band Gap* próximo a banda de valência, E_A , no qual os elétrons da banda de valência têm uma maior facilidade para “saltar” para esse nível aceitador [142]. Com isso, são criados buracos na camada de valência e os aceitadores ficam carregados negativamente.

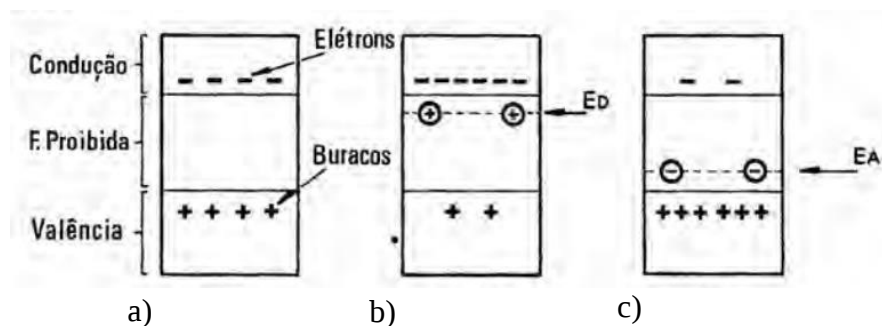


Figura 19 - Banda de valência nos semicondutores a) intrínsecos, b) extrínsecos do tipo n e c) extrínseco do tipo p [142].

4.5.1. Estudo do *Band Gap* em Óxido de Condução Mista

Como visto anteriormente, o *Band Gap* ou simplesmente, a banda proibida, tem grande importância na condução das espécies eletrônicas ao longo das redes cristalinas, e é um dos principais mecanismos estudados no direcionamento de aplicações dos semicondutores. Diversos estudos relatam a influência do *Band Gap*, de acordo com a dopagem, a temperatura de operação, etc., nas propriedades elétricas de óxidos de condução mista, como as ferritas[141], [143–147].

Muitas dessas aplicações são direcionadas para produção de energia, como as células a combustível, membranas de separação de oxigênio, ciclos de combustível solar, entre outras. E um fator importante é que todas elas dependem da participação de vacâncias de oxigênio (V_O) para promover o transporte do oxigênio nos óxidos metálicos [148]. Por isso, se tornou fundamental o avanço dos estudos que favorecessem o entendimento da energia de formação dessas vacâncias na estrutura.

Deml *et al.* [148], apresentou em seu estudo evidências que as entalpias de formação dos óxidos estão relacionadas com as forças de ligação metal-oxigênio e as energias do *Band Gap* estão relacionadas com a energia de redistribuição da densidade eletrônica de V_O . Na qual, a combinação dessas duas propriedades estudadas estão precisamente correlacionadas com a energia de formação das vacâncias, calculadas através de um método computacional, neste mesmo trabalho.

A partir da largura do *Band Gap* (ou seja, o valor da energia da banda) também pode-se evidenciar, por exemplo, a influência da dopagem nas propriedades elétricas. Em geral, o raio iônico do dopante é um fator importante na modificação da estrutura, principalmente nos parâmetros de rede da célula unitária, resultando na alteração do volume da célula. Além do disso, a quantidade de dopante também é fundamental na avaliação da variação das propriedades.

Um estudo utilizando ferrita de Zn-Mg dopada com Y, demonstrou a influência da dopagem no *Band Gap*, onde a substituição da Y na rede, gerou uma redução do mesmo [146]. Como já comentado anteriormente, a relação dos raios iônicos é uma característica importante, no qual, no caso da Y, possui um raio iônico maior do que substituído na rede, promovendo assim uma diminuição no *Band Gap* até certa quantidade. A Figura 20 mostra o resultado encontrado nesse trabalho. Outra associação feita, é de acordo com a resistividade no material (Figura 20a), onde provavelmente, o aumento na quantidade de Y na estrutura pode promover uma saturação na solução sólida e se acumularem nos contornos de grão, aumentando assim a resistividade e consequentemente a energia do *Band Gap*.

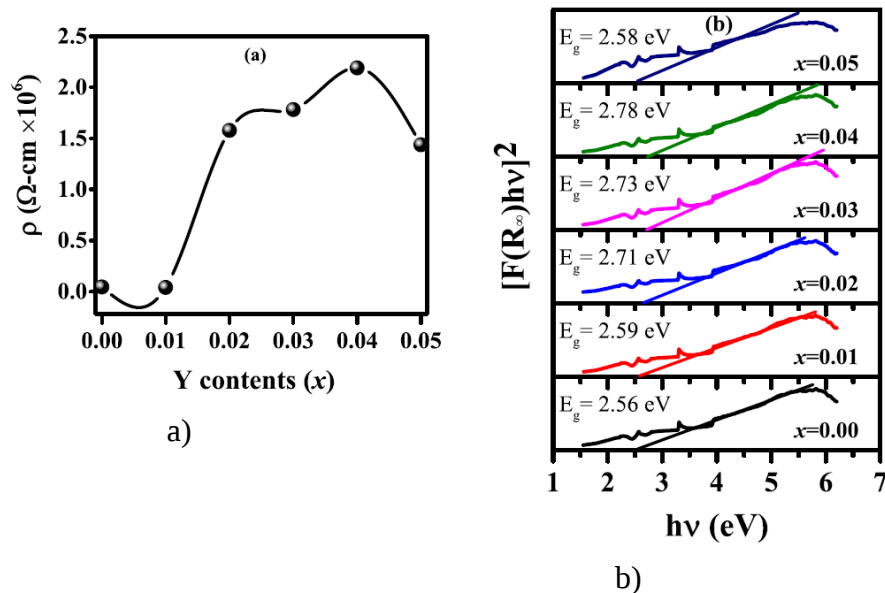


Figura 20 - a) Variação da resistividade com a quantidade de Y e b) influência da dopagem de Y no Band Gap [146].

As ferritas de cálcio são semicondutores do tipo p, com *Band Gap* de aproximadamente 1.8-2.2 eV [149–151]. Devido a sua versatilidade na aplicação, a sua dopagem vem se tornando interessante para o melhoramento das propriedades de condução. Dhankhar, *et al* [152], apresentou resultados bastante interessantes com a dopagem do $\text{C}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com 1 e 3% de cobalto. Evidenciou-se também a redução na energia do *Band Gap*, com a dopagem com Co, sendo de 1.7 eV para 1 %Co e 1.6 eV para 3 %Co. Os métodos de obtenção dos materiais também podem influenciar na estrutura cristalina do material e consequentemente nas bandas de energia.

5. METODOLOGIA

5.1. Obtenção dos Pós: Método Sol-Gel Modificado (CFO-G)

Pós de ferrita de cálcio de composição $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) foram obtidos utilizando o método sol gel modificado pelo uso de gelatina comercial [153], [154], denominado **CFO-G**. A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados durante a preparação dos pós.

Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos, procedência e pureza.

Reagentes	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)
Nitrato de Cobalto hexa-hidratado	$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chem.	99%	291,03
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chem.	99%	236,15
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chem.	98%	404,00
Gelatina (sem sabor)	x	Comercial	x	x

A princípio, foram realizados os cálculos necessários para determinar as quantidades de cada nitrato, utilizando 2g de gelatina. Esses valores podem ser observados na Tabela 5, para todas as amostras do $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$).

Tabela 5 - Quantidade dos nitratos (em gramas) utilizados na síntese dos pós, para 2g de gelatina, afim de se obter $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$.

x	m Ca (g)	m Fe (g)	m Co (g)
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	3,4744	5,9445	0
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_5$	3,4668	5,3379	0,4272
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_5$	3,4590	4,7341	0,8525
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_5$	3,4512	4,1330	1,2759
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$	3,4434	3,5346	1,6974

A primeira etapa da síntese, consiste em diluir a gelatina em 50 mL de água destilada em um béquer sob um agitador/aquecedor magnético à uma temperatura de aproximadamente 50°C, até a homogeneização da mistura. Em seguida, adiciona-se os nitratos de cálcio e ferro, respectivamente, com um intervalo de 1h entre eles, elevando a temperatura para 75 °C. Para as amostras com cobalto, este é incorporado por último à mistura. Após a última adição do reagente, a temperatura é aumentada para 95 °C, mantendo-se assim até o fim da reação (aproximadamente 2h), que se dá pela formação de uma resina polimérica com uma certa viscosidade. A Figura 21a apresenta o desenho esquemático da primeira etapa síntese da ferrita de cálcio sem cobalto.

Na segunda etapa (Figura 21b), a resina foi pré calcinada em um forno mufla à 350 °C com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 3°C/min, para eliminação da matéria orgânica. Essa resina se expande, formando uma espécie de corpo esponjoso, chamado de “puff”, como pode ser visto na Figura 22b, no qual ele é macerado em um almofariz até que vire um pó (Figura 22c). Esse pó é passado novamente por um processo térmico, a calcinação de fato, em uma temperatura de 800 °C com um patamar de 2 horas e uma taxa de aquecimento de 3°C/min, gerando assim, o pó final desejado (Figura 22d).

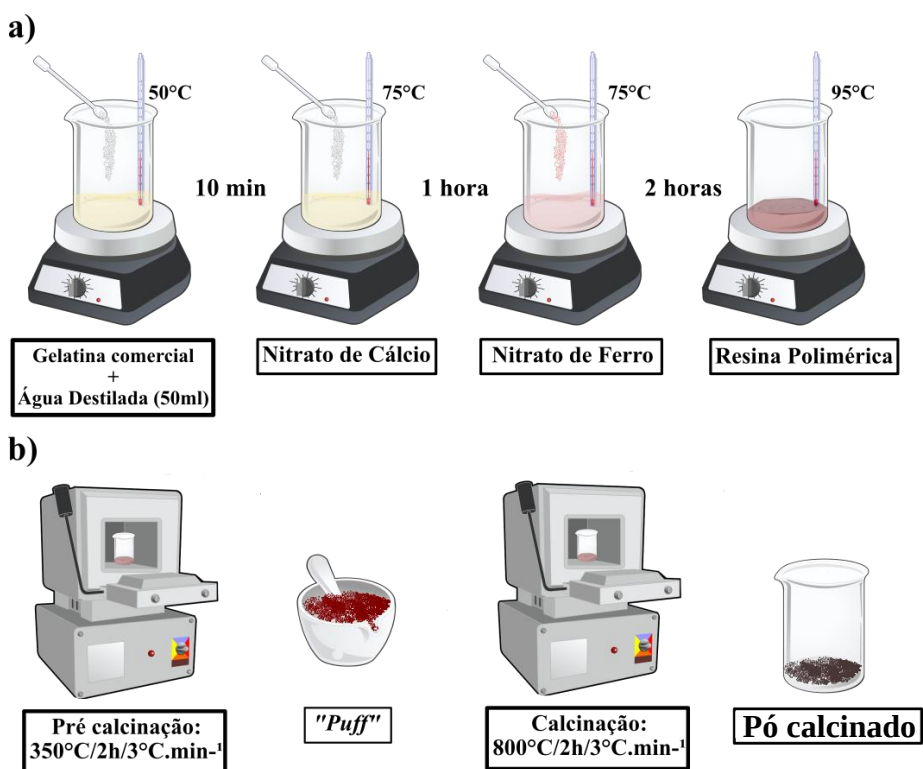
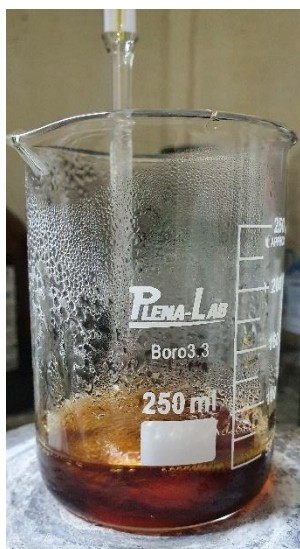


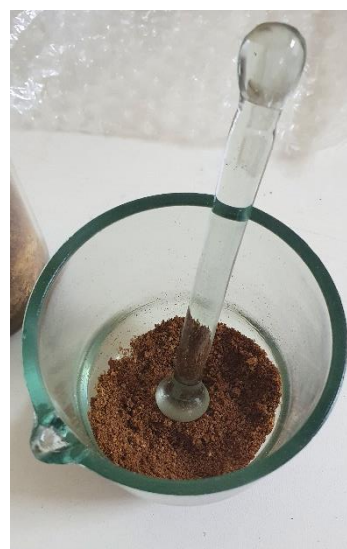
Figura 21 - Esquema da obtenção dos pós utilizando o método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial.



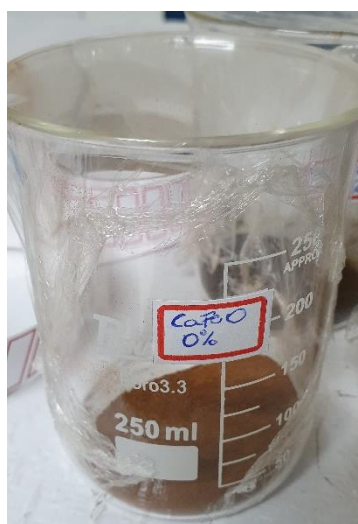
a)



b)



c)



d)

Figura 22 - Imagens das etapas de formação da resina a), do puff b), puff macerado c) e do pó final (sinterizado a 800°C) d).

5.2. Obtenção dos Pós: Método da Reação de Estado Sólido (CFO-M)

Os pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, utilizando as conchas como fonte de cálcio, foram obtidos através da rota físico-química por reação em estado sólido, denominados **CFO-M**. Esse método consiste em uma mistura mecânica de óxidos em um moinho de alta energia (neste trabalho), onde reagem entre si para formar a estrutura do pó final. Os óxidos utilizados nesse processo foram, Fe_2O_3 (hematita) e CaCO_3 (carbonato de cálcio, a partir das conchas moídas).

A primeira etapa desse método consiste na preparação das matérias primas, nesse caso, os óxidos, na forma de pós. O Fe_2O_3 foi obtido a partir da síntese sol gel proteica, utilizando a gelatina comercial (processo descrito anteriormente), utilizando o nitrato de ferro (Tabela 4) como precursor. A resina foi calcinada à temperatura final de 800 °C, 2 °C/min e patamar de 2h, formando a hematita desejada (Figura 23). Foi realizada a análise de difração de raio-x (DRX) para confirmação da fase desejada. O óxido de cobalto utilizado para a amostra dopada com 4 e 8% ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$), foi o comercial da Sigma® com pureza de 99%.

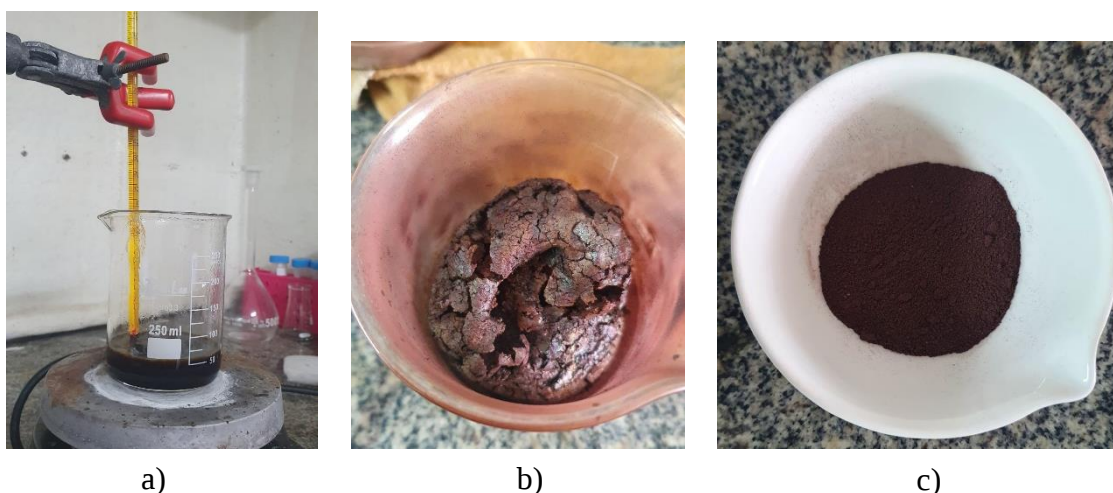


Figura 23 - Imagens das etapas de formação da resina a), do puff b), puff macerado c) e do pó final (sinterizado a 800°C) d), do óxido de ferro (hematita) para reação em estado sólido.

Para a preparação das conchas de molusco, foi realizado primeiramente, a descontaminação desse material por meio de lavagem (com agentes químicos) e separação de impurezas (como a sílica), por se tratar de um material de origem natural. Onde a caracterização desse material está descrita em [155]. Após esse processo, as conchas foram moídas em um moinho de bolas com rotação de aproximadamente 150 rpm. Por fim, o pó de conchas gerado foi calcinado à 500°C por 4h, para eliminação da matéria orgânica e transformação da fase aragonita em calcita [156], por fim, peneirado em malha 200 ($\leq 74 \mu\text{m}$) para desaglomeração das partículas.

Pó de conchas (CaCO_3), do óxido de ferro (Fe_2O_3) e de óxido de cobalto (Co_3O_4) foram submetidos a moagem em moinho planetário de alta energia da marca Frisch, modelo Pulverisette 7 – linha clássica. Os materiais foram misturados/moídos em meio alcoólico a 400rpm por 10h, secos a 25 °C por 12h e granulados em peneira de malha 200. Foi utilizada a razão mássica de pó (g)/razão de bolas igual a 1:4. Os pós de CFO-M foram calcinados a 900°C por 2 h. A Tabela 6 apresenta as quantidades utilizadas de cada óxido e o esquema de todo processo pode ser observado na Figura 24.

Tabela 6 - Quantidade dos de carbonato e óxidos (em gramas) utilizados na síntese dos pós para 5g, afim de se obter $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (CFO-M).

x	m CaCO_3 (g)	m Fe_2O_3 (g)
5g	3,682	5,821

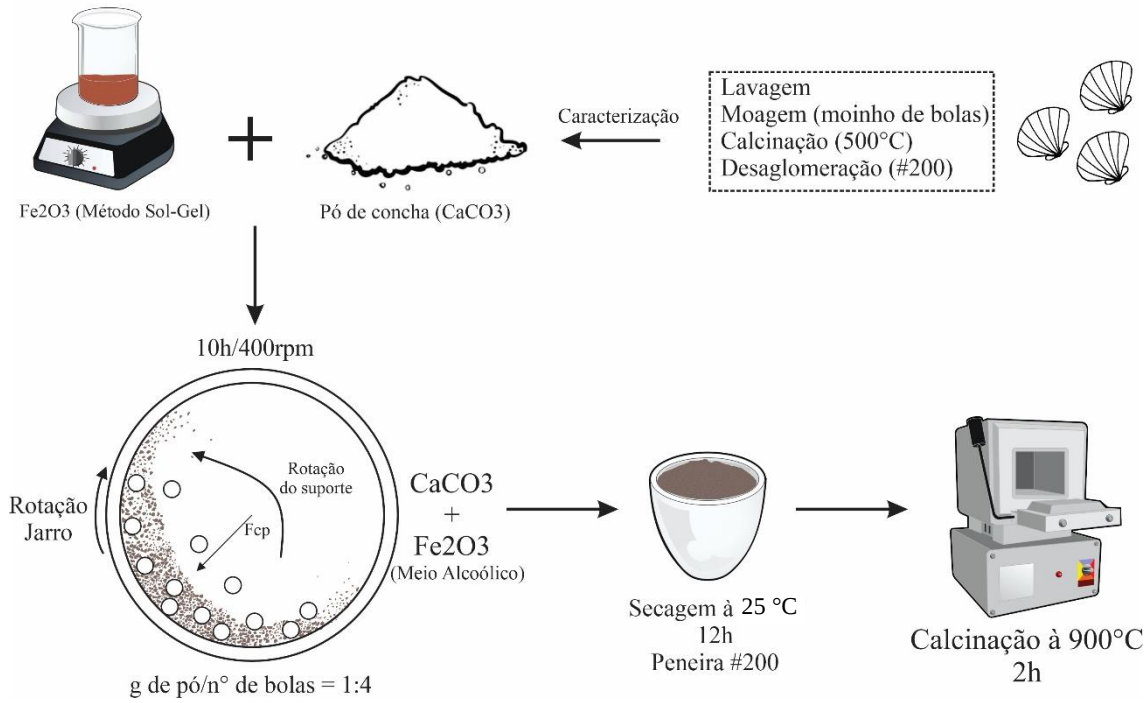


Figura 24 – Etapas do processo de obtenção dos pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ pelo método de reação do estado sólido.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CFO-G E CFO-M

Ambos os pós foram caracterizados por difratometria de raios X (XRD-7000, Shimadzu → Cu-K α) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM, Carl Zeiss, Modelo Supra 35-VP). Foi realizado o refinamento de Rietveld usando o software *TOPAS*. O banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD) foi usado para obter as estruturas cristalinas para refinamento dos dados de raios-X. A microestrutura das pastilhas sinterizadas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS, Hitachi SU-70). As densidades aparentes das cerâmicas sinterizadas foram medidas pelo princípio de Arquimedes e as densidades relativas foram determinadas a partir da razão entre as densidades aparentes e a densidade teórica (4,01 g cm⁻³, ICSD 88986).

As medições de condutividade elétrica e coeficiente Seebeck foram realizadas simultaneamente em amostras selecionadas em forma de barra (~10 × 3 × 3 mm) de cada tipo, em fluxo de ar constante, usando a configuração personalizada descrita em detalhes em [157]. As barras foram obtidas pela prensagem do pó e sinterizadas a 900 °C. As medidas foram realizadas perpendicularmente à direção da pressão aplicada, de 400 a 800°C, com passo de 50°C, utilizando a técnica de regime permanente. Amostras de CFO-G e CFO-M, recém-cortadas, foram fixadas dentro de uma câmara de amostra de alumina especialmente projetada, colocada por sua vez dentro de um forno de alta temperatura com atmosfera controlada, um horizontalmente (σ , conectado eletricamente na configuração com fio de Pt fino, seguindo um sonda de quatro pontos com arranjo da técnica DC e usando uma corrente elétrica aplicada, para um bom uso da lei de Ohm) e a outra verticalmente (α , submetida a um gradiente de temperatura discreto e constante de ~14°C).

Os valores de energia de ativação E_a para ambos os parâmetros (condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck) foram calculados a partir das inclinações dos ajustes lineares dos respectivos gráficos $\ln(\sigma T)$ vs. $1/T$ e α vs. $1/T$ (Arrhenius), com base em os modelos descritos em [158]. Os valores de PF foram calculados a partir dos valores de α e σ em cada caso, em cada etapa de temperatura, usando a seguinte expressão (Eq. 1):

$$PF = \sigma \times \alpha^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

5.4. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE OXIGÊNIO

Para as análises da reação de oxidação de oxigênio, ou seja, os estudos eletroquímicos das amostras, utilizou-se um eletrólito aquoso alcalino (1 M KOH em água deionizada) à 25°C, usando um PGSTAT204 com módulo FRA32M (Metrohm Autolab) em uma configuração de três eletrodos [159]. As amostras utilizadas foram as obtidas pelo método sol-gel, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$), em forma de suspensão (tinta) preparadas com 5mg do pó e 20 μL de solução de Nafion (5% em peso) dispersa em 500 μL de isopropanol [159]. As suspensões foram depositadas em substratos limpos de espuma de Ni, como pode ser observado na Figura 24, e em seguida passadas por um processo de secagem a 40°C por 5h. Os substratos comerciais de espuma de Ni com dimensões 1x1 cm² foram previamente sonicados por 10 min em HCl 4 M, depois em acetona e finalmente em água deionizada, em períodos de 15 min. Dessa forma, se obteve os eletrodos de trabalho. O peso do substrato de espuma de Ni foi medido antes da deposição e após a secagem da tinta catalítica para determinar a carga de massa ativa, que foi de 0,5 mg. Uma espuma branca de Ni foi usada como referência para comparação.

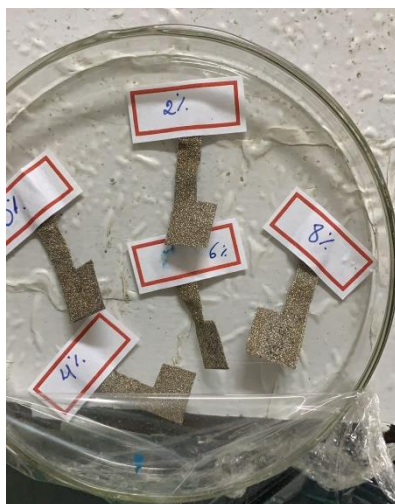


Figura 25 – Espuma de Ni com a suspensão contendo as amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$).

Fio de platina (Metrohm) e Ag/AgCl (Metrohm) foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. A voltametria de varredura linear (LSV) foi realizada em 5 mV.s⁻¹. A inclinação de Tafel foi derivada da curva de polarização. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizado dentro de uma faixa de potencial (1,15 e 1,75 V vs RHE) para garantir o REA, usando a faixa de frequência 0,01 Hz a 10 kHz e amplitude de tensão de 10 mV. Os espectros de impedância foram analisados usando circuito equivalente

modelo e um procedimento de ajuste de mínimos quadrados não linear implementado no software Z-View®. Todos os potenciais medidos (com iR corrigido) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst [160][161]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + 0,1976 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde pH = 13,6 para 1M KOH.

Os valores de sobrepotencial (η) foram calculados usando a seguinte equação:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23V \quad (\text{Eq. 13})$$

5.5. CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS EM CÉLULA SIMÉTRICA

Para o estudo das amostras de ferrita de cálcio como eletrodo de uma célula a combustível de óxido sólido, utilizou-se o método de serigrafia ou *screen printing* (de baixo custo). Para isto, foram usadas duas amostras, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$ ambas obtidas pelo método sol-gel modificado pela gelatina comercial.

Primeiramente, é preparado uma suspensão das amostras, uma espécie de tinta, que será utilizado na serigrafia. Como descrito em [162], é utilizado uma formulação de pó, terpeneol, etil celulose e ácido esteárico (5% em peso), misturados à 60°C durante a noite. A partir daí, cada pó é misturado com esse aglutinante orgânico, com proporção de 20:80% em volume, respectivamente, e ácido esteárico (3% em peso), como um dispersante, utilizando um almofariz, por 15 min.

Essa tinta é então depositada sob um substrato denso, nesse caso uma pastilha de CGO (com densidade >95%). A deposição do eletrodo (nesse caso, ainda como suspensão) é realizada em uma tela de serigrafia comercial, como mostrado no desenho esquemático da Figura 26. Com um “rodo”, a tinta é espalhada sobre a tela, onde a pastilha de CGO está posicionada sob um orifício com dimensões pré-estabelecidas. Assim, é formado um filme do eletrodo sobre este substrato.

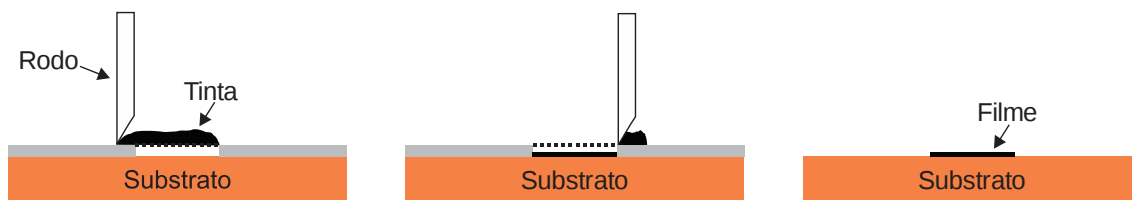


Figura 26 - Ilustração esquemática do processo de obtenção de filmes por screen-printing.

Após essa etapa, o material foi sinterizado à 500°C por 1h para remoção dos ligantes orgânicos, seguido por outra sinterização à 900°C por 4h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min. Além disso, uma sequência de deposição e secagem a 60°C foi realizada para investigar o efeito da espessura do eletrodo [162]. Todo esse processo foi realizado em ambas as faces das pastilhas do eletrólito, para se obter a configuração de célula simétrica. A Figura 27 apresenta a pastilha de CGO com a deposição do filme de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ após a sinterização.



Figura 27 – Pastilha de CGO com o filme de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ depositado através do screen-printing.

Para avaliação da estrutura cristalográfica dos filmes $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_5$, utilizou-se o método de DRX de ângulo rasante (GIXRD - *Grazing incidence X-ray diffraction*) com um ângulo de incidência de 3° (ω), e velocidade de varredura de 0,4 min⁻¹. Para caracterização da morfologia e microestrutura desses eletrodos sinterizados, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, microscópio de mesa Hitachi TM4000Plus). Um

mapeamento elementar da superfície dos eletrodos, foi realizado utilizando o método de EDS (Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia).

Por fim, para o estudo da performance eletroquímica dos eletrodos, foi utilizado, como dito anteriormente, a configuração de célula simétrica, através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Electrochemie Autolab PGSTAT302 N) em um intervalo de temperatura de 600-800°C, em resfriamento, em ar e em atmosfera de oxigênio. As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas na faixa de frequência entre 0,01 Hz e 100 kHz com amplitude de sinal de 50 mV, assim como foi realizado em [162]. Para manutenção das condições de equilíbrio, fixou-se um tempo de permanência de 1h antes das medições em cada temperatura, repetindo as medições após mais uma hora sob as mesmas condições. Uma pseudo configuração de 4 pontos foi aplicado ao aparato experimental, como citado nos trabalhos [162], [163].

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ROTA DE OBTENÇÃO DOS PÓS DE CFO-G E CFO-M

6.1.1. Caracterização Microestrutural dos Pós

A Figura 28 (a, c e e) mostra os padrões de DRX (*X-Ray Diffraction – difração de raios X*), obtidos após o refinamento, para as amostras preparadas por ambas as rotas estudadas. Todos os padrões apresentaram óxidos de única fase, indexados como Fe_2O_3 (Figura 28a) e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -M (Figura 28c para a rota por estado sólido) e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -G (Figura 28e para rota pelo método sol-gel proteico). Parâmetros de rede e estrutura (a partir do refinamento *Rietveld*) dos pós calcinados estão mostrados na Tabela 7. As amostras de ferrita de cálcio foram refinadas usando a carta de referência ICSD de número 88986 e para o óxido de ferro ICSD 15840.

A ferrita de cálcio do tipo brownmillerita tem simetria ortorrômbica com *space group* *Pnma* (n°. 62), a temperatura ambiente, e a estrutura do cristal do óxido de ferro é trigonal – *R-3cH* (n°. 167). A ausência de fase secundária e a obtenção de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com única fase muito cristalino indica que ambas as rotas de processamento podem ser consideradas como métodos apropriados para se obter ferrita de cálcio com estrutura do tipo brownmillerita.

Na Figura 28 (b, d e f) são observadas as imagens de FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscope – Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo*) das partículas calcinadas de Fe_2O_3 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Uma alta aglomeração é visível nas amostras obtidas por reação de estado sólido comparado ao método sol-gel proteico, como observado em um trabalho prévio [164]. Na síntese sol-gel proteica a formação de uma resina polimérica contribui para esse fato [165]. Por outro lado, uma maior agregação das partículas é observada nos pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -G, o qual pode ser explicado pelo fato de que essa rota favorece a obtenção de pós nanométricos, e assim as partículas se distribuem mais facilmente evitando a aglomeração das mesmas.

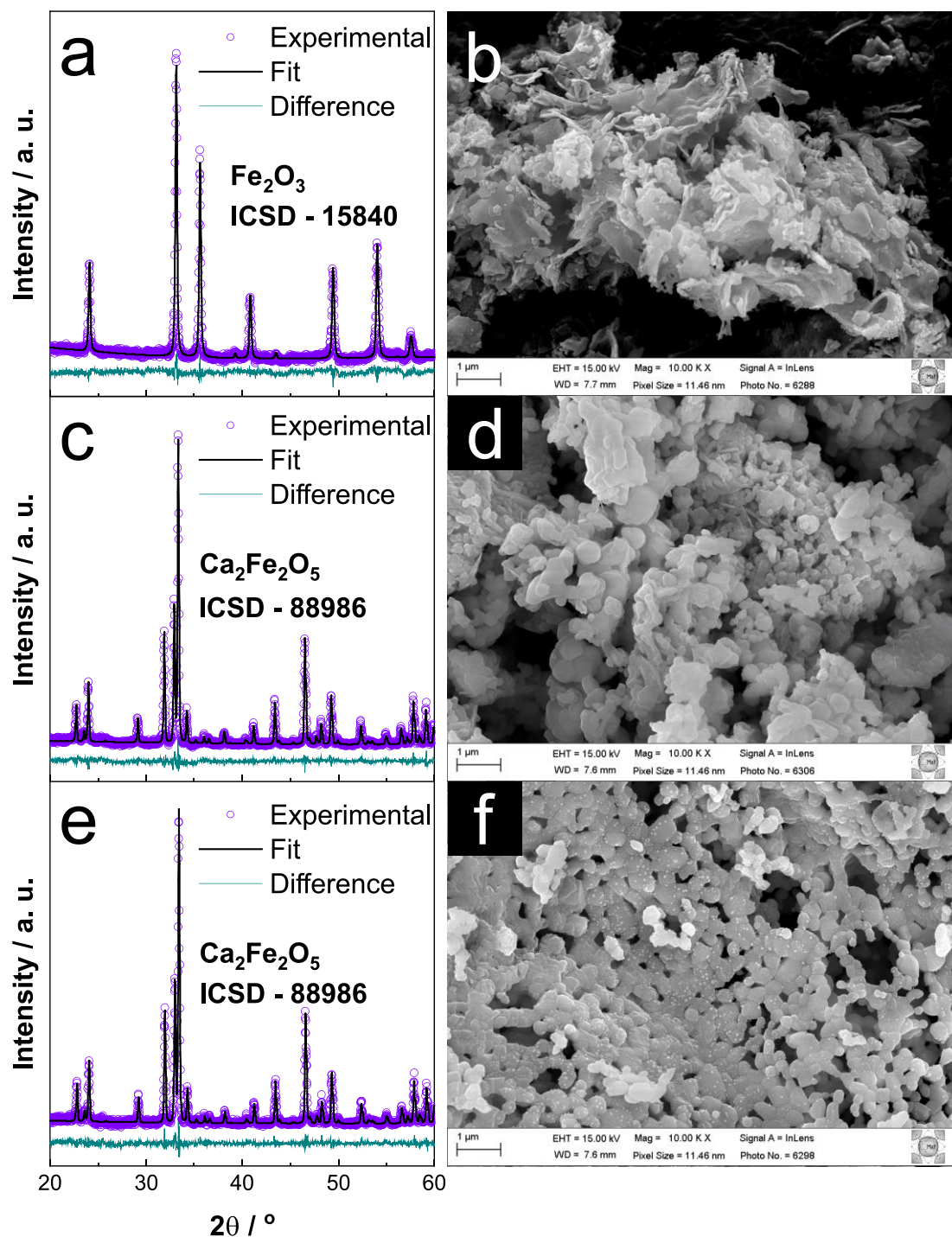


Figura 28 - Refinamento Rietveld dos padrões de DRX à temperatura ambiente e imagens FESEM de partículas de Fe_2O_3 (a, b), pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidos por reação em estado sólido (c, d) e pelo método sol-gel protéico (e, f).

Tabela 7 -Parâmetros de rede e estrutura para o pó de Fe_2O_3 sintetizado pela rota sol-gel proteico e pós de ferrita de cálcio preparados por reação no estado sólido usando conchas de moluscos ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-M}$) e método sol-gel proteico ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-G}$). Os valores de qui-quadrado (χ^2) obtidos evidenciam a boa qualidade do ajuste entre os dados calculados e experimentais. [166]

Amostra	Célula Unitária			Parâmetros Estruturais					Fatores de Ajustes		
	a / Å	b / Å	c / Å	Atom	x	y	z	Site	R_{wp} / %	R_{exp} / %	χ^2
Fe_2O_3	5,0359	5,0359	13,7521	Fe1	0,0000	0,0000	0,3551	12c	10,68	10,44	1,02
				O1	0,3100	0,0000	0,2500	18e			
CFO-M	5,5980	14,7724	5,4266	Ca1	0,0306	0,1092	0,4816	8d	6,43	9,40	0,68
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	4a			
				Fe2	- 0,0659	0,2500	- 0,0598	4c			
				O1	0,2482	- 0,0135	0,28256	8d			
				O2	0,0549	0,1497	0,0170	8d			
				O3	0,8515	0,2500	0,5956	4c			
CFO-G	5,5967	14,7674	5,4256	Ca1	0,0309	0,1084	0,4839	8d	6,99	9,45	0,73
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	4a			
				Fe2	- 0,0621	0,2500	- 0,0601	4c			
				O1	0,2618	- 0,0130	0,2900	8d			
				O2	0,0575	0,1478	0,0225	8d			

O mineral brownmillerita de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ consiste de camadas alternadas de octaedros de FeO_6 e tetraedros de FeO_4 , como ilustrado na Figura 29. Essa estrutura é considerada uma perovskita com deficiência de oxigênio ordenada ao longo da direção $[101]$ nas camadas alternadas, no qual contribui para condutividade iônica [22], [24], [167].

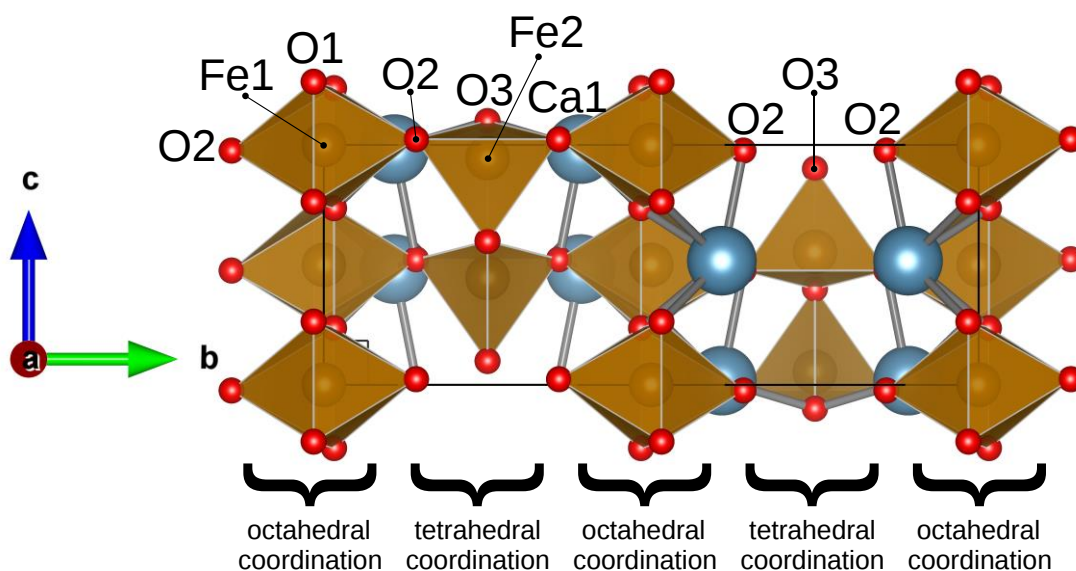


Figura 29 - Ilustração da estrutura brownmillerita de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com base no ICSD 88986 usado para refinar as amostras de CFO-M e CFO-G.

Imagens das cerâmicas sinterizadas a 900°C são mostradas na Figura 26 (densidade relativa em torno de 62% em ambas as amostras). As amostras mantiveram o tamanho de grão submicron, fornecidos pela alta qualidade dos pós precursores. Enquanto a forma do grão é similar, uma notável diferença no tamanho de grão (Figura 30a e b) é observada, e provavelmente relacionada a rota de obtenção dos pós, em que as amostras obtidas pela reação de estado sólido possuem grãos maiores quando comparadas com as amostras obtidas pelo método sol-gel proteico. O mapeamento de EDS (Figura 30c e d) revela uma distribuição homogênea dos elementos Ca e Fe em ambas as amostras.

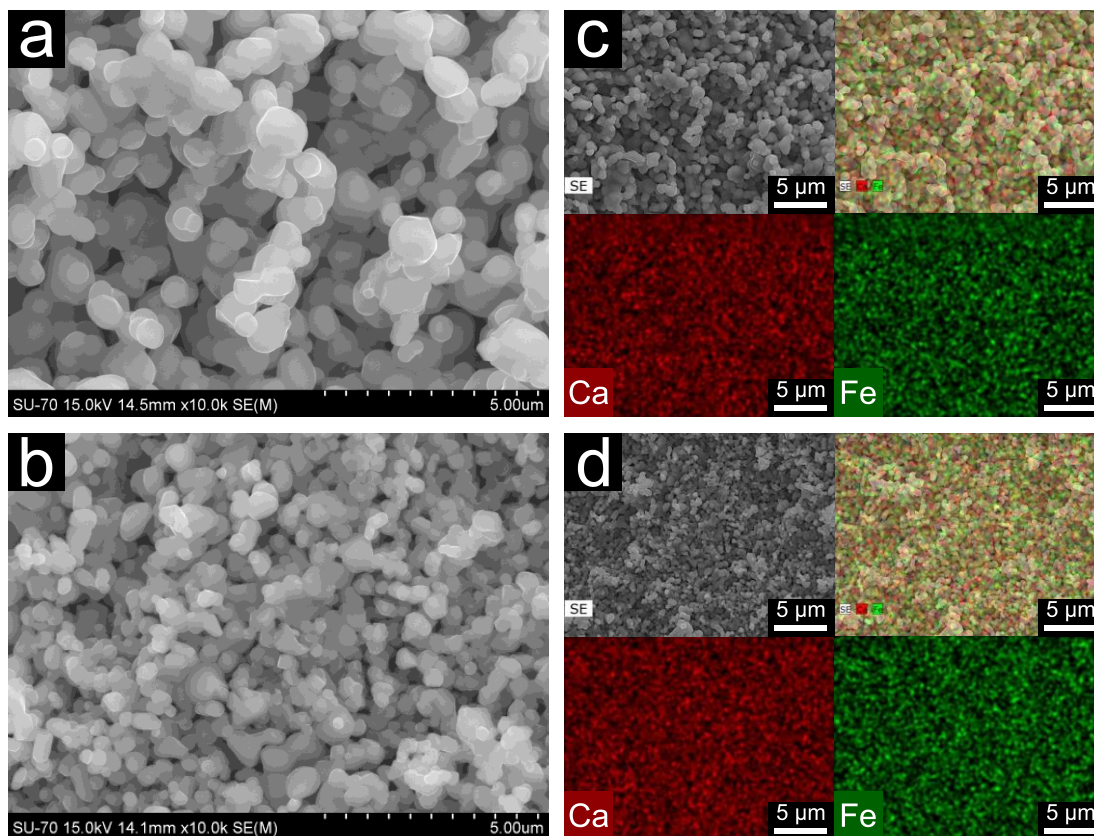


Figura 30 - Imagens SEM dos grânulos CFO-M e CFO-G (a e b, respectivamente) e suas imagens de mapeamento EDS (c e d, respectivamente). Inserções em c e d são autoexplicativas.

6.1.2. Medidas Termoelétricas

A Figura 31 retrata a dependência da temperatura do coeficiente de Seebeck para os pós cerâmicos da $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidas pelos dois métodos de síntese. Valores positivos de Seebeck confirmam a dominância do mecanismo de condução do tipo p (Figura 31). Entretanto, diferenças significativas são observadas na dependência da temperatura do coeficiente de Seebeck. Isso indica que o método de preparação afeta os mecanismos de transporte de carga na brownmillerita, já que em geral o coeficiente de Seebeck não depende da microestrutura.

$$\alpha = \frac{V_Q - V_F}{T_Q - T_F}$$

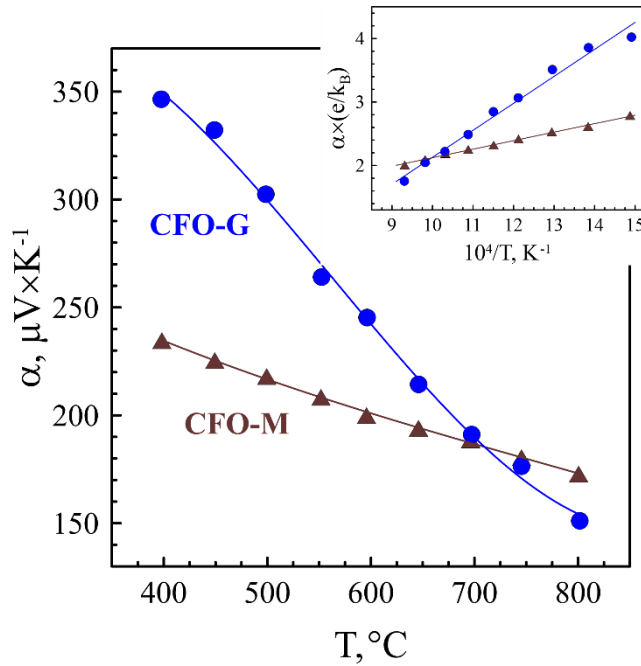


Figura 31 - Coeficientes de Seebeck da $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidas por via reação de estado sólido (CFO-M) e pelo método sol-gel proteico (CFO-G). A inserção no gráfico mostra o gráfico de Arrhenius usado para calcular a energia de ativação.

O mecanismo de condução eletrônica domina a condutividade total das cerâmicas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, devido à natureza bidimensional das estruturas do tipo brownmillerita [22]. Shaula *et al.* [87] relatou baixa condutividade iônica de cerâmica $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ quando comparado com perovskitas à base de ferrita ($\text{SrFe}(\text{Al})_{\text{O}_{3-\delta}}$ ou $\text{Sr}(\text{La})\text{Fe}(\text{Ga})_{\text{O}_{3-\delta}}$) e explicou esse comportamento com base na baixa concentração de vacâncias de oxigênio nas camadas octaedra da estrutura brownmillerita.

32 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica, utilizando uma representação consistente com um modelo de condução de polaron [24], [168]:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

onde E_σ é a energia de ativação da condução de polaron, k_B é a constante Boltzmann.

A condutividade do CFO-M é 2,4-7,3 vezes maior do que para o CFO-G (

32), a diferença está diminuindo no aquecimento, provavelmente proporcionado pelos mesmos efeitos do crossover do coeficiente Seebeck a ~ 720 °C. O tamanho maior do grão para a amostra de CaFeO-M e, portanto, o contorno de grãos menos resistivo (devido à menor densidade de contornos de grãos) podem explicar sua condutividade elétrica superior, como observado em trabalhos anteriores [169–172]. O menor tamanho do grão promove a dispersão dos transportadores de carga na região de contornos de grãos [173].

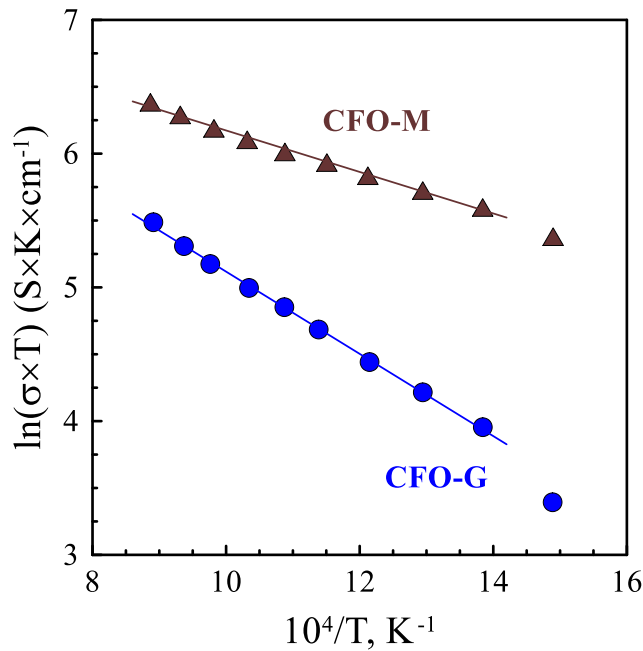


Figura 32 - Condutividade elétrica (parcelas de Arrhenius) de cerâmicas $Ca_2Fe_2O_5$ obtidas através de reação de estado sólido (CFO-M) e por um método sol-gel proteico (CFO-G).

Mais diretrizes podem ser obtidas a partir da análise dos valores calculados das energias de ativação, representando vários mecanismos semelhantes descritos em [24]. A energia de ativação do coeficiente Seebeck (E_α) pode ser calculada a partir de Eq. 15 [24]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_\alpha}{k_B T} + \frac{S_v}{k_B} \right) \quad (\text{Eq. 15})$$

onde S_v é entropia vibracional (transporte) do polaron.

A 450-800 °C, os valores de E_σ para amostras de CFO-M e CFO-G são de 0,134 e 0,265 eV, respectivamente, sendo correspondentemente comparáveis aos obtidos em [24]. Ambas as amostras também mostram comportamento linear do coeficiente Seebeck com o inverso da temperatura (inseridos na Figura 32). As energias de ativação correspondentes a E_α

foram de 0,115 e 0,366 eV para amostras de CFO-**M** e CFO-**G**, respectivamente. A diferença ($E_{\sigma} - E_{\alpha}$) representa a energia de ligação do polaron [24], e o caso $E_{\alpha} < E_{\sigma}$ para $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -**M** ilustra a mobilidade ativada pela temperatura, no qual é consistente com a condução polaron, de acordo com os resultados obtidos em [24]. Já os valores de E_{α} são notavelmente superiores aos E_{σ} para a amostra CFO-**G**, indicando que a rota de preparação afeta o mecanismo de condução.

A relação clássica $\sigma = n \times e \times \mu$ sugere que a variação da condutividade com a temperatura é contribuída pelas variações correspondentes da concentração do portador de carga (n) e mobilidade (μ). Por sua vez, o coeficiente Seebeck está diretamente relacionado apenas à concentração do portador de carga. O caráter ativado pela temperatura do coeficiente Seebeck, deve ser compensado por uma tendência oposta no comportamento de mobilidade, para resultar na dependência de temperatura moderada observada da condutividade elétrica. Assim, os resultados obtidos para o CFO-**G**, aparentemente evidenciam a contribuição do mecanismo de condução de banda para esta amostra, com a mobilidade do transportador de carga diminuindo no aquecimento. A origem dessa mudança no mecanismo de condutividade provavelmente está relacionada aos efeitos específicos fornecidos pelos estados localizados nos contornos dos grãos, como se poderia esperar para a estrutura de grãos nanométricos, no caso da rota de síntese de sol-gel proteico.

Em comparação com o volume, os contornos de grãos podem fornecer condições mais favoráveis para a formação de impurezas de fase e reordenamento estrutural. Em particular, a ordenação modulada de cadeias tetraedras em $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, podendo ocorrer durante a sinterização em alta temperatura [174], poderia ser promovida nos contornos dos grãos, criando estados congelados que afetam o transporte eletrônico. No entanto, novos estudos são necessários para confirmar o mecanismo de dispersão de cargas imposto pelos limites dos grãos.

Como resultado, o fator de potência é significativamente afetado pelos métodos de preparação envolvidos (Figura 33). O efeito é proporcionado principalmente pela diferença de condutividade, que provavelmente está relacionada à dispersão mais acentuada do limite de grãos dos transportadores de carga no caso do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -**G**.

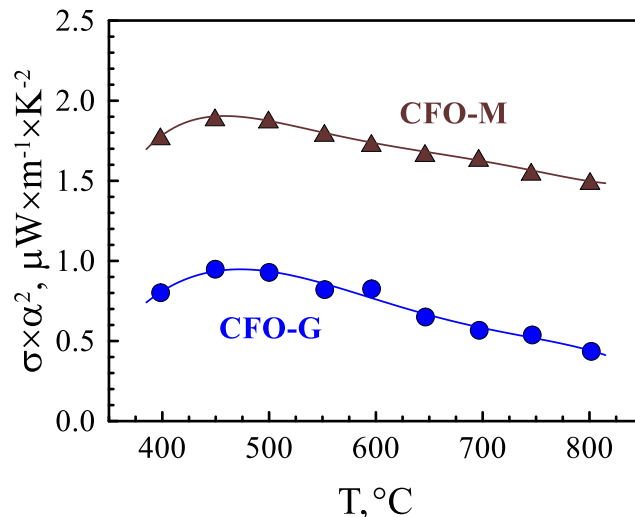


Figura 33 - Fator de potência de cerâmicas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtidas através de reação de estado sólido (CFO-M) e por um método sol-gel proteico (CFO-G).

Embora o desempenho elétrico global seja muito baixo para considerar o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ para aplicações termoelétricas, o trabalho demonstra, pela primeira vez, a possibilidade de fabricação de material estrutura tipo brownmillerita usando conchas de molusco em uma reação de estado sólido e gelatina como um precursor de baixo custo por uma rota sol-gel proteica. Por isso, a fim de melhorar o desempenho elétrico dos materiais estudados, e dentro do contexto da pesquisa, a utilização de dopantes nas amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, pode favorecer aplicações para cátodo de SOFC, conforme relatado em [175].

6.2. ESTUDO DA DOPAGEM DE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ COM COBALTO

6.2.1. Caracterização Microestrutural

A Figura 34 apresenta os padrões de difração de raios x para as amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) obtidas pelo método sol-gel proteico. A princípio, pode-se observar que em toda a faixa de dopagem não se detectou nenhum pico adicional, indicando que todas as amostras se apresentaram com óxidos de única fase. No qual pode ser um dos indicativos que, para as amostras dopadas, ocorreu a substituição na rede cristalina sem formação de fases secundárias. Nesse caso, a troca iônica foi do ferro pelo cobalto devido à proximidade dos raios iônicos, eletronegatividade, etc. Assim como apresentado anteriormente, o refinamento *Rietveld* foi realizado utilizando a carta de referência ICSD 88986. Os parâmetros de rede e estruturais, obtidos no refinamento estão apresentados na Tabela 8.

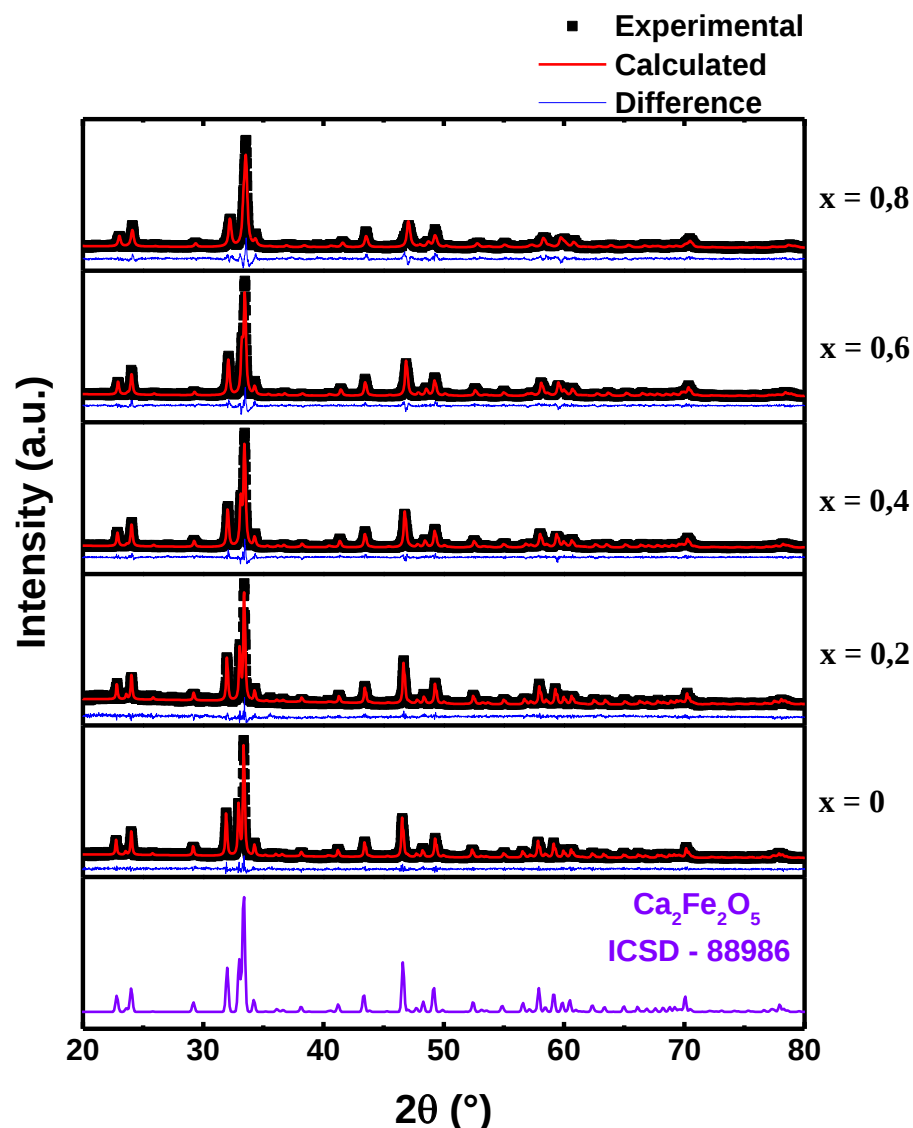


Figura 34 - Refinamento Rietveld dos padrões de DRX à temperatura ambiente da $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (com $x = 0; 0,2; 0,4, 0,6$ e $0,8$) obtidos pelo método sol-gel proteico.

Com a magnificação da região onde se localizam os picos mais intensos, Figura 35, pode-se analisar alguns pontos importantes. Primeiro, com o aumento da quantidade de cobalto na estrutura pode-se observar o deslocamento dos picos para ângulos maiores de difração. Correlacionando com os resultados obtidos no refinamento (Tabela 8), à medida que a quantidade de cobalto aumenta ocorre uma redução nos valores do parâmetro de rede, no qual está relacionado diretamente com os ângulos de difração através da Lei de Bragg. Ou seja, a redução da distância interplanar, ocorre um aumento nos ângulos de difração por essa lei. Vale ressaltar que o raio iônico do cobalto é menor que o do ferro, $\text{Co}^{3+} (\text{VI}) = 0.545 \text{ \AA}$ vs. $\text{Fe}^{3+} (\text{VI}) = 0.645 \text{ \AA}$, o que explica essa diminuição no parâmetro de rede. Além disso, é observado um alargamento dos picos e sobreposição de alguns picos de menor intensidade.

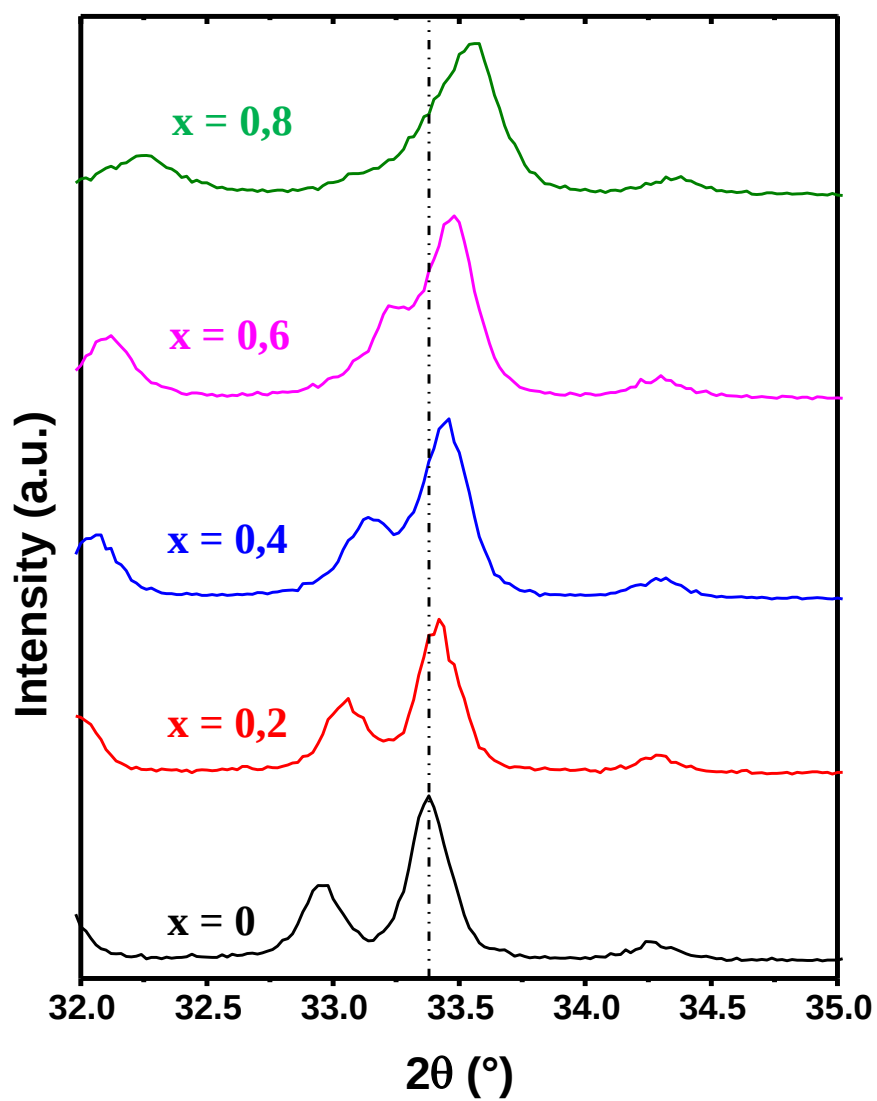


Figura 35 - Análise da influência da dopagem de ferrita de cálcio com cobalto, nos picos de maior intensidade do DRX.

Tabela 8 - Parâmetros de rede e estrutura para os pós de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (com $x = 0, 2, 4, 6$ e 8%) sintetizado pela rota sol-gel proteico. Os valores de qui-quadrado (χ^2) obtidos evidenciam a boa qualidade do ajuste entre os dados calculados e experimentais [166]

Amostra	Célula Unitária			Parâmetros Estruturais						Fatores de Correção		
	a / Å	b / Å	c / Å	Atom	x	y	z	Occupancy	Site	R _{wp} / %	R _{exp} / %	χ^2
x = 0	5,5956	14,7616	5,4249	Ca1	0,0237	0,1075	0,4848	0,9711	8d	5,02	7,45	0,67
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	0,9525	4a			
				Fe2	-0,0631	0,2500	-0,05285	1,023	4c			
				O1	0,2432	-0,0128	0,2467	0,9628	8d			
				O2	0,0697	0,1437	0,0266	0,9973	8d			
				O3	0,8727	0,2500	0,5920	0,9661	4c			
x = 0,2	5,5893	14,7768	5,4146	Ca1	0,0248	0,1070	0,4901	0,9612	8d	5,97	7,33	0,81
				Fe1	0,000	0,0000	0,0000	0,9455	4a			
				Fe2	-0,0606	0,2500	-0,0506	1,031	4c			
				O1	0,2444	-0,0109	0,2484	0,9324	8d			
				O2	0,0726	0,1448	0,0199	0,9876	8d			
				O3	0,8812	0,2500	0,5974	0,9708	4c			
x = 0,4	5,5869	14,8035	5,4079	Ca1	0,0252	0,1076	0,4902	0,9747	8d	5,32	7,61	0,70
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	0,9558	4a			
				Fe2	-0,0640	0,2500	-0,0448	1,021	4c			
				O1	0,2443	-0,0126	0,2518	0,9666	8d			
				O2	0,0640	0,1428	0,0349	0,9956	8d			
				O3	0,8690	0,2500	0,5895	0,9854	4c			
x = 0,6	5,5768	14,8069	5,3929	Ca1	0,0254	0,1072	0,4959	0,9785	8d	5,89	7,60	0,78
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	0,9656	4a			
				Fe2	-0,0637	0,2500	-0,0375	1,022	4c			
				O1	0,2461	-0,0114	0,2558	0,9699	8d			
				O2	0,0650	0,1422	0,0330	0,9803	8d			
				O3	0,8651	0,2500	0,5732	1	4c			
x = 0,8	5,5571	14,7943	5,3710	Ca1	0,0230	0,1075	0,4848	0,9902	8d	6,55	7,61	0,86
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	1	4a			
				Fe2	-0,0673	0,2500	-0,0293	1,011	4c			
				O1	0,2724	-0,0098	0,2776	0,9913	8d			
				O2	0,0668	0,1414	0,0231	0,9509	8d			
				O3	0,8621	0,2500	0,5863	1,016	4c			

6.2.2. Caracterização Eletroquímica

6.2.2.1. Voltametria de varredura linear (LSV)

A atividade eletroquímica dos eletrodos foi avaliada por LSV através da medida de polarização anódica com varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre a faixa de potencial de 1-1,65 V vs. RHE. A partir dos resultados, pode-se analisar o desempenho com relação a reação de evolução do oxigênio (OER), em solução alcalina de 1M KOH a 25°C.

A Figura 36 mostra que os eletrodos analisados possuem atividades catalíticas para OER bem próximas, na região da corrente de referência (10 mA). Para gerar uma densidade de corrente $J = 10\text{ mA cm}^{-2}$, as amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ alcançaram sobrepotenciais de 283 mV (0% Co), 282 mV (2 % Co), 285 mV (4 % Co), 284 mV (6 % Co) e 293 mV (8 % Co). A espuma de Ni (substrato) apresentou um valor de 515 mV. Já em densidades de corrente superiores a 100 mA cm^{-2} (zona de mais interesse em aplicações comerciais), pode-se observar a influência da dopagem nas curvas de LSV. A amostra com $x = 2\%$ de Co apresenta valores superiores as demais amostras, indicando provavelmente o aumento dos sítios ativos na amostra, quando ocorre a substituição na rede do ferro pelo cobalto.

Figura 36 - Curvas de polarização anódica de LSV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ e da espuma de Ni.

A polarização consiste em aplicar sobrepotenciais positivos (ou negativos) a partir do potencial de equilíbrio e registrar como resposta as correntes anódicas (ou catódicas) que atravessam a interface metal/solução [176]. A partir disso, pode-se representar uma curva de polarização, como sendo o potencial em função do logaritmo da corrente, e quando o sobrepotencial for suficientemente elevado, essa curva terá um comportamento linear [176]. Essa linearidade é representada através da equação de Tafel (Eq. 16), onde o coeficiente angular da curva (anódica ou catódica), ou declividade de Tafel, é uma propriedade importante a ser analisada nas medidas de OER. A equação de Tafel para uma polarização anódica é descrita a seguir:

$$\begin{aligned}
 i_a &= i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \\
 \ln(i_a) &= \ln(i_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT} \\
 2,303 \log(i_a) &= 2,303 \log(i_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT} \\
 \eta &= 2,303 \frac{RT}{\alpha z F} \log(i_0) + 2,303 \frac{RT}{\alpha z F} \log(i_a) \\
 \eta &= a + b_a \log(i_a) \quad \quad \quad \text{(Eq. 16)}
 \end{aligned}$$

onde, i_a é a corrente anódica e b_a é a declividade de Tafel.

Analisando as curvas de Tafel, Figura 37, pode se observar o comportamento da cinética eletroquímica do $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, onde as amostras com $x = 0$ e 2% de Co apresentaram valores melhores, 46,7 mV dec⁻¹ e 37,5 mV dec⁻¹, respectivamente. Esse resultado está em congruência com o que foi observado nas curvas de LSV, onde a amostra com $x = 2\%$ apresentou uma maior influência entre as amostras que foram dopadas.

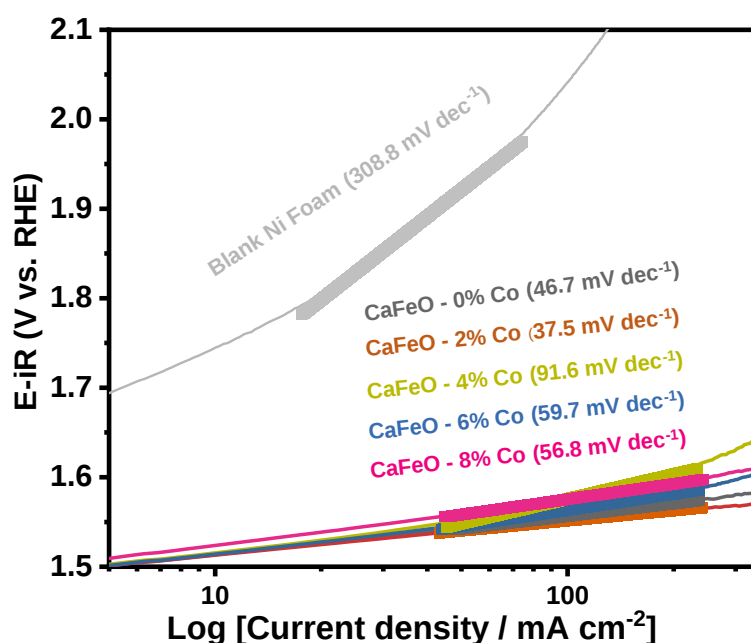


Figura 37 – Curvas de Tafel da polarização anódica das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ e da espuma de Ni.

Os resultados obtidos podem ser avaliados, sem efeito diretamente comparativo, com os encontrados na literatura, Tabela 9, de materiais, a base de cálcio e ferro, para essa aplicação. Observa-se que o $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ apresenta valores bastante competitivos para utilização como catalisadores para OER, levando em consideração o método de preparação utilizado.

Tabela 9 - Desempenho eletroquímico de catalisadores baseado em óxidos metálicos para OER encontrados na literatura em comparação ao $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$.

Catalisador	Eletrólito	η (mV) para gerar 10mA cm^{-2}	Inclinação de Tafel (mV dec^{-1})	Referência
NiFeO_x	1 M KOH	200	31,5	[177]
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$		600	108,04	
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_9$		500	101,05	
$\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{Mo}_1\text{O}_9$	1 M KOH	520	100,08	[178]
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		460	89,71	
$\text{Ca}_3\text{Co}_1\text{Mo}_3\text{O}_9$		420	74,28	

Ca ₃ Co ₄ O ₉		398	104	
Ca ₃ Co _{3,9} Fe _{0,1} O ₉	1 M KOH	348	75	[179]
Ca ₃ Co _{3,6} Fe _{0,4} O ₉		348	72	
Ca ₃ Co _{3,2} Fe _{0,8} O ₉		320	59	
NiFe - Nanofibra de carbono.	1 M KOH	296	56	[180]
CuFe ₂ O ₄		367	82	
CoFe ₂ O ₄	1 M KOH	414	95	[159]
NiFe ₂ O ₄		433	134	
Ca ₂ Fe ₂ O ₅		173	139	
Ca ₂ Fe _{1,75} Co _{0,25} O ₅	0,1 M KOH	164	50,32	[181]
Ca ₂ FeCoO ₅		153	58,05	
Ca ₂ Fe ₂ O ₅		283	46,7	
Ca ₂ Fe _{1,8} Co _{0,2} O ₅		282	37,5	
Ca ₂ Fe _{1,6} Co _{0,4} O ₅	1 M KOH	285	91,6	Nesse trabalho
Ca ₂ Fe _{1,4} Co _{0,6} O ₅		289	59,7	
Ca ₂ Fe _{1,2} Co _{0,8} O ₅		293	56,8	

Dois picos redox, em todas as composições, 1,357 V vs RHE e 1,408 V vs RHE (0% Co), 1,358 V vs RHE e 1,416 V vs RHE (2% Co), 1,361 V vs RHE e 1,411 V vs RHE (4% Co), 1,357 V vs RHE e 1,402 V vs RHE (6% Co) e, 1,353 V vs RHE e 1,403 V vs RHE (8% Co), são observados nas curvas da Figura 38a, no qual os resultados de LSV são plotados em log (densidade de corrente (J) vs. potencial (V)). Tanto o cobalto quanto o ferro são metais de transição 3d, no qual sofrem oxidação e redução durante o processo de oxidação da água no mecanismo OER, sendo este catalisado por um óxido/hidróxido em meio alcalino [182]. Durante essa etapa (Equações 17 e 18), ocorre a formação de compostos intermediários, como FeOOH e CoOOH, que são chaves em cada ciclo de oxidação da água, ou seja, indicadores dos limites das taxas da OER [183][118].

Figura 38b, pode-se observar a formação dos picos de oxidação em relação a densidade de corrente normalizada com a massa ativa das amostras dos eletrodos (ver na Tabela 10). Com a adição do cobalto na rede, em substituição ao ferro, observa-se um aumento na densidade de

corrente, provavelmente relacionado a formação do composto intermediário CoOOH. A quantificação da massa ativa é um forte indicativo dos sítios ativos, por isso, quanto maior a massa ativa, mais sítios de Fe o eletrólito terá acesso [179].

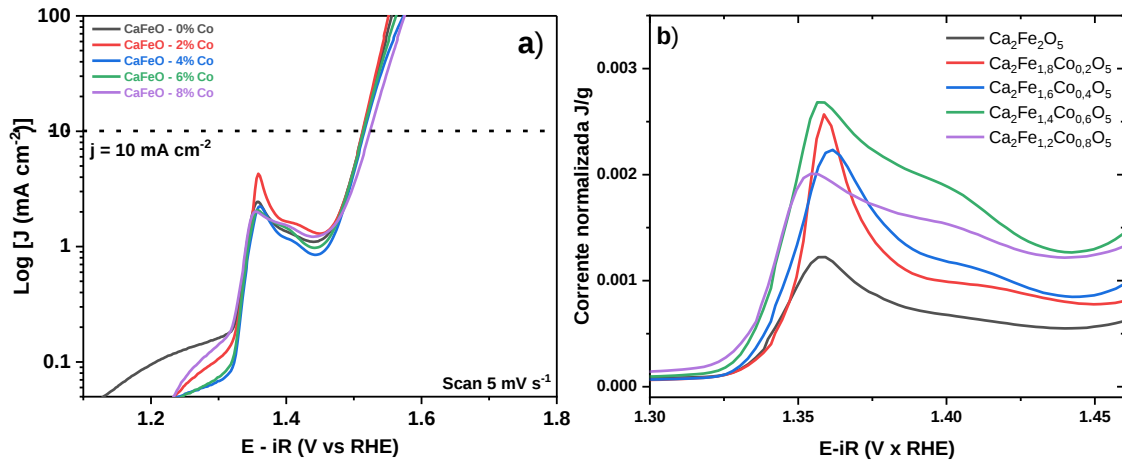
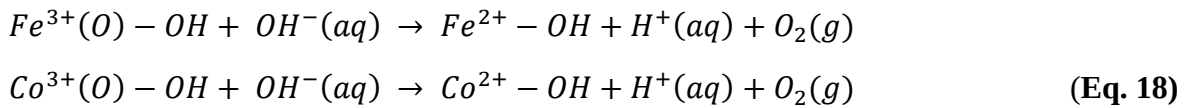
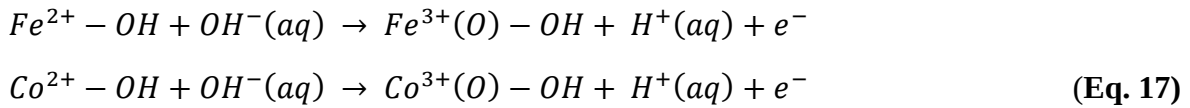


Figura 38 - a) visão ampliada de na escala de log destacando os picos de oxidação do $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) em 1,35- 1,45 V vs. RHE, e b) a corrente normalizada com a massa ativa dos compostos (J/g), pelo potencial (V x RHE).



Os resultados de sobrepotencial das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ são promissores, observando a relação estrutura/propriedade. Vacâncias de oxigênio podem influenciar diretamente nas atividades eletroquímicas da evolução de oxigênio no catalisador [181]. Diversos trabalhos estudam as propriedades eletroquímicas das peroviskitas [182], [184–188], porém, as brownmilleritas vem apresentando resultados interessantes e despertando interesse em muitas pesquisas. O $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ possui esse tipo de estrutura, que apresentam mais vantagens, porque, comparada com as peroviskitas, pode acomodar um número maior de vacâncias em sua rede cristalina, apesar de serem estruturas semelhantes [181]. A diferença entre elas é o ordenamento das vacâncias, próximas ao sítio B insaturado.

A forma de obtenção do material também pode afetar diretamente esses resultados, como mostrado na Tabela 9, onde um estudo utilizando o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [181], apresentou uma declividade na curva de Tafel de 139 mV/dec, porém utilizando o método de reação de estado sólido. Já no presente trabalho, utilizando a rota de síntese dos precursores poliméricos modificado com a gelatina, se obteve para o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ puro uma declividade de 46,7 mV/dec. Apesar de, métodos de análise eletroquímica com parâmetros semelhantes, ainda são necessários estudos mais padronizados a fim de se comparar de forma mais profunda, já que a concentração utilizada no estudo para o meio líquido foi 0,1 M KOH e nesse presente trabalho, 1 M KOH.

6.2.2.2. Voltametria Cíclica (CV) e Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

Para determinar a capacitância da dupla camada (C_{DL}), a voltametria cíclica (CV) foi aplicada em uma região não faradaica (1,15 – 1,25 V vs. RHE), com taxas de varreduras de 5 a 200 mV s⁻¹. A C_{DL} de cada eletrodo é determinada a partir da relação linear na seguinte equação:

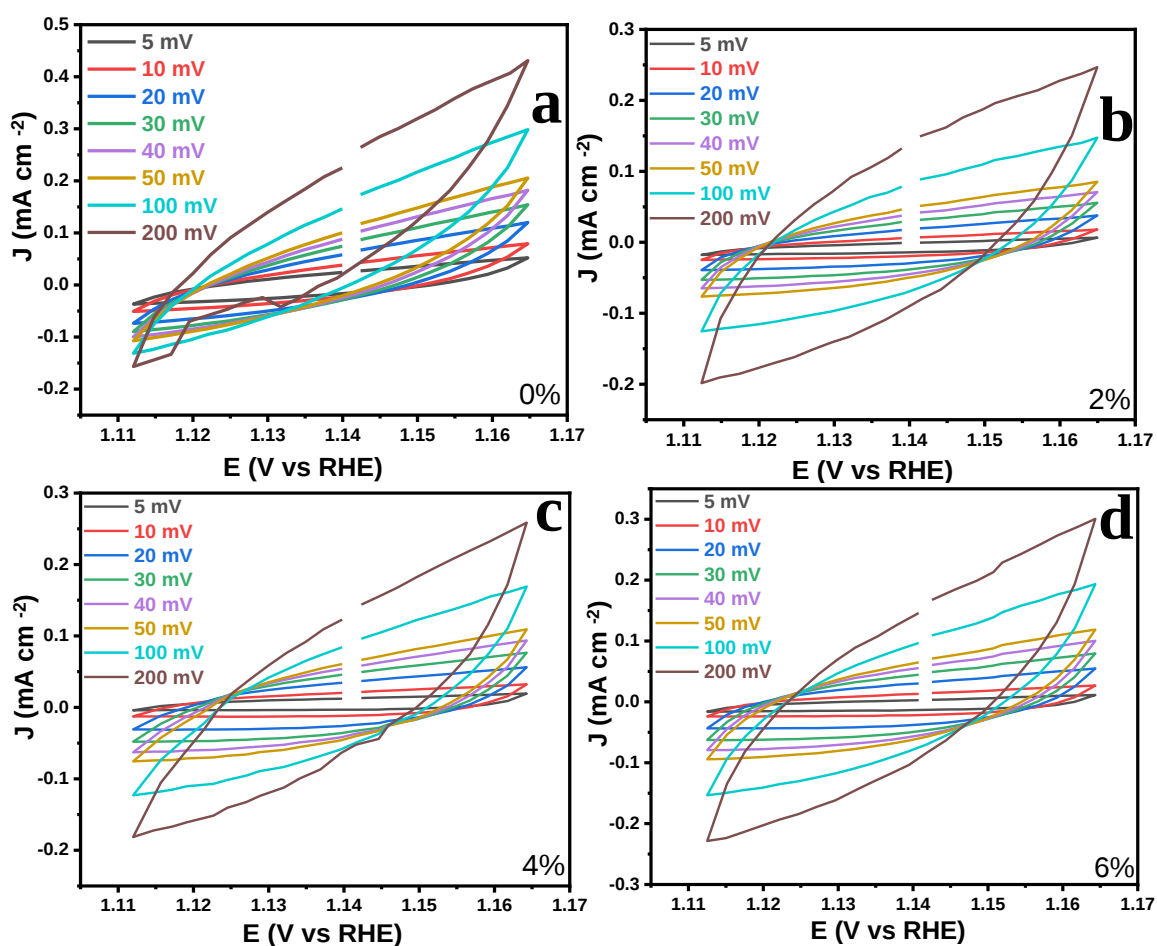
$$i_a = v \cdot C_{DL} \quad (\text{Eq. 19})$$

onde i_a é o pico de corrente anódica e v a taxa de varredura derivada das curvas de voltametria cíclica. A partir dos valores de C_{DL} pôde-se calcular a área eletroquimicamente ativa (ECSA), que é representada pela relação entre a C_{DL} e a capacitância específica (C_s), Eq. 20, no qual esta última tem um valor adotado de 0,040 mF para materiais eletrocatalisadores à base de Ni, Fe e Co [189][161]. A Figura 39a-e apresenta os voltamogramas das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ com $x = 0, 2, 4, 6$ e 8% , respectivamente. O aumento na área da curva proporcional com a taxa de varredura observado fica sendo estritamente atribuído à corrente capacitiva da C_{DL} [190]. As curvas apresentam formato retangular, não apresentando picos característicos de processos faradaicos (redox)[191].

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_s} \quad (\text{Eq. 20})$$

Utilizando os valores da corrente anódica (i_a) a partir das curvas CV, calculou-se os valores de C_{DL} , apresentados na Figura 39f. A amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$ apresentou um valor de capacitância maior que as demais (1,97 mF.cm⁻²), seguida da amostra pura de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (1,77 mF.cm⁻²). A Tabela 10 apresenta os valores de C_{DL} para todas as amostras e os resultados

calculados da ECSA para cada uma delas. Observa-se que o aumento da quantidade de cobalto não seguiu um padrão de comportamento, podendo apenas relacionar, a princípio, a amostra com 8% de Co com a amostra pura, havendo assim um aumento da área eletroquimicamente ativa, na amostra com Co. Esse resultado também é refletido nas massas ativa de ambas as amostras, onde o aumento da mesma provocou um pequeno aumento no valor de ECSA para amostra com 8%.



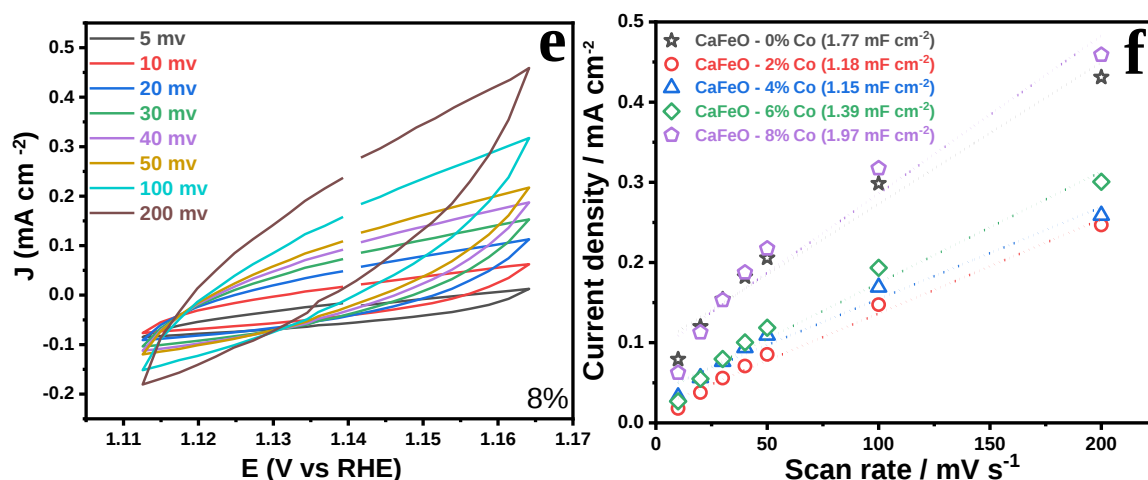


Figura 39 - Voltamogramas dos eletrodos de (a) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_5$ (c) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_5$, (d) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_5$ e (e) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$; (f) corrente anódica (J_a) como função da taxa de varredura para determinar o C_{DL} , extraídos dos voltamogramas correspondentes.

Tabela 10 – Valores da massa ativa, capacitância de dupla camada e área eletroquimicamente ativa.

Amostra	Massa ativa (g/cm^2)	C_{DL} ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	ECSA (cm^2)
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$0,5 \times 10^{-3}$	1,77	44,25
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_5$	$0,6 \times 10^{-3}$	1,18	29,55
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_5$	1×10^{-3}	1,15	28,77
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_5$	$1,3 \times 10^{-3}$	1,39	34,75
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$	1×10^{-3}	1,97	49,25

6.2.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Gráficos de Nyquist e Bode (Figura 40a-b) foram obtidos a partir dos dados da espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) durante o regime de OER (1,675 V vs. RHE). O circuito equivalente para o ajuste dos espectros de impedância da OER foi proposto por diversos estudos [192]–[196], obtendo-se assim uma forma simplificada, chamada de circuito de Randles (Figura 40a)[196], utilizado neste trabalho.

Onde, R representa a perda ôhmica da resistência do eletrólito (solução), CPE (constant phase element) é a constante de fase que representa a capacitância da dupla camada (C_{dl}) e R_{CT} é a resistência da transferência de carga.

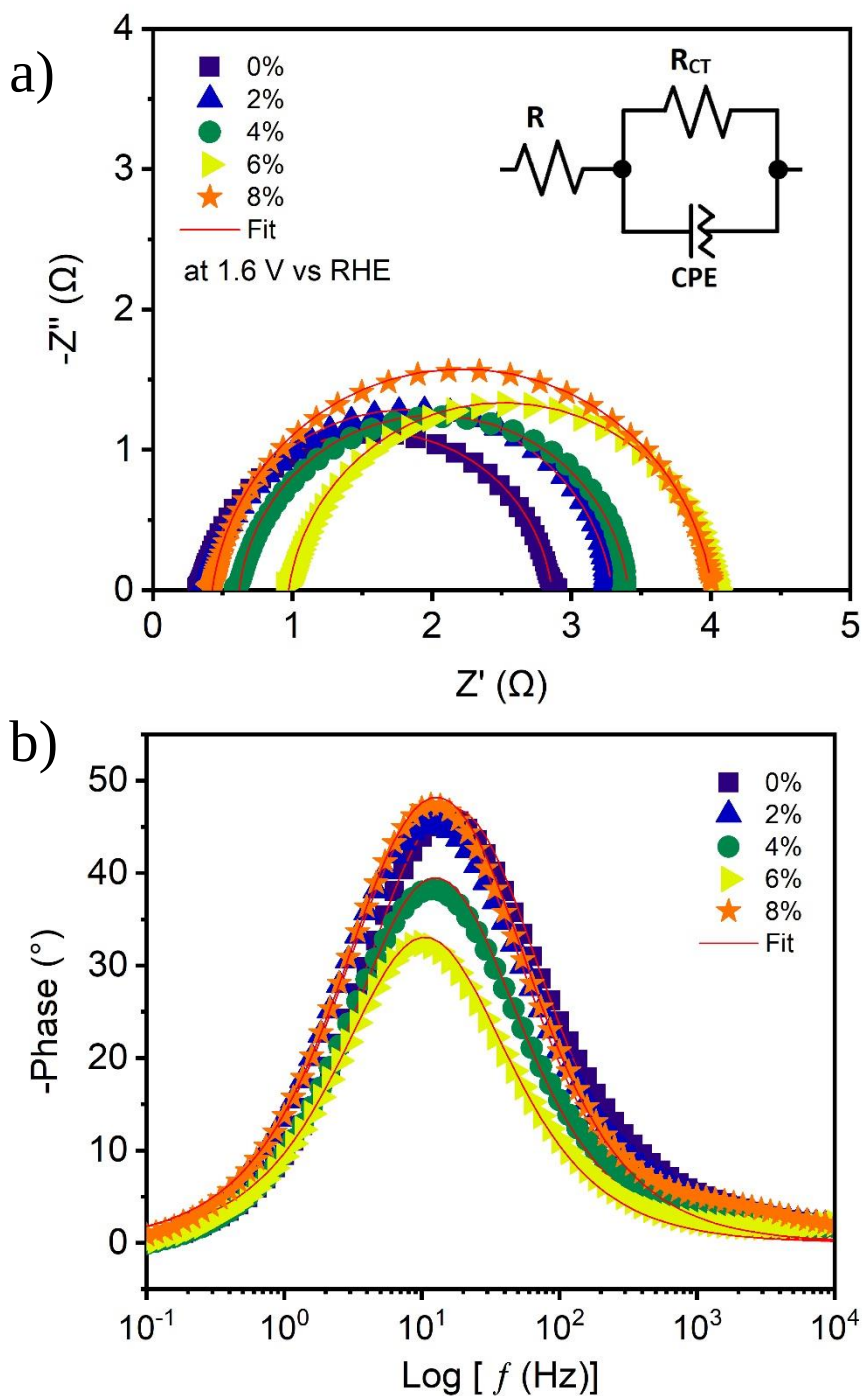


Figura 40 - (a) Nyquist e (b) Gráficos de Bode, de eletrodos obtidos em 1,675 V vs RHE. Inserido em (a) o modelo de circuito Randles, ($R_s(R_{ct}QCPE)$), utilizado para ajustar os espectros.

Os gráficos de Nyquist (Figura 40a), apresenta espectros com mesmo comportamento em todas as composições estudadas, ou seja, um único semicírculo que descreve a impedância do catalisador/catalisador. A diferença entre os interceptos em baixa e alta frequência no eixo Z' corresponde ao valor da resistência da transferência de carga (R_{CT}), usada para indicar o desempenho dos eletrocatalisadores durante a OER. A amostra pura $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ apresentou valor menor de R_{CT} , comparado com as amostras dopadas com cobalto (Tabela 11), indicando a melhor performance para OER. A capacitância da dupla camada (C_{dl}) foi calculada a partir dos parâmetros do CPE ($C_{dl} = R_{CT}^{(1-n)/n} \cdot CPE^{1/n}$). Os resultados de C_{dl} comparando com aqueles obtidos por ECSA, também não apresentou uma tendência clara de comportamento. A amostra de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com 2% de cobalto teve um valor maior, em relação as outras amostras, seguido pela $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ sem adição de cobalto. Outro aspecto observado nessa comparação é que os valores da capacitância da dupla camada, obtidos pelos espectros de impedância, são maiores do que os obtidos por ECSA, em torno de 6,7 vezes.

A frequência de relaxação ($f = (2\pi R_{CT} C_{dl})^{-1}$) é aproximadamente a frequência de pico do semicírculo, e é também um indicativo da magnitude da cinética dos processos do eletrocatalisador na OER. As amostras, pura e com 4% de cobalto, apresentaram valores levemente maiores em relação as outras, 0,0053Hz e 0,0050Hz respectivamente (Tabela 11). Além disso, pode-se associar esses valores com a capacitância, onde baixos valores de frequência de relaxação (menor que 1Hz) e alta capacitância (perto de 20mF), sugere que as medidas de impedâncias observadas têm uma relação maior com processos lentos como sorção ou limitações no transporte de massa [197]. A Tabela 12 apresenta os resultados dos parâmetros ajustados, no qual apresentaram bons valores relativos à confiabilidade do mesmo para as amostras.

Tabela 11 - Resultados obtidos através dos ajustes das curvas de EIS.

	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$C_{dl} \text{ (mF.cm}^{-2}\text{)}$	$f \text{ (Hz)}$
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	0,3396	2,518	11,86	0,0053
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_5$	0,3782	2,914	14,17	0,0038
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_5$	0,6193	2,791	11,38	0,0050
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_5$	0,9728	3,076	10,76	0,0048
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$	0,4256	3,582	11,79	0,0037

Tabela 12 - Parâmetros de ajuste e confiabilidade para as amostras analisadas.

	Chi-Sqr	Sum-Sqr	Rs(Ω)	Rs(Error)	Rs(Error%)	Rct(Ω)	Rct(Error)	Rct(Error%)	CPE1-T(+)	CPE1-T(Error)	CPE1-T(Error%)
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	0,000449	0,0663	0,3396	0,003469	1,0213	2,518	0,00684	0,2717	0,015	0,000185	1.2165
Ca ₂ Fe _{1,8} Co _{0,2} O ₅	0,00073	0,1079	0,3782	0,004325	1,1434	2,914	0,00916	0,3146	0,018	0,00023	1.2639
Ca ₂ Fe _{1,6} Co _{0,4} O ₅	0,000674	0,0998	0,6193	0,004234	0,6836	2,791	0,00845	0,3030	0,014	0,00019	1.3309
Ca ₂ Fe _{1,4} Co _{0,6} O ₅	0,000678	0,1004	0,9728	0,004272	0,4391	3,076	0,00869	0,2825	0,014	0,00017	1.2167
Ca ₂ Fe _{1,2} Co _{0,8} O ₅	0,000466	0,0689	0,4256	0,003455	0,8116	3,582	0,00737	0,2058	0,015	0,0001	0.81943

6.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE Ca₂Fe₂O₅ E Ca₂Fe_{1,2}Co_{0,8}O₅ PARA SOFC

6.3.1. Caracterização Estrutural

O refinamento estrutural das amostras de Ca₂Fe₂O₅ foi realizado por refinamento *Rietveld* a partir dos dados de difração de raio X (Figura 41). Os resultados confirmam que as amostras de Ca₂Fe₂O₅ cristalizaram com uma rede do tipo brownmillerita ortorrômbica a partir do *space group* *Pnma* (n° 62). Os parâmetros refinados da célula unitária do composto Ca₂Fe₂O₅ (Tabela 13) são próximos aos previamente reportados em [198]. Entretanto, a partir da magnificação do pico mais intenso, mostrado na Figura 41b, é possível observarmos um deslocamento em direção a ângulos 2 θ maiores na amostra do Ca₂Fe_{1,2}Co_{0,8}O₅. Tal comportamento pode ser um resultado do menor raio iônico do cobalto (Co³⁺ (VI) = 0,545 Å vs. Fe³⁺ (VI) = 0,645 Å) [199]. Essa suposição levou em consideração estudos prévios em espectroscopia Mössbauer, onde os estados trivalentes de ambos, ferro e cobalto, na composição da ferrita de cálcio foram determinados. A adição de cobalto levou a uma diminuição no volume da célula unitária e o parâmetro de rede (Tabela 13).

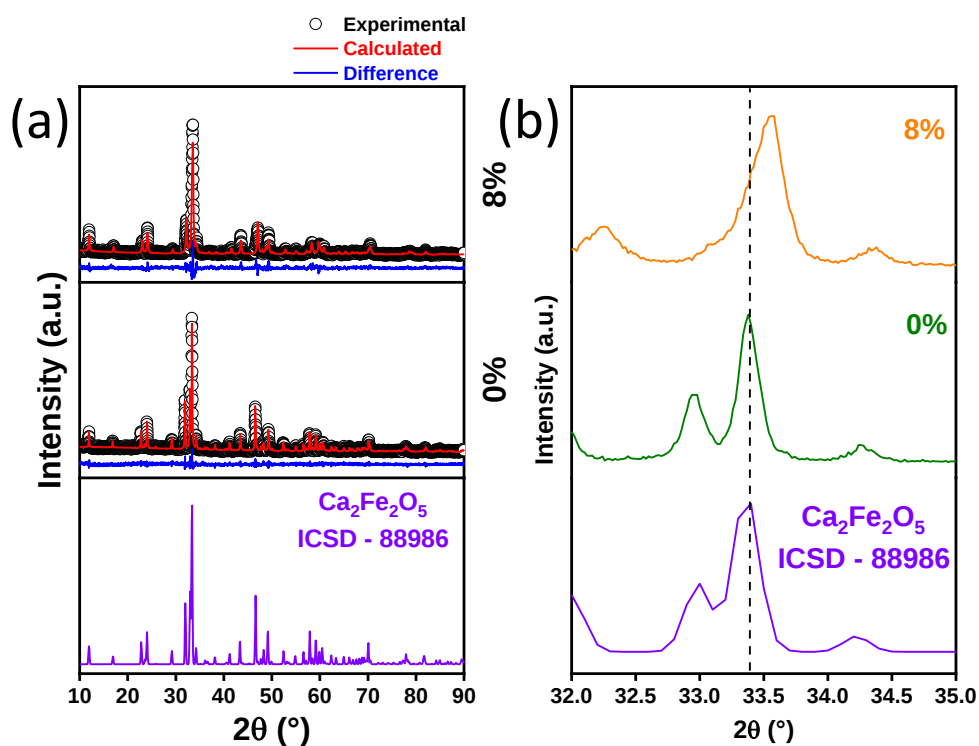


Figura 41 - a) Padrões de difração de raio x (XRD) experimental, calculada e a diferença, das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$ à temperatura ambiente; b) magnificação das regiões com picos mais intensos.

Tabela 13 - Propriedades das amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$.

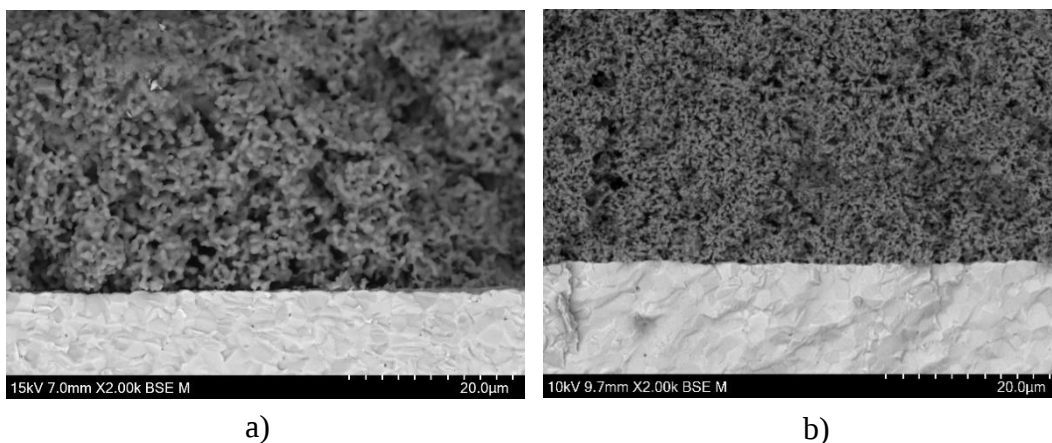
Amostra	Célula unitária			Parâmetros Estruturais						Fatores de Correção		
	a / Å	b / Å	c / Å	Átomo	x	y	z	Ocupânci a	Sítio	R_{wp} / %	R_{exp} / %	χ^2
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	5,5956	14,761	5,4249	Ca1	0,0237	0,1075	0,4848	0,9711	8d	5,0 2	7,45	0,6 7
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	0,9525	4a			
				Fe2	-0,0631	0,2500	-0,0528	1,023	4c			
				O1	0,2432	-0,0128	0,2467	0,9628	8d			
				O2	0,0697	0,1437	0,0266	0,9973	8d			
				O3	0,8727	0,2500	0,5920	0,9661	4c			
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_5$	5,5571	14,794	5,3710	Ca1	0,0230	0,1075	0,4848	0,9902	8d	6,5 5	7,61	0,8 6
				Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	1	4a			
				Fe2	-0,0673	0,2500	-0,0293	1,011	4c			
				O1	0,2724	-0,0098	0,2776	0,9913	8d			
				O2	0,0668	0,1414	0,0231	0,9509	8d			
				O3	0,8621	0,2500	0,5863	1,016	4c			

6.3.2. Caracterização Microestrutural

A Figura 42(a e b) mostra a sessão transversal das células simétricas de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{5-\delta}$. Ambas as amostras mostram uma boa adesão com o substrato do eletrólito, no qual pode ser associado com seus coeficientes de expansão térmica (CET's) muito similares aqueles do CGO ($10\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $30\text{-}1000^\circ\text{C}$ [200]). Shaula *et al.* [198] reportou um CET linear médio para o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ puro de $11,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Outro exemplo que diz respeito ao trabalho de Cascos *et al.* [201], que reporta um valor de $10,87 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para o $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{5-\delta}$.

A microestrutura do filme de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ mostra-se altamente poroso (Figura 42a), com caminhos do eletrodo bem percolados, com um tamanho médio do grão em uma faixa de $0,5\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$, de acordo com trabalhos anteriores [202], [203]. Curiosamente, a adição do Co mostra uma diminuição do tamanho de grão aproximadamente $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ (Figura 42b). Comportamento similar foi reportado anteriormente por Baijnath *et al.* [203] para eletrodos a base de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{5-\delta}$. Através das imagens de EDS, observa-se uma boa homogeneidade dos elementos de ambas as amostras

A espessura foi encontrada acima de $60 \text{ }\mu\text{m}$ para ambas as amostras, resultado da repetição da deposição do filme para otimizar a resposta elétrica, como discutido em um estudo anterior [204]. Esse importante critério foi devido ao conhecimento geral dos compostos com baixa condutividade iônica, tal é o caso do componente do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [198], no qual requer aumentar as deposições para aumentar o volume ativo da fração do sólido e aumentar a espessura do filme para alcançar níveis de corrente iônica no volume do eletrodo [204]–[207].



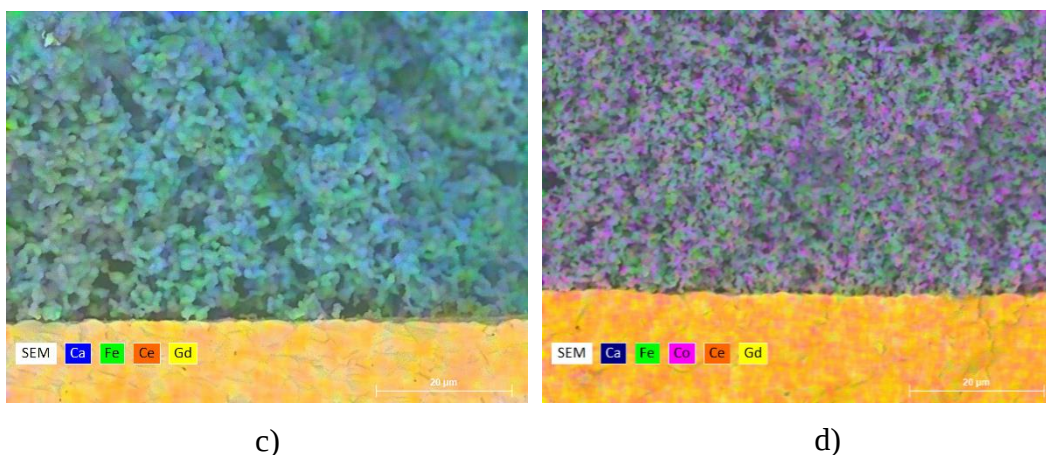


Figura 42 - Sessão transversal da microestrutura da célula simétrica do a) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e b) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{5-\delta}$ sinterizadas à 1000°C . Correspondentemente, um mapa elemental a partir da Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) da célula simétrica do c) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e d) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{5-\delta}$.

6.3.3. Caracterização Eletroquímica

6.3.3.1. Amostra pura $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Os gráficos de Nyquist são mostrados na Figura 43 para a célula simétrica do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. A partir da Figura 43, pode-se observar que o eletrodo é composto por pelo menos dois processos principais. O ajuste foi feito usando um resistor (R) em série com dois $R||\text{CPE}$ arranjados em paralelo (aqui, CPE representa um elemento de constante de fase). O resultado do ajuste da linha pelo modelo do circuito equivalente (*Equivalent Model* – EQM) é também mostrado na Figura 43, conferindo uma boa combinação com os dados experimentais.

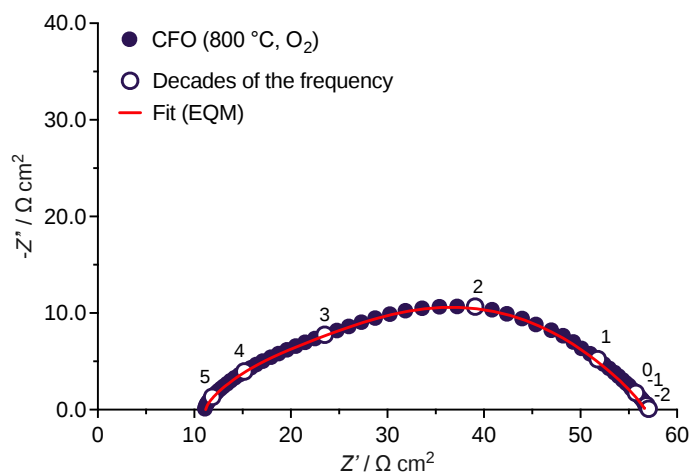


Figura 43 - Gráfico de Nyquist para a célula simétrica do CFO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) obtida à 800°C em oxigênio puro.

A distribuição da função dos tempos de relaxação (*Distribution Function of Relaxation Times* – DFRT) foi também empregada para analisar os dados de impedância. Essa metodologia é usualmente útil para visualização dos principais processo do eletrodo como uma função da constante de tempo [208–211]. Figura 44(a e b) retrata uma solução analítica de DFRT calculada usando a seguinte expressão para as contribuições de $R||CPE$ [209], [212],

$$R_i \cdot G(\tau)_{RQ} = \frac{R}{2\pi} \cdot \frac{\sin((1-\phi)\pi)}{\cosh\left(n \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)\right) - \cos((1-\phi)\pi)}, \text{ com } \tau_0 = \omega_0^{-1} = \sqrt[\phi]{R_i \cdot Y_0} \quad (\text{Eq. 21})$$

A solução global é dada pela soma dos elementos individuais [209], [212],

$$R_p \cdot G(\tau) = \sum_i R_i \cdot G(\tau), \text{ com } R_p = \sum_i R_i \quad (\text{Eq. 22})$$

A partir da Figura 44a, observa-se que o DFRT obtido para as amostras de $Ca_2Fe_2O_5$ mostram dois principais picos: o primeiro, aparecendo para baixos valores de τ (região de alta frequência), de uma baixa intensidade; e o segundo pico para alto valores de τ (região de baixa frequência), de muito mais alta intensidade. Tal característica está de acordo com a forma do espectro de impedância na Figura 43.

Para comparar a solução exata, no qual foi baseada na nossa proposta da EQM, também usamos uma representação “sem modelo” do DFRT. Para esse fim, usamos a regressão *Bayesiana* para o modelar os dados de impedância [213], [214]. A Figura 44b retrata o DFRT gerado para a amostra de $Ca_2Fe_2O_5$. A solução foi obtida por um parâmetro de regularização (λ) de 10^{-3} . O intervalo de confiança (*Confidence Interval* – CI) correspondente, realizando 2000 interações, é também observado na área abaixo da curva para ambos os casos. O CI é útil para avaliar a credibilidade da solução obtida para DFRT, isto é, quanto mais estreito o CI, mais confiável é a solução sob a hipótese dada [213], [214]. Em adição, a diferença entre a solução “MAP” (*Maximun-a-Posteriori*), na qual maximiza a função de probabilidade da densidade do DFRT, e a solução “Média”, também é muito baixa.

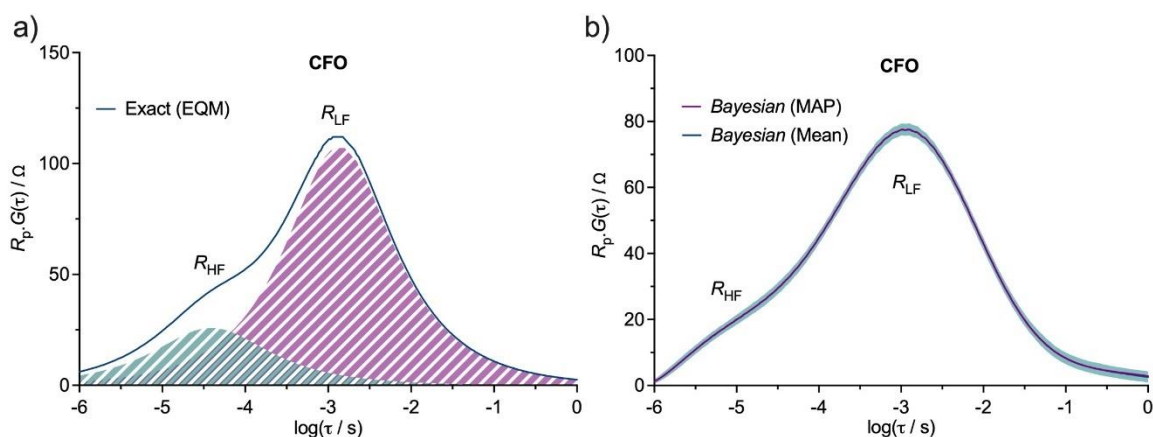


Figura 44 - DFRT para a) a representação exata; b) a regressão Bayesiana. A análise foi feita nos dados de impedância do CFO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) não normalizados, à 800°C em oxigênio. O correspondente intervalo de confiança (CI) para a regressão Bayesiana é dado pela área da sombra ao redor da curva.

Um ponto singular é relatado para a magnitude significativa dos processos de R_{HF} . Em reportes anteriores em condutores iônico e eletrônico mistos (*Mixed Ionic and Electronic Conductors* – MIECs) foi mostrado a existência de contribuições de alta frequência (baixos valores de τ) com apenas um pequeno impacto na resistência de polarização total (R_p). Tais processos têm sido descritos para ser de natureza interfacial, isto é, transferência de oxigênio, transferência de carga, etc., e tem constantes de tempo correspondentes com àquelas faixas obtidas para os processos de R_{HF} nesse trabalho [215–218]. Por outro lado, na faixa de baixa frequência, o R_{LF} mostra ter um pico muito mais intenso com uma maior área abaixo da curva de DFRT. Esse fator corresponde a alta magnitude desse termo, assim, implicando em processos de eletrodo muito mais resistivos em baixa frequência.

Além disso, os processos de alta frequência, R_{HF} , tem um valor de capacitância em torno de $10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$, provavelmente devido à transferência de oxigênio na interface eletrólito-eletrodo [211], [215], [216], [219], [220]. Por exemplo, a coexistência de um processo principal semelhante que governa a impedância do eletrodo em alta frequência foi encontrado anteriormente nos trabalhos de Araújo *et al.* [219], [220] para eletrodos baseados em $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$. Uma característica em comum do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ com o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é que a condutividade do íon oxigênio é também muito lenta. No caso do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, o número de transferência de íon oxigênio é insignificante, isto é, 0,002-0,007[198], sendo a condutividade elétrica principalmente de natureza eletrônica.

Outra observação importante é a ausência dos processos típicos com altas capacitâncias, isto é, limitações de troca de superfície ou fase gasosa que têm sido características de condutores iônicos e eletrônicos mistos [211], [215], [221], [222]. Essa falta dessas características pode ser explicada provisoriamente pelos resultados da permeação de oxigênio de Shaula *et al.* feito para cerâmica $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [198]. Nesse trabalho, os autores determinaram que a permeação do oxigênio foi principalmente governada por uma condutividade ambipolar do composto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, enquanto a superfície de troca do oxigênio foi considerada ter uma influência insignificante no transporte de oxigênio [198]. A respeito disso, é muito importante mencionar que a energia de ativação (E_a) determinada para o termo R_{HF} da amostra de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ foi de 1,37 eV (Tabela 14), no qual é próximo ao reportado para a permeação do oxigênio (1,35 eV). Isso claramente sugere que o termo R_{HF} pode estar ligado ao transporte de oxigênio dentro do eletrodo de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Especificamente, sua capacitância muito baixa (cerca de 10^{-6} F.cm⁻²) aponta para a transferência de oxigênio na interface eletrodo-eletrólito como a etapa limitante da taxa:

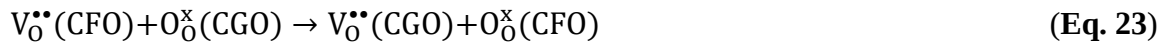


Tabela 14 - Energia de ativação (E_a) para os termos da resistência de polarização individual da amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Amostra	R_{HF}	R_{LF}	R_p
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1,37	1,22	1,26

Para corroborar essa suposição, é interessante comparar a condutividade de íons de oxigênio do eletrólito CGO com a do eletrodo $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, isto é, em torno de 10^{-2} S.cm⁻¹ [223] vs. $\sim 10^{-3}$ S.cm⁻¹ [198] à 800 °C, respectivamente. A condutividade do íon oxigênio do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é, assim, duas ordem de magnitude menor que o do CGO, no qual pode restringir a mobilidade dos íons oxigênio na interface eletrólito-eletrodo.

A dependencia da polarização das resistências total e individual em relação da temperatura é encontrada na Figura 45a. Observa-se que, como um resultado da E_a um pouco maior dos processos de alta frequência (Tabela 14), o R_{HF} torna-se facilitado em temperaturas mais altas, concorrendo com o comportamento termicamente ativado da mobilidade dos

portadores de carga $V_O^{\bullet\bullet}$. Por outro lado, o baixo valor de E_a do termo de baixa frequência sugere um processo com baixa dependência da temperatura.

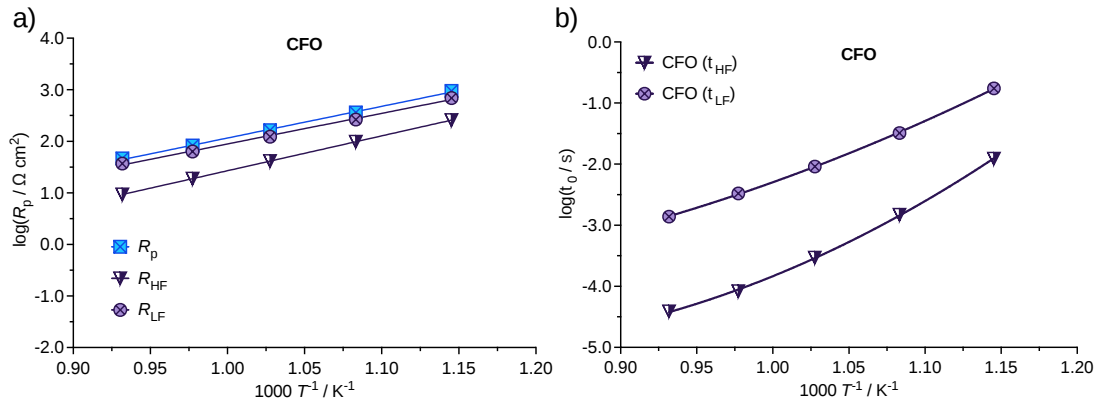


Figura 45 - a) O logaritmo da resistência de polarização como uma função da temperatura recíproca para o eletrodo CFO (Ca₂Fe₂O₅); **b)** O logaritmo da constante do tempo característica como uma função da temperatura recíproca obtido a partir de um modelo de circuito equivalente (EQM) do eletrodo Ca₂Fe₂O₅. Os dados foram adquiridos na faixa de temperatura de 600-800°C em uma atmosfera de oxigênio.

Apesar disso, a natureza do R_{LF} é mais difícil de ser explicada. A capacitância desse termo é apenas um pouco maior (em torno de $10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$). No entanto, um parâmetro CPE-P (ϕ) muito baixo de ~ 0.5 - 0.6 foi encontrado para o termo R_{LF} , que aponta para o envolvimento de limitações de difusão [211], [224]. Nessa circunstância, nós pode-se esperar uma etapa lenta envolvendo a difusão do oxigênio em direção à interface eletrodo-eletrólito, seguido por uma transferência de carga e incorporação no volume. De fato, devido à baixa condutividade de íons de oxigênio da fase Ca₂Fe₂O₅, a difusão de espécies de oxigênio pode ser mais preferível na superfície, apoiando assim o mecanismo acima. Além disso, a etapa de incorporação (troca de superfície) é esperada para ser relativamente rápida, sendo R_{LF} possivelmente limitado pela taxa de difusão na superfície. Note que esse comportamento é típico de vários materiais a base de ferrita com transporte iônico relativamente baixo e alta troca de superfície, tal como Sr₄Fe₆O_{13±δ} [225] e Gd₃Fe₅O_{12±δ} [226].

6.3.3.2. Amostra dopada $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$

A Figura 46 mostra o gráfico de Nyquist para a célula simétrica do $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$ obtido à 800°C em oxigênio puro, onde pode-se observar contribuição resistiva de baixa frequência muito menor em relação a forma do gráfico de Nyquist do $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$, retratado na Figura 43. Ao contrário do que se realizou para as amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, o ajuste da célula de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$ foi feito utilizando o elemento *Gerischer* para representar a contribuição de baixa frequência. Esse elemento tem sido usado frequentemente em outros MIECs para simular a reação de oxigênio acoplada com a difusão [211], [227]–[229].

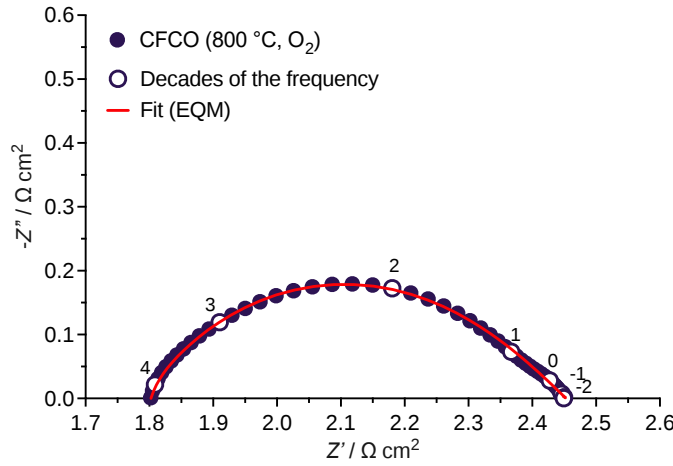


Figura 46 - Gráfico de Nyquist para célula simétrica de CFCO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$) obtida à 800°C em oxigênio puro.

Essa observação é corroborada pelas análises de DFRT na Figura 47. Em particular, a representação Exata (Figura 47a) é notavelmente diferente devido a expressão analítica para a dispersão de *Gerischer* (G) [209], [212],

$$R_i \cdot G(\tau)_G = \frac{R}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\tau_0 - \tau}}, \quad \tau \leq \tau_0 \wedge R_i \cdot G(\tau)_G = 0, \tau > \tau_0 \quad (\text{Eq. 24})$$

Como um resultado, o pico R_{LF} é representado por um pico para $\tau > \tau_0$ (parte capacitiva) com uma descontinuidade em τ_0 enquanto é ilimitado para $\tau < \tau_0$ (parte da difusão) [209], [210]. Em contraste, a regressão *Bayesiana* (Figura 47b) é representada por curvas do tipo *Gaussiana*, e, assim, o DFRT é composto por picos mais arredondados [209], [210]. A muito boa correspondência entre as representações “MAP” e “Média”, além do CI relativamente estreito, indica boa confiabilidade do procedimento atual para a análise da amostra de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$. No entanto, apesar das diferenças entre os dois procedimentos

adotados, fica clara a menor magnitude de $R_p \cdot G(\tau)$ em comparação ao $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ puro (Figura 44). Esse comportamento indica que os termos R_{HF} e R_{LF} são significativamente menores no caso do eletrodo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$. Isso é concomitante aos menores valores de energia de ativação para ambos os termos R_{HF} e R_{LF} (Tabela 14 e Tabela 15).

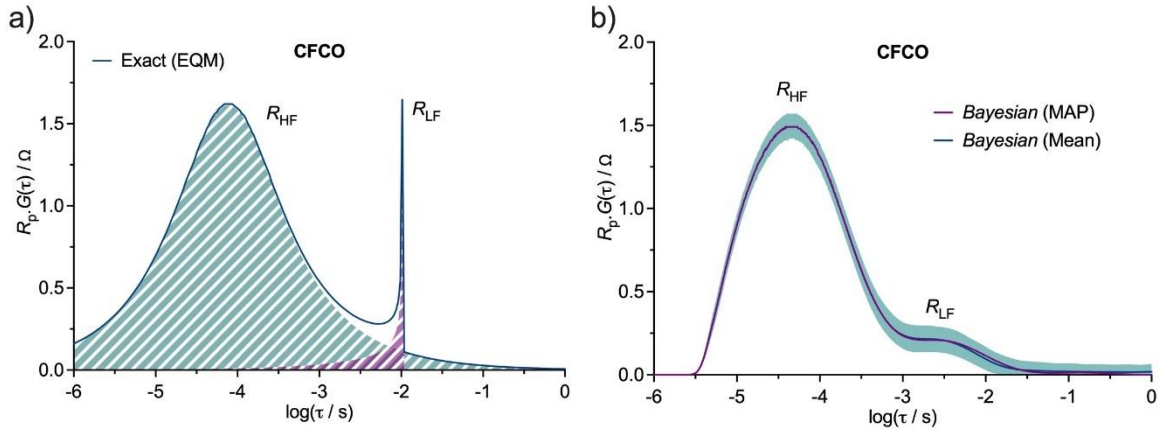


Figura 47 - Função de Distribuição dos Tempos de Relaxamento (DFRT) para a) a representação Exata; b) a regressão Bayesiana. As análises foram feitas nos dados não normalizados de impedância CFCO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$) a 800 °C em oxigênio. O correspondente intervalo de confiança (CI) para a regressão Bayesiana é dado pela área de sombra ao redor da curva.

Curiosamente, a partir da Figura 48, pode-se observar que o termo R_{LF} tem apenas uma contribuição marginal para a R_p geral do eletrodo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$, que persiste em toda a faixa de temperatura estudada (600 – 800 °C). Esta tendência é bastante intrigante, considerando que a magnitude da impedância de *Gerischer* é geralmente muito maior em eletrodos MIEC típicos [211], [228–233]. Como explicado anteriormente no texto, sugere-se que o termo R_{LF} de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ puro esteja relacionado à difusão de espécies de oxigênio na superfície dos grãos do eletrodo. Sugere-se, portanto, que uma atividade catalítica aprimorada do eletrodo de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$ pode estar facilitando os processos de difusão.

Tabela 15 - Energia de ativação (E_a) para os termos de resistência de polarização individual da amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$.

Amostra	R_{HF}	R_{LF}	R_p
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$	1,23	1,17	1,19

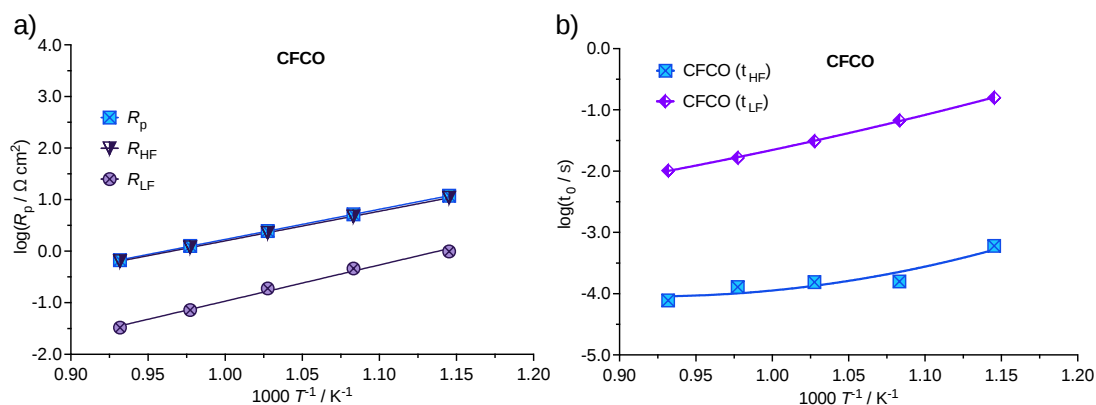


Figura 48 - a) O logaritmo da resistência de polarização em função da temperatura recíproca para o eletrodo CFCO ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$); b) O logaritmo da constante de tempo característica em função da temperatura recíproca obtida do modelo de circuito equivalente (EQM) do eletrodo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{5-\delta}$. Os dados foram adquiridos na faixa de temperatura de 600 – 800 °C em uma atmosfera de oxigênio.

6.3.3.3. Medição de Incidência de Raio X por Ângulo Rasante (GIXD)

A Figura 49 mostra os padrões de DRX obtidos por estudos de medições de incidência de raios X por ângulo rasante (X-Ray Grazing Incidence - GIXD) feitos na superfície de células simétricas de CFO e CFCO após os testes eletroquímicos. Em ambos os casos, todos os picos foram indexados às fases puras correspondentes, não evidenciando qualquer inter-reação química que possa ter ocorrido durante as medições.

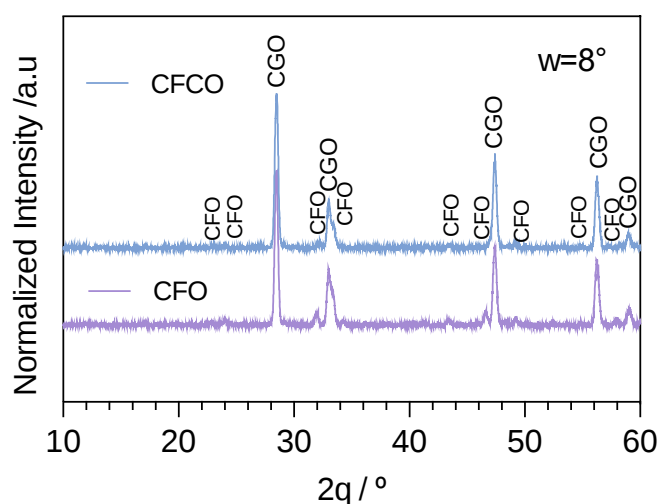


Figura 49 - Análise de difração de raios X de incidência rasante (GIXD) realizada na superfície das células simétricas após testes (ângulo de incidência (ω) de 8°).

7. CONCLUSÃO

Precursores cerâmicos puros de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ foram preparados com sucesso por um método de síntese protéica sol-gel e por um método de reação em estado sólido usando conchas de moluscos em pó. A avaliação elétrica das cerâmicas sinterizadas mostrou que os métodos envolvidos afetam os mecanismos de transporte de carga, com contribuição diferente da geração de portadores de carga e mobilidade ativada por temperatura. Como resultado, o mecanismo de transporte eletrônico aparentemente é contribuído pela condução de bandas no material preparado via síntese protéica sol-gel, enquanto o mecanismo de *polaron hopping* é predominante para cerâmicas preparadas via reação no estado sólido. Ambos os métodos de síntese são rotas competitivas para a preparação de materiais com estrutura do tipo brownmillerita.

Amostras de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, obtidas por método sol gel proteico, foram dopadas com cobalto, afim de se avaliar a influência do dopante nas propriedades da ferrita. Foram obtidos materiais ausentes de fase secundária, porém com pequenas modificações no padrão difratográfico, como deslocamento e alargamento de picos. Fato esse observado a partir das trocas catiônicas do ferro pelo cobalto, no qual esse último possui menor raio iônico. No geral, a dopagem em termos estruturais foi bem sucedida em todas as composições $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8\%$) através da síntese de sol-gel proteica.

Além disso, o $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8\%$) foi caracterizado eletroquimicamente em regime de OER, no qual se comporta como um catalisador das reações. Os resultados encontrados foram inicialmente promissores para o sobrepotencial, entre 283 e 293 mV e para atingir uma corrente de 10 mA.cm^{-2} , e inclinação de Tafel, entre 37 e 91 mV.dec^{-1} , para voltametria de varredura linear. A avaliação da performance do material em relação a sua forma de obtenção também foi um importante parâmetro identificado, já que, em outro trabalho, observou-se propriedades inferiores aos observados no nosso material como catalisador para OER (apesar de que sejam necessários mais estudos para se obter comparação mais precisa).

A impedância em regime de OER revelou a natureza dos mecanismos no qual ocorrem as etapas dessa reação. A partir das medidas de impedância pode se sugerir que estão mais relacionadas a processos lentos, como sorção ou limitações no transporte de massa. Em termos de R_{CT} (resistência de transferência de carga), a amostra pura obteve o menor valor em relação

as amostras dopadas. Já em relação a capacitância de dupla camada, a amostra com 2% apresentou valores superiores as demais, seguida pela amostra pura.

Por último, foi avaliado a performance da ferrita de cálcio pura e dopada com 8% de Co, como eletrodo para SOFC, utilizando uma célula simétrica com CGO denso como eletrólito. Utilizou-se a técnica de *screen-printing*, para deposição do filme de ferrita sobre o eletrólito, obtendo amostras de boa qualidade, ou seja, com boa adesão e sem a presença de fase secundária na interface. Para melhor visualização dos principais processos que ocorrem nos eletrodos, em função da constante de tempo, foi aplicado a técnica de DFRT.

A partir dos dados obtidos, é possível analisar os valores das impedâncias em alta e baixa frequência. Para as amostras pura, foi observado que os processos dos eletrodos são muito mais resistivos em baixa frequência e nos processos de alta frequência os valores da capacitância é em torno de $10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$, provavelmente devido à transferência de oxigênio na interface eletrodo-eletrólito. A taxa de transferência de íon para estas amostras possui números insignificantes, no qual a condutividade tem maior potencial para ser de natureza eletrônica. Característica presente em outros óxidos de condução mista, a alta capacitância, não foi obtida para o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, o que pode ser explicada através da permeação do oxigênio, sendo uma etapa limitante no processo de transferência de oxigênio.

Já para amostra dopada com 8% de Co, apresentou impedâncias em alta e baixa frequência significativamente baixos, podendo associar aos baixos valores de energia de ativação para ambas regiões. Ao contrário do que acontece na amostra pura, sugere-se que a atividade catalítica mais aprimorada do eletrodo de ferrita dopada pode estar sendo facilitada pelos processos de difusão.

Portanto, o presente estudo buscou avaliar as diversas faces na qual as ferritas de cálcio podem ser aplicadas, adicionando uma série de modificações, desde a rota de obtenção, utilizando as conchas de molusco e o método sol-gel proteico, até as propriedades de catalisador e eletrodo, deste material. O impacto regional da pesquisa também se faz em importante menção, na qual se visou o desenvolvimento das tecnologias e materiais extraídos na região paraibana. A versatilidade das ferritas de cálcio proporcionou esse leque de possibilidades e abre precedentes para se desenvolver outras propriedades, como aplicações magnéticas, por exemplo.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Pacheco, “Energias Renováveis : breves conceitos,” *Conjuntura e Planejamento*, vol. SEI, no. 149, pp. 4–11, 2006.
- [2] E. L. de Menezes and D. P. Pinto, “Fontes de Energia Alternativa no Brasil.” p. 5, 2006.
- [3] a. E. Kontorovich, M. I. Epov, and L. V. Eder, “Long-term and medium-term scenarios and factors in world energy perspectives for the 21st century,” *Russian Geology and Geophysics*, vol. 55, no. 5–6, pp. 534–543, 2014, doi: 10.1016/j.rgg.2014.05.002.
- [4] F. M. Vichi and M. T. C. Mansor, “Energia, meio ambiente e economia: o brasil no contexto mundial,” *Quimica Nova*, vol. 32, no. 3, pp. 757–767, 2009.
- [5] B. Bose, “Global Energy Scenario and Impact of Power Electronics in 21St. Century,” *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 60, no. 7, pp. 1–1, 2012, doi: 10.1109/TIE.2012.2203771.
- [6] A. Chakraborty, “Advancements in power electronics and drives in interface with growing renewable energy resources,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 1816–1827, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.12.005.
- [7] H. Wang, M. Liserre, and F. Blaabjerg, “Toward reliable power electronics: Challenges, design tools, and opportunities,” *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 7, no. 2, pp. 17–26, 2013, doi: 10.1109/MIE.2013.2252958.
- [8] S. Chakraborty, B. Kramer, and B. Kroposki, “A review of power electronics interfaces for distributed energy systems towards achieving low-cost modular design,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2323–2335, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.05.005.
- [9] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, a. Alcayde, and J. Gómez, “Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 1753–1766, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.12.008.
- [10] B. K. Bose, “Power Electronics And Motor Drives,” *Power Electronics And Motor Drives*, vol. 56, no. 2, pp. 649–729, 2006, doi: 10.1016/B978-012088405-6/50012-1.
- [11] B. Kroposki, C. Pink, R. Deblasio, H. Thomas, M. Simoes, and P. K. Sen, “Benefits of Power Electronic Interfaces for,” *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol 25 No.3, September 2010, pp. 901–908, 2010, doi: 10.1109/PES.2006.1709502.
- [12] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review,” *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 141–337, 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.001.
- [13] A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, “Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 430–442, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.031.
- [14] J. G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E. S. Reddy, E. Guilmeau, and C. Goupil, “Thermoelectric ceramics for generators,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, no. 1, pp. 41–48, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.012.

- [15] H. Zhang, H. Xu, B. Chen, F. Dong, and M. Ni, “Two-stage thermoelectric generators for waste heat recovery from solid oxide fuel cells,” *Energy*, vol. 132, pp. 280–288, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.05.005.
- [16] M. A. Madre *et al.*, “Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 33, no. 10, pp. 1747–1754, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.029.
- [17] K. Rubešová, T. Hlášek, V. Jakeš, S. Huber, J. Hejtmánek, and D. Sedmidubský, “Effect of a powder compaction process on the thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ ceramics,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 35, no. 2, pp. 525–531, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.037.
- [18] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, “High-temperature thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ single crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 4644–4647, 2001, doi: 10.1143/JJAP.40.4644.
- [19] W. Kobayashi, A. Satake, and I. Terasaki, “Thermoelectric properties of the brownmillerite oxide $\text{Ca}_{2-y}\text{La}_y\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 5A, pp. 3025–3028, 2002, doi: 10.1143/JJAP.41.3025.
- [20] E. Asenath-Smith, I. N. Lokuhewa, S. T. Mixture, and D. D. Edwards, “p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ in the brownmillerite structure,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 7, pp. 1670–1677, 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.05.016.
- [21] H. D. Zhou and J. B. Goodenough, “Electronic behavior of three oxygen non-stoichiometric $\text{Fe}_{4+}/\text{Fe}_{3+}$ oxoperovskites,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 12, pp. 3679–3685, 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2005.09.020.
- [22] A. L. Shaula, Y. V. Pivak, J. C. Waerenborgh, P. Gaczyński, A. A. Yaremchenko, and V. V. Kharton, “Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33–34, pp. 2923–2930, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.08.030.
- [23] G. Constantinescu *et al.*, “Redox-promoted tailoring of the high-temperature electrical performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric materials by metallic cobalt addition,” *Materials*, vol. 13, no. 5, p. 1060, 2020, doi: 10.3390/ma13051060.
- [24] E. Asenath-Smith, I. N. Lokuhewa, S. T. Mixture, and D. D. Edwards, “p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ in the brownmillerite structure,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 7, pp. 1670–1677, 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.05.016.
- [25] A. A. Emerenciano *et al.*, “Environmentally friendly synthesis methods to obtain the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ thermoelectric material,” *Materials Letters*, vol. 254, pp. 286–289, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.07.053.
- [26] E. B. G. A. Fulgêncio *et al.*, “Misfit Ca-cobaltite from a mixture of mollusk shells and cobalt oxide as potential SOFC cathode material,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 9564–9567, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.099.
- [27] M. F. L. Garcia, A. J. M. Araújo, R. A. Raimundo, R. M. Nascimento, J. P. F. Grilo, and D. A. Macedo, “Electrical properties of Ca-doped ceria electrolytes prepared by proteic

- sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.151.
- [28] L. S. Ferreira *et al.*, “Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe_2O_4 , $M = Cu, Co, Ni$),” *Advanced Powder Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 604–613, 2020, doi: 10.1016/j.appt.2019.11.015.
 - [29] A. J. M. Araújo *et al.*, “Proteic sol-gel synthesis of Gd-doped ceria: a comprehensive structural, chemical, microstructural and electrical analysis,” *Journal of Materials Science*, vol. 55, pp. 16864–16878, 2020, doi: 10.1007/s10853-020-05173-6.
 - [30] M. F. L. Garcia, A. J. M. Araújo, R. A. Raimundo, R. M. Nascimento, J. P. F. Grilo, and D. A. Macedo, “Electrical properties of Ca-doped ceria electrolytes prepared by proteic sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.151.
 - [31] M. P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor,” US3330697A, 1967
 - [32] S. J. Lee, S.-M. Yong, D. S. Kim, and D. K. Kim, “Cobalt-free composite cathode for SOFCs: Brownmillerite-type calcium ferrite and gadolinium-doped ceria,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 22, pp. 17217–17224, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.100.
 - [33] Q. Li, L. Sun, L. Huo, H. Zhao, and J. C. Grenier, “Electrode properties of Co-doped $Ca_2Fe_2O_5$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9151–9157, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.048.
 - [34] V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, “Structural and electrical characterization of the Co-doped $Ca_2Fe_2O_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5456–5468, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.067.
 - [35] Baijnath, P. Tiwari, and S. Basu, “Cobalt and molybdenum co-doped $Ca_2Fe_2O_5$ cathode for solid oxide fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 10059–10070, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.164.
 - [36] K. Zhang, S. Liang, X. Yin, P. Gao, R. Ding, and E. Liu, “Mesoporous $Ca_2Fe_2O_5/\alpha-Fe_2O_3$ nanocomposite anode for lithium-ion batteries,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 286, p. 121300, 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121300.
 - [37] N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, “Mixed oxides $Ca_2Fe_2O_5$ and $Ca_2Co_2O_5$ as anode materials for Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 7, pp. 1035–1043, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.10.014.
 - [38] C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, V. Massarotti, D. Capsoni, and M. Bini, “New insights into the magnetic properties of the $Ca_2Fe_2O_5$ ferrite,” *Solid State Sciences*, vol. 9, no. 6, pp. 515–520, 2007, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.013.
 - [39] R. W. Grant, H. Wiedersich, S. Geller, U. Gonser, and G. P. Espinosa, “Magnetic Properties of Substituted $Ca_2Fe_2O_5$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 1455–1456, 1967, doi: 10.1063/1.1709664.

- [40] T.-L. Phan *et al.*, “Electronic structure and magnetic properties of Al-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite compounds,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 5, pp. 2181–2189, 2018, doi: 10.1111/jace.15357.
- [41] Y. Yang, Z. Cao, Y. Jiang, L. Liu, and Y. Sun, “Photoinduced structural transformation of SrFeO_3 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ during photodegradation of methyl orange,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 132, no. 3, pp. 311–314, 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2006.03.031.
- [42] X. Xu, S. Li, X. Wang, Y. Ma, X. Wang, and K. Gao, “Fabrication and characterization of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nanofibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature,” *Materials Letters*, vol. 143, pp. 75–79, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.12.065.
- [43] M. Vanags *et al.*, “Sol-gel auto-combustion synthesis of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite nanopowders and thin films for advanced oxidation photoelectrochemical water treatment in visible light,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 4, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103224.
- [44] B. F. Amorim, M. A. Morales, F. Bohn, A. S. Carriço, S. N. De Medeiros, and A. L. Dantas, “Synthesis of stoichiometric $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nanoparticles by high-energy ball milling and thermal annealing,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 488, pp. 43–48, 2016, doi: 10.1016/j.physb.2016.01.029.
- [45] L. A. Isupova *et al.*, “Mechanochemical synthesis and catalytic properties of the calcium ferrite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,” *Kinetics and Catalysis*, vol. 43, no. 1, pp. 122–129, 2002, doi: 10.1023/A:1014217716883.
- [46] M. Ismail, W. Liu, M. S. C. Chan, M. T. Dunstan, and S. A. Scott, “Synthesis, Application, and Carbonation Behavior of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ for Chemical Looping H_2 Production,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6220–6232, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00631.
- [47] C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, V. Massarotti, D. Capsoni, and M. Bini, “New insights into the magnetic properties of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ferrite,” *Solid State Sciences*, vol. 9, no. 6, pp. 515–520, 2007, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.013.
- [48] M. Ismail, W. Liu, M. S. C. Chan, M. T. Dunstan, and S. A. Scott, “Synthesis, Application, and Carbonation Behavior of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ for Chemical Looping H_2 Production,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6220–6232, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00631.
- [49] X. Xu, S. Li, X. Wang, Y. Ma, X. Wang, and K. Gao, “Fabrication and characterization of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nanofibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature,” *Materials Letters*, vol. 143, pp. 75–79, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.12.065.
- [50] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, “Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells,” *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 12, pp. 3109–3135, 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4279-9.
- [51] H. Wendt, M. Götz, and M. Linardi, “Tecnologia de células a combustível,” *Química Nova*, vol. 23, no. 4, pp. 538–546, 2000, doi: 10.1590/S0100-40422000000400018.
- [52] S. C. Singal, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 2004.

- [53] Q. Li *et al.*, “Evaluation of a brownmillerite oxide as cathode for solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 238, pp. 11–16, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.010.
- [54] S. Dhankhar, P. Tiwari, K. Baskar, S. Basu, and S. Singh, “Effect of low Cobalt doping on morphology and properties of calcium ferrite and its application as cathode in Solid Oxide Fuel Cell,” *Current Applied Physics*, vol. 17, no. 4, pp. 467–473, 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.01.008.
- [55] V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, “Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 0, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.067.
- [56] Q. Li, L. Sun, L. Huo, H. Zhao, and J. C. Grenier, “Electrode properties of Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9151–9157, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.048.
- [57] T. Ramos and A. Atkinson, “Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2, 0.4$ and 0.6),” *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3–4, pp. 275–286, 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.03.001.
- [58] V. V. Kharton, a. a. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, “Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 23, pp. 1417–1426, 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00308-4.
- [59] B. Ensemble and R. Cited, “United States Patent [19],” vol. 15, no. 11, 1998, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.10.045.
- [60] J. Tong, W. Yang, B. Zhu, and R. Cai, “Investigation of ideal zirconium-doped perovskite-type ceramic membrane materials for oxygen separation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 203, no. 1–2, pp. 175–189, 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00005-4.
- [61] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, and R. Muccillo, “Materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido,” *Cerâmica*, vol. 50, pp. 275–290, 2004, doi: 10.1590/S0366-69132004000400002.
- [62] S. J. Skinner, “Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes,” *Fuel Cells Bulletin*, vol. 4, no. 33, pp. 6–33, 2001, doi: 10.1016/S1464-2859(01)80254-6.
- [63] S. P. Jiang, “Issues on development of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 124, no. 2, pp. 390–402, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00814-0.
- [64] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou, “Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes,” *Solid State Ionics*, vol. 138, no. 1–2, pp. 79–90, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00770-0.
- [65] S. B. Adler, “Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4791–4843, 2004, doi: Doi 10.1021/Cr020724o.

- [66] J. E. Auckett *et al.*, “Combined experimental and computational study of oxide ion conduction dynamics in Sr₂Fe₂O₅ brownmillerite,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 15, pp. 3080–3087, 2013, doi: 10.1021/cm401278m.
- [67] C. A. J. Fisher and M. S. Islam, “Mixed ionic/electronic conductors Sr₂Fe₂O₅ and Sr₄Fe₆O₁₃: Atomic-scale studies of defects and ion migration,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 31, pp. 3200–3207, 2005, doi: 10.1039/b418567f.
- [68] A. Rolle, R. N. Vannier, N. V. Giridharan, and F. Abraham, “Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 25–28, pp. 2095–2103, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2004.08.045.
- [69] J. Young and J. M. Rondinelli, “Crystal structure and electronic properties of bulk and thin film brownmillerite oxides,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 92, no. 17, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.174111.
- [70] N. A. Tarasova, Y. V. Filinkova, and I. E. Animitsa, “Electric properties of oxyfluorides Ba₂In₂O_{5-0.5x} F_x with brownmillerite structure,” *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 49, no. 1, pp. 45–51, 2013, doi: 10.1134/S102319351301014X.
- [71] K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, and H.-C. Zur Loye, “Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors,” *Solid State Ionics*, vol. 82, no. 3–4, pp. 215–223, 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00207-4.
- [72] M. Schmidt and S. J. Campbell, “Crystal and magnetic structures of Sr₂Fe₂O₅ at elevated temperature,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 156, no. 2, pp. 292–304, 2001, doi: 10.1006/jssc.2000.8998.
- [73] V. V. Kharton *et al.*, “Oxygen Diffusion in, and Thermal Expansion of, SrTiO_{3-δ}- and CaTiO_{3-δ}-Based Materials,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 186–187, pp. 119–136, 2000, doi: 10.4028/www.scientific.net/ddf.186-187.119.
- [74] A. M. Abakumov, A. M. Alekseeva, M. G. Rozova, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, and G. Van Tendeloo, “Ordering of tetrahedral chains in the Sr₂MnGaO₅ brownmillerite,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 174, no. 2, pp. 319–328, 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00226-3.
- [75] M. Ceretti *et al.*, “Growth and characterization of large high quality brownmillerite CaFeO_{2.5} single crystals,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 18, pp. 5771–5776, 2012, doi: 10.1039/c2ce25413a.
- [76] F. Ramezanipour, J. E. Greedan, A. P. Grosvenor, J. F. Britten, L. M. D. Cranswick, and V. O. Garlea, “Intralayer cation ordering in a brownmillerite superstructure: Synthesis, crystal, and magnetic structures of Ca₂FeCoO₅,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 21, pp. 6008–6020, 2010, doi: 10.1021/cm1023025.
- [77] E. Sullivan and C. Greaves, “Fluorine insertion reactions of the brownmillerite materials Sr₂Fe₂O₅, Sr₂CoFeO₅, and Sr₂Co₂O₅,” *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 9, pp. 2541–2546, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.05.002.
- [78] S. Shin, M. Yonemura, and H. Ikawa, “ORDER-DISORDER TRANSITION OF Sr₂Fe₂O₅ FROM BROWNMILLERITE TO PEROVSKITE STRUCTURE AT AN ELEVATED TEMPERATURE,” *Mat. Res. Bull.*, vol. 13, no. 5, pp. 1017–1021, 1978.

- [79] A. J. Jacobson and B. E. F. Fender, "A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO₃," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 8, no. 6, pp. 844–850, 1975, doi: 10.1088/0022-3719/8/6/015.
- [80] T. G. Parsons, H. D'Hondt, J. Hadermann, and M. A. Hayward, "Synthesis and structural characterization of La_{1-x}A_xMnO_{2.5} (A = Ba, Sr, Ca) phases: Mapping the variants of the brownmillerite structure," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 22, pp. 5527–5538, 2009, doi: 10.1021/cm902535m.
- [81] S. Lambert, H. Leligny, D. Grebille, D. Pelloquin, and B. Raveau, "Modulated distribution of differently ordered tetrahedral chains in the brownmillerite structure," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 4, pp. 1818–1826, 2002, doi: 10.1021/cm011270z.
- [82] Jan Berggreen, "REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF DICALCIUM FERRITE," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 25, pp. 3616–3624, 1971.
- [83] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, "WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis," *Journal of Visual Languages & Computing*, vol. 11, no. 3, p. 55, 2559.
- [84] H. D. Hondt *et al.*, "Tetrahedral Chain Order in the Sr₂Fe₂O₅ Brownmillerite," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 1, pp. 7188–7194, 2008.
- [85] S. Dhankhar, G. Bhalerao, S. Ganesamoorthy, K. Baskar, and S. Singh, "Growth and comparison of single crystals and polycrystalline brownmillerite Ca₂Fe₂O₅," *Journal of Crystal Growth*, no. xxxx, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.051.
- [86] T. Akiyama, "Studies on nonstoichiometry of Ca₂MnxFe_{2-x}O_{5+δ}," *Materials Research Bulletin*, vol. 16, no. 4, pp. 469–476, Apr. 1981, doi: 10.1016/0025-5408(81)90015-5.
- [87] a. L. Shaula *et al.*, "Oxygen ionic transport in SrFe_{1-y}Al_yO_{3-δ} and Sr_{1-x}Ca_xFe_{0.5}Al_{0.5}O_{3-δ} ceramics," *J Eur Ceram Soc*, vol. 25, pp. 489–499, 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.03.011.
- [88] and F. M. B. M. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, F. M. Figueiredo, A. L. Shaulo, E. N. Naumovich, "Oxygen Permeability and Ionic Conductivity of Perovskite-Related La_{0.3}Sr_{0.7}Fe (Ga) O_{3-δ}," *J Electrochem Soc*, vol. 149(4), pp. 125–135, 2002.
- [89] C. A. J. Fisher and M. S. Islam, "Mixed ionic/electronic conductors Sr₂Fe₂O₅ and Sr₄Fe₆O₁₃: atomic-scale studies of defects and ion migration," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 31, p. 3200, 2005, doi: 10.1039/b418567f.
- [90] M. V. Patrakeev *et al.*, "Oxygen nonstoichiometry and mixed conductivity of SrFe_{1-x}M_xO_{3-δ} (M=Al, Ga): Effects of B-site doping," *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 5, pp. 476–487, 2006, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.01.006.
- [91] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fuel Cells - Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5–39, 2001, doi: 10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G.
- [92] Inc. EG&G Technical Services, "Fuel Cell Handbook," *Fuel Cell*, vol. 7 Edition, no. November, pp. 1–352, 2004, doi: 10.1002/zaac.200300050.
- [93] H. Kawamoto, "Research and Development Trends in Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Science & Technology Trends*, pp. 52–70, 2008.

- [94] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, vol. 93. 2001. doi: 10.1016/S0378-7753(00)00571-1.
- [95] S. C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells," *The Electrochemical Society Interface*, pp. 41–44, 2007, doi: 10.1002/9780470432204.ch8.
- [96] J. Aguilar-Arias, "Células a Combustível de óxido sólido planares: Processamento e avaliação do desempenho usando álcool como combustível," 2012.
- [97] C. Lapa, "CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS BASEADOS EM CÉRIA NANO E MICROCRISTALINOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL," Univeridade Federal de São Carlos, 2008. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [98] R. A. Vargas, "SÍNTESE , PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DE CÁTODO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA REINALDO," INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2012.
- [99] a. C. Nascimento and N. D. S. Mohallem, "Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido," *Cerâmica*, vol. 55, no. 333, pp. 46–52, 2009, doi: 10.1590/S0366-69132009000100006.
- [100] S. Sugiura, Y. Shibuta, K. Shimamura, M. Misawa, F. Shimojo, and S. Yamaguchi, "Role of oxygen vacancy in dissociation of oxygen molecule on SOFC cathode: Ab initio molecular dynamics simulation," *Solid State Ionics*, vol. 285, pp. 209–214, 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2015.06.008.
- [101] H.-N. Im, M.-B. Choi, B. Singh, D.-K. Lim, and S.-J. Song, "Investigation of Oxygen Reduction Reaction on $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrode by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 7, pp. F728–F735, 2015, doi: 10.1149/2.0581507jes.
- [102] S. B. Adler, J. A. Lane, and B. C. H. Steele, "Electrode Kinetics of Porous Mixed – Conducting Oxygen Electrodes," *J Electrochem Soc*, vol. 143, no. 11, pp. 3554–3564, 1996, doi: 10.1149/1.1837252.
- [103] X. Xu, C. Xia, G. Xiao, and D. Peng, "Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17–18, pp. 1513–1520, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.04.011.
- [104] E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, and J. A. Labrincha, "Cathode materials for intermediate temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 127, no. 3, pp. 329–335, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00286-6.
- [105] S. B. Riffat and X. Ma, "Thermoelectrics: A review of present and potential applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, no. 8, pp. 913–935, 2003, doi: 10.1016/S1359-4311(03)00012-7.
- [106] X. F. Zheng, C. X. Liu, Y. Y. Yan, and Q. Wang, "A review of thermoelectrics research - Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, pp. 486–503, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.12.053.

- [107] Y. Pei, A. D. Lalonde, H. Wang, and G. J. Snyder, “Low effective mass leading to high thermoelectric performance,” *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no. 7, pp. 7963–7969, 2012, doi: 10.1039/c2ee21536e.
- [108] R. Freer and A. V. Powell, “Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 2, pp. 441–463, 2020, doi: 10.1039/c9tc05710b.
- [109] N. Wu, “Development and Processing of p-type Oxide Thermoelectric Materials,” *Technical University of Denmark*, no. October, pp. 1–129, 2014.
- [110] X. L. Shi, J. Zou, and Z. G. Chen, “Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices,” *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 15, pp. 7399–7515, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00026.
- [111] A. Bianchini, M. Pellegrini, and C. Sacconi, “Thermoelectric cells cogeneration from biomass power plant,” *Energy Procedia*, vol. 45, pp. 268–277, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.029.
- [112] J. Mao, G. Chen, and Z. Ren, “Thermoelectric cooling materials,” *Nature Materials*, vol. 20, no. 4, pp. 454–461, 2021, doi: 10.1038/s41563-020-00852-w.
- [113] K. M. Saqr and M. N. Musa, “Critical review of thermoelectrics in modern power generation applications,” *Thermal Science*, vol. 13, no. 3, pp. 165–174, 2009, doi: 10.2298/TSCI0903165S.
- [114] A. da Silva César, T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, and M. A. Conejero, “Hydrogen productive chain in Brazil: An analysis of the competitiveness’ drivers,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 207, pp. 751–763, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.157.
- [115] R. J. E. and D. B. John Turner, George Sverdrup, y, Margaret K. Mann, Pin-Ching Maness, Ben Kroposki, Maria Ghirardi, “Renewable Hydrogen Production,” *International Journal Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 379–407, 2008, doi: 10.1002/er.
- [116] N. Armaroli and V. Balzani, “The future of energy supply: Challenges and opportunities,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 1–2, pp. 52–66, 2007, doi: 10.1002/anie.200602373.
- [117] S. Z. Baykara, “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 23, pp. 10605–10614, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [118] B. S. Yeo and A. T. Bell, “Enhanced activity of gold-supported cobalt oxide for the electrochemical evolution of oxygen,” *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 14, pp. 5587–5593, 2011, doi: 10.1021/ja200559j.
- [119] VINÍCIUS DIAS SILVA, “Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para a reação de evolução do oxigênio,” *Universidade Federal da Paraíba*, 2019.
- [120] I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, “Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting,” *Nature Reviews Chemistry*, vol. 1, 2017, doi: 10.1038/s41570-016-0003.

- [121] C. Wei and Z. J. Xu, “The Comprehensive Understanding of 10 mA cm⁻² as an Evaluation Parameter for Electrochemical Water Splitting,” *Small Methods*, vol. 2, no. 11, p. 1800168, 2018, doi: 10.1002/smt.201800168.
- [122] J. Huang and Y. Wang, “Efficient Renewable-to-Hydrogen Conversion via Decoupled Electrochemical Water Splitting,” *Cell Reports Physical Science*, vol. 1, no. 8, p. 100138, 2020, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100138.
- [123] M. A. Khan *et al.*, *Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis*, vol. 1, no. 4. Springer Singapore, 2018. doi: 10.1007/s41918-018-0014-z.
- [124] C. Zhang *et al.*, “A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon/graphene framework as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions,” *Nano Energy*, vol. 30, pp. 503–510, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.10.051.
- [125] M. Busch, N. B. Halck, U. I. Kramm, S. Siahrostami, P. Krtil, and J. Rossmeisl, “Beyond the top of the volcano? – A unified approach to electrocatalytic oxygen reduction and oxygen evolution,” *Nano Energy*, vol. 29, pp. 126–135, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.04.011.
- [126] M. Gong and H. Dai, “A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts,” *Nano Research*, vol. 8, no. 1, pp. 23–39, 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0591-z.
- [127] M. Tahir *et al.*, “Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review,” *Nano Energy*, vol. 37, no. February, pp. 136–157, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [128] M. Gong *et al.*, “An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation,” *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 23, pp. 8452–8455, 2013, doi: 10.1021/ja4027715.
- [129] Y. Gorlin and T. F. Jaramillo, “A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation,” *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 39, pp. 13612–13614, 2010, doi: 10.1021/ja104587v.
- [130] Z. Xia, “Hydrogen evolution: Guiding principles,” *Nature Energy*, vol. 1, no. 10, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.155.
- [131] M. Tahir *et al.*, “Bifunctional catalysts of Co₃O₄@GCN tubular nanostructured (TNS) hybrids for oxygen and hydrogen evolution reactions,” *Nano Research*, vol. 8, no. 11, pp. 3725–3736, 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0872-1.
- [132] S. Anantharaj *et al.*, “Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment,” *Energy and Environmental Science*, vol. 11, no. 4, pp. 744–771, 2018, doi: 10.1039/c7ee03457a.
- [133] S. Anantharaj, K. Karthick, and S. Kundu, “Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: A review with insights on structure, activity and mechanism,” *Materials Today Energy*, vol. 6, pp. 1–26, 2017, doi: 10.1016/j.mtener.2017.07.016.
- [134] K. Karthick, S. Anantharaj, P. E. Karthik, B. Subramanian, and S. Kundu, “Self-Assembled Molecular Hybrids of CoS-DNA for Enhanced Water Oxidation with Low

- Cobalt Content,” *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 11, pp. 6734–6745, 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00855.
- [135] F. Yuan, X. Cheng, M. Wang, and Y. Ni, “Controlled synthesis of tubular ferrite MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Ni) microstructures with efficiently electrocatalytic activity for water splitting,” *Electrochimica Acta*, vol. 324, p. 134883, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134883.
- [136] Y. Huang *et al.*, “Mesoporous cobalt ferrite phosphides/reduced graphene oxide as highly effective electrocatalyst for overall water splitting,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 605, pp. 667–673, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.117.
- [137] Y. Huang, M. Li, W. Yang, Y. Yu, and S. Hao, “3D ordered mesoporous cobalt ferrite phosphides for overall water splitting,” *Science China Materials*, vol. 63, no. 2, pp. 240–248, 2020, doi: 10.1007/s40843-019-1171-3.
- [138] X. Li, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan, “Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 31, pp. 11973–12000, 2016, doi: 10.1039/c6ta02334g.
- [139] Robert Eisberg and Robert Renick, *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 23rd ed., vol. 1. 1979.
- [140] Marcel Novaes and Nelson Studart, *MECÂNICA QUÂNTICA BÁSICA*, vol. 1. 2016.
- [141] P. Chavan and L. R. Naik, “Investigation of energy band gap and conduction mechanism of magnesium substituted nickel ferrite nanoparticles,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 214, no. 9, Sep. 2017, doi: 10.1002/pssa.201700077.
- [142] Hilton Andrade de Melo and Ronaldo Sérgio De Biasi, *Introdução à Física dos Semicondutores*, vol. 1. 1975.
- [143] G. P. Joshi, N. S. Saxena, R. Mangal, A. Mishra, and T. P. Sharma, “Band gap determination of Ni-Zn ferrites,” 2003.
- [144] A. Rothschild, W. Menesklou, H. L. Tuller, and E. Ivers-Tiffée, “Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ solid solutions,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 16, pp. 3651–3659, Aug. 2006, doi: 10.1021/cm052803x.
- [145] B. S. Holinsworth *et al.*, “Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe_2O_4 vs NiFe_2O_4 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 8, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4818315.
- [146] M. A. Ali *et al.*, “Mechanical behavior, enhanced dc resistivity, energy band gap and high temperature magnetic properties of Y-substituted Mg-Zn ferrites,” *Materials Research Express*, vol. 7, no. 3, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab7791.
- [147] S. Chakrabarty, M. Pal, and A. Dutta, “Structural, optical and electrical properties of chemically derived nickel substituted zinc ferrite nanocrystals,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 153, pp. 221–228, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.006.
- [148] A. M. Deml, V. Stevanović, C. L. Muhich, C. B. Musgrave, and R. O’Hayre, “Oxide enthalpy of formation and band gap energy as accurate descriptors of oxygen vacancy

- formation energetics,” *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 6, pp. 1996–2004, 2014, doi: 10.1039/c3ee43874k.
- [149] A. Shukla, N. K. Gaur, and P. Ghosh, “First principles investigations of structure, stability and electronic properties of polar $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(0\ 1\ 0)$ surfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 527, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146703.
- [150] J. Young and J. M. Rondinelli, “Crystal structure and electronic properties of bulk and thin film brownmillerite oxides,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 92, no. 17, Nov. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.174111.
- [151] X. Bo, D. Wang, and X. G. Wan, “Calculated magnetic exchange interactions in brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,” *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 394, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.physleta.2021.127202.
- [152] S. Dhankhar, G. Bhalerao, K. Baskar, and S. Singh, “Synthesis and characterization of polycrystalline brownmillerite cobalt doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,” in *AIP Conference Proceedings*, May 2016, vol. 1731, doi: 10.1063/1.4948198.
- [153] C. G. M. Lima *et al.*, “Synthesis and properties of CuO-doped $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrolytes for SOFCs,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 3, pp. 4161–4168, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.093.
- [154] C. G. M. Lima *et al.*, “Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 187, pp. 177–182, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.11.063.
- [155] E. B. G. A. Fulgêncio *et al.*, “Misfit Ca-cobaltite from a mixture of mollusk shells and cobalt oxide as potential SOFC cathode material,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 9564–9567, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.099.
- [156] Z. Yao, M. Xia, H. Li, T. Chen, Y. Ye, and H. Zheng, “Bivalve shell: Not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 22, pp. 2502–2530, 2014, doi: 10.1080/10643389.2013.829763.
- [157] A. v. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, S. Populoh, A. Weidenkaff, and J. R. Frade, “Enhancement of thermoelectric performance in strontium titanate by praseodymium substitution,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 5, Feb. 2013, doi: 10.1063/1.4790307.
- [158] E. Asenath-Smith, I. N. Lokuhewa, S. T. Mixture, and D. D. Edwards, “p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ in the brownmillerite structure,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 7, pp. 1670–1677, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.05.016.
- [159] V. D. Silva, L. S. Ferreira, T. A. Simões, E. S. Medeiros, and D. A. Macedo, “1D hollow MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 540, pp. 59–65, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [160] M. Chauhan, K. P. Reddy, C. S. Gopinath, and S. Deka, “Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 9, pp. 5871–5879, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01831.

- [161] X. Liu, S. Cui, M. Qian, Z. Sun, and P. Du, "In situ generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 32, pp. 5546–5549, 2016, doi: 10.1039/c6cc00526h.
- [162] A. J. M. Araújo *et al.*, "Composite of calcium cobaltite with praseodymium-doped ceria: A promising new oxygen electrode for solid oxide cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 55, pp. 28258–28269, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.049.
- [163] F. J. A. Loureiro, T. Yang, D. G. Stroppa, and D. P. Fagg, "Pr₂O₂SO₄-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}: A new category of composite cathode for intermediate temperature-solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 24, pp. 12636–12641, Jun. 2015, doi: 10.1039/c4ta06640e.
- [164] A. A. Emerenciano *et al.*, "Environmentally friendly synthesis methods to obtain the misfit [Ca₂CoO_{3-δ}]_{0.62}[CoO₂] thermoelectric material," *Materials Letters*, vol. 254, pp. 286–289, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.07.053.
- [165] Y. F. Zhang, J. X. Zhang, Q. M. Lu, and Q. Y. Zhang, "Synthesis and characterization of Ca₃Co₄O₉ nanoparticles by citrate sol-gel method," *Materials Letters*, vol. 60, no. 20, pp. 2443–2446, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.01.013.
- [166] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, Jun. 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [167] I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, and K. R. Poeppelmeier, "High-temperature electrical conductivity of Sr_{0.7}La_{0.3}FeO_{3-δ}," *Solid State Ionics*, vol. 144, pp. 361–369, 2001, doi: 10.1016/S0167-2738(01)00978-X.
- [168] R. J. D. Tilley, "Defects in Solids," *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2018. doi: 10.1002/9781119951438.eibc0058.pub2.
- [169] H. Colder, E. Guilmeau, C. Harnois, S. Marinel, R. Retoux, and E. Savary, "Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications," *J Eur Ceram Soc*, vol. 31, no. 15, pp. 2957–2963, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006.
- [170] M. Gunes and M. Ozenbas, "Effect of grain size and porosity on phonon scattering enhancement of Ca₃Co₄O₉," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, pp. 360–367, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.004.
- [171] Y. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, and N. Murayama, "Effect of grain size on electric resistivity and thermopower of (Ca_{2.6}Bi_{0.4})Co₄O₉ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 625–628, 2004, doi: 10.1063/1.1631732.
- [172] A. A. Emerenciano *et al.*, "Environmentally friendly synthesis methods to obtain the misfit [Ca₂CoO_{3-δ}]_{0.62}[CoO₂] thermoelectric material," *Materials Letters*, vol. 254, pp. 286–289, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.07.053.
- [173] Y. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, and N. Murayama, "Effect of grain size on electric resistivity and thermopower of (Ca_{2.6}Bi_{0.4})Co₄O₉ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 625–628, 2004, doi: 10.1063/1.1631732.

- [174] H. Krüger and V. Kahlenberg, “Incommensurately modulated ordering of tetrahedral chains in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ at elevated temperatures,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 61, no. 6, pp. 656–662, 2005, doi: 10.1107/S0108768105026480.
- [175] V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, “Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5456–5468, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.067.
- [176] J. L. Cardoso and Z. Panossian, “Cinética eletroquímica: comparação de curvas de polarização teóricas com as curvas experimentais,” 2012.
- [177] H. Wang *et al.*, “Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting,” *Nature Communications*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms8261.
- [178] A. Mishra, A. K. Samantara, S. Kamila, B. K. Jena, U. Manju, and S. Bhattacharjee, “Non-precious transition metal oxide calcium cobaltite: Effect of dopant on oxygen/hydrogen evolution reaction and thermoelectric properties,” *Materials Today Communications*, vol. 15, no. February, pp. 48–54, 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.02.022.
- [179] A. J. M. Lima *et al.*, “Fe-doped calcium cobaltites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 18, pp. 26109–26118, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.06.017.
- [180] R. A. Raimundo *et al.*, “Synthesis and characterization of NiFe-carbon fibers by solution blow spinning and application for the oxygen evolution reaction,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 160, no. April 2021, p. 110311, 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110311.
- [181] S. Thundiyil, S. Kurungot, and R. N. Devi, “Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution Activity in Brownmillerites $\text{Ca}_2\text{Fe}(1-x)\text{Co}_x\text{O}_5$,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 1, pp. 31–38, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b02468.
- [182] A. J. M. Lima *et al.*, “Fe-doped calcium cobaltites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 18, pp. 26109–26118, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.06.017.
- [183] S. Anantharaj and S. Kundu, “Do the Evaluation Parameters Reflect Intrinsic Activity of Electrocatalysts in Electrochemical Water Splitting?,” *ACS Energy Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 1260–1264, 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00686.
- [184] J. Kim, X. Yin, K. C. Tsao, S. Fang, and H. Yang, “ $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ as Oxygen-Deficient Perovskite Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction,” *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 42, pp. 14646–14649, 2014, doi: 10.1021/ja506254g.
- [185] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, “Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction,” *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 45, pp. 16977–16987, 2013, doi: 10.1021/ja407115p.
- [186] C. P. Jijil, S. M. Unni, K. Sreekumar, and R. N. Devi, “Disordered brownmillerite $\text{Ba}_{2\text{InCeO}_{5+\delta}}$ with enhanced oxygen reduction activity,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 14, pp. 2823–2828, 2012, doi: 10.1021/cm301863x.

- [187] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, “A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles,” *Science* (1979), vol. 334, no. 6061, pp. 1383–1385, 2011, doi: 10.1126/science.1212858.
- [188] R. Sankannavar and A. Sarkar, “The electrocatalysis of oxygen evolution reaction on $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3-\Delta$ perovskites in alkaline solution,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 9, pp. 4682–4690, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.092.
- [189] J. S. Sagu, D. Mehta, and K. G. U. Wijayantha, “Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media,” *Electrochemistry Communications*, vol. 87, no. December 2017, pp. 1–4, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2017.12.017.
- [190] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, methods, and applications*, vol. 2, no. s2. 1994. doi: 10.1515/bmte.1999.44.s2.11.
- [191] V. D. Silva, L. S. Ferreira, T. A. Simões, E. S. Medeiros, and D. A. Macedo, “1D hollow MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 540, pp. 59–65, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [192] R. L. Doyle and M. E. G. Lyons, “Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 2, pp. H142–H154, 2013, doi: 10.1149/2.015303jes.
- [193] R. L. Doyle and M. E. G. Lyons, “An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 14, pp. 5224–5237, 2013, doi: 10.1039/c3cp43464h.
- [194] R. L. Doyle, I. J. Godwin, M. P. Brandon, and M. E. G. Lyons, “Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 33, pp. 13737–13783, 2013, doi: 10.1039/c3cp51213d.
- [195] M. E. G. Lyons and M. P. Brandon, “The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 631, no. 1–2, pp. 62–70, 2009, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.03.019.
- [196] P. Chakthranont *et al.*, “Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 8, pp. 5399–5409, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01070.
- [197] V. D. Silva *et al.*, “Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 14877–14888, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.073.
- [198] A. L. Shaula, Y. v. Pivak, J. C. Waerenborgh, P. Gaczyński, A. A. Yaremchenko, and V. v. Kharton, “Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33–34, pp. 2923–2930, Nov. 2006, doi: 10.1016/J.SSI.2006.08.030.

- [199] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [200] G. A. Tompsett, N. M. Sammes, and O. Yamamoto, “Ceria-yttria-stabilized zirconia composite ceramic systems for applications as low-temperature electrolytes,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 12, pp. 3181–3186, 1997, doi: 10.1111/J.1151-2916.1997.TB03247.X.
- [201] V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz, “Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5456–5468, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.01.067.
- [202] S. J. Lee, S. M. Yong, D. S. Kim, and D. K. Kim, “Cobalt-free composite cathode for SOFCs: Brownmillerite-type calcium ferrite and gadolinium-doped ceria,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 22, pp. 17217–17224, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.08.100.
- [203] Baijnath, P. Tiwari, and S. Basu, “Cobalt and molybdenum co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ cathode for solid oxide fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 10059–10070, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.164.
- [204] A. J. M. Araújo *et al.*, “Composite of calcium cobaltite with praseodymium-doped ceria: A promising new oxygen electrode for solid oxide cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 55, pp. 28258–28269, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.06.049.
- [205] A. He, J. Onishi, J. Gong, and N. Shikazono, “Microstructure optimization of porous mixed ionic and electronic conducting cathode for solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 478, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228771.
- [206] Y. T. Kim and N. Shikazono, “Evaluation of electrochemical reaction mechanisms of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes by 3D numerical simulation,” *Solid State Ionics*, vol. 319, pp. 162–169, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.SSI.2018.02.014.
- [207] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 111, no. 1–2, pp. 125–134, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0167-2738(98)00179-9.
- [208] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, and F. Ciucci, “Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools,” *Electrochimica Acta*, vol. 184, pp. 483–499, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.09.097.
- [209] B. A. Boukamp and A. Rolle, “Use of a distribution function of relaxation times (DFRT) in impedance analysis of SOFC electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 314, pp. 103–111, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.SSI.2017.11.021.
- [210] F. J. A. Loureiro, D. Ramasamy, V. C. D. Graça, L. I. V. Holz, S. M. Mikhalev, and D. P. Fagg, “Analysis of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}\text{-BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathodes for proton ceramic fuel cells,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 8, Apr. 2021, doi: 10.3390/APP11083407.

- [211] A. J. M. Araújo *et al.*, “Creating new surface-exchange pathways on the misfit Ca-cobaltite electrode by the addition of an active interlayer,” *Journal of Power Sources*, vol. 510, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230417.
- [212] B. A. Boukamp and A. Rolle, “Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics,” *Solid State Ionics*, vol. 302, pp. 12–18, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.SSI.2016.10.009.
- [213] F. Ciucci and C. Chen, “Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach,” *Electrochimica Acta*, vol. 167, pp. 439–454, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.03.123.
- [214] M. B. Effat and F. Ciucci, “Bayesian and Hierarchical Bayesian Based Regularization for Deconvolving the Distribution of Relaxation Times from Electrochemical Impedance Spectroscopy Data,” *Electrochimica Acta*, vol. 247, pp. 1117–1129, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.07.050.
- [215] F. J. A. Loureiro, T. Yang, D. G. Stroppa, and D. P. Fagg, “Pr₂O₂SO₄-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}: A new category of composite cathode for intermediate temperature-solid oxide fuel cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 24, pp. 12636–12641, Jun. 2015, doi: 10.1039/C4TA06640E.
- [216] D. Marinha, L. Dessemond, and E. Djurado, “Electrochemical investigation of oxygen reduction reaction on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes deposited by Electrostatic Spray Deposition,” *Journal of Power Sources*, vol. 197, pp. 80–87, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.09.049.
- [217] D. Marinha, J. Hayd, L. Dessemond, E. Ivers-Tiffée, and E. Djurado, “Performance of (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-x} double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5084–5090, Jun. 2011, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.01.063.
- [218] S. B. Adler, “Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 603–612, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00423-9.
- [219] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, R. A. Raimundo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas, and D. P. Fagg, “The effects of polarisation on the performance of the Ba₂Co₉O₁₄-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} composite electrode for fuel cells and electrolyzers,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 21, pp. 11270–11278, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.169.
- [220] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas, and D. P. Fagg, “A high-performance oxygen electrode for solid oxide cells: Compositional optimisation of barium cobaltite-based composites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 906, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164382.
- [221] F. J. A. Loureiro *et al.*, “Cathodic polarisation of composite LSCF-SDC IT-SOFC electrode synthesised by one-step microwave self-assisted combustion,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 5, pp. 1846–1853, May 2019, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.01.013.

- [222] J. R. D. Santos *et al.*, “Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]\text{q}[\text{CoO}_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC,” *Electrochimica Acta*, vol. 285, pp. 214–220, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.08.018.
- [223] A. J. M. Araújo *et al.*, “Proteic sol–gel synthesis of Gd-doped ceria: a comprehensive structural, chemical, microstructural and electrical analysis,” *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 36, pp. 16864–16878, Dec. 2020, doi: 10.1007/S10853-020-05173-6.
- [224] B. A. Boukamp, A. Rolle, R. N. Vannier, R. K. Sharma, and E. Djurado, “Electrostatic spray deposited $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ cathodes for SOFC: A comparative impedance analysis study,” *Electrochimica Acta*, vol. 362, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2020.137142.
- [225] M. Y. Avdeev, M. v. Patrakeev, V. v. Kharton, and J. R. Frade, “Oxygen vacancy formation and ionic transport in $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 217–224, May 2002, doi: 10.1007/S100080100231.
- [226] V. v. Kharton *et al.*, “Ionic Transport in $\text{Gd}_{\text{sub } 3}\text{Fe}_{\text{sub } 5}\text{O}_{\text{sub } 12}$ - and $\text{Y}_{\text{sub } 3}\text{Fe}_{\text{sub } 5}\text{O}_{\text{sub } 12}$ -Based Garnets,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 7, p. J33, 2003, doi: 10.1149/1.1574810.
- [227] S. B. Adler, J. A. Lane, and B. C. H. Steele, “Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 11, pp. 3554–3564, Nov. 1996, doi: 10.1149/1.1837252.
- [228] A. Rolle *et al.*, “ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties,” *Solid State Ionics*, vol. 294, pp. 21–30, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.SSI.2016.06.001.
- [229] F. J. A. Loureiro, A. J. M. Araújo, C. A. Paskocimas, D. A. Macedo, and D. P. Fagg, “Polarisation mechanism of the misfit Ca-cobaltite electrode for reversible solid oxide cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 373, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2021.137928.
- [230] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 111, no. 1–2, pp. 125–134, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0167-2738(98)00179-9.
- [231] S. B. Adler, “Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4791–4843, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR020724O.
- [232] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas, and D. P. Fagg, “Changing the oxygen reaction mechanism in composite electrodes by the addition of ionic- or ambipolar-conducting phases: Series or parallel pathways,” *Electrochimica Acta*, vol. 418, p. 140383, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140383.
- [233] B. A. Boukamp, A. Rolle, R. N. Vannier, R. K. Sharma, and E. Djurado, “Electrostatic spray deposited $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ cathodes for SOFC: A comparative impedance analysis study,” *Electrochimica Acta*, vol. 362, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2020.137142.