



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cobaltita de bário ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$): Caracterização estrutural e performance eletroquímica para reação de evolução de oxigênio e cerâmicas protônicas

Antonio Carlos Lapenda Filho

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Co-orientador: Dr. Rafael Alexandre Raimundo

João Pessoa - PB
Dezembro–2023

Cobaltita de bário ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$): Caracterização estrutural e performance eletroquímica para reação de evolução de oxigênio e cerâmicas protônicas

Antonio Carlos Lapenda Filho

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

CO-ORIENTADOR: Dr. Rafael Alexandre Raimundo

O aluno é obrigado a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além do referido discente que apresentou a defesa de seu mestrado.

Daniel Araújo de Macedo

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO

(UFPB - Presidente, Orientador)

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA

(UFPB - Examinador Interno)

Rafael Alexandre Raimundo

Prof. Dr. RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO

(UFPB - Examinador Externo ao Programa)

Allan Jedson Menezes de Araujo

Prof. Dr. ALLAN JEDSON MENEZES DE ARAUJO

UA - Examinador Externo à Instituição)

Francisco José Almeida Loureiro

Prof. Dr. FRANCISCO JOSÉ ALMEIDA LOUREIRO

UA - Examinador Externo à Instituição)

Antonio Carlos Lapenda Filho

ANTONIO CARLOS LAPENDA FILHO

(Discente)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L311c Lapenda Filho, Antonio Carlos.
Cobaltita de bário ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$) : caracterização
estrutural e performance eletroquímica para reação de
evolução de oxigênio e cerâmicas protônicas / Antonio
Carlos Lapenda Filho. - João Pessoa, 2023.
94 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.
Coorientação: Rafael Alexandre Raimundo.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Eletroquímica. 2. Energia - Meio ambiente. 3.
Composto cobaltita de Bário - $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$. 4. Water
splitting. 5. Protônicos. I. Macedo, Daniel Araújo de.
II. Raimundo, Rafael Alexandre. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621.35(043)

*“Enquanto eu tiver perguntas e não houver
resposta continuarei a escrever”*

Clarice Lispector

Agradecimentos

Agradeço a minha família que sempre me deu suporte nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos amigos e colegas do GIME por todo o apoio e ajuda prestados.

Agradeço aos colegas e professores da UFPB por me tornarem o que sou hoje como pessoa, aluno e pesquisador.

Este estudo também foi financiado em parte pelos seguintes projetos:

<https://doi.org/10.54499/2020.02797.CEECIND/CP1589/CT0030>,

<http://doi.org/10.54499/PTDC/CTM-CTM/2156/2020>,

<https://doi.org/10.54499/2022.02498.PTDC>,

<https://doi.org/10.54499/UIDB/00481/2020> e <https://doi.org/10.54499/UIDP/00481/2020>

Da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), e CENTRO-01-0145-FEDER-022083 do Programa Operacional da Região Centro - Portugal (Centro2020), no âmbito do Acordo de Parceria PORTUGAL 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

RESUMO

A geração de energia pode ser melhor aproveitada quando se une eficiência energética e menor risco ambiental, principalmente nas áreas onde o uso de derivados do petróleo se fazem presentes. Estudos na área da eletroquímica, ajudam no desenvolvimento de dispositivos como catalisadores de baixo custo e alta performance, que são essenciais para aplicações eletroquímicas, como “water splitting” (WS) e células combustíveis. Neste Trabalho, foi sintetizado o composto $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) do tipo placa, através do método de reação do estado sólido e foi avaliado seu potencial como um eletro catalisador para a reação de evolução de oxigênio (OER) e como eletrodo para células de cerâmica protônica (PCC). Com relação a OER, o BCO obtido exibiu um sobre potencial de 366 mV a 10 mA/cm² e uma inclinação de Tafel de 67 mV/dec, um resultado superior aqueles reportados para a maioria dos materiais baseados em cobaltitas. Os parâmetros de capacitância de dupla camada (Cdl), área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) e atividade específica (SA), que refletem a performance do BCO, foram determinadas como sendo 4,98 mF/cm²; 124,5 cm² e 3,58 mA/cm², respectivamente. Já com relação as cerâmicas condutoras de prótons, o BCO é empregado pela primeira vez como eletrocatalisador para reações de oxigênio em PCCs em contato com um eletrólito $\text{BaZr}_{0,852}\text{Y}_{0,148}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY15) + 4 mols% de ZnO (como agente de sinterização). O BCO apresenta desempenho eletroquímico comparável ao atual eletrodo de oxigênio de última geração sob condições úmidas ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{-2}$ atm), além disso demonstra excelente compatibilidade química com o eletrólito BZY15. Devido a morfologia semelhante a placas do grão do eletrodo BCO e considerando sua fraca condução iônica em massa, o processo de difusão superficial torna-se altamente importante na explicação do comportamento eletroquímico de alto desempenho, além disso, a análise dos dados da espectroscopia de impedância mostra o vazamento eletrônico dentro do substrato eletrolítico, porém para resolver este problema é aplicada uma correção de dados, revelando que a cinética do eletrodo é fortemente limitada pela difusão de oxigênio na superfície dos grãos BCO em direção ao limite da fase tripla, onde ocorre a transferência de prótons, liberando água. Em contraste, as etapas de adsorção e/ou dissociações de oxigênio são facilitadas dado o caráter predominantemente eletrônico do material BCO, que é sugerido como originário de um pequeno salto polaron entre os pares $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

Palavras-chave: Energia; meio ambiente; water splitting; $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$; protônicos

ABSTRACT

Energy generation can be better utilized when energy efficiency and lower environmental risk are combined, especially in areas where the use of petroleum derivatives is present. Studies in the area of electrochemistry help in the development of devices such as low-cost, high-performance catalysts, which are essential for electrochemical applications, such as “water splitting” (WS) and fuel cells. In this work, the plate-type compound $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) was synthesized using the solid state reaction method and its potential as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction (OER) and as an electrode for proton ceramic cells was evaluated. (PCC). Regarding OER, the BCO obtained exhibited an overpotential of 366 mV at 10 mA/cm^2 and a Tafel slope of 67 mV/dec , a result superior to those reported for most materials based on cobaltite. The parameters of double layer capacitance (Cdl), electrochemically active surface area (ECSA) and specific activity (SA), which reflect the performance of the BCO, were determined to be 4.98 mF/cm^2 ; 124.5 cm^2 and 3.58 mA/cm^2 , respectively. Regarding proton-conducting ceramics, BCO is used for the first time as an electrocatalyst for oxygen reactions in PCCs in contact with an electrolyte $\text{BaZr}_{0.852}\text{Y}_{0.148}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY15) + 4 mols% ZnO (as sintering agent). The BCO exhibits electrochemical performance comparable to current state-of-the-art oxygen electrode under humid conditions ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{-2}$ atm), and also demonstrates excellent chemical compatibility with the BZY15 electrolyte. Due to the plate-like morphology of the BCO electrode grain and considering its weak bulk ionic conduction, the surface diffusion process becomes highly important in explaining the high-performance electrochemical behavior, in addition, the analysis of impedance spectroscopy data shows electronic leakage within the electrolytic substrate, but to solve this problem a data correction is applied, revealing that the electrode kinetics are strongly limited by the diffusion of oxygen on the surface of the BCO grains towards the triple phase boundary, where the proton transfer, releasing water. In contrast, the oxygen adsorption and/or dissociation steps are facilitated given the predominantly electronic character of the BCO material, which is suggested to originate from a small polaron jump between the $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ pairs.

Keywords: Energy; environment; water splitting; $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$; protons

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matérias primas para produção de hidrogênio (Oliveira-Ipea 2022-adaptado).....	25
Figura 2: Cores do hidrogênio (oliveira-IPEA.,2022-adaptado).....	26
Figura 3: Esquema padrão da eletrolise da água (Rachid et al.,2015-adaptado)	27
Figura 4: Faixa de avaliação de sobre potenciais dos eletros catalisadores para a OER (tahir et al.,2017 - adaptado).....	29
Figura 5: Principio de funcionamento do eletrolisador PEM (Souto e Nogueira.,2021-adaptado)	30
Figura 6: Principio de funcionamento do eletrolisador AEL (Souto e Nogueira.,2021-adaptado)	31
Figura 7: Principio de funcionamento do eletrolisador SOEC (Souto e Nogueira.,2021-adaptado)	32
Figura 8: Eletrolisadores monopolar (esquerda) e bipolar (direita) (Knob.,2013-adaptado)	33
Figura 9: Esquema de uma célula combustível hidrogênio/oxigênio (Villulas et al.,2002 – adaptado.	34
Figura 10: A lei de Bragg (https://www.britannica.com/science/Bragg-law . Accessed 15 August 2023.-adaptado)	39
Figura 11: Esquema de célula de três eletrodos (Resende C. Et al.,2017).....	40
Figura 12: Esquema da preparação do Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ e posteriores caracterizações.....	41
Figura 13: Célula eletroquímica em esquema com três eletrodos e potenciostato	45
Figura 14: (a) padrão refinado de raio X, (b) estrutura cristalina simulada (Vesta software), (c) espectro FT-IR, e (d) espectro Raman do Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ (BCO)....	49

Figura 15: (a-b) imagens do MEV do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) acompanhado de (c-e) distribuição elemental através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS).	51
Figura 16: Espectroscopia foto eletrônica de raios-X (XPS) em alta resolução nas regiões (a) Ba 3d, (b) Co 2p, e (c) O 1s.	52
Figura 17: (a) LSV e (b) Tafel slope para o $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) e espuma de Ni (c) CV para (d) capacitância de dupla camada (C_{dl}).....	55
Figura 18: (a) área de superfície eletroquimicamente ativa e atividade específica, (b) EIS gráficos de NYQUIST, (c) modelo de circuito equivalente (EQM) usado para ajuste das tensões 1.61 V e 1.66 V vs. RHE, e (d) Gráfico de BODE (ângulo de fase) obtidos de diferentes sinais DC para $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO).	56
Figura 19: Morfologia, composição química, comportamento térmico do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ e análise de DRX da interação entre os componentes do eletrodo e do eletrólito: a) imagem de MEV; b) EDS; c) EDS com porcentagem elementar; d) perda de massa e DSC em função da temperatura; e) XRD de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, $\text{BaZr}_{0.852}\text{Y}_{0.148}\text{O}_{3-\delta}$, e teste de reatividade entre ambas as fases em 900 °C por 24 h; f) a fração da massa de cada fase após o tratamento a 900 °C.....	57
Figura 20: PXRD (temperatura ambiente), do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ sintetizado e após medidas de Tg a seco com O_2 , úmido com O_2 , seco com N_2 , e úmido com N_2 . ICDD cards foram usados para identificar as fases secundárias após os tratamentos em N_2	58
Figura 21: Refinamento rietveld do óxido the $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$: a) Temperatura ambiente XRD pattern; b) Estrutura cristalina	59
Figura 22: (XPS) espectro das regiões a) Co 2p _{3/2} e b) O 1s.....	60
Figura 23: Expansão/ retração linear térmica e coeficiente de expansão térmico do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ cerâmico	62

Figura 24: Microestrutura das células eletroquímicas após os testes: a) seção transversal de meia célula do BCO-BZY15+4 mols% ZnO; b) vista superior do eletrodo BCO; c) histograma de frequência cumulativa/relativa distribuição de tamanhos de grão.

..... 65

Figura 25: Espectros de impedância em atmosfera úmida de O_2 nas temperaturas: a) 500 °C; b) 600 °C. 66

Figura 26: Gráficos residuais do Modelo de Circuito Equivalente (EQM): a) 500 °C; b) 600 °C em oxigênio 66

Figura 27 : Espectroscopia de impedância eletroquímica: a) espectro EIS em 500 °C e 600 °C da célula eletroquímica alimentada com O_2 ; b) circuito equivalente (EQM) usado para ajustar as dispersões; c) a dependência da temperatura com relação a Resistencia de polarização do eletrólito e do eletrodo em (energias de ativação foram calculados a partir dos logaritmos da polarização e condutâncias , $R-1$, vs. $1/T$, multiplicado por 1000); d) A dependência da temperatura com a capacitância de polarização do eletrodo (C_{pol}) em oxigenio.medições.....68

Figura 28 : Medições eletroquímicas em diferentes pressões parciais de oxigênio a 600 °C: a) espectros de impedância em função de pO_2 a 600 °C (observe que as respostas de alta frequência associadas às resistências ôhmicas e respostas indutivas foram removidas para o por questão de clareza); b) resistências de polarização do eletrólito e do eletrodo, juntamente com o número de transporte eletrônico para BZY15 + 4% molar de ZnO obtido de 24; c) ilustração esquemática do curto-circuito eletrônico através da membrana BZY15 + 4 mol% ZnO; d) circuito equivalente incluindo um resistor paralelo para compensação do curto-circuito eletrônico.....73

Figura 29: Esquema das possíveis etapas de reação para o cátodo $Ba_2Co_9O_{14}$74

Figura 30: Análises da interface eletrodo/eletrólito: a) MEV imagem; b) Imagem de EDS ao longo da linha vermelha apresentada no item a); c-f) Mapa de EDS para os elementos incluindo Zr, Y e Co.....75

Figura 31: Difração de raios-X em ângulo rasante, (GIXRD), para análise do filme BCO depositado no substrato BZY15 + 4 mols% ZnO após as medidas eletroquímicas.....77

Figura 32: (a) área de superfície eletroquimicamente ativa e atividade específica, (b) EIS gráficos de NYQUIST, (c) modelo de circuito equivalente (EQM) usado para ajuste das tensões DC 1.61 V e 1.66 V vs. RHE, e (d) gráfico de BODE (ângulo de fase) obtidos de diferentes sinais DC para Ba₂Co₉O₁₄ (BCO)79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros principais dos três tipos de eletrolisadores (Souto e Nogueira., 2021-adaptado)	32
Tabela 2: Tipos de células a combustível e suas características (Wendt et al.,1999 - adaptado)	35
Tabela 3: Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese da Cobaltita de bário ($Ba_2Co_9O_{14}$).	52
Tabela 4: Parâmetros de rede (a, b e c) e fatores de ajuste rietveld do $Ba_2Co_9O_{14}$ (BCO)	53
Tabela 5: Tabela 5 - Comparativo de eletrocatalisadores neste trabalho e na literatura.....	55
Tabela 6: parâmetros eletroquímicos extraídos dos ajustes do espectro EIS ...	59
Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos por refinamento rietveld do pó sintetizado de $Ba_2Co_9O_{14}$, assim como após o tratamento a seco e úmido com O_2 . Os padrões de DRX foram ajustados com (ICSD): ICSD 161771.....	67
Tabela 8: Distancia média das ligações Co-O, Wyckoff position, e soma da ligação de valência (BVS) dos íons de Co em temperatura ambiente. O BVS foi calculado a partir dos dados de Bresse and O'keeffe (35)	71
Tabela 9: Dados de ajustes do XPS obtidos para as regiões $Co_{2p_{3/2}}$ e O_{1s}	79

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

DRX - Difração de raios X

BCO - Cobaltita de bário ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$)

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

XPS - Espectrometria fotoelétrica de raios X

REO - Reação de evolução de oxigênio

WE – Work Electrode

(Eletrodo de Trabalho)

CE – Counter Electrode

(Contra Eletrodo)

RE – Reference Electrode

(Eletrodo de Referencia)

CV - Voltametria Cíclica

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

CCP - Cerâmica condutora de Prótons

LSV - Voltametria de varredura linear

EQM - Modelo de circuito equivalente

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

SOFC - Célula combustível de oxido sólido

TG - Termogravimetria

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
Óxidos mistos e sólidos complexos	21
2.2. Cobaltita de Bário.....	23
Os elementos bário e cobalto.....	23
A cobaltita de bário $Ba_2Co_9O_{14}$ (BCO)	23
2.3. O hidrogênio e sua produção.....	24
Hidrogênio : Características gerais.....	24
Produção do hidrogênio e suas tecnologias.....	25
Eletrólise.....	26
Reação de evolução de oxigênio (REO).....	28
Eletrolisadores	29
Células a combustível.....	33
Condutores protônicos	35
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
3.1. Síntese de materiais pelo método de reação do estado sólido.....	39
3.2. Caracterização microestrutural e morfológica	41
Difração de raios X (DRX).....	41
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR).....	68
Espectroscopia Raman.....	69
Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	70
3.3. Caracterização eletroquímica	44
Voltametrias (CV e LSV)	44
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	46

4. APLICAÇÕES	47
4.1. Aplicação como cerâmica condutora de prótons.....	47
Experimental.....	47
Síntese do pó e compatibilidade química	47
análise do pó	47
Preparação e caracterização microestrutural das células simétricas	48
Caracterização eletroquímica.....	49
Resultados e discussão.....	50
Estrutura, morfologia e compatibilidade de fases.....	Erro! Indicador não definido.
Análise estrutural do pó e comportamento químico de superfície	52
Coeficiente de expansão térmica e microestrutura da célula.....	55
Análise da espectroscopia de impedância em modelo de circuito equivalente (EQM).....	57
Dependência da pressão parcial de oxigênio (pO ₂) : correção de curto circuito	61
Análises químicas estrutural e microestrutural após os testes eletroquímicos	65
4.2. Aplicação na reação de evolução de oxigênio (REO).....	67
Materiais e métodos	67
Materiais de partida	67
Obtenção do Ba ₂ Co ₉ O ₁₄	68
Caracterização microestrutural e morfológica do pó.....	69
Caracterização eletroquímica.....	70
Resultados e discussão.....	71
Caracterização estrutural e morfológica	71
Caracterização eletroquímica.....	76
5. CONCLUSÃO	80
REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

Nos tempos onde a interferência humana no meio ambiente impera, a questão energética se torna preocupante, seja pela sua relação com a natureza e os recursos naturais, ou seja, pelas políticas baseadas na produção e no progresso técnico-científico com as infraestruturas de energia (1,2). Neste contexto, fontes de energia não renováveis ainda representam as fontes mais comuns em uso mundialmente. Essas fontes energéticas estão associadas a emissão de poluentes ambientais e distúrbios climáticos, além de provirem de uma origem prejudicial ao meio ambiente.

A principal desvantagem desse tipo de fonte, é a combustão de combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás) na atmosfera, criando grandes contingentes de CO₂ (3). A exploração das fontes naturais não renováveis, distribuição desigual da riqueza e excesso de consumo dessas fontes, poderia levar ao colapso da sociedade industrial ao longo dos anos. Alto consumo energético é uma consequência direta do crescimento populacional, enquanto as reduções das reservas energéticas de fontes não renováveis representam uma ameaça as condições de sobrevivência atuais (3,4).

As energias renováveis possuem importância estratégica no desenvolvimento social. Numerosos estudos científicos classificam as fontes renováveis de energia, como fontes permanentes, sendo um dos componentes chave no conceito de crescimento e desenvolvimento sustentável. Paralelamente, estas fontes contribuem com a redução da vulnerabilidade ecológica estimulando os desenvolvimentos econômico e social (3).

São consideradas renováveis e limpas, as energias que possuem como fonte o sol, os ventos, as de origem hídrica, entre outras. As principais barreiras relativas as fontes renováveis estão as primariamente ligadas ao alto custo de geração, sazonalidade, dependência ambiental para produção e dificuldade de armazenamento (5).

Assim outras formas de obtenção energética podem ser extraídas de fontes diferentes igualmente renováveis como biomassa, hidrogênio, células combustível, etc. Neste cenário, o hidrogênio surge como uma alternativa promissora no campo das fontes energéticas limpas. Este elemento pode ser convertido de maneira eficiente em energia, sendo utilizado na indústria e nos transportes, sem emissão de CO₂, assim considerado limpo e sustentável (6,7).

Uma das formas de obtenção do hidrogênio é através de dispositivos conhecidos como células combustíveis, que são conversores diretos de energia química em elétrica e térmica, de funcionamento contínuo, produzindo corrente contínua através

da combustão de um combustível, sendo este o hidrogênio (8).

Outra forma de obtenção do H_2 , ambientalmente favorável, é através do processo de eletrólise da água, que ocorre quando uma tensão aplicada nos terminais de eletrodos é suficiente para que as moléculas de água sejam oxidadas no anodo e reduzidas no catodo, assim produzindo oxigênio (anodo) e hidrogênio (catodo). Esta reação eletrolítica da água, pode ser dividida em duas semirreações: a anódica (reação de evolução de oxigênio – REO) e a catódica (reação de evolução de hidrogênio – REH) (9,10). A busca por materiais com propriedades físicas e químicas aprimoradas, tem sido foco de intensas pesquisas, sendo as estruturas mais usuais as de fase espinélio e a perovskita (11). Dentre as classes de materiais mais estudadas, destacam-se os óxidos de metais de transição, principalmente as cobaltitas. As cobaltitas são compostos óxidos com propriedades de interesse na geração de energia e em dispositivos eletrônicos muito devido a sua estrutura cristalina, sendo em camadas sobrepostas ou com desalinhamento (12,13).

Dentro dessa família de materiais, os pertencentes a composição $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}$ (Co_8O_8) possuem uma estrutura na qual se alternam camadas com configuração $CdI_2(Co_8O_8)$ e blocos de perovskitas ($Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}$) (14-16). O que difere esta família de óxidos de cobalto, das outras é o fato de possuir cobalto em um ambiente tetraédrico e a valência do cobalto nas camadas CdI_2 serem baixas (14-16).

Estes materiais têm sido estudados por causa das suas propriedades magnéticas e dos estados de spin do cobalto. Além disso o composto $Ba_2Co_9O_{14}$ (BCO) também é pesquisado como material promissor em Células combustíveis de óxido sólido (CCOS). (14-20)

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é sintetizar o composto cobaltita de Bário: $Ba_2Co_9O_{14}$ (BCO) através de moagem de alta energia, caracterizá-lo microestruturalmente e eletroquimicamente e avaliar sua potencial aplicação na reação de evolução de oxigênio (REO) e também como cerâmicas condutoras de prótons (CCP).

O estudo contemplou os seguintes objetivos específicos:

- I. Estudar a estrutura cristalina e a morfologia de pós de cobaltita de bário ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$) sintetizados por reação do estado sólido
- II. Caracterizar o pó obtido microestruturalmente e quimicamente através das técnicas de DRX, MEV (EDS), FTIR, RAMAN e XPS
- III. Estudar o potencial eletrocatalítico da cobaltita de bário quanto a sua aplicação para a reação de evolução de oxigênio (REO) e em eletrodos para células combustíveis de cerâmica condutora de prótons (CCP), através de técnicas de varredura linear e cíclica (LSV e CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Óxidos mistos e sólidos complexos

Os óxidos mistos são de grande interesse na área da eletrônica e na química, por suas propriedades elétricas e magnéticas provenientes da sua estrutura cristalina, além de ser altamente sensível a alterações composicionais. A depender das estruturas que apresentam, os óxidos mistos levam a fenômenos como: substituição isomorfa, fenômeno de ordem e desordem, vacâncias catiônicas e aniônicas, não estequiometria e variações estruturais, entre outros (21).

Óxidos binários de metais de transição (M_xO_y : M-metal de transição; O oxigênio) possuem variadas estruturas cristalinas, porque alguns metais de transição como o cobalto, manganês, ferro e cobre possuem um par de estados estáveis de valência, levando assim a formação dessas estruturas com diferentes estequiometrias. Pode ser encontrado na literatura que a temperatura governa as fases cristalinas, porém as propriedades básicas destes óxidos mistos dependem principalmente das espécies catiônicas e da flexibilidade nas transformações dos estados de oxidação. Uma alteração no estado de oxidação do metal, provocam mudanças nas propriedades eletrônicas do material, por isso ao se introduzir vacâncias de oxigênio na rede cristalina, faz-se dopagem no composto gerando desordem na rede alterando os estados de valência e consequentemente modificando as propriedades condutoras do material. As alterações das fases cristalinas podem alterar propriedades como: estabilidade térmica, energia de band-gap, dureza mecânica e atividade catalítica (22).

A química dos óxidos mistos formados por metais, se referem a formação composição e estabilidade térmica das fases sólidas, sendo a parte estrutural de particular interesse. De maneira geral os íons O^- formarão uma rede fundamental de máxima densidade que delimitam uma série de vazios tetraédricos ou octaédricos nos quais os cátions menores serão alojados. Os íons óxido sempre fazem parte das esferas de coordenação de vários íons metálicos e estes ocupam o número de furos, octaédricos ou tetraédricos, dependendo de seu tamanho, necessários para manter o equilíbrio de cargas positivas e negativas (21).

Os óxidos de metais mistos (MO) representam um importante e diversificada parte de uma família inteira de compostos inorgânicos. Eles são amplamente usados em pigmentos, na indústria de papel e tinta, plásticos, indústria eletrônica e cerâmica. Estes compostos possuem alta resistência térmica, são quimicamente inertes, relativamente leves, etc. Sendo formados, geralmente, por combinações de cátions metálicos e ânions oxigênio a altas temperaturas (23).

De maneira geral, os sólidos complexos (óxidos e não óxidos), são classificados de acordo com sua estrutura cristalina. Seguindo a descrição dos autores Klein e Dutrow (ciência dos minerais) (24), J.D. Lee (química inorgânica não tão concisa) (25) e Housecroft (inorganic chemistry) (26) temos:

I. Estruturas iônicas (Tipo AX e AX₂): As estruturas do tipo AX são representadas pelo sulfeto de zinco, cloreto de sódio e o cloreto de cério; e as estruturas do tipo AX₂ podem ser representadas pelo rutilo, fluorita e a β-cristobalita (sendo 100% iônica).

II. Estruturas AX₂ não iônicas (em camadas): Muitos compostos do tipo AX₂ não são suficientemente iônicos para formar as estruturas perfeitamente regulares. De maneira geral, as estruturas em camadas são intermediárias em dois casos extremos (24-25):

- Um cristal totalmente iônico, com arranjo regular de íons e fortes forças eletrostáticas em todas as direções
- Um cristal formado por moléculas discretas pequenas, mantidas juntas por forças fracas tais com as forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.

Os representantes deste grupo são o iodeto de cádmio, o cloreto de cádmio e o arseneto de níquel.

III. Óxidos mistos (perovskitas e espinélio): São representantes deste tipo de estrutura as perovskitas do tipo ABO₃ (A e B são os cátions) e o espinélio do tipo AB₂O₄ (A e B são cátions)

2.2 Cobaltitas de Bário

O cobalto é encontrado em baixa concentração em muitas rochas e solos, e foi isolado a partir de um meteorito em 1819. Ele possui considerável importância econômica e sua fonte principal é como subproduto da mineração do cobre e do níquel. Além do seu uso no aço, no qual contribui para o aumento da dureza, ele é empregado em ímãs, além disso os compostos de cobalto são usados há milênios para dar uma cor azul intensa a vidros, esmaltes e cerâmicas. Eletronicamente, o maior estado de oxidação para o cobalto é +4; e o mais estável +2. Este elemento forma relativamente poucos compostos binários no estado de oxidação +3 e em parte no óxido Co_3O_4 . O cobalto forma mais complexos tetraédricos do que qualquer outro metal d porque a diferença na energia de estabilização do campo ligante para geometrias octaédricas e tetraédrica é mínima. Todos os complexos tetraédricos são de spin alto, assim como para a maioria dos octaédricos. O cobalto é encontrado na República Democrática do Congo (responsável por metade da produção mundial) com grande parte destinada a China. Também o Marrocos, Canadá, Estados Unidos e Chile o produzem. No Brasil o cobalto ocorre, sobretudo, associado aos minérios de níquel e as reservas nacionais são oficialmente da ordem de 70 mil toneladas com a maioria ocorrendo em Goiás e Minas Gerais. (28,30)

O bário pertence ao grupo 2 da tabela periódica, sendo um metal alcalino terroso e é o 19º em abundância. É um metal macio de cor prateada e muito reativo, não ocorrendo livre na natureza. Seus compostos são amplamente distribuídos, os mais conhecidos são os sulfatos (barita) e os carbonatos (whiterita). Este elemento possui uma estrutura cúbica de corpo centrado, boa condutividade elétrica e seus compostos possuem estado de oxidação +2. Em termos naturais, a barita é o mais abundante, e pode ser encontrado na China (maiores reservas), na Índia e nos EUA, também é encontrado no Marrocos, Argélia e Tailândia. O Brasil possui cerca de 3.3% das reservas mundiais, que estão concentrados nos estados da Bahia, Minas Gerais e São Paulo. Na indústria a barita pode ser usada para obtenção dos sais de bário, além de tintas, vernizes, eletroeletrônicos, autopeças, entre outras atividades. (24,31,32).

A cobaltita de bário $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO)

O BCO é um semicondutor termoelétrico policristalino com a capacidade de fazer vacâncias de oxigênio. Por possuir uma boa condutividade eletrônica, este material deve competir com materiais tradicionais de catodos. Com relação a sua estrutura geral, ela é formada por blocos em T, devendo ser descrita como um intercalado de estruturas do tipo CdI_2 de camadas $\text{CoO}_{6/3}$ e trímeros octaédricos Co_3O_{12} ²³

que são conectados pelos cantos de tetraedros CoO_4 . O BCO é termicamente estável até 1000°C e sua atividade catalítica está ligada ao par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. O Estado de spin de cobaltos trivalentes vem sendo verificados em uma variedade de óxidos de cobalto, produzindo propriedades de transporte eletrônico, magnéticas e elétricas. Ainda, a presença de transições metal-isolante (mits) em óxidos de cobalto podem ser um indicador do fenômeno de mudanças de spin. (33,34)

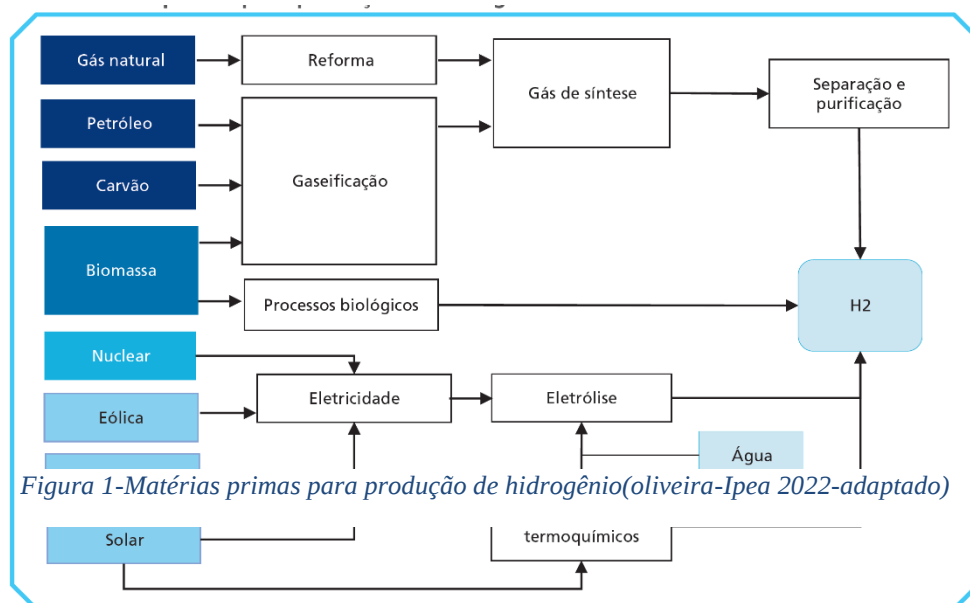
2.3. O hidrogênio e sua produção

Hidrogênio: características gerais

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo. Na terra ele está quase que completamente na forma de compostos, sendo aproximadamente 70% da superfície do planeta. Foi identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776. O gás hidrogênio (H_2) atua como um vetor energético, ou seja, um armazenador de energia. A energia contida em 1kg de hidrogênio corresponde a energia de 2,75 kg de gasolina, entretanto devido a sua massa específica ($0,0899 \text{ kg/Nm}^3$ a 0°C e 1 atm), a energia de um litro de hidrogênio equivale a energia de 0,27 litros de gasolina. O hidrogênio possui a estrutura atômica mais simples, contendo um próton e um elétron circundante, além disso ele é o gás mais leve conhecido, sendo usado no lugar do hélio em balões meteorológicos, é incolor, inodoro e quase insolúvel em água. O hidrogênio forma moléculas diatômicas H_2 , onde os dois átomos estão unidos por uma ligação covalente muito forte (aproximadamente $435,9 \text{ KJ/mol}$), como consequência disso, muitas reações são lentas ou requerem elevadas temperaturas ou ainda catalisadores (frequentemente metais de transição). (8,25)

O hidrogênio molecular é importante do ponto de vista econômico, principalmente como matéria prima da indústria química. Apresenta enorme potencialidade como fonte de energia e ainda há a possibilidade de estocagem, baixa toxicidade e compatibilidade com o meio ambiente. A combustão do hidrogênio produz essencialmente água, e ainda que haja uma evolução em sua produção, os custos de obtenção ainda são um fator limitante no seu uso como combustível. Apesar disso, seu uso está se tornando viável com o desenvolvimento de células eletroquímicas especiais, no qual as semirreações de oxirredução (em que participam o H_2 e o O_2) se dão no nível dos eletrodos, produzindo eletricidade em vez de calor, este tipo é conhecido como célula a combustível. (35)

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: eletrólise da água, fontes renováveis e combustíveis fósseis. Atualmente a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H_2 , devido ao alto consumo de energia elétrica. A fim de tornar esta técnica mais eficiente e atrativa economicamente é essencial a redução do consumo de energia requerido pelo processo, o que pode ser feito principalmente pelo desenvolvimento de novos materiais eletrocatalíticos para os eletrodos. Esses materiais devem exibir boa estabilidade eletroquímica, além de serem relativamente abundantes, baratos, fáceis de manipular e não poluentes. Já entre as fontes renováveis se destacam a eólica, solar e principalmente a biomassa, podendo ser usada diretamente para a produção de hidrogênio a partir de processos de gaseificação ou reforma, ou ainda para geração de eletricidade que pode ser usada na eletrólise da água. Os combustíveis fósseis representam, sem dúvidas, a principal matéria prima para a produção de hidrogênio no cenário atual, sendo o gás natural correspondendo por 48% da produção mundial, o petróleo por 30% e o carvão por 18%. O que torna estas fontes nocivas, é que para a produção do hidrogênio tem-se o CO_2 como subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior a produção de desse poluidor (40)



O Brasil tem uma posição de destaque para se tornar um grande exportador de hidrogênio de baixo carbono, por apresentar condições climáticas excelentes e favoráveis para a geração de energia elétrica por meio de fontes eólicas, solares²⁵

hídricas. A produção brasileira atualmente está concentrada nos setores de petróleo (refino e indústria) e fertilizantes (amônia), em geral utilizando processos com alta emissão de CO₂. Entre os principais países que atuam no setor de hidrogênio, destacam-se a Alemanha, como grande importador, bem como a Austrália e o Chile como grandes exportadores. A China é o maior produtor de hidrogênio do mundo, com uma produção anual de cerca de 33 milhões de toneladas, porém em quase sua totalidade de origem fóssil, apesar de possuir um objetivo de produção anual de H₂ verde de 100 mil a 200 mil toneladas até 2025. Já a Europa lidera na implementação de eletrolisador e deve permanecer o maior mercado no curto prazo. De maneira geral existem mais de 30 países com projetos de produção de hidrogênio já definidos e 228 projetos de hidrogênio em grande escala anunciados em toda a cadeia de valor, com 85 % localizados na Europa, Ásia e Austrália (36).

Cores do hidrogênio

Cor do hidrogênio	Descrição
Hidrogênio preto	Produzido por gaseificação do carvão mineral (antracito), sem CCUS.
Hidrogênio marrom	Produzido por gaseificação do carvão mineral (hulha), sem CCUS.
Hidrogênio cinza	Produzido do gás natural, sem CCUS
Hidrogênio azul	Produzido a partir de gás natural (eventualmente, também a partir de outros combustíveis fósseis), com CCUS.
Hidrogênio verde	Produzido a partir de fontes renováveis via eletrólise da água.
Hidrogênio branco	Hidrogênio natural ou geológico.
Hidrogênio turquesa	Produzido por craqueamento térmico metano, sem gerar CO ₂ .
Hidrogênio musgo	Produzido de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS, através de reformas catalíticas, gaseificação ou biodigestão anaeróbica.
Hidrogênio rosa	

Figura 2- cores do hidrogênio (oliveira-IPEA.,2022-adaptado)

Eletrólise

No ano de 1800, os cientistas ingleses Willian Nicholson (1735-1815) e Anthony Carlise (1768-1840), quando tentavam reproduzir as experiências de Alessandro Volta (1745-1827), com o objetivo de analisar as cargas elétricas, verificaram que ao inserirem os dois fios condutores metálicos provenientes da pilha de volta em um recipiente com água, se libertavam bolhas gasosas nas superfícies dos fios condutores (hidrogênio e oxigênio), surgindo assim os primórdios da eletrólise da água ou , do inglês water splitting. O termo eletrólise, que deriva do grego electro + lysis e significa “ decomposição pela eletricidade” se dá como um processo que utiliza corrente elétrica para promover uma reação química não espontânea. Para isso, um gerador de corrente contínua é ligado aos eletrodos de uma célula eletrolítica forçando os elétrons a

participarem em reações provocadas de oxidação em um dos eletrodos (anodo) e de redução no outro (o catodo) (37). A figura 3 mostra o princípio fundamental para a célula eletrolítica, sendo o princípio o mesmo para os três tipos de tecnologias posteriormente apresentadas. (38)

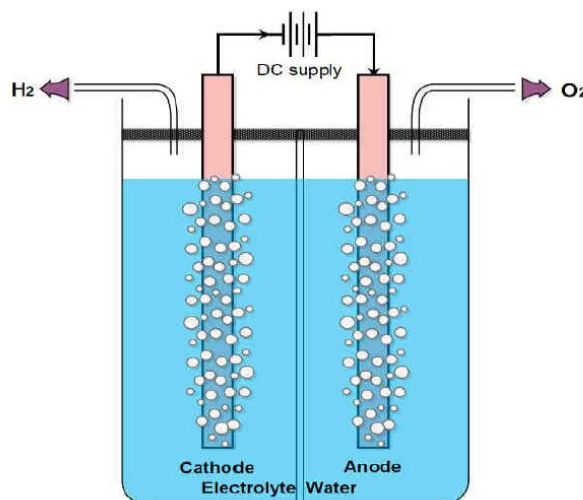
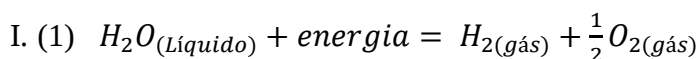


Figura 3- esquema padrão da eletrólise da água (Rachid et al.,2015-adaptado)

A equação Básica da eletrólise da água é:



A água pura é muito pobre condutor de eletricidade, entretanto, ácidos ou bases podem ser usados para melhorar a condutividade. A tecnologia da eletrólise da água, pode ser dividida em três categorias principais com base no eletrólito usado na célula eletrolítica, são elas (38):

II. Uso de eletrólito líquido: *Alkaline water electrolysis* (AWE)

III. Eletrólise em ambiente ácido ionomérico: *Polymer electrolyte membrane electrolysis* (PEM) / *Solid polymer electrolysis* (SPE)

IV. Uso de eletrólito de óxido sólido: *Steam electrolysis* (high temperature electrolysis – HTEL or SOEL)

A economia da produção industrial de hidrogênio, como a de qualquer outro processo industrial, é governada por dois fatores: o de operação (que inclui o consumo de energia elétrica) e o de capital (que inclui os custos do eletrolisador e dos sistemas de controle), também deve ser incluído junto a estes dois fatores as despesas com manutenção (39). Não se deve esquecer, também, os custos de capital humano que são imprescindíveis para manter a produção industrial em pleno funcionamento

De acordo com Mariana de Mattos, a eletrólise da água pode ser feita de duas formas, na convencional utiliza-se uma solução eletrolítica como meio condutor iônico e distingue-se essencialmente por suas maiores dimensões e menores densidades de corrente, além do uso de materiais convencionais, como eletrodos de aço e níquel. Já a eletrólise avançada caracteriza-se pelo uso de eletrólitos sólidos (membranas poliméricas, principalmente) e catalisadores de metais nobres nos eletrodos, formando eletrolisadores extremamente compactos, com altas densidades de corrente. (40)

Reação de evolução de Oxigênio (REO)

Os dispositivos de *water splitting* são capazes de utilizar fontes renováveis para produzir hidrogênio através da reação de evolução de hidrogênio (REH) no catodo enquanto a produção de oxigênio pela REO dar-se no anodo. Assim, convertendo a energia elétrica em energia química. O processo de REO envolve a formação de ligações oxigênio – oxigênio e suas relações aos quatro pares de prótons – elétrons no processo de transferência, levando a uma cinética vagarosa e conseqüentemente uma demanda de maior sobrepotencial. Assim, para minimizar a perda de energia inerente ao processo, nestas conversões energéticas é necessário eletrocatalisadores de altas atividades para facilitar a REO e a redução do sobrepotencial. A eletrólise da água envolve a REH no catodo e a REO no anodo, em teoria, é requerido uma diferença de potencial de 1,23 V entre o anodo e o catodo para conduzir a reação de maneira geral, porém uma tensão muito mais alta é necessária para um eletrolisador real devido aos sobrepotenciais em ambos os eletrodos. O REH é um processo relativamente simples, envolvendo o transporte de dois elétrons (a adsorção de H^+ e a desorção de H_2). Em contraste, REO é um processo mais complexo e possui uma cinética vagarosa, pois necessita a transferência de quatro elétrons através de reações em múltiplos passos, com uma transferência por passo. Como resultado, a acumulação de energia em cada passo faz a REO cineticamente atrasada e um largo sobrepotencial é preciso para superar a barreira cinética (41-43)

Para a REO, um eletrocatalisador com alta atividade é amplamente desejável para contornar a barreira de energia. Idealmente, o catalisador de REO deve possuir

baixo sobrepotencial e alta estabilidade, assim como existir em abundância e baixo custo em sua produção. De acordo com Tahir et al (figura 4), os melhores catalisadores são aqueles que ocupam uma faixa de sobrepotencial que vai de 200 a 300 mV, em 10mA/cm² e que forma ligação com o oxigênio em sua superfície de modo nem muito forte nem muito fraco (princípio sabatier). A REO possui importantes aplicações em vários processos, onde se destacam a eletrólise da água e células a combustível, porém para fazer a eletrólise da água ocorrer em baixo potencial, a pesquisa para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes se faz bastante necessária (43-45).

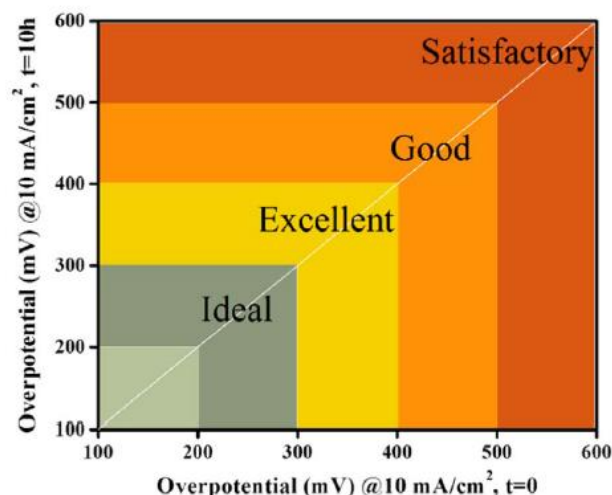


Figura 4 - Faixa de avaliação de sobrepotenciais dos eletrocatalisadores para a REO (Tahir et al.,2017 - adaptado)

Eletrolisadores

A produção de hidrogênio por eletrólise é uma arte relativamente antiga, que tem aplicações em atividades que necessitem da produção de hidrogênio com alta pureza e menor agressão ao meio ambiente. Este elemento produzido pela eletrólise tem a vantagem de ser facilmente purificado, sendo o preferido das indústrias de alimentos e farmacêuticas (46).

Um eletrolisador é um dispositivo que permite produzir hidrogênio por meio de um processo químico (eletrólise), capaz de quebrar as moléculas de água em hidrogênio e Oxigênio através da eletricidade. Este dispositivo, consiste em um empilhamento de eletrodos condutores separados por uma membrana aos quais se aplica uma tensão elevada. Isso provoca uma corrente elétrica na água que faz com que seus componentes se decomponham (H₂ e O₂). O sistema completo também inclui bombas, separador de gases, tanques de armazenamento, etc. O oxigênio gerado em paralelo é liberado na atmosfera ou pode ser armazenado para ser posteriormente ser usado como gás

medicinal ou industrial. Já o hidrogênio é armazenado como gás comprimido ou liquefeito para ser usado na indústria ou em pilhas a combustível de hidrogênio, podendo alimentar trens, aviões, embarcações entre outros meios de transporte (47).

As células do eletrolisador podem ser classificadas em 3 tipos, de acordo com Souto e Nogueira, consoante a temperatura de trabalho e o tipo de eletrólito usado (48)

I. Eletrolisadores com membrana de prótons (PEM): trabalham a uma temperatura inferior a 80 °C e com membrana sólida de ácido perfluossulfônico (PFSA), comercialmente conhecidos como Nafion. A estrutura e o princípio de operação de um eletrolisador PEM consiste em uma membrana de polímeros que apenas permite a passagem dos prótons, levando, através de reações eletroquímicas no anodo, que a água seja decomposta e forme oxigênio, enquanto no catodo seja formado hidrogênio, a reação irá gerar oxigênio (anodo) e hidrogênio (catodo). As reações químicas deste processo são:

➤ Cátodo : (2) $2 H_2 O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$

➤ Anodo : (3) $4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2 O$

➤ Geral : (4) $2 H_2 O \rightarrow 2 H_2 + O_2$

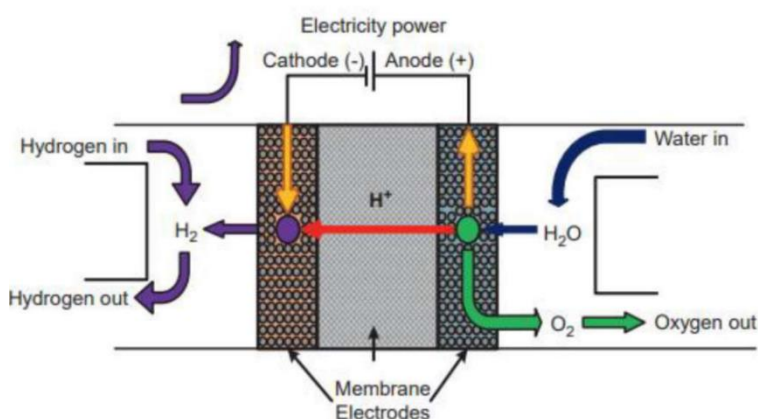


Figura 5- princípio de funcionamento do eletrolisador PEM (Souto e Nogueira.,2021-adaptado)

II. Eletrolisador alcalino (AEL): Trabalham a uma temperatura inferior a 80°C e com eletrólitos aquosos de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), atualmente o eletrolisador alcalino é a tecnologia mais utilizada em termos

industriais para a obtenção de hidrogênio. Os dois eletrólitos que se encontram em operação nesta solução encontram-se separados por um diafragma onde ocorre a passagem de íons de hidróxido (OH^-). Neste processo duas moléculas de água serão oxidadas formando uma molécula diatômica de oxigênio (O_2) e quatro átomos de hidrogênio. O diafragma é normalmente constituído por amianto e os eletrodos são de níquel. As reações químicas deste processo são:

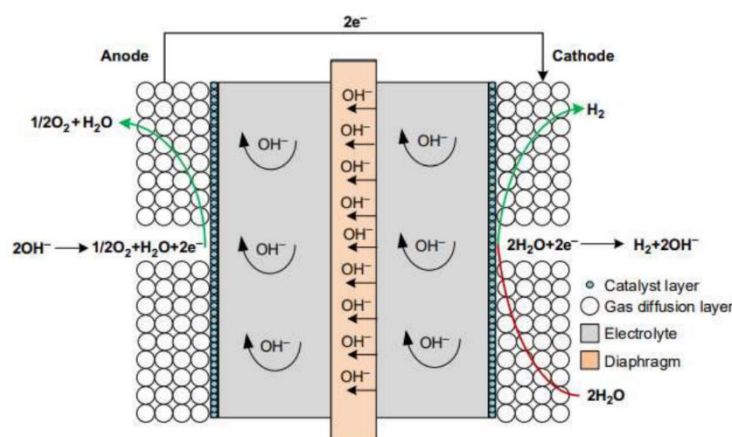
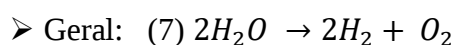
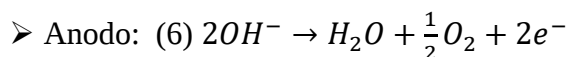
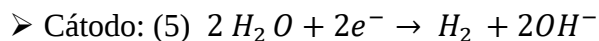
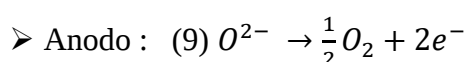
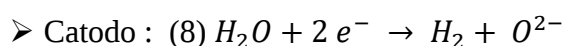


Figura 6 - princípio de funcionamento do eletrolisador AEL (Souto e Nogueira.,2021-adaptado)

III. Eletrolisador de óxido de sódio (SOEC): Trabalham a temperaturas superiores e com eletrodos de dióxido de zircônio, podendo produzir hidrogênio ultrapuro com elevada eficiência. Estes dispositivos operam a uma elevada pressão e temperatura (500 – 800 °C) e usam água em forma de vapor. Seu modo de operação se assemelha ao dos eletrolisadores alcalinos, o que resulta em pequenas alterações nas reações existentes no anodo e no catodo. As reações estão exemplificadas abaixo:



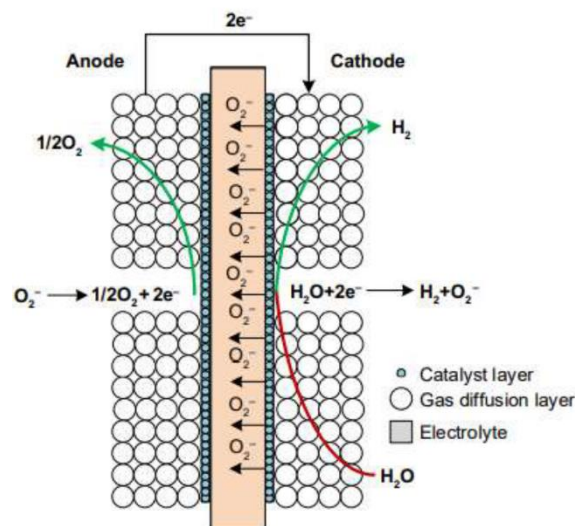


Figura 7- princípio de funcionamento do eletrolisador SOEC (Souto e Nogueira.,2021-adaptado)

Na tabela abaixo, pode-se verificar os parâmetros para cada tipo de eletrolisador:

Tabela 1 Parâmetros principais dos três tipos de eletrolisadores (Souto e Nogueira., 2021-adaptado)

PARÂMETROS	AEL	PEM	SOE
TEMPERATURA DA CÉLULA ($^{\circ}C$)	60-90	50-80	700-1000
PRESSÃO (BAR)	10-30	20-50	1-15
DENSIDADE DE CORRENTE (A/cm^2)	0.2-0.6	1.0-2.0	0.3-1.0
FLEXIBILIDADE DE CARGA (% DA CARGA NOMINAL)	20-100	0-100	-100/+100
TEMPO DE ARRANQUE A FRIO	1-2 h	5-10 min	horas
TEMPO DE ARRANQUE A QUENTE	1-5 min	<10s	15 min
EFICIÊNCIA NOMINAL DA CÉLULA (%)	63-71%	60-68%	100%
CONSUMO DE ENERGIA (kWh / Nm^3)	4.2-4.8	4.4-5.0	3
EFICIÊNCIA NOMINAL DO SISTEMA	51-60%	46-60%	76-81%
POTÊNCIA MÁXIMA NOMINAL POR CÉLULA (Mw)	6	2	<0.01
PRODUÇÃO DE H_2 POR CÉLULA (Nm^3 / h)	1400	400	<10
ÁREA DA CÉLULA (m^2)	<3.6	<0.13	<0.06
TEMPO DE VIDA (kh)	55-120	60-100	8-20
DEGRADAÇÃO DA EFICIÊNCIA (%/a)	0.25-1.5	0.5-2.5	3-50
CUSTO DO INVESTIMENTO (\$/KW)	850-1500	1500-3800	>2200
CUSTO DE MANUTENÇÃO (%DO CUSTO DE INSVESTIMENTO POR ANO)	2-3	3-5	n.d

Outras classificações podem existir com relação aos eletrolisadores, Mariana de Mattos mostra que os eletrolisadores podem ser classificados de acordo com a disposição dos eletrodos em duas formas básicas de arranjos nas células: mono polar (eletrolisador tipo tanque) e bipolar (eletrolisador tipo filtro-prensa) a diferença básica entre os dois está relacionada a condução de eletricidade através da célula. No caso mono polar é feita com

eletrodos em paralelo, enquanto os bipolares estão em série. De maneira geral, os eletrolisadores monopolar são de fácil construção e manutenção, possuindo menor custo, porém requerem altas correntes e baixas tensões. Já no caso do bipolar, esse problema é menor, pois trabalham com altas voltagens e baixas correntes, além disso são mais compactos, porém a construção de células bipolares é mais difícil, porque tem-se que evitar vazamentos de gás e eletrólitos entre as células unitárias. Considerando os custos finais de um sistema completo, ambos os tipos se assemelham, porém costuma-se empregar o arranjo monopolar para plantas até 100 Nm³/h de H₂, optando-se pelo arranjo bipolar para capacidades maiores (40)

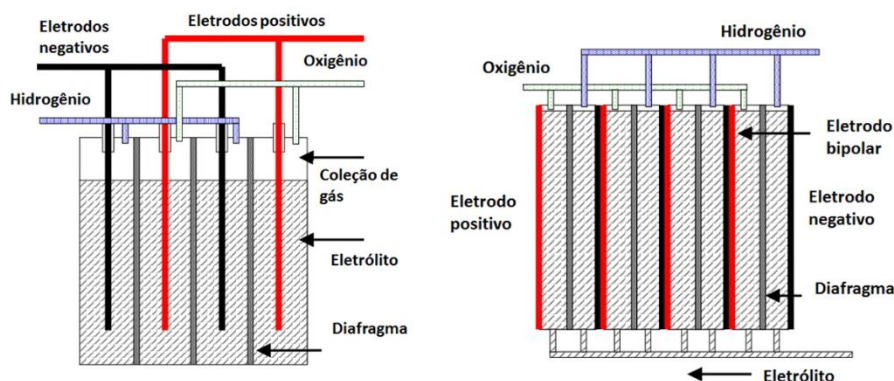
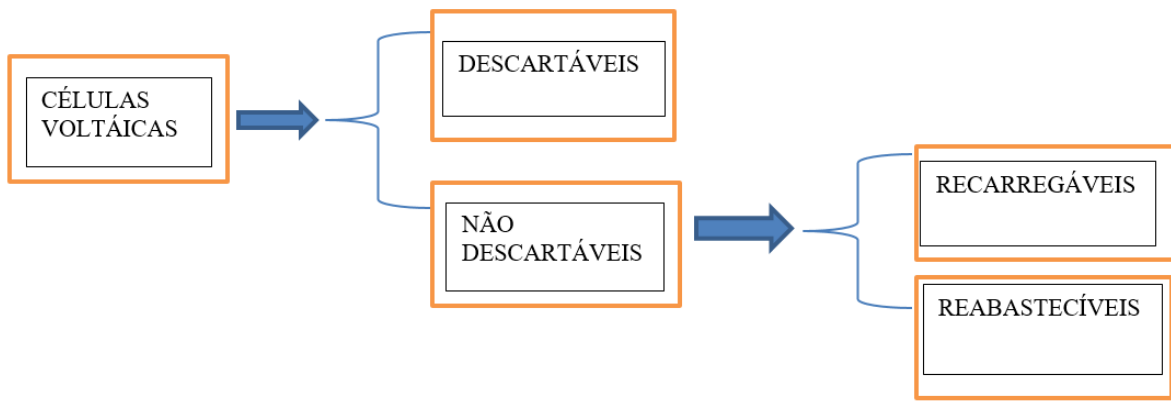


Figura 8 - eletrolisadores monopolar (esquerda) e bipolar (direita)(Knob.,2013-adaptado)

Células a combustível

Células a combustível (ou células combustíveis) são dispositivos que convertem energia química diretamente em eletricidade são chamados de células galvânicas ou voltaicas. As pilhas de lanternas, as baterias automotivas e as células a combustível são exemplos de células voltaicas. Se não for possível preservar uma bateria após a primeira descarga, ela é uma bateria descartável (primária). Se o dispositivo for reutilizável após a descarga, ele pode ser incluído em uma das seguintes categorias, de acordo com *da Rosa* (VER ESQUEMA):



- I. Dispositivos recarregáveis (secundários): Os quais a atividade é restaurada por meio de uma corrente de carga elétrica, como no caso das baterias automotivas.
- II. Dispositivos reabastecíveis (células a combustível): Fornecem um rendimento contínuo, uma vez que os artigos de consumo são abastecidos.

As células a combustível remontam a 1839, quando Sir. William Groves demonstrou sua “Bateria Voltaica Gasosa”. A NASA restabeleceu a pesquisa em células a combustível: tanto o projeto *GEMINI* quanto o projeto *APOLLO* usaram células a combustível, bem como o ônibus espacial. Suas aplicações mais importantes incluem funcionar como fontes de energia para transportes, centrais elétricas, fornecedores dispersos de energia, entre outros (46).

De maneira geral, as células combustíveis são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química, contida em um combustível, diretamente em energia elétrica, sendo pilhas de funcionamento contínuo. Um combustível é alimentado no continuamente ao anodo (eletrodo negativo) e um oxidante é alimentado ao catodo (eletrodo positivo). Assim, as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos, produzindo uma corrente elétrica pelo circuito externo, enquanto íons são transportados através do eletrólito. (40,46)

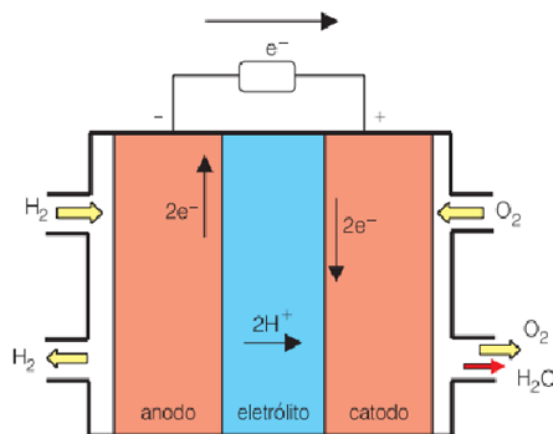


Figura 9- esquema de uma célula combustível hidrogênio/oxigênio (Villulas et al.,2002 – adaptado)

As células a combustível apresentam inúmeras vantagens como dispositivos de geração de energia dentre os quais se destacam, alta eficiência elétrica, silenciosas, segurança, não poluentes, flexibilidade de tamanhos, entre outros. Porém também apresentam certas desvantagens como custos maiores (quando comparados a outros dispositivos geradores de energia), durabilidade (em certos casos) e a falta de infraestrutura para distribuição do hidrogênio (40,50).

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado. Podendo ser um líquido (AFC, PAFC, MCFC), um polímero condutor de prótons (PEMFC) ou um sólido cerâmico (SOFC). O tipo de eletrólito determina a temperatura de operação da célula (40)

A reação completa é dividida em duas meias-células ou meias – reações que ocorrem em regiões fisicamente separadas do dispositivo. Essas regiões são interligadas por um eletrólito que conduz íons, mas não elétrons. Esses, tendo sido, liberados (em células voltaicas) pela meia reação de oxidação, podem se mover para o lado da redução apenas via um circuito externo, e estabelecendo a corrente externa, que é o propósito da célula. A direção convencional deste fluxo de corrente externa, é do lado da redução para o da oxidação – a corrente sai do dispositivo pelo lado da redução (catodo) e entra no dispositivo pelo lado da oxidação (anodo) (40,46).

Tabela 2 - tipos de células a combustível e suas características (Wendt et al.,1999 - adaptado)

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

Condutores Protônicos

Espécies protônicas (H⁺, por exemplo) requerem uma baixa energia de ativação para serem transportadas através de um sólido cristalino e interfaces associadas, devido ao seu pequeno raio e ausência de uma nuvem eletrônica, quando comparado a outras

espécies iônicas, como (O^{2-}). Devido à combinação de performance, eficiência, e estabilidade em baixas temperaturas, cerâmicas condutoras de prótons (CCPs) tem atraído grande atenção em aplicações que envolvam conversão energética, armazenamento energético, sensores eletroquímicos, entre outras aplicações. (71)

Materiais convencionais usados com eletrodos em células combustíveis de óxidos sólidos (SOFCs – do inglês: *solid oxide fuel cells*) são tipicamente cerâmicas condutoras de íons oxigênio operando em altas temperaturas ($700C^{\circ}$ - $1000C^{\circ}$). A estas temperaturas, podem ocorrer com maior facilidade processos de degradação, além de que a selagem de materiais cerâmicos, vidros e componentes metálicos possuem difícil estabilidade em altas temperaturas, tornando-se problemas limitantes das SOFCs. Por isso se faz necessário o desenvolvimento de materiais que operem em temperaturas intermediárias ($400 - 700C^{\circ}$). A baixa energia de ativação dos CCPs tem os tornados atrativos para materiais de eletrólito que operam em uma faixa de energia de $400C^{\circ}$ - $700C^{\circ}$ (71)

Condutores protônicos tem sido pesquisado ao longo dos anos, principalmente devido a suas potenciais aplicações em células a combustível (do inglês *Fuel Cells* – FCs), sensores eletroquímicos e reatores. Atualmente, a fabricação de condutores protônicos do estado sólido é um campo florescente, principalmente em FCs. O desenvolvimento de novos materiais tem gerado grande impacto na melhoria da condutividade, porque os números de materiais destes tipos são limitados (52). É sabido que materiais como eletrólitos metal-óxido (yttria estabilizada com zircônia – YSZ) e outros óxidos condutores de íons requerem uma temperatura elevada para atingir a condutividade iônica desejada ($750^{\circ}C$ ou acima), porém materiais condutores protônicos exibem alta condutividade em menores temperaturas ($350 - 600^{\circ}C$) devido, principalmente, a baixa energia de ativação necessária para o transporte de prótons em materiais óxidos-sólidos.

A condutividade Protônica pode ser obtida em materiais óxidos a partir da formação e subsequente hidratação de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio. O defeito cristalino resultante deste processo é uma hidroxila, que ocupa um sítio de oxigênio. O que representa a adição de um cátion de hidrogênio intersticial na região próxima ao ânion (O^{2-}). A condução destes tipos de defeitos (hidroxila) pela rede cristalina se dá através de saltos dos cátions (H^{+}) entre oxigênios vizinhos. Assim sendo, a formação de vacâncias de oxigênio é um passo essencial para a elevação da condutividade protônica de materiais cerâmicos óxidos. (72)

Os condutores protônicos podem ser classificados de acordo com suas temperaturas de trabalho. Esses materiais são conhecidos por condutores protônicos de altas temperaturas (HTPCs) de modo a distingui-los dos materiais condutores de prótons

poliméricos, usados em PMFCs. Pois estes operam em temperaturas mais baixas (cerca de 100°C) (53). Ainda de acordo com *Zhang e Hang Hu*; os materiais mais pesquisados para este tipo de aplicação em protônicos são:

- I. Perovskitas do tipo $A^{2+}B^{4+}O_3$ (SrCeO₃; BaCeO₃; CaZrO₃; etc.)
- II. Perovskitas do tipo $A^{3+}B^{3+}O_3$ (LaYO₃; LaErO₃ e LaScO₃)
- III. Perovskitas mistas do tipo $A_2(B'B'')O_6$, onde o íon A é bivalente, o B' é trivalente e o B'' é pentavalente.
- IV. Perovskitas mistas do tipo $A_3(B'B'')O_9$, onde o íon A e B'' são bivalentes e o B' é pentavalente
- V. Materiais fosfatos do tipo (Li/Na/K) PO₄

Os condutores protônicos possuem dois principais mecanismos relacionados ao transporte dos prótons, sendo eles: **Grotthuss** e **Veicular**.

No mecanismo de Grotthuss a condução de prótons se dá dentro de uma rede infinita de pontes de hidrogênio. Primeiramente através das moléculas de água, a transferência de prótons nas pontes de hidrogênio é feita de uma molécula para outra. Após isso, ocorre uma nova orientação das moléculas de água da vizinhança, resultando na formação de uma trajetória contínua para migração protônica. De maneira geral ocorre que os prótons passam junto as pontes de hidrogênio.

No mecanismo veicular, o movimento de prótons ocorre através da assistência de um veículo motor (como H₂O, NH₃, etc.). Estes prótons se difundem com os veículos, enquanto que veículos sem carga se movem na direção oposta.

Uma maneira de se distinguir os dois processos é através da impedância AC, pois no mecanismo de Grotthuss a energia de ativação é menor que 0,4 eV e no mecanismo veicular são maiores (52).

O mecanismo mais aceito na condução protônica é o de Grotthuss, que envolve a transferência de prótons entre OH⁻ e O²⁻ adjacentes e reorientação da hidroxila. A exposição destes materiais em atmosferas ricas em umidade, levam a incorporação de prótons. Porém os prótons introduzidos desta forma não estão geralmente vinculados a um íon oxigênio, mas são livres para migrar de um íon para o próximo, sendo esta migração a responsável por uma alta condutividade protônica (73)

De acordo com KIM, J. et al. (74) no âmbito do armazenamento e conversão

energética, dois dispositivos se destacam no uso de condutores protônicos: as células combustíveis de cerâmicas protônicas e as células eletrolisadoras de cerâmicas protônicas.

Células combustíveis de cerâmicas protônicas: Dentre os sistemas de energia baseadas em hidrogênio, as SOFCs têm recebido bastante atenção como dispositivos promissores devido a sua alta eficiência e bom uso de energia renovável. Porém em altas temperaturas surgem problemas como, limitação material (corrosão, interdifusão e reação entre os componentes), complexidades de operação, custos altos com o sistema em geral, etc. Para resolver estas limitações, SOFCs de baixa temperatura (abaixo de 650 C°) surgem como opção. Porém apesar de resolver partes do problema (mais opções de selantes, menores custos de material, etc.) estes dispositivos ainda sofrem com baixa atividade e baixa densidade de potência. Assim, as PCFCs (do inglês: *protonic ceramic fuel cell*) vem ganhando destaque dentre as células cerâmicas de temperaturas intermediárias devido a sua baixa energia de ativação para o transporte protônico (0,4 – 0,6 eV), sendo por muitas vezes a metade da energia de ativação típica para transporte de íons oxigênio. Nas PCFCs, o hidrogênio fornecido ao anodo é cataliticamente dissociado em prótons e elétrons e liberados através do eletrólito e do fio condutor, respectivamente. A figura 10 (a) mostra que o próton transportado através do eletrólito reage com o oxigênio para produzir água no catodo. Em contraste ao que ocorre em uma típica SOFC, onde a água é gerada no anodo. (74)

Células eletrolisadoras de cerâmicas protônicas: dentro do campo das energias renováveis, o hidrogênio vem se destacando com uma das mais promissoras. Porém as fontes convencionais, principalmente as de origem fóssil de obtenção do hidrogênio agredem o meio ambiente, assim a eletrólise de vapor vem recebendo atenção devido ao aumento da demanda por tecnologia de produção de H₂ que possua menor impacto ambiental.

De acordo com a Fig 10 (b), a eletrólise de vapor usando um eletrólito de óxido condutor de prótons ocorre quando o vapor é dissociado em oxigênio e prótons no eletrodo ao ar, com uma fonte de corrente, enquanto hidrogênio puro e seco é desenvolvido no eletrodo de hidrogênio. (74)

Entretanto, algumas dificuldades devem ser vencidas, principalmente através de pesquisa e desenvolvimento de materiais, para tornar o uso prático destes dispositivos eficientes, como a baixa sinterabilidade dos materiais, baixa estabilidade química de óxidos condutores de prótons, largo sobrepotenciais dos eletrodos catódicos, entre outras. (74)

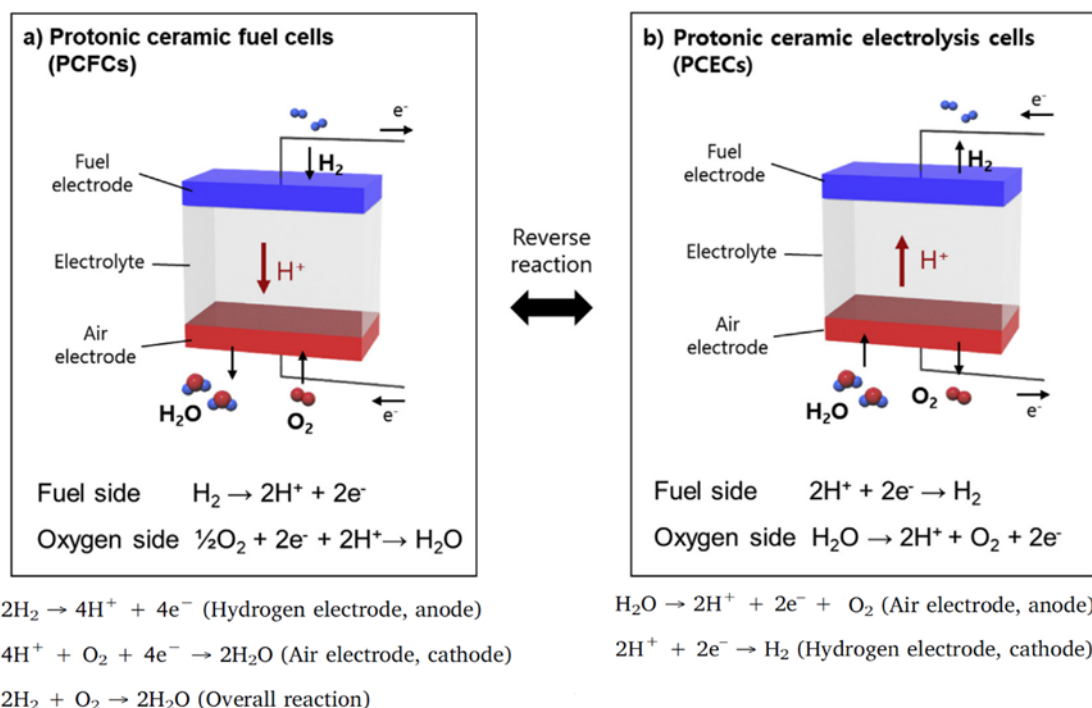


Figura 10: Células de cerâmicas condutoras de prótons e suas equações (a) Célula a combustível ;(b) Célula eletrolisadora (Kim et al-adaptado)

3. Métodos experimentais

3.1 Síntese de materiais pelo método de reação do estado sólido

Um método de síntese convencional para pós cerâmicos multicomponentes é através da reação do estado sólido. Ocorrendo entre óxidos e/ou carbonatos que são misturados, moídos e calcinados, podendo haver repetidos ciclos de calcinações e moídas para se atingir a reação do estado sólido. São requeridas altas temperaturas (por volta de 1200 C°, geralmente) por causa de fatores difusivos, porém pode infelizmente gerar a decomposição dos materiais cerâmicos, porém as vantagens desta técnica, reside no fato de os precursores óxidos já estarem prontos para o processo e o baixo custo da técnica, sendo uma técnica conveniente tanto na indústria quanto em laboratório. (70)

Diversos fatores são responsáveis por modificar a cinética das reações, como por exemplo a temperatura, distribuição do tamanho de partícula (DTP) dos materiais precursores e a efetividade das misturas. A temperatura é muito importante nas reações do estado sólido, pois ela é a energia necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produtos. A distribuição do tamanho de partícula influencia diretamente na reatividade dos sólidos, de maneira geral as partículas menores de um grupo são consumidas mais rapidamente que as maiores além de reagirem mais facilmente. Outro fator importante é a natureza e o número de pontos de contato entre as partículas que participam da reação. Esta técnica necessita que as partículas estejam em contato efetivo com a

distribuição dos reagentes seja bem homogêneas para garantir um produto final bem homogêneo. A técnica de reação no estado sólido é um tipo de síntese que costuma apresentar formação de fases secundárias devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas, baixa homogeneidade química e possível contaminação durante o processo de mistura e moagem. Entretanto, tem baixo custo por utilizar matérias-primas de custo inferior, facilidade de preparo e possibilidade de preparo de grandes quantidades, se comparada com as rotas químicas (75)

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo durante a queima), misturar de um modo mais uniforme vários materiais (durante o processo de preparação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (por exemplo nos corantes). Sabe-se também que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo processo de fabrico, como por exemplo: no comportamento reológico, na conformação, na queima e nas características finais do produto. De um modo geral, o rendimento da moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima, nomeadamente: dimensão e forma inicial das partículas, dureza do material (resistência à compressão, ao choque e à abrasão), estrutura homogênea ou heterogênea, umidade ou higroscopicidade, sensibilidade à variação da temperatura, tendência à aglomeração. O moinho de bola, ou moinho Alsing, é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica, nomeadamente para a moagem de pastas, ou dos seus componentes duros (principalmente em cerâmica de pavimentos, revestimentos, sanitários, louça utilitária e decorativa). A moagem neste tipo de moinhos pode ser a seco ou úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido (76).

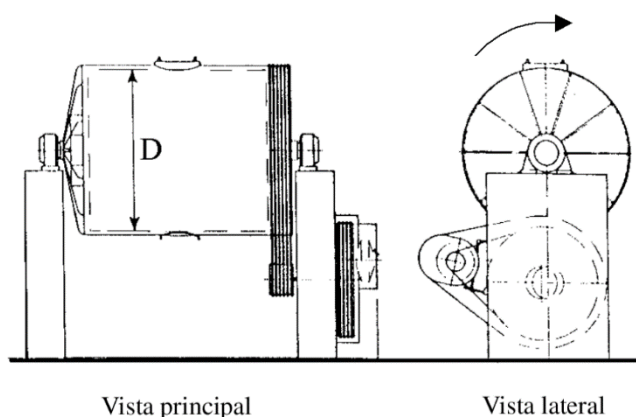


Figura 11: Moinho de bolas ou ALSING (RIBEIRO, M. J. P. M. et al. –adaptado)

3.2 Caracterizações Microestrutural e Morfológica

Difração de raios X (DRX)

O fenômeno de difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de dispersar essa onda, e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimento de onda pequenos (da ordem dos espaçamentos do sólido). A partir destes fenômenos podemos concluir a chamada Lei de Bragg, onde se relacionam o comprimento de onda dos raios X (λ), o espaçamento interatômico (d_{HKL}) e o ângulo de difração (θ) para uma interferência construtiva. Deve-se lembrar também, que a magnitude da distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos (espaçamento interplanar d_{HKL}) é uma função dos índices de Miller (H, K e L) assim como dos parâmetros da rede cristalina em seus diversos tipos (24,54,55).

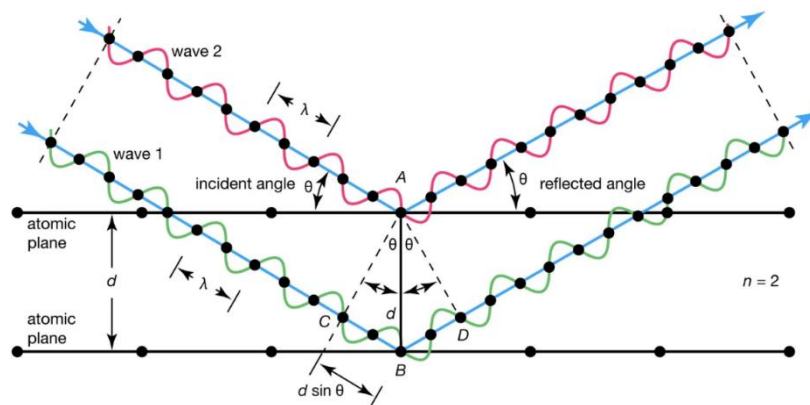


Figura 12 - a lei de Bragg (<https://www.britannica.com/science/Bragg-law>. Accessed 15 August 2023.-adaptado)

- (10) Equação de Bragg : $n\lambda = 2d_{(HKL)} \sin \theta$

A técnica de difração usual emprega uma amostra pulverizada ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, as quais são expostas a uma radiação X monocromática. Cada partícula pulverizada (ou grão) é um cristal, e a existência de um número muito grande de cristais com orientações aleatórias assegura que algumas partículas estarão adequadamente direcionadas de maneira tal que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração (24,54,55)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons usados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Este aparelho pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Ele é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite também o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (57,58).

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho (IR) é uma técnica baseada nas vibrações atômicas em uma molécula ou mineral. O espectro IR de um mineral argiloso, por exemplo, é sensível a sua composição química, substituição isomórfica, ordem de camadas sobrepostas ou modificações estruturais. Isto faz com que a técnica de FTIR seja bastante informativa, não somente em composições minerais e química dos cristais, mas também em interações inorgânicas e orgânicas. A absorção da radiação IR pelos minerais depende criticamente da massa atômica, assim como do comprimento, força e resistência das ligações Inter atômicas das estruturas desses minerais. O FTIR é uma técnica rápida, não destrutiva, fácil e econômica com amplo uso em investigações minerais. Instrumentos modernos oferecem alta sensibilidade, coleta de dados rápida, alta precisão e reprodutibilidade. Uma combinação do FTIR com outros instrumentos analíticos, garantem maior confiabilidade nesta técnica e que seu uso permanece como um dos mais importantes nas técnicas de análises minerais (59).

Espectroscopia RAMAN

É uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz, a qual ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. É possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e por esse motivo foi chamado de efeito Raman. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde a energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, etc. O esquema que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman. Neste gráfico está inserido informações muito parecidas com às do espectro FTIR, apesar da natureza dos fenômenos físicos serem diferentes (FTIR-absorção e Raman - espalhamento) (60,61).

As técnicas de espectroscopia são utilizadas usualmente na caracterização e identificação de estruturas moleculares e compostos, assim como para monitorar e controlar reações químicas. É importante lembrar que ao incidir radiação sobre um corpo, pode haver uma transição entre seus estados energéticos e, a depender da região em que a energia da radiação incidente se encontra, ocorrem tipos distintos de transições com as eletrônicas, as rotacionais, as translacionais e as vibracionais. A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e não invasiva e que requer um preparo mínimo da amostra, além de possibilitar o estudo de regiões micrométricas e das diferentes fases químicas e minerais presentes. (60,61)

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Esta técnica é originalmente baseada em dois princípios. O primeiro se dá quando em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, observou experimentalmente através de tubos catódicos, a geração de uma radiação que ficou conhecida como “raios X”. E o segundo se dá, pouco tempo depois, quando Albert Einstein descobriu o efeito fotoelétrico e formulou a concepção de que a energia poderia ser quantizada (fóton), além da possibilidade de o elétron ser ejetado da superfície. A técnica de XPS é baseada em processos físicos vinculados ao efeito fotoelétrico, que são detectados elétrons emitidos por uma amostra após esta ter sido exposta a uma radiação eletromagnética. Assim esta técnica é geralmente tida como uma das mais importantes

para a caracterização de superfícies, podendo promover uma análise total elemental, exceto para hidrogênio e hélio, de 10 – 200 angstroms de qualquer superfície sólida estável. O XPS é uma técnica relativamente simples e direta onde a informação contida no seu espectro é enorme, podendo incluir: análise elementar simples, considerações detalhadas de trocas químicas e ligações químicas de superfície, perdas variadas ou estruturas de relaxação, que promovem informações sobre a natureza química da superfície. Porém a interpretação se torna progressivamente mais difícil assim como se tornam mais complexas as superfícies, como materiais multicomponentes e multifásicos. A técnica de análise por XPS é tida como a mais quantitativa, de melhor interpretação e mais informativa com relação a informação química (62,63)

3.2 Caracterizações Eletroquímicas

Voltametrias (LSV e CV)

Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kučerasem 1922 usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado, sendo, portanto, a poligrafia a primeira técnica voltamétrica desenvolvida. Reportadas a Jaroslav Heyrovsky, as bases das técnicas voltamétricas foram inicialmente estudadas por meio de sistemas envolvendo eletrodos de mercúrio aplicados ao estudo de processos envolvendo íons metálicos em soluções (64,65).

Para realizar as medidas são utilizadas as chamadas células eletroquímicas, e estas podem ser de compostas por dois, três ou até quatro eletrodos, sendo o mais comum o de três eletrodos. Neste sistema tem-se o eletrodo de trabalho, que possui pequena superfície, o eletrodo de referência de área maior. Além desses o terceiro eletrodo, chamado eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo), sendo fabricado em material nobre (platina, ouro, etc.). O eletrodo auxiliar é introduzido para assegurar uma situação potencioestática. Nessa configuração, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência (64,65).

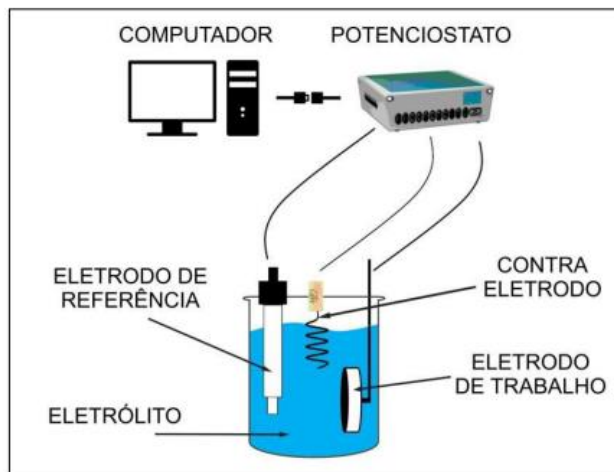


Figura 13- Esquema de célula de três eletrodos (Resende C. Et al.,2017)

De modo geral esta configuração apresenta as seguintes vantagens: melhor em soluções diluídas, pode ser usada em soluções de alta resistência e evita os distúrbios advindos da configuração de dois eletrodos. A escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa e qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho. Na *Voltametria de Varredura Linear*, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo. Esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até 1000 mV/s), além disso a corrente é medida de maneira direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total medida possui contribuições tanto da corrente farádica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que prejudica em muito a aplicação desta técnica para aplicações quantitativas. A *Voltametria Cíclica* é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos Redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos. Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial (W) em um valor no qual nenhuma redução ocorre; com a variação do potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiveram sido gerados no sentido direto serão oxidados gerando um pico simétrico ao pico da redução (64,65).

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Muitos pesquisadores como: A. Lasia; D.D. MacDonald; M. Orazen e B. Tribollet, entre outros, propõem que as fundações da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) começa com o trabalho de Oliver Heaviside entre 1880-1900. Nessa mesma época o físico alemão E. Warburg propôs que a impedância observada em um dielétrico poderia ser associada a um processo difusional. Porém a espectroscopia de impedância começa mesmo em 1894, com o trabalho de W. Nerst, que usou a Ponte de Wheatstone para medir a constante dielétrica de eletrólitos aquosos em diferentes fluídos orgânicos. Esta técnica se tornou uma ferramenta importante para a eletroquímica com a criação de programas computacionais, sendo ela uma ferramenta muito útil nos estudos de vários sistemas eletroquímicos e eletrônicos, lembrando que os sistemas eletroquímicos são constituídos de duas partes – uma sólida (eletrodo) e uma formada pela interface eletrodo/eletrólito. Assim podendo envolver tanto movimento iônico quanto íon/vacâncias. A análise dos dados, é feita através de diagramas, sendo eles os diagramas de Nyquist e o de Bode. No diagrama Nyquist o eixo das abscissas retrata a parte real (resistivas) e o eixo das ordenadas trata da parte imaginária (capacitivas e indutivas). Geralmente a parte de alta frequência é representada por semicírculos, enquanto a de baixas frequências é dada por uma linha não vertical. Já no diagrama de Bode, o eixo das ordenadas representam o ângulo de fase e o módulo da impedância, enquanto o eixo das abscissas descreve a frequência (67-69).

A EIS é usualmente utilizada para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram durante a execução do ensaio, assim diversos estudos que vão de transporte eletrônico em semicondutores até processos cinéticos eletroquímicos. Para a realização da técnica, um sistema de três eletrodos pode ser montado e conectado a um potenciostato-galvanostato ligados a um computador e controlado por programa específico (ver Fig. 13) (67-69).

4. Aplicações:

4.1. Aplicações em Cerâmicas condutoras de Prótons (PCCs)

Experimental:

Síntese do pó e compatibilidade química:

O pó de BCO foi sintetizado por reação do estado sólido (20). Co_3O_4 e BaCo_3 foram usados como materiais precursores durante o processo de moagem de alta energia (400 RPM), seguido por calcinação a 900°C por 8h ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) para assegurar boa estabilidade (17,20). $\text{BaZr}_{0,852}\text{Y}_{0,148}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY), foram usados como substrato de eletrólito.

O pó BZY15 foi preparado por moagem de alta energia em misturas estequiométricas dos precursores como peróxido de Bário (Riedel-de-Haen, 95%) com $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ (Tosoh Co.), Sete ciclos de moagem foram executados sob condições ambientais, a uma velocidade de rotação de 650 rpm por 2h por ciclo (23). Sendo assim atingido com o auxílio de zircônia tetragonal (Retsch), juntamente com esferas de zircônia (Tosoh Co.). Para prevenir excesso de aquecimento, os ciclos de moagem envolvem passos de 5min de moagem seguidos de um intervalo de mesmo tempo. Finalmente o pó foi compactado em um pellet para melhorar a reação. Seguido de um processo de calcinação em 1200°C por 10h ($3^\circ\text{C}/\text{min}$).

Misturas de BCO com o material de eletrólito (BZY15) foram submetidas a tratamentos de calor em 900°C por 24h ao ar. A fração Mássica usada foi de 50: 50 (em massa) para a mistura. Isto foi feito para avaliar a reatividade entre o catodo e os componentes do eletrólito. A temperatura de 900°C foi baseada na temperatura máxima usada no processo de sinterização.

Análise do pó

O DRX do pó foi performado usando um difratometro rigaku SmartLabSe com radiação Cu-K α operando a 40Kv e 30 mA. Os dados de DRX foram coletados em escala de $20 \leq 2\Theta \leq 80$, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de leitura de $3^\circ/\text{min}$. O refinamento rietveld foi conduzido pelo programa SmartLabStudio II (Rigaku).

As análises térmicas da amostra de BCO foi realizada por termogravimetria / análise térmica diferencial (TGA/DSC; modelo STA449/6/G, Netzsch, Jupiter, Germany) até 1000°C em oxigênio e nitrogênio.

A morfologia do pó foi estudada por microscopia eletrônica (SEM TESCAN VEGA's 4th generation) integrado com espectroscopia dispersiva de raios X (EDS detector model essence) para análise de distribuição elemental.

As medidas da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram obtidas por equipamento SPECS phoibos 150 spectrometer equipado com fonte de alta intensidade monocromática Al-K α (1486,6 eV). O espectro foi ajustado usando o programa XPSpeak, versão 4.1.

Preparação e caracterização microestrutural das células simétricas

Substratos eletrólitos foram preparados usando o pó BZY15, com densificação de pellets cilíndricos obtidos pela incorporação de 4% mol de ZnO como auxiliar de sinterização, seguido de sinterização a 1300°C por 5h, seguindo Soares et al (24). O filme de BCO foi aplicado em ambos os lados do eletrólito BZY15 + 4 mols % de ZnO usando técnicas de screen painting. Para cumprir os objetivos, pastas foram preparadas misturando pó BCO com terpineol, etil-celulose e ácido esteárico (25). Inicialmente, o filme de eletrodo foi aplicado em um dos lados do substrato BZY15 + 4% mol ZnO. Subsequentemente, o segundo filme foi depositado concêntricamente no lado oposto seguido de secagem a 60°C. Eletrodos foram sinterizados ao ar em 900°C (26,27).

As células eletroquímicas consistem de dois eletrodos simétricos, detalhados em trabalhos anteriores (25,27). As células simétricas foram formadas usando um substrato de BZY15 + 4%mol ZnO com dimensões de ~ 12 mm de diâmetro e ~1.6 mm de espessura, com eletrodos de ~5mm de diâmetro em cada lado. O ângulo de incidência rasante no DRX foi empregado na célula simétrica para confirmar sua estabilidade de fase.

As análises transversais em corte da meia célula foram realizadas com equipamento HITACHI SU-70 acoplado à espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O Coeficiente de expansão térmica da amostra de BCO em forma de barra, sinterizada a 900 C°, foi medido utilizando um dilatômetro Linseis L75HS1600OE. A medição foi realizada ao ar, com temperatura atingindo no máximo 800C°.

Caracterização eletroquímica

Propriedades eletroquímicas foram investigadas por espectroscopia de impedância (EI) usando um analisador electrochemie autolab pgstat 302N. Coletores de corrente nos eletrodos foram implementados com uma rede de ouro. Os testes foram realizados entre 700°C e 500°C, com um passo de 50°C, uma amplitude de sinal de +/-50mV, e frequência em alcance de 10^{-2} - 10^6 Hz. Neste trabalho, o BCO em forma de eletrodo é investigado sob condições oxidantes como eletrodos em PCC. Entretanto, foram usadas misturas úmidas O_2 - N_2 ($p_{H_2O} \sim 10^{-2}$ atm; $p_{O_2} = 1$ atm até 10^{-2} atm, 50ml/min) para compreender o comportamento do eletrodo. Gases borbulhantes foram produzidos através de solução aquosa de KCl saturado a temperatura ambiente. Os dados de impedância foram ajustados usando circuitos equivalentes. Esta aproximação facilita a extração de resistências e capacitâncias associadas com o processo eletroquímico, onde os valores de resistência foram multiplicados pela área dos eletrodos ($0,1963 \text{ cm}^2$) e então divididos por 2, por causa da configuração simétrica da célula.

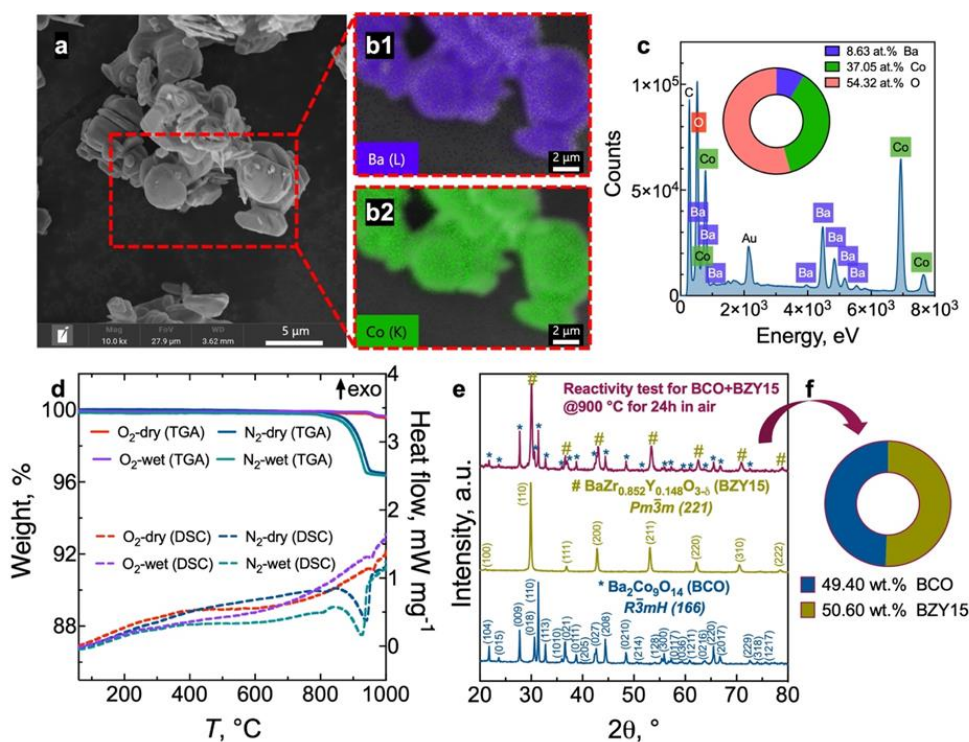


Figura 14 - Morfologia, composição química, comportamento térmico do $Ba_2Co_9O_{14}$ e análise de DRX da interação entre os componentes do eletrodo e do eletrólito: a) imagem de MEV; b) EDS; c) EDS com porcentagem elemental; d) perda de massa e DSC em função da temperatura; e) XRD de $Ba_2Co_9O_{14}$, $BaZr_{0.852}Y_{0.148}O_{3-\delta}$, e teste de reatividade entre ambas as fases em 900 °C por 24 h; f) a fração da massa de cada fase após o tratamento a 900 °C.

Resultados e Discussão:

Estrutura, Morfologia e Compatibilidade de fase:

A Fig. 14 apresenta o resultado das análises do pó. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós BCO (Fig. 14-a), revelam uma morfologia tipo placa com partículas de tamanho entre 2µm - 5 µm. Além disso, o EDS demonstra que ambos bário e cobalto possuem distribuição homogênea (Fig. 14b). O espectro EDS mostrado na Figura 14c, indica que a estequiometria do BCO sintetizado foi muito próxima do Ba₂Co₉O₁₄ nominal.

Os perfis de TG-DSC, Fig. 14-d, sob atmosferas de O₂ e N₂ em condições secas e úmidas. Quando uma cerâmica condutora de prótons é exposta a vapor de água, vacâncias de oxigênio são ocupadas por moléculas de água, assim incorporando defeitos protônicos. (28)



A absorção máxima de água é ditada pela concentração de vacância de oxigênio gerada pela dopagem. No entanto, nenhuma alteração de massa evidente pôde ser observada nos perfis de TG até cerca de 800 °C, independentemente das condições de umidade (seca ou úmida) em ambas as atmosferas (O₂ ou N₂), o que aponta para uma captação insignificante de prótons no BCO em tais condições.

Por outro lado, em altas temperaturas, uma pequena mudança de massa pode ser observada em ambas as atmosferas, com as curvas DSC correspondentes exibindo picos endotérmicos começando em diferentes temperaturas para cada atmosfera. Na atmosfera de O₂, este evento começa em ~950 °C e corresponde a uma perda de massa de ~0,4% até 1000 °C. A figura 15 mostra que a integridade da fase foi mantida após exposição a atmosfera de O₂ seca e úmida, sem diferença considerável no volume da rede (Tabela 3). Portanto, é provável que esta perda de massa seja atribuída a uma pequena perda de oxigênio, como relatado anteriormente, ao ar e a uma temperatura mais baixa (~900 °C a 915 °C). (19,20)

Por outro lado, no caso da atmosfera de N₂, foi observada uma perda de massa de ~3,6% entre ~800 °C e 1000 °C, acompanhada por um pico endotérmico acentuado de DSC. Este fenômeno é atribuído à decomposição de Ba₂Co₉O₁₄ em CoO, BaCoO_{2,23}

e $\text{Ba}_{1.09}\text{CoO}_3$ (Fig. 15), com alguma possível perda de oxigênio. (19) tal processo de decomposição foi observado anteriormente ao ar por Ehora et al. (19), começando em $\sim 1030^\circ\text{C}$, com uma perda de massa semelhante de cerca de 3%.

Portanto, é evidente que a estabilidade da fase aumenta à medida que a pressão parcial do oxigênio aumenta. Além disso, foi empregada uma pressão parcial mínima de oxigênio de $\sim 0,04$ atm (mistura $\text{O}_2\text{-N}_2$), que é duas ordens de grandeza maior que o $p\text{O}_2$ do nitrogênio puro ($\sim 10^{-4}$ atm). Com isto em mente, o eletrodo BCO pode favorecer a estabilidade de fase no modo eletrolisador, particularmente sob níveis elevados localizados de $p\text{O}_2$. Isto está alinhado com a tendência observada no comportamento de outras cobaltitas (por exemplo, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$). (29)

Os padrões de difração de raios X (XRD) de BCO, BZY15 e a mistura BCO + BZY15 após tratamento a 900°C ao ar estão representados na Fig.14-e. Não há evidência de qualquer interação química entre as fases BCO e BZY15 na resolução do XRD. Esta observação permanece verdadeira quando a fração em peso se aproxima da composição nominal de 50:50 (% em peso), conforme ilustrado na Fig.14-f.

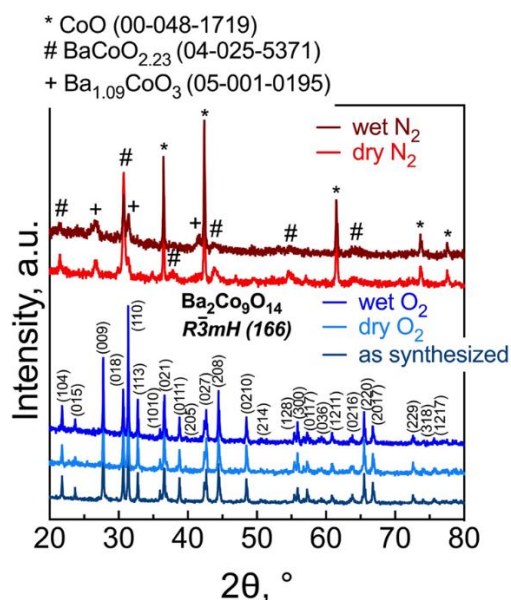


Figura 15: PXRd, a temperatura ambiente do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ sintetizado e após medidas de T_g a seco com O_2 , úmido com O_2 , seco com N_2 , e úmido com N_2 . Cartões de ICDD foram usados para identificar as fases secundárias após os tratamentos em N_2 .

Tabela 3. Parâmetros estruturais obtidos por refinamento rietveld do pó sintetizado de $Ba_2Co_9O_{14}$, assim Como após o tratamento a seco e úmido com O_2 . Os padrões DRX foram ajustados de acordo com as Cartas (ICSD): ICSD 161771.

Parâmetros	sintetizado	O_2 (seco)	O_2 (úmido)
R_{wp} , %	3.45	5.37	5.64
R_p , %	2.61	4.27	4.50
χ^2 , -	1.8333	1.1244	1.2348
$a=b$, Å	5.695(1)	5.6934(5)	5.6942(4)
c , Å	28.911(6)	28.899(3)	28.902(2)
Lattice volume, Å	812.095	811.242	811.549

Analise estrutural do pó e comportamento químico de superfície:

A Figura 16 a) mostra o refinamento Rietveld da estrutura $Ba_2Co_9O_{14}$. A estrutura cristalina do BCO está dentro do grupo espacial $R\bar{3}m$, composto por um intercrescimento de camadas semelhantes a brucita de CoO_2 e trímeros octaédricos de Co_3O_{12} , interconectados por tetraedros de CoO_4 com compartilhamento de canto. (19,30). Os parâmetros de rede das amostras sintetizadas estão dentro do esperado faixa para composições semelhantes, (17,19,23) com $a = b = 5,695(1)$ Å e $c = 28,911(6)$ Å para $Ba_2Co_9O_{14}$ e $a = b = c = 4,2174(2)$ para $BaZr_{0,852}Y_{0,148}O_{3-\delta}$.

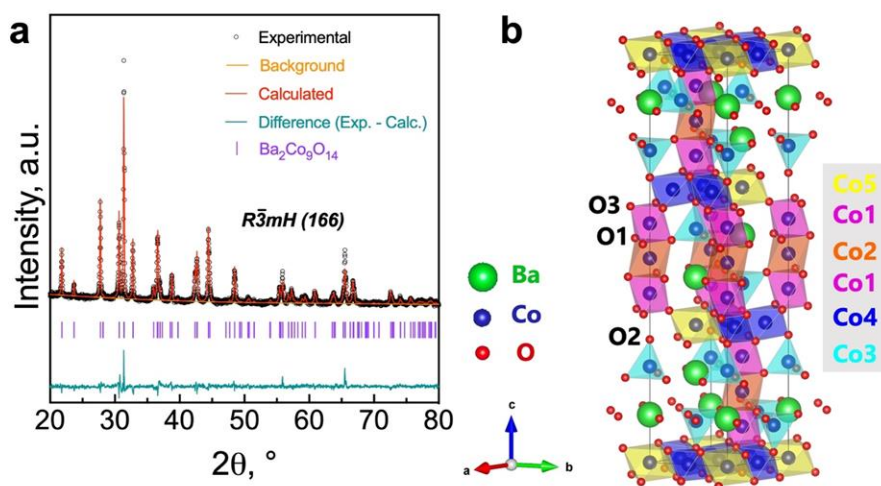


Figura 16: Refinamento Rietveld do óxido de $Ba_2Co_9O_{14}$: a) Padrão de DRX a Temperatura ambiente b) Estrutura cristalina

O cálculo da soma de valência da ligação (BVS) dos íons Co que está apresentado na Tabela 4 indica uma ordenação mista de carga Co^{3+}/Co^{2+} nas diferentes posições do Co (Fig. 16-b). Os íons Co^{3+} que adotam um estado de spin baixo ocupam

sítios octaédricos (Co1, Co2 e Co4), enquanto os íons Co^{2+} ocupam sítios tetraédricos (Co3) e octaédricos (Co5). Esta configuração leva a uma fórmula $\text{Ba}_2\text{Co}_3(^{2+})\text{Co}_6(^{3+})\text{O}_{14}$ neutra com estado de oxidação médio de +2,75 (que está próximo do estado de oxidação nominal de +2,67), de acordo com os dados de Ehora et al. usando difração de nêutrons do pó. (19). Esta característica notável do material BCO contrasta com aquela observada em outros óxidos do tipo CdI_2 contendo Co, que apresentam estados de oxidação mais elevados, ou seja, Co^{3+} e Co^{4+} . (17,19)

Sabe-se que o BCO apresenta um comportamento semicondutor, possivelmente exibindo condutividade iônica e eletrônica mista. (19,20). Na verdade, ao diminuir o estado de oxidação, o raio iônico do Co diminui, o que induziria, em princípio, a formação de vacâncias de oxigênio para compensar para neutralidade de carga. Este fator também promoveria a condutividade iônica e aumentaria a atividade eletrocatalítica. No entanto, devemos chamar a atenção para as mudanças evidentes não observáveis nas medições de TG até cerca de 800 ° C (Fig. 14d), excluindo, portanto, a formação significativa de vacância de oxigênio abaixo desta temperatura. Nesse cenário, a atividade eletrocatalítica do BCO como material de eletrodo para operar na faixa de temperatura intermediária (por exemplo, abaixo de 700 °C) pode depender exclusivamente de sua superfície, como previamente estabelecido para outros compostos de cobaltita com limitações de difusão de íons oxigênio. (31–34)

Tabela 4. Distância média da ligação Co–O, posições de Wyckoff, e soma da ligação de valência (BVS) dos íons de Co em temperatura ambiente. O BVS foi calculado a partir dos dados de Bresse & O’Keeffe. (35)

Bond def.	Co–O, Å	Wyckoff	BVS
Co1 (Oct. LS Co ³⁺)			
Co1–O1 (x3)	1.9720(6)	6c	3.347
Co1–O3 (x3)	1.8673(1)		
Co2 (Oct. LS Co ³⁺)			
Co2–O1 (x6)	1.9856(5)	3b	2.773
Co3 (Tet. LS Co ²⁺)			
Co3–O1 (x3)	1.8927(3)	6c	2.342
Co3–O2	1.9146(4)		
Co4 (Oct. LS Co ³⁺)			
Co4–O2 (x2)	1.9849(5)	9e	3.272
Co3–O3 (x4)	1.8723(2)		
Co5 (Oct. HS Co ²⁺)			
Co5–O3 (x6)	2.103(2)	3a	2.018
Average BVS			2.750

De acordo com a suposição de que as características da superfície do composto BCO podem ter importância crítica para as reações do eletrodo de redução/evolução de oxigênio, realizamos medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (Fig. 17 e Tabela 5), com o objetivo de investigar as propriedades de superfície de cobalto e oxigênio. A Figura 17-a mostra o espectro de alta resolução da região Co 2p_{3/2}, que foi ajustada para acomodar dois componentes principais: Co³⁺ (779,619 eV) e Co²⁺ (781,135 eV), de acordo com trabalhos anteriores. (36,37) A presença de uma relação Co³⁺/Co²⁺ superior à unidade (1,842) na superfície está em linha com o BVS médio estimado a partir do refinamento de Rietveld para o volume (Tabela 5), no qual também foi encontrado um estado de oxidação mais elevado de Co.

Enquanto isso, o espectro O 1s de alta resolução é mostrado na Fig.17b. O pico de energia de ligação inferior (528,63 eV) é geralmente atribuído ao oxigênio da rede (ligação oxigênio-metal, O (latt)). Em contraste, o pico médio corresponde às espécies de oxigênio adsorvidas altamente oxidativas (O₂⁽²⁻⁾ ou O⁻), intimamente relacionadas às vacâncias de oxigênio na superfície (O_(ad)). O pico em aproximadamente 532,95 eV pode ser atribuído a espécies de água adsorvidas inevitáveis devido à interação com o ambiente (O_{H2O}). (36,38). Como relatado anteriormente, (38,39) a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície pode ser estimada a partir da razão O_{ad}/O_{latt}, que, em nosso trabalho, foi determinado como 1,39. Estudos anteriores relataram os benefícios do aumento da atividade catalítica devido à concentração significativa de vacâncias de oxigênio na superfície em relação ao volume. (39 – 41). Portanto, a alta concentração de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície (isto é, [O_{ad}] > [O_{latt}]) pode ter um impacto potencial na promoção da atividade eletrocatalítica no eletrodo BCO.

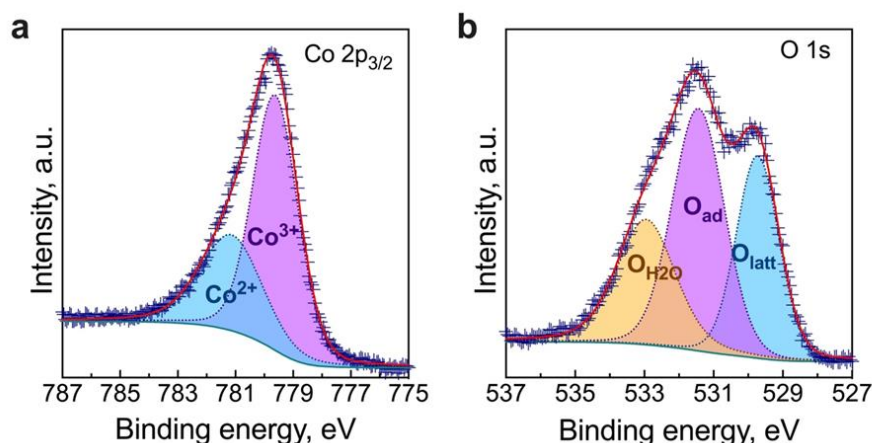


Fig. 17. (XPS) espectro das regiões a) Co 2p_{3/2} e b) O 1s.

Tabela 5. Dados de ajustes do (XPS) obtidos para as regiões Co 2p_{3/2} e O 1s.

Peak	Position, eV	Area	FWHF, eV	GL, %
Co 2p_{3/2}				
Co³⁺	779.619	6967.998	1.853	15
Co²⁺	781.135	3783.793	2.511	30
O 1s				
O_{latt}	529.728	1693.551	1.452	10
O_{ad}	531.439	2478.049	1.773	10
O_{H2O}	532.950	1559.063	1.980	30

Coefficiente de expansão térmica e microestrutura da célula

Previamente ao estudo do comportamento eletroquímico das células simétricas, foi avaliado o coeficiente de expansão térmica (TEC) do eletrodo BCO com o eletrólito BZY15 + 4 mols% ZnO e sua microestrutura. Conforme observado na Figura 18, os valores de TEC demonstram variações significativas abaixo de ~350°C enquanto atingem ~23-24 a 10⁻⁶ °C⁻¹ acima desta temperatura. Esta faixa de valores, para coeficientes de expansão, é típica de outros sistemas de óxido à base de Co. (42,43) em nosso caso, a mudança no comportamento da expansão térmica está provavelmente associada a uma transição de estado de spin dependente da temperatura dos íons Co³⁺ no trímico octaédrico (Co₃O₁₂), mudando de uma configuração de estado de spin baixo para alto. Consequentemente, a expansão do comprimento da ligação Co – O pode explicar o aumento nos valores da TEC. Observe que este fenômeno é reversível quando a temperatura diminui.

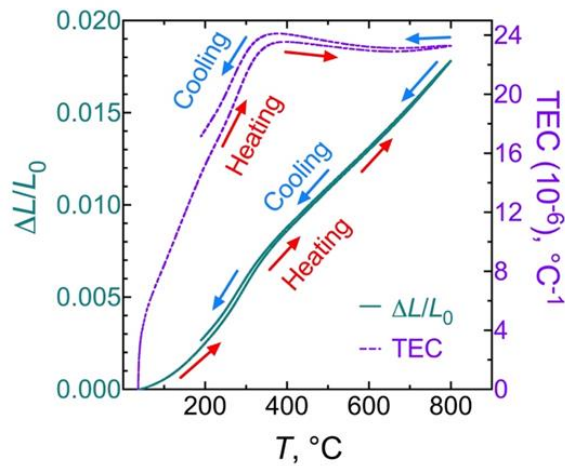


Figura 18- Expansão/ retração linear térmica e coeficiente de expansão térmico do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ cerâmico.

A microestrutura da meia célula é encontrada na Fig. 19. O suporte eletrolítico BZY15 + 4% molar de ZnO exibe alta densidade, enquanto a camada do eletrodo BCO apresenta porosidade. Espera-se que esta microestrutura de eletrodo tenha melhor difusão em fase gasosa de oxigênio molecular. Além disso, foi alcançada uma espessura uniforme de $\sim 38 \mu\text{m}$. MEV também foi realizada em uma seção de vista superior para melhor visualizar a distribuição do tamanho dos grãos. Também foi realizada uma análise estatística do tamanho dos grãos utilizando um histograma de distribuição de frequência com 140 medidas. O tamanho médio dos grãos mediu aproximadamente $3,1 \mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$. A distribuição distorcida à direita indica que a maioria dos pontos de dados ocorre em tamanhos menores ($D_{90} < 4,5 \mu\text{m}$). Contudo, existe uma minoria de grãos com tamanhos significativamente acima da média, o que leva a uma cauda estendida no lado direito da distribuição. São compilados os valores correspondentes a 25%, 50% e 75% das distribuições acumuladas. Outro ponto interessante da microestrutura resultante está relacionado à morfologia semelhante a plaquetas do composto BCO. Foi relatado que esta característica é benéfica para os processos de polarização do eletrodo, devido à grande área superficial disponível para a reação do oxigênio. (25,31,33)

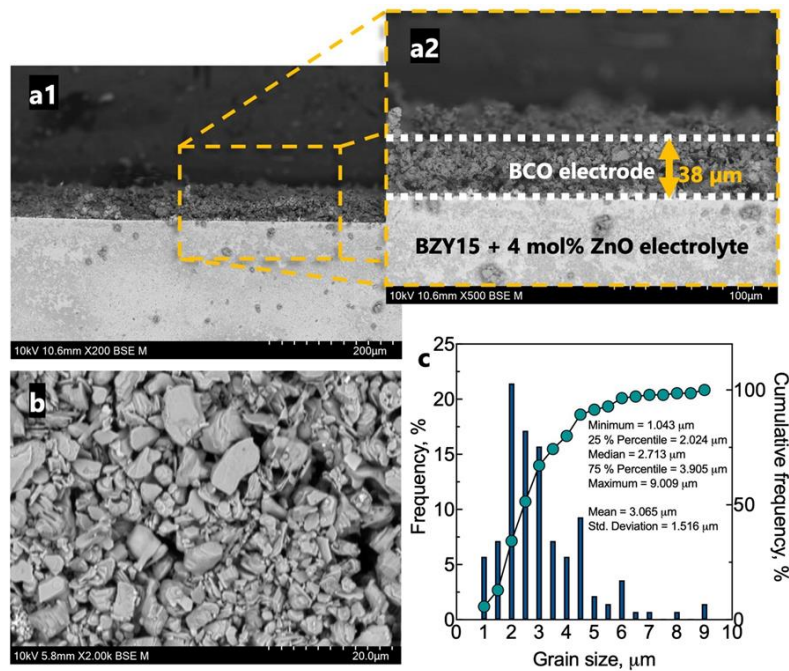


Fig. 19. Microestrutura das células eletroquímicas após os testes: a) seção transversal de meia célula do BCO-BZY15+4 mols% ZnO; b) vista superior do eletrodo BCO; c) histograma de frequência cumulativa / relativa distribuição de tamanhos de grão.

Análise da espectroscopia de impedância em modelo de circuito equivalente (EQM)

Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e os circuitos equivalentes correspondentes utilizados para ajuste são apresentados na Figura 22. A Figura 22-a apresenta espectros de impedância típicos adquiridos a 500 °C e 600 °C em ambiente úmido de O₂. A indutância instrumental (L) foi omitida para fornecer uma visualização mais clara do arco do eletrodo (mas os dados de impedância originais estão na Fig. 20). Em temperaturas mais baixas (500 °C, Fig. 22-a1), a componente resistiva ao longo do eixo real (Z'), desprovida de qualquer natureza capacitiva, é atribuída à resistência eletrolítica. Uma contribuição menor em frequências médias representa o processo eletrolítico de contorno de grão (45, 46), que pode ser descrito por componentes resistivos ($R_{g,b.}$) e capacitivos de elemento de fase constante ($CPE_{g,b.}$). Nesse sentido, observe que o processo $R_{g,b.} || CPE_{g,b.}$ É apenas parcialmente resolvido devido à grande contribuição indutiva (Fig. 20). Portanto, discutiremos apenas a resistência total do eletrólito ($R_{e\text{letrólito}} = R_{\text{bulk}} + R_{g,b.}$).

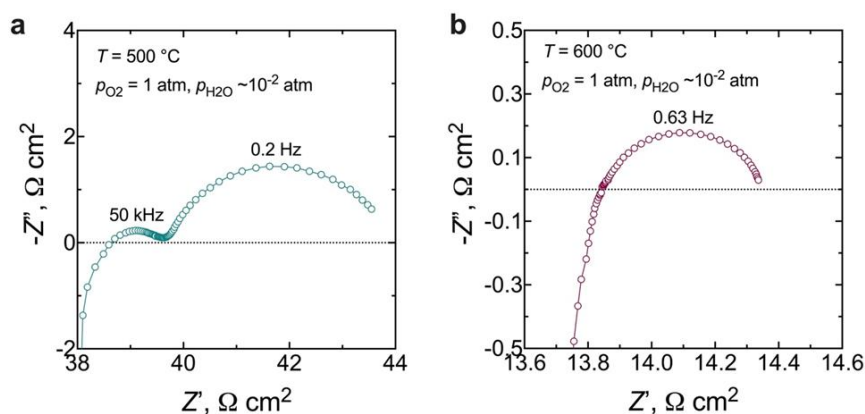


Fig. 20. Espectros de impedância em atmosfera úmida de O_2 nas temperaturas: a) 500 °C; b) 600 °C.

A partir de 600 °C (Fig. 22-a2) em diante, o processo no contorno de grão não é mais observado, e o intercepto de alta frequência do eletrodo representa a resistência total do eletrólito ($R_{\text{eletrólito}}$). O arco observado na região de baixa frequência em ambos os casos está, portanto, relacionado à resposta do eletrodo, sendo também representado por uma resistência (R_{pol}) e um elemento de fase constante (CPE_{pol}) que juntos descrevem o processo de polarização total do eletrodo ($R_{\text{pol}} | CPE_{\text{pol}}$).

Modelos de circuitos equivalentes (EQMs) incorporando esses elementos foram utilizados para ajustar os dados EIS (Fig. 22b), sendo utilizados para descrever adequadamente os mecanismos da reação de redução de oxigênio (RRO) que podem ocorrer no eletrodo. A Figura 21 representa os gráficos residuais resultantes do ajuste dos dados de impedância usando os EQMs da Figura 22-b. Esses gráficos ilustram as diferenças calculadas entre os valores reais e imaginários dos dados e o ajuste correspondente, plotados em função da frequência medida. Os números demonstram claramente que ambos os circuitos equivalentes produziram um erro mínimo, especificamente inferior a 0,3%. Esta baixa taxa de erro indica a natureza de alta qualidade do processo de adaptação – um resultado de extrema importância, pois confirma a confiabilidade dos parâmetros eletroquímicos extraídos dos ajustes. A Tabela 6 mostra os resultados de ajuste obtidos a 600 °C e 500 °C em oxigênio.

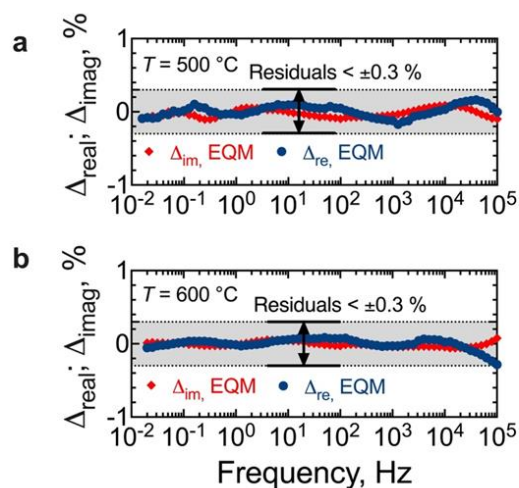


Figura 21. Gráficos residuais do Modelo de Circuito Equivalente (EQM): a) 500 °C; b) 600 °C em oxigênio.

Tabela 6. Resultados ajustados usando modelo de circuito (EQM) modelo (% erro nos parênteses) para os dados obtidos em 500 °C e 600 °C em atmosfera úmida de O₂.

Elemento de circuito	500 °C	600 °C
L , H	2.25×10^{-6} (7.6798 %)	2.40×10^{-6} (8.5592 %)
$R1$, Ω	391.8 (fixed)	141 (0.0053113 %)
$R2$, Ω	44.18 (0.83368 %)	5.272 (0.40231 %)
$CPE1-T$, S s ^φ	0.021938 (1.0231%)	0.07032 (0.91861 %)
$CPE1-P$, -	0.73343 (0.8997 %)	0.76148 (0.56126 %)
$R3$, Ω	11.98 (0.86578 %)	-
$CPE2-T$, S s ^φ	5.16×10^{-5} (21.83 %)	-
$CPE2-P$, -	0.5897 (2.9262 %)	-

Conforme observado na Figura 22-a, a contribuição do eletrodo ocorre em frequências muito baixas, em uma região típica dos seguintes processos de eletrodo: adsorção, dissociação ou difusão superficial de espécies intermediárias de oxigênio.(47) Além disso, em contraste com o que foi observado anteriormente na literatura, onde um ou mais processos em altas frequências são tipicamente atribuídos a fenômenos de transferência de carga interfacial,(45 – 48) tais processos não são observados em nosso estudo atual. Este comportamento é provavelmente uma consequência da rápida transferência de prótons na interface eletrodo/eletrólito e elétrons na interface coletor de corrente/eletrodo. (29,49). Nesse sentido, a coexistência do par misto $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ observado no composto BCO poderia ser a origem da condutividade eletrônica resultante do salto polaron. (19)

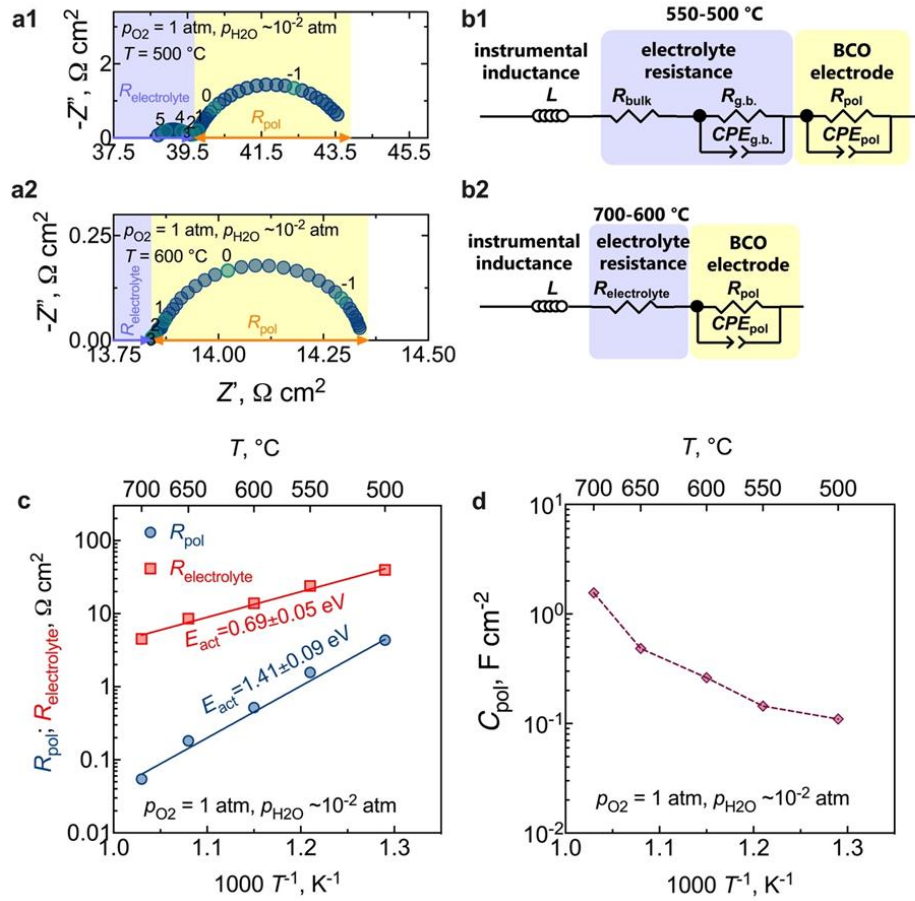


Fig. 22. Espectroscopia de impedância eletroquímica: a) espectro EIS em 500 °C e 600 °C da célula eletroquímica alimentada com O₂; b) circuito equivalente (EQM) usado para ajustar as dispersões; c) a dependência da temperatura com relação a Resistência de polarização do eletrólito e do eletrodo em (energias de ativação foram calculados a partir dos logaritmos da polarização e condutâncias, R^{-1} , vs. $1/T$, multiplicado por 1000); d) A dependência da temperatura com a capacitância de polarização do eletrodo (C_{pol}) em oxigênio.

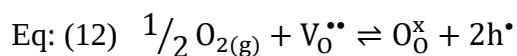
A dependência da polarização e das resistências ôhmicas com a temperatura, no oxigênio, é ilustrada na Fig.22-c com a resistência de polarização do eletrodo calculada, R_{pol} , de 0,5 Ω cm² a 600 °C é muito competitiva com outros eletrodos de oxigênio PCC. (14, 45, 50 – 54). No entanto, uma estimativa direta deste valor requer atenção, dado o número de transporte eletrônico do substrato eletrolítico.

Para obter informações sobre o comportamento do eletrodo BCO, a capacitância normalizada pela área do eletrodo é mostrada na Fig. 22-d em função da temperatura. Podemos observar que os valores de capacitância diminuem com a diminuição da temperatura, caindo na faixa de 0,1 F cm⁻² e 1,6 F cm⁻². Esta faixa é notavelmente maior que os valores de capacitância pura de camada dupla, em torno de (10⁻⁶ a 10⁻⁴) F cm⁻², (55) reforçando que $R_{\text{pol}}||CPE_{\text{pol}}$ não é governado principalmente por processos de transferência de carga interfacial. Portanto, trabalhos adicionais foram realizados em função da pressão parcial de oxigênio (p_{O_2}) para oferecer informações

mais profundas sobre a cinética do eletrodo.

Dependência da pressão parcial de oxigênio (pO_2): correção de curto circuito

Medições EIS em função da pressão parcial de oxigênio (pO_2) dentro de uma faixa de 10^{-2} atm $\sim$ 1 atm também foram realizadas, conforme apresentado na Fig. 23. Os espectros (Fig. 23-a) revelam um aumento na magnitude com a diminuição da pressão parcial de oxigênio. Como observado na fig.23-b, o $R_{\text{eletrólito}}$ apresenta uma dependência de pO_2 , com $m = 0,11 \pm 0,01$, o que coincide com a presença de condutividade eletrônica significativa através do eletrólito BZY15 + 4% molar de ZnO.(24) Dependendo da temperatura e das pressões parciais de oxigênio (pO_2) e de vapor de água (pH_2O), as vacâncias de íons de oxigênio no eletrólito podem ser ocupadas pelas moléculas de água, resultando na criação de defeitos protônicos em temperaturas mais baixas, conforme descrito na Eq. (11). No entanto, em condições oxidantes, também podem ser ocupados por oxigênio, promovendo assim a formação de buracos electrónicos concorrentes,



Tendo esta consideração em vista, no caso de um condutor eletrônico iônico misto, como o substrato BZY15 + 4% molar de ZnO, o cálculo direto de R_{pol} é excluído devido à influência de um curto-circuito interno através do substrato (Fig. 23-c). Portanto, para acomodar tal fenômeno, um resistor paralelo pode ser incorporado (Fig. 23-d) para modelar o vazamento eletrônico (R_{eon}). (22,56)

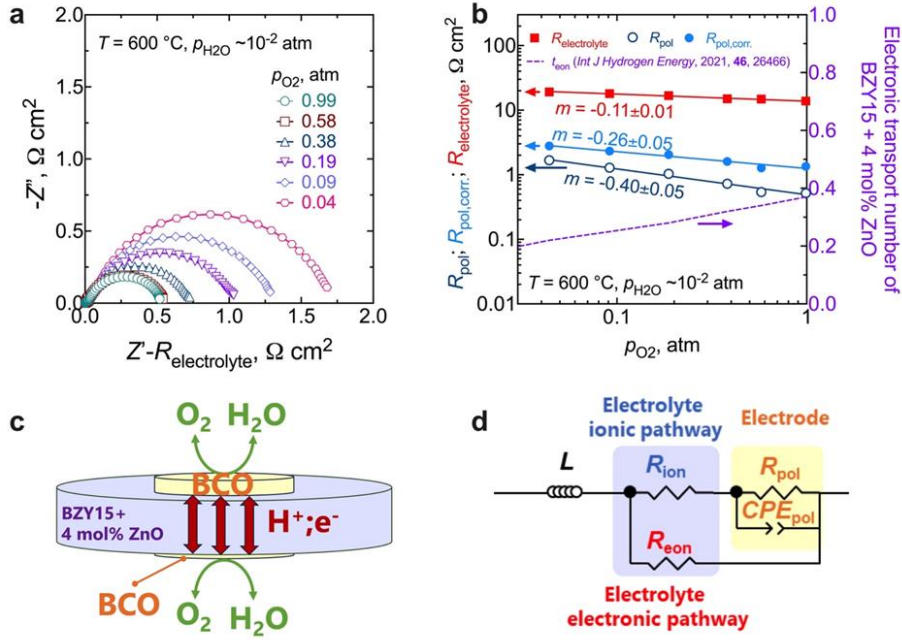


Figura 23. Medições eletroquímicas em diferentes pressões parciais de oxigênio a 600 °C: (a) espectros de impedância em função de p_{O_2} a 600 °C (observe que as respostas de alta frequência associadas às resistências ôhmicas e respostas indutivas foram removidas por questão de clareza); (b) resistências de polarização do eletrólito e do eletrodo, juntamente com o número de transporte eletrônico para BZY15 + 4% molar de ZnO obtido de (24); (c) ilustração esquemática do curto-circuito eletrônico através da membrana BZY15 + 4 mol% ZnO; (d) circuito equivalente incluindo um resistor paralelo para compensação do curto-circuito eletrônico.

Neste cenário, a resistência elétrica do eletrólito apresentada na Fig. 22-b corresponde à combinação em paralelo das resistências iônica (R_{ion}) e eletrônica (R_{eon}), dada por:

$$\frac{1}{R_{electrolyte}} = \frac{1}{R_{ion}} + \frac{1}{R_{eon}} \quad (13)$$

Por outro lado, as interseções de baixa frequência dos espectros EIS (Fig. 23-a) representam a resistência total (R_{Total}) da célula, que pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{1}{R_{Total}} = \frac{1}{R_{ion} + R_{pol,corr.}} + \frac{1}{R_{eon}} \quad (14)$$

Usando este método, podemos então determinar a resistência de polarização

total corrigida do eletrodo ($R_{pol, corr}$) usando a seguinte equação:

$$R_{pol, corr.} = \frac{R_{Total} \cdot R_{eon}}{R_{eon} - R_{Total}} - R_{ion} \quad (15)$$

Onde:

$$R_{eon} = \frac{R_{electrolyte}}{t_{eon}} \quad (16)$$

Onde o número de transporte eletrônico correspondente (t_{eon} , Fig. 23-b) foi recuperado do trabalho de Soares et al. (24).

A Figura 23-b compara os dados da resistência total de polarização em função da pressão parcial de oxigênio, com e sem correção. A dependência não corrigida de pO_2 de $m = 0,40 \pm 0,05$ foi relatada como sendo devida a limitações relacionadas a (I) processos de adsorção/dessorção de oxigênio: (54)



E/ou (II) processos de recombinação/dissociação de oxigênio



Embora (I) e (II) sejam limitativos de taxa muito improváveis, dada a grande área superficial dos grãos de BCO (Fig. 19-b) e os altos valores de condutividade eletrônica em massa relatados para BCO em altas temperaturas.(20) Este ponto também está em de acordo com a alta relação O_{ad}/O_{latt} estimada por XPS (Fig. 17-b), onde a maior presença de vacâncias de oxigênio na superfície pode ser capaz de aumentar a atividade eletrocatalítica do eletrodo BCO, facilitando as etapas de adsorção e/ou dissociação de oxigênio para a superfície do material eletrocatalisador.

Por outro lado, é evidente uma disparidade significativa entre as resistências de polarização corrigidas e não corrigidas, resultando em uma mudança na dependência da pressão parcial de oxigênio para $m = 0,26 \pm 0,05$ (Fig. 23-b). A dependência corrigida do pO_2 está agora próxima daquela relatada por Uchida et al. (57) (ou seja, $m = -0,25$) em eletrodos de platina (um material que também pode ser considerado um condutor eletrônico predominante). Comparativamente ao seu trabalho, o processo $R_{pol}||CPE_{pol}$

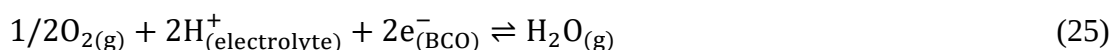
observado no eletrodo BCO deve estar ligado à difusão de espécies de oxigênio adsorvidas (e possivelmente carregadas), decorrentes da rápida dissociação do oxigênio sobre a grande área fornecida pelas plaquetas BCO (Fig. 19-b), de acordo com:



Seguido pela difusão limitante da taxa de espécies de oxigênio adsorvidas (O_{ad}) em direção à interface eletrodo/eletrólito - uma região conhecida como limite (contorno) de fase tripla (TPB). Este comportamento concorda bem com o comportamento eletrônico predominante relatado para o BCO, quando estudado com análogos condutores de íons de oxigênio. (26,27) - um ponto que também é corroborado pelo seu coeficiente de difusão de oxigênio muito baixo. (58). Consequentemente, a transferência de prótons de o eletrólito deve ser confinada à região TPB (já que nenhuma captação evidente de água pode ser confirmada pelas medições de TG, Fig. 14d). O processo de eletrodo que ocorre nos TPBs pode agora ser descrito de forma abrangente pelas seguintes possíveis etapas de reação (54)



Em geral, o mecanismo do eletrodo pode envolver difusão na superfície de oxigênios dissociados juntamente com prótons e transferência de cargas nos TPBs, levando a liberação de vapor. A reação geral do eletrodo pode ser descrita por:



Para tentar compilar as informações acima, um mecanismo provável de eletrodo global do cátodo $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ é ilustrado esquematicamente na Fig.24.

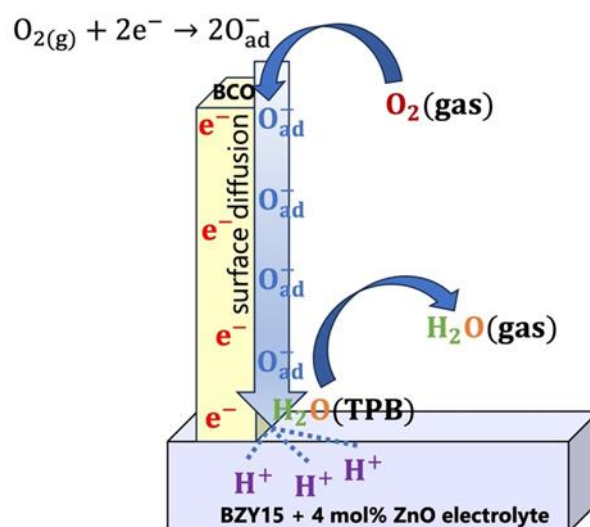


Figura 24. Esquema das possíveis etapas de reação para o cátodo $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$.

Análises químicas estrutural e microestrutural após os testes eletroquímicos

Para avaliar qualquer possível interação na interface eletrodo / eletrólito, que poderia ter tido um impacto crítico no desempenho eletroquímico, a análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foi empregada (Fig. 25-a). Os perfis de varredura linear (Fig. 25-b) indicam que não houve difusão do elemento entre o eletrodo e o eletrólito durante todo o processo de sinterização e ao longo das medições eletroquímicas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Esta observação é fundamental para preservar a estabilidade eletroquímica de cada componente. Tal descoberta é muito promissora, especialmente considerando que a difusão do cobalto é um problema comumente relatado. (59,60) O mapeamento EDS (Fig. 25-c-f) de elementos representativos (Co, Zr, Y) para cada componente valida ainda mais esta discussão, indicando que eles estão distribuídos homogeneamente na área de cada componente.

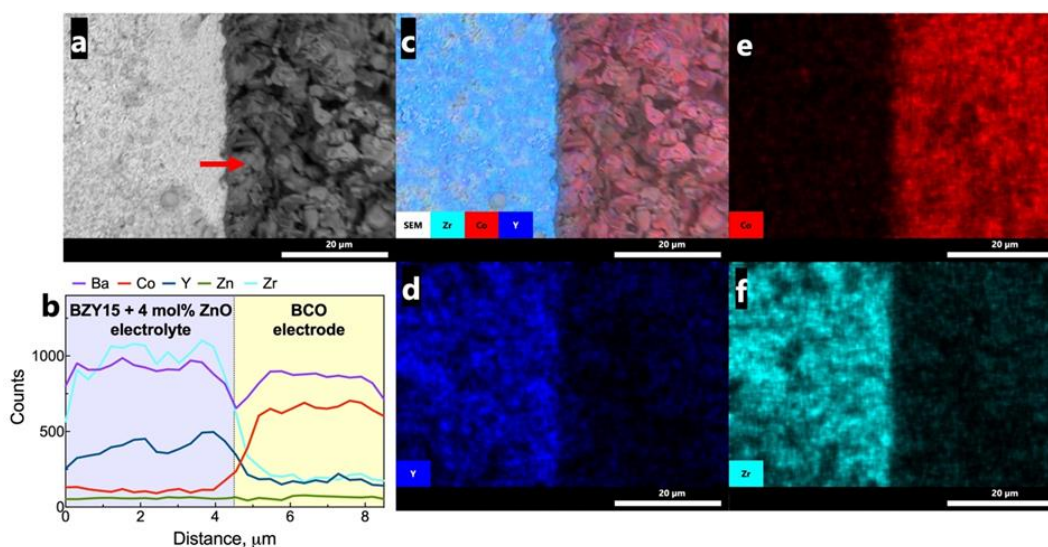


Fig. 25. Análises da interface eletrodo/eletrolito: a) MEV imagem; b) Imagem de EDS ao longo da linha vermelha apresentada no item a); c-f) Mapa de EDS para os elementos incluindo Zr, Y e Co.

O DRX do ângulo de incidência rasante foi empregado na célula simétrica testada para investigar a presença de fases secundárias relacionadas à compatibilidade química de BCO e BZY15 + 4 mols% de ZnO (Fig. 26). Os picos de difração revelaram a presença apenas de padrões BZY15 + 4 mols% ZnO e BCO. Estes resultados confirmam ainda que nenhuma interação química ocorreu na interface eletrodo-eletrolito durante as medições.

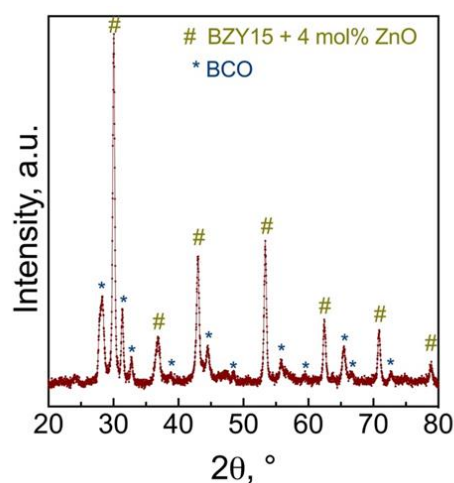


Fig. 26. Difração de raios X em angulo rasante, (GIXRD), para análise do filme BCO depositado no substrato BZY15 + 4 mols% ZnO após as medidas eletroquímicas.

4.2. Aplicação na reação de evolução de oxigênio (REO):

Materiais e Métodos

Nesse trabalho foram produzidos pós de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ através do processo de reação do estado sólido. As estruturas obtidas das partículas foram analisadas microestruturalmente através da Difratomia de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), FTIR, Raman e XPS (para análises de superfície). E também eletroquimicamente, através de Voltametria Cíclica (CV), Voltametria de varredura linear (LSV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

Materiais

Para a síntese do composto $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) foram usados 2,686g de BaCO_3 e 5,078g de Co_2O_3 para uma estequiometria de 7g de BCO.

A Tabela 7 apresenta os materiais utilizados para a obtenção dos pós de cobaltitas de bário.

Tabela 7: Reagentes utilizados na síntese da Cobaltita de bário ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$).

REAGENTES	FÓRMULA	FORNECEDOR
Carbonato de bário	Ba_2Co_3	P.A-ACS, dinâmica química contemporânea LTDA
Óxido de cobalto	Ca_2O_3	P.A-ACS, dinâmica química contemporânea LTDA
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	P.A-ACS, dinâmica química contemporânea LTDA

Obtenção do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

As partículas do BCO foram sintetizadas pelo método da reação do estado sólido usando BaCO_3 e Co_2O_3 . O BCO foi preparado em moinho planetário de alta energia (Fritsch pulverisette) a 400 rpm e sob um ambiente com álcool etílico (40 mL). O recipiente e as esferas são fabricados em carbeto de tungstênio e a relação pó/bola foi de 1:10. Os pós foram processados por 10h e espalhados sob folha de alumínio para a evaporação do álcool etílico. Após isso, o pó processado foi calcinado a 900°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, por um período de 480 minutos. Por fim o pó obtido foi macerado e armazenado em recipientes apropriados para posterior caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica (1).

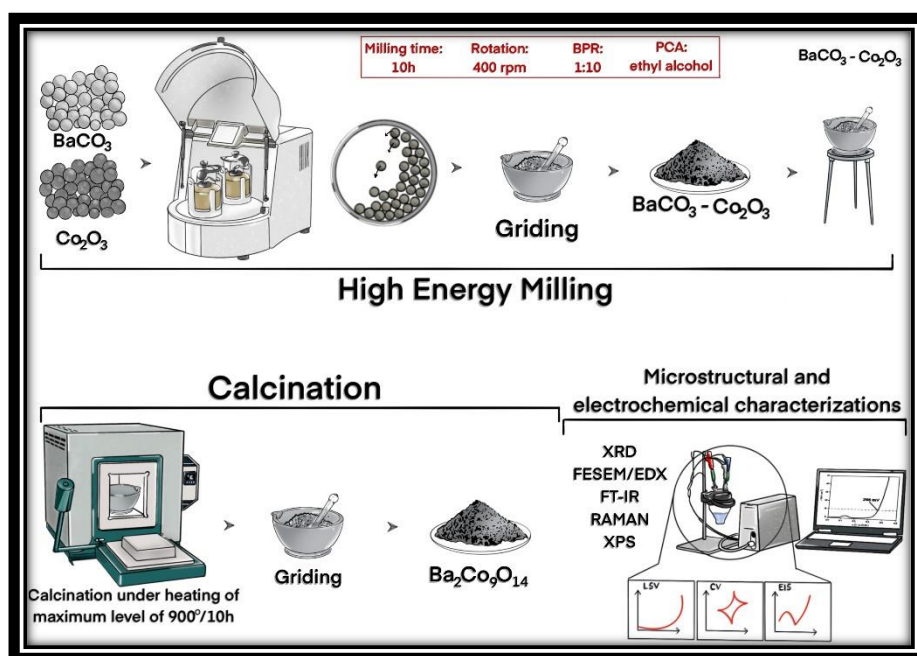


Figura 27- Esquema da preparação do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ para posteriores caracterizações

Caracterização microestrutural e morfológica do pó

Os pós calcinados foram caracterizados por Difractometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman (Raman) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

A estrutura do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) foi caracterizada por difração de raios X (XRD) usando um difratômetro shimadzu XRD-6000 equipado com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). O padrão de raios X foi analisado usando o software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution, Versão 4.2, Bruker) (2-Bruker, TOPAS.,2009). Parâmetros de rede e fatores de ajuste foram obtidos. A carta de N° 240500 foi obtida da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). A caracterização morfológica do BCO foi performada usando um microscópio eletrônico de varredura (Vega 4 LMS, Tescan) equipado com sistema de análises químicas com EDS. A estrutura cristalina foi simulada no software VESTA. O espectro de FTIR foi gravado a 300K em um espectrômetro da Marca Shimadzu IRPrestige-21 com números de onda entre $410 - 690 \text{ cm}^{-1}$. Espectroscopia Raman foi performada a 300K usando uma fonte de excitação Laser de 532 nm (Labram-HR Evolution-HORIBA). Os estados químicos da superfície de aproximadamente 10nm das amostras foram estudados usando espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) usando um espectrômetro XPS convencional (Scienta Omicron ESCA +) consistindo de um analisador hemisférico de alta performance (EAC 2000) com uma Fonte de Alta intensidade monocromática $\text{Al-K}\alpha$ X-Ray (1486.6 eV). A carga foi corrigida por referência a linha de energia de ligação do hidrocarboneto C1s em 284.8 eV. O software de ajuste Peakfit versão 4.1 foi usado para deconvoluir o espectro, obtendo altura, área e posição dos picos analisados.

Caracterização Eletroquímica

Para as análises eletroquímicas foram realizados os ensaios de Voltametria cíclica (CV), Voltametria de varredura linear (LSV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). As medidas eletroquímicas foram realizadas usando AUTOLAB METROHM, modelo PGSTAT-204 com FDA 32 módulo e célula eletroquímica composta de três eletrodos, assim chamados: eletrodo de trabalho (WE-espuma de níquel + BCO, em forma de quadrado de área 1cm²), eletrodo de referência (RE-Ag/AgCl) e contra eletrodo (CE-Platina). Voltametria de varredura linear (LSV), Voltametria Cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS); foram feitos em diferentes potenciais (1.61 e 1.66 V vs RHE). A tinta catalítica e o eletrodo de trabalho foram preparados seguindo metodologia reportada em trabalhos prévios (3,4,5). Todos os valores de potencial foram convertidos para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) usando a equação de Nerst (26), enquanto o sobrepotencial (η) foi calculado pela equação (27):

I. (11) $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + (0,059 \times PH) + 0,1976$

II. (12) $\eta = E_{RHE} - 1.23V$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização estrutural e morfológica

A Figura 28 (a) mostra o padrão de refinamento de raios X do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO). Todos os picos foram indexados com o auxílio do ICSD N° 240500 (com parâmetros de rede $a = 5.6958(4) \text{ \AA}$ e $c = 28.909(4) \text{ \AA}$, grupo espacial R-3mH (166)) (6). Todos os parâmetros cristalográficos obtidos estão na tabela 8. Como pode ser observado, os parâmetros de rede a e c foram determinados como sendo $5,6944(5) \text{ \AA}$ e $28,9081(2) \text{ \AA}$, respectivamente, e estão em concordância com a literatura (6,7). O $\chi^2 = 1,69$ indica uma aproximação de qualidade nos ajustes.

Tabela 8-Parâmetros de rede (a, b e c) e fatores de ajuste rietveld do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO)

$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO)	$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14} - \text{ICSD 240500}$		Agreement factors		
	a (Å) = b (Å)	c (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
	5.6944(5)	28.9081(2)	17.29	10.25	1.69

A Figura 28 (b) mostra uma estrutura romboédrica do BCO. Cinco sítios de cobalto cristalograficamente independentes foram encontrados e podem ser classificados em dois tipos de coordenação poliédrica: octaedros e tetraedros. BCO consiste de “folhas” $\text{CoO}_{6/3}$ de sítios octaédricos (Co4 e Co5) com Co compartilhando seus “limites”, que são separados por camadas contendo grandes íons Ba^{2+} acomodados por pilares de baixo spin (LS-Low Spin) de CoIII com faces octaédricos – trímeros de sítio (Co1 e Co2) e sítio tetraédrico (Co3) CoII (8,9). Estes compostos pertencem a família $\text{Ba}_{(n+1)}\text{Co}_{(n)}\text{O}_{(3n+3)}$ (Co_8O_8) com camadas alternadas do tipo CdI_2 de Co_8O_8 com n (111) e blocos de perovskitas $[\text{Ba}_{(n+1)}\text{Co}_{(n)}\text{O}_{(3n+3)}]$. A principal diferença com relação aos óxidos de cobalto em camadas é a presença do cobalto em um ambiente tetraédrico e a baixa valência do cobalto nas camadas CdI_2 (CoII e CoIII no lugar de CoIII e CoIV, que se encontra nos óxidos convencionais de cobalto em camadas) (10).

O composto BCO é um isolante a temperatura ambiente e mostra ordenamento antiferromagnético abaixo de $T_N = 39 \text{ K}$ ($-234 \text{ }^\circ\text{C}$). A temperatura ambiente, BCO se cristaliza em uma estrutura romboédrica (R-3m). Íons de cobalto estão localizados em cinco sítios inequivalentes correspondendo a Co^{2+} de alto spin (HS-high spin) e Co^{3+} em baixo spin (LS). $\text{Co}_3(\text{Co}^{2+}, \text{HS})$ ocupa um sítio tetraédrico e outro Co estão em sítios

octaédricos. Co1(Co³⁺, LS) octaédrico compartilha dois Co₂ (Co³⁺, LS) octaedros, formando o trímero octaédrico, o qual divide cantos com Co3 tetraédricos. Co4 (Co³⁺, LS) e Co5(Co²⁺, HS) octaedro, compartilham limites, formando camadas do tipo CdI₂; ambos íons são ordenados levando a uma camada de ordenamento triangular em 2D. Esta ordem pode explicar o caráter isolante do BCO desde que o trimero não contribui para a condução eletrônica (11).

A Fig. 28 (c) mostra o espectro de FTIR, o qual foi aplicado para investigar os grupos funcionais das nanopartículas. As bandas posicionadas a 670 cm⁻¹ e 537 - 568 cm⁻¹ foram definidos como vibração de alongamento dos CoIII-O e CoII-O, respectivamente. A banda de absorção da vibração de alongamento do Ba-O pode ser observada em 431 cm⁻¹. Os resultados observados mostram que não houve impurezas na superfície externa do material (1) em geral, o espectro do BCO puro mostrou quatro picos por volta de 670, 568, 537 e 431 cm⁻¹. Os picos abaixo de 1000 cm⁻¹ originários das frequências vibracionais das ligações metal-oxigênio (M-O). Os modos de ligação do O-M-O e os modos de alongamento simétricos dos M-O-M podem ser observados por volta de 537-568 cm⁻¹ e 670 cm⁻¹. Picos únicos em vibrações de alongamento simétricos e de flexão podem ser devidos à cristalinidade pura. Por exemplo, um pico duplo em torno de 564 cm⁻¹ está associado a frequências de vibração de alongamento de cobalto – oxigênio (Co-O) (12).

A espectroscopia Raman é mostrada na fig. 28 (d). Ela mostra 14 picos localizados em 163, 199, 230, 292, 336, 403, 456, 475, 524, 550, 612, 640, 664 e 682 cm⁻¹. O sensor da espectroscopia Raman é conhecido por ser muito sensível a mudanças locais em pequenas escalas, assim como os números de onda dos modos Raman estão intimamente relacionados a distancias atômicas dos íons envolvidos nestas vibrações. A análise da teoria de grupos, prevê 14 modos ativos Raman, possuindo simetrias R_{1g} e E_g. De acordo com a simetria dos sítios cristalográficos, somente os íons Ba, Co1, Co3, O1, O2 e O3 participam dos modos ativos Raman. Enquanto os íons Co2, Co4 e Co5, localizados nos centros de simetria, não contribuem com os modos Raman. O movimento principal dos Ba, Co1, Co3 e O2 são com o plano (x, y) para modos E_g, e junto com o eixo Z para A_{1g}. Outros íons (O1 e O3) podem mover-se em qualquer direção. Este espectro é dominado por altos modos de trocas Raman (550 – 681 cm⁻¹), notavelmente o modo localizado em 664 cm⁻¹ (11).

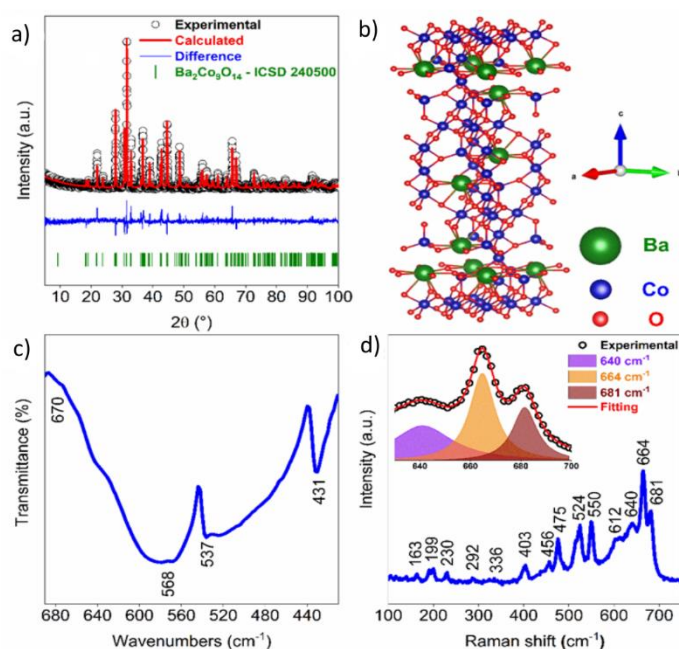


Figura 28- (a) padrão refinado de raio-X, (b) estrutura cristalina simulada (Vesta software), (c) espectro FT-IR, and (d) espectro Raman do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO).

A Figura 29 mostra as análises do MEV e o mapeamento químico do pó BCO após a calcinação por 8h a 900°C . A fase BCO possui morfologia do tipo placas, com tamanho de partícula em torno de $0,5 - 5 \mu\text{m}$. Esta estrutura está de acordo com a literatura (1,10), indicando um sistema em camadas de partículas de BCO consistindo de CoII e CoIII em camadas CdI_2 , o qual podem ser sintetizadas por reação do estado sólido ou método dos fluxos (12). As Figuras 29 (c-e) mostram o mapeamento químico do BCO. O bário (Ba), Cobalto (Co) e oxigênio (O) estão presentes elementarmente em cores azuis, verde e rosa. O mapeamento EDS demonstra a distribuição uniforme do Ba, Co e O, e confirma a formação do BCO, onde os elementos foram encontrados incorporados na estrutura do tipo placa.

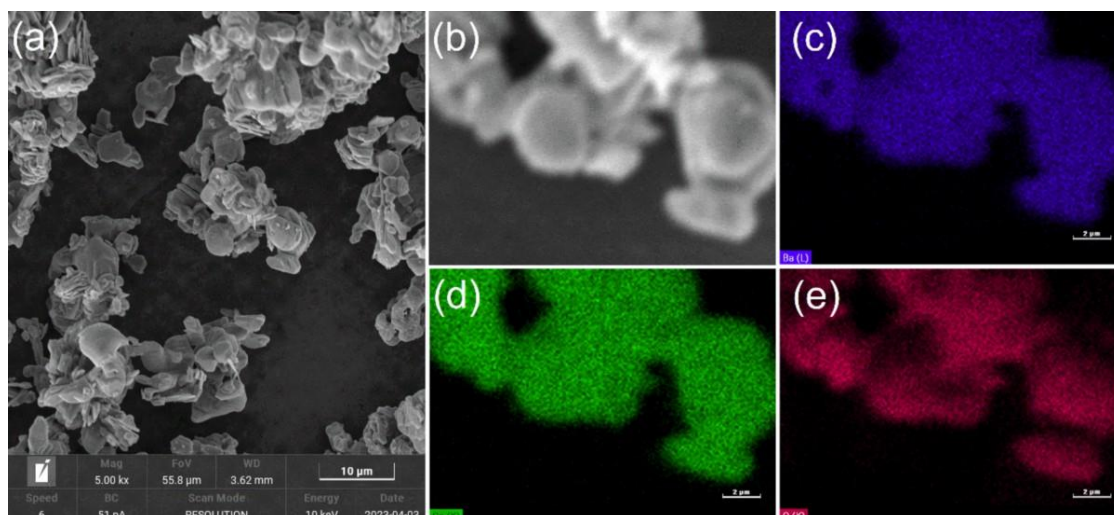


Figura 29-(a-b) imagens do MEV do $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) acompanhado de (c-e) distribuição elemental através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A Figura 30 mostra a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) do a) Ba3d, b) Co2p e c) O1s. O pico Ba3d (Fig. 30 (a)) foi dividido em dois componentes principais, o qual podem ser atribuídos a Ba^+ (779,601 eV) e Ba^{2+} (781,082 eV), o qual são característicos do BaO e BaO_2 (13-15). Similarmente, a região Co2p (fig. 30 (b)) foi ajustada em dois componentes principais, os quais pertencem o Co^{3+} em 779,603 eV e Co^{2+} em 781,110 eV em acordo com trabalhos anteriores (13,16). O espectro de alta resolução O1s (fig. 30 (c)) mostram três picos discriminados: O1 (529,754 eV), O2 (531,480 eV) e O3 (532,988 eV), sendo possivelmente relacionados ao oxigênio superficial da rede (O_{LAT}), espécies adsorvidas (O_{ADS}) e espécies aquosas adsorvidas ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$), respectivamente (13,16,17).

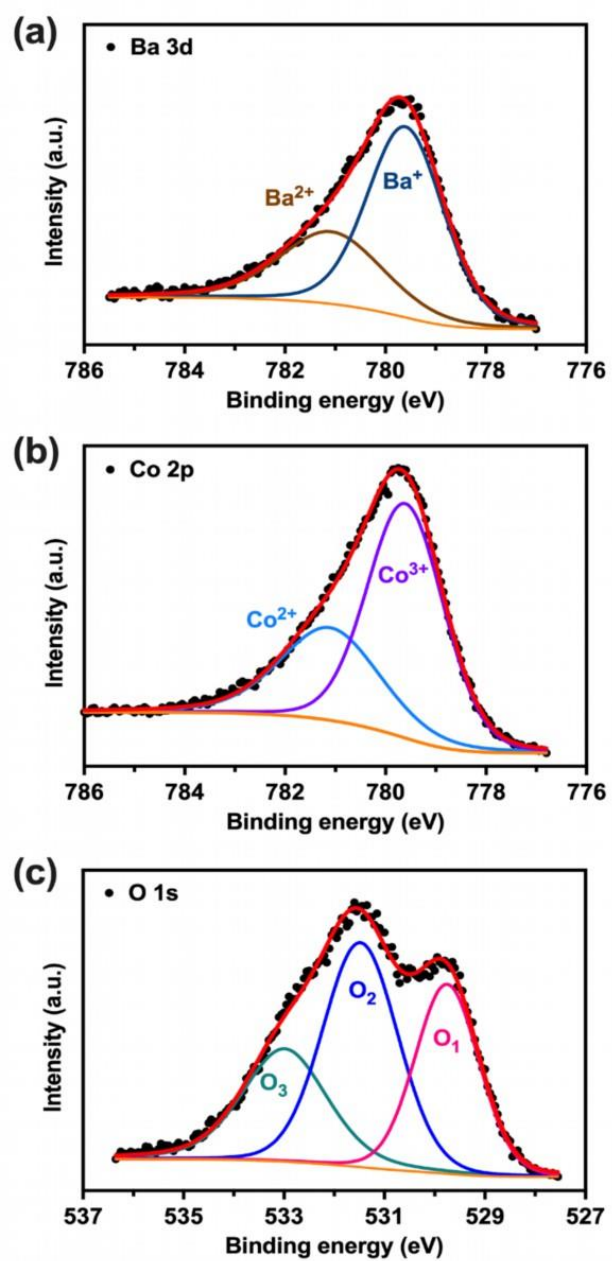


Figura 30: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) em alta resolução nas regiões (a) Ba 3d, (b) Co 2p, e (c) O 1s.

Caracterização eletroquímica

O desempenho eletroquímico das partículas de BCO obtidos por moagem de alta energia foram avaliadas por voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A Figura 31 (a) mostra as curvas LSV e a Figura 31 (b) mostra as curvas de inclinação de tafel do BCO e da espuma de níquel em forma de eletrodos. Como pode ser verificado, os valores do sobrepotencial (η) na Figura 31 (a) foram de 366 mV vs RHE para o BCO e 515 mV vs RHE para a espuma de níquel, ambos avaliados a 10mA/cm². As inclinações de Tafel, Fig. 30 (b) foram de 67mV/dec (BCO) e 157 mV/dec (espuma de níquel). Um dos principais materiais para atividades da OER, RuO₂, possui um sobrepotencial de 349 mV a 10 mA/cm² (18). Outro material similar, Ca₃Co₄O₉ (C349) tem um sobrepotencial de 368 mV a 10 mA/cm² (19). De acordo com Tahir et al (20), materiais com sobrepotencial entre 300 – 400mV são excelentes para OER. O valor da inclinação de Tafel próximo a 60mV/dec, indica que a adsorção de uma espécie intermediária é o passo determinante da taxa durante a OER (21). Os valores do sobrepotencial e da inclinação de tafel obtidos, indicam que o BCO possui uma cinética de reação melhorada para a OER, e seus parâmetros estão em acordo com aqueles materiais na literatura.

A figura 31(c) mostra os voltamogramas cíclicos (CV) do BCO e a fig. 31(d) mostra a capacitância de dupla camada (C_{dl}). Os valores de C_{dl} são extraídos da relação linear entre a densidade de corrente anódica (j) e a taxa de varredura (v), de acordo com a equação (28) (22):

- (28) $j = v \times CDL$

O valor do CDL foi de 4,98 mF/cm². Estes valores podem ser usados para calcular a área de superfície eletroquimicamente ativa (ESCA, cm²), usando a equação (29) (22):

- (29) $ECSA = CDL/Cs$

Onde Cs é a capacitância específica, adotada como 0,040 mF (23). Assim o valor calculado foi de 124,5 cm² (fig. 32(a)). A atividade específica (SA, mA/cm²), um importante parâmetro para OER a altas densidades de corrente, foi determinada sendo

3,58 mA/cm² (fig. 32 (a)), através da equação (30):

- (30) $SA = j/ESCA$

Onde j é a densidade de corrente a 1,77 V vs RHE.

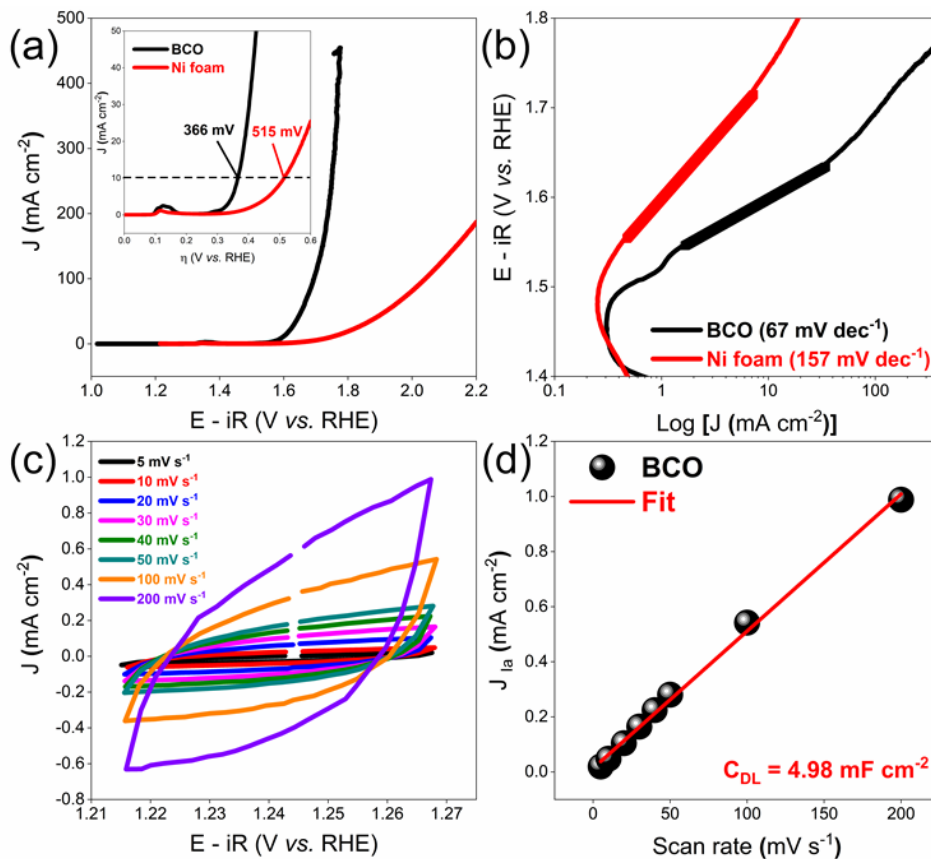


Figura 31 - (a) LSV and (b) Inclinação de Tafel para o Ba₂Co₉O₁₄ (BCO) e espuma de Ni (c) CV para (d) capacitância de dupla camada (C_{DL}).

A Fig. 32 (b) mostra o espectro de Nyquist obtido de diferentes sinais DC aplicados. A resposta EIS da amostra testada sob altos sinais DC aplicados, 1,61V vs RHE e 1,66V vs RHE, mostra um pequeno, abatido semicírculo no gráfico Nyquist (fig. 32 (b)).

Por isso, um EQM mais complexo foi usado para simular a resposta EIS (Fig. 32 (c)) (24,25). Este EQM é composto de uma resposta ôhmica de alta frequência (R_s), seguida por uma resistência de transferência de carga de média frequência (R_{ad}) e um correspondente elemento de fase constante (CPE_{ad}) que descreve as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo (26). Finalmente, um elemento de fase constante (CPE_{dl}) que simula a capacitância de dupla camada está em paralelo com ambas resistências a transferência de carga (Fig. 32 (c)) (24, 25).

A tabela 9 apresenta os parâmetros eletroquímicos extraídos do ajuste das curvas de EIS. Não foram identificadas diferenças significativas nas amostras, com respeito ao termo R_s . Entretanto, os termos subsequentes de resistência à polarização do eletrodo mudaram significativamente com a aplicação do sinal DC. No caso dos testes feitos em 1,61 V vs RHE e 1,66 V vs RHE, ambos os termos R_p e R_{ad} diminuem com o aumento da aplicação do sinal DC (tabela 9), sendo a resposta do eletrodo dominada pelo termo R_{ad} em ambos os casos. Este comportamento está de acordo com o obtido e estimado para capacitâncias ($C_{ad} > C_{dl}$), o qual implica que a OER é cineticamente limitada pela sorção de espécies intermediárias (24). Entretanto, enquanto o C_{ad} permanece na mesma ordem de magnitude, C_{dl} diminui por 1 ordem de magnitude (tabela 9). Acerca disso, o termo C_{dl} está relacionado a área de superfície eletroquímica, assim, é observado diminuição com a aplicação do sinal DC, e isto poderia ser resultado de uma adesão momentânea das bolhas de gás na superfície do eletrocatalisador, resultando em um decréscimo na área superficial eletroativa disponível para a OER (27, 28, 29).

A Fig. 32 (d) mostra o gráfico de BODE dos ângulos de fase como uma função da medida da frequência. O resultado concorda com a discussão prévia do processo de dominância R_{ad}/CPE_{ad} , onde um pico grande pode ser observado para os testes em todas as condições. Além do mais, este pico também se mostra alterado para frequências mais altas com o aumento da polarização, sendo assim resultado, comumente, de um processo de OER mais rápido em tais condições (30, 31).

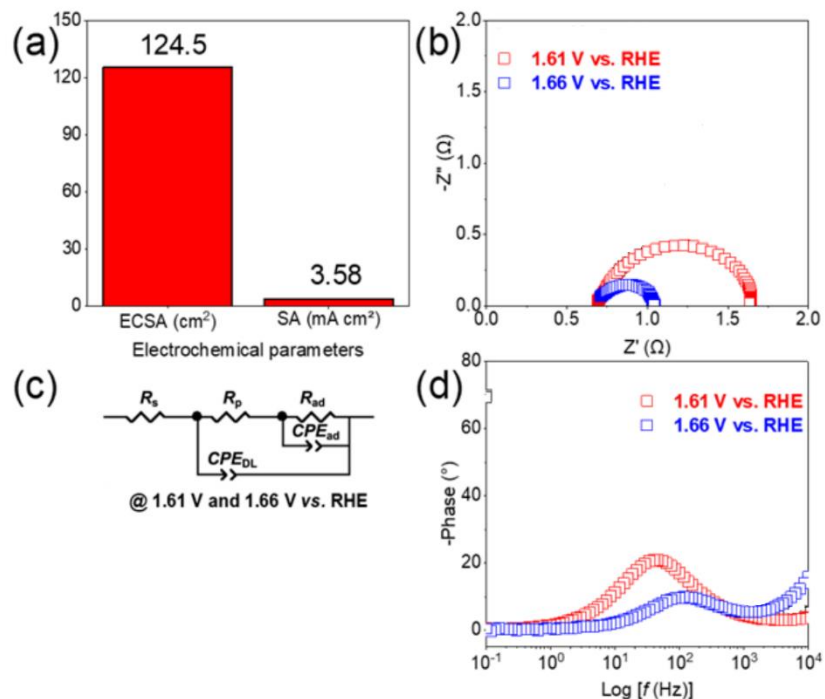


Figura 32- (a) área de superfície eletroquimicamente ativa e atividade específica, (b) EIS gráficos de NYQUIST, (c) modelo de circuito equivalente (EQM) usado para ajuste das tensões DC 1.61 V e 1.66 V vs. RHE, e (d) gráfico de BODE (ângulo de fase) obtidos de diferentes sinais DC para $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO).

Tabela 9- Parâmetros eletroquímicos extraídos dos ajustes do espectro EIS

Parametro	1.61 V vs. RHE	1.66 V vs. RHE
$R_{\text{ohm}} (\Omega)$	0.6811	0.6102
$R_p (\Omega)$	0.1493	0.1281
$R_{\text{ad}} (\Omega)$	0.8470	0.3110
$R_{\text{c.t.}} (\Omega)$	-	-
$f_{\text{relax}} (R_{\text{ad}} CPE_{\text{ad}}) (\text{Hz})$	45.05	99.20
$C_{\text{ad}} (\text{mF})$	4.17	5.16
$C_{\text{dl}} (\text{mF})$	2.49	0.48

5. CONCLUSÃO

De maneira Geral, o $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) com morfologia do tipo placa foi preparado com sucesso por reação do estado sólido e teve sua performance avaliada como eletrodos para a reação de evolução de oxigênio em eletrodos para células condutoras protônicas (PCC). Em se tratando da atividade OER, o material BCO exibiu atividade OER melhorada com um sobrepotencial de 366 mV vs RHE a 10 mA/cm e uma inclinação de Tafel de 67 mV/dec. Este resultado está de acordo com outros catalisadores baseados em cobaltitas, e sua excelente performance eletroquímica deve ser devido a estrutura do tipo placa, que promove um rápido transporte de carga. Nossa descoberta sugere que estes materiais com estruturas baseadas em metais de transição associadas com metais alcalinos terrosos são compostos promissores na elaboração de eletrocatalisadores usados em dispositivos produtores de hidrogênio verde através da técnica de eletrólise.

Quando em atividade para cerâmicas protônicas, ficou demonstrado que o $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) é quimicamente compatível com BZY15, possuindo alto desempenho eletroquímico, com resistência geral à polarização alinhada com os valores relatados para os eletrodos mais avançados conhecidos até o momento. Estas descobertas abrem caminho para uma série de novos estudos sobre esta composição a ser utilizada para aplicações de CCP na faixa de temperatura intermediária, ou seja, abaixo de 700 °C.

As mudanças não significativas na massa durante experimentos termogravimétricos abaixo de ~800 °C sugerem que a formação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, a captação de prótons é insignificante em temperaturas intermediárias, mesmo em condições umidificadas ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$ atm). Por outro lado, as medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) indicam a formação de vacâncias de oxigênio na superfície e uma alta concentração de espécies de oxigênio adsorvidas, que podem participar do processo do eletrodo. Além disso, a coexistência de um estado misto de $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ de cobalto que foi determinado tanto pelas medições de XPS quanto pelos cálculos do refinamento de Rietveld destaca que o BCO é principalmente um condutor eletrônico. Portanto, o mecanismo do eletrodo aponta para a difusão limitada de espécies de oxigênio adsorvidas em direção aos limites da fase tripla, onde ocorre a transferência de prótons do eletrólito, liberando água. Este fator coincide com a estrutura semelhante a plaquetas do eletrodo BCO, que fornece uma grande área superficial disponível para dissociação rápida de oxigênio, mas difusão

lenta.

Este trabalho também enfatiza a importância de uma consideração cuidadosa na análise eletroquímica, uma vez que o transporte eletrônico em eletrólitos condutores de prótons pode reduzir drasticamente os valores aparentes de resistência à polarização dentro da configuração experimental simétrica. Este efeito pode obscurecer completamente o comportamento do eletrodo ao medi-lo em função da pressão parcial de oxigênio. Para determinar com precisão a resistência total de polarização, é essencial incorporar um resistor externo no circuito equivalente para incluir o caminho eletrônico. Nós, portanto, fornecemos uma base racional para a aquisição de dados quantitativos de polarização de eletrodos relativos aos eletrodos de CCP. Esta metodologia pode ser posteriormente empregada por outros pesquisadores que se esforçam para elucidar a cinética dos eletrodos.

REFERÊNCIAS

Fundamentação teórica

[1] STEFFEN, Will et al. The trajectory of the Anthropocene: the great acceleration. **The Anthropocene Review**, v. 2, n. 1, p. 81-98, 2015.

[2] FIGUEIREDO, Felipe Silva. Energopolíticas em crise: pandemia, mudanças climáticas e futuros energéticos no Brasil. **Anais da ReACT-Reunião de Antropologia da Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 5, 2022.

[3] ŽARKOVIĆ, Miloš et al. Effects of Renewable and Non-Renewable Energy Consumption, GHG, ICT on Sustainable Economic Growth: Evidence from Old and New EU Countries. **Sustainability**, v. 14, n. 15, p. 9662, 2022.

[4] MOTESHARREI, Safa; RIVAS, Jorge; KALNAY, Eugenia. Human and nature dynamics (HANDY): Modeling inequality and use of resources in the 82enewab or sustainability of societies. **Ecological Economics**, v. 101, p. 90-102, 2014.

[5] TANAKA, Maira Damião. **Pobreza Energética No Brasil, Situação Atual, Perspectivas Futuras e o Impacto das Novas Renováveis**. 2021. Tese de Doutorado. Universidade do Minho (Portugal).

[6] YU, Minli; WANG, Ke; VREDENBURG, Harrie. Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 41, p. 21261-21273, 2021.

[7] Ajanovic, A., & Haas, R. (2018). Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector. *Energy Policy*, 123, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.08.063>

[8] LINARDI, MARCELO. Hidrogênio e células a combustível: Programa brasileiro de I&D. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, 2014.

[9] JIANGHAO, Niu. Research on the hydrogen production technology. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2021. P. 012004.

[10] LI, Ruopeng et al. Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water. **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 547-566, 2021.

[11] SANTOS, Marcos Gabriel Fernandes dos et al. Simulação numérica de uma Antena Ressoradora Dielétrica (DRA) baseada em si, ag e grafeno para aplicações em espectro thz. 2023.

[12] SILVA, R. M.; AQUINO, F. de M.; DE MACEDO, D. A. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE COBALTITA DE CÁLCIO ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) OBTIDA PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.

[13] ONO, Yasuhiro et al. Crystal structure, electric and magnetic properties of layered cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 166, n. 1, p. 177-181, 2002.

[14] EHORA, Ghislaine et al. $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$: New inorganic building blocks with magnetic ordering through super-super exchanges only. **Chemistry of materials**, v. 19, n. 9, p. 2180-2188, 2007.

[15] DELORME, Fabian et al. Promising high temperature thermoelectric properties of dense $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 7, p. 2615-2620, 2017.

[16] SUN, Junliang et al. New Barium Cobaltite Series $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}$ (Co_8O_8): Intergrowth Structure Containing Perovskite and CdI_2 -Type Layers. **Inorganic chemistry**, v. 45, n. 23, p. 9151-9153, 2006.

[17] TAKAMI, Tsuyoshi et al. Magnetic and Transport Properties of $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ and $\text{Ba}_{1.9}\text{A}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (A= La or Na). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 79, n. 11, p. 114713, 2010.

[18] CHENG, J.-G. et al. Spin-state transition in $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$. **Physical Review B**, v. 85, n. 9, p. 094424, 2012.

[19] ROLLE, Aurélie et al. Potentiality of $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ as cathode material for IT-SOFC on various 83enewable83e. **Solid State Ionics**, v. 184, n. 1, p. 31-34, 2011.

[20] HU, Y. et al. Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials. **Faraday Discussions**, v. 176, p. 31-47, 2014.

[21] GUILLÉN MONZONIS, Claudio et al. Óxidos metálicos mixtos. **Enseñanza media**, 1969.

[22] LEI, Zhihao et al. Recent advances of layered-transition metal oxides for energy-related applications. **Energy Storage Materials**, v. 36, p. 514-550, 2021.

[23] COUSIN, P.; ROSS, R. A. Preparation of mixed oxides: a 83enewa. **Materials Science and Engineering: A**, v. 130, n. 1, p. 119-125, 1990.

[24] KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. **Manual de ciência dos minerais**. Bookman Editora, 2009.

[25] LEE, John David. **Química inorgânica não tão concisa**. Editora Blucher, 1999.

- [26] HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. **Inorganic chemistry**. Pearson Education, 2008.
- [27] TRAVESSINI, Daniel et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de zinco. 2012.
- [28] WELLER, Mark et al. **Química inorgânica**. Bookman Editora, 2017.
- [29] MORAES, P. G. P. et al. Estudo das propriedades estruturais de aluminatos de cobalto não estequiométricos de estrutura tipo espinélio. In: **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. P. 1137-1148.
- [30] NASCIMENTO, Marisa; SOARES, Paulo Sergio Moreira. Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. 2019.
- [31] <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-1-barita> (acesso em 30/10/2023)
- [32] KRESSE, Robert et al. Barium and barium compounds. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 2000.
- [33] HERRERO-MARTÍN, J. et al. Electronic, spin-state, and magnetic transitions in $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ investigated by x-ray spectroscopies and μ SR neutron diffraction. **Physical Review B**, v. 95, n. 23, p. 235129, 2017.
- [34] RAZAVI, Fatemeh Sadat et al. Barium cobaltite nanoparticles: Sol-gel synthesis and characterization and their electrochemical hydrogen storage properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 886-895, 2021.
- [35] TOMA, Henrique Eisi. **Elementos químicos e seus compostos**. Editora Blucher, 2013.
- [36] DE OLIVEIRA, Rosana Cavalcante. **Panorama do hidrogênio no Brasil**. Texto para Discussão, 2022.
- [37] FERNANDES, Ricardo Ferreira. Eletrólise. **Revista de Ciência Elementar**, v. 3, n. 1, 2015.
- [38] RASHID, M. D. et al. Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, 2015.
- [39] TICIANELLI, EA GONZALEZ; ELETROQUÍMICA, E. R. Princípios e Aplicação. **São Paulo, Edusp**, 2005.
- [40] SOUZA, M. M. V. M. Tecnologia do hidrogênio. **Rio de Janeiro: Synergia Editora**, 2009.
- [41] ZHANG, Kexin; ZOU, Ruqiang. Advanced transition metal-based OER

electrocatalysts: current status, opportunities, and challenges. **Small**, v. 17, n. 37, p. 2100129, 2021.

[42] ZHU, Kaiyue et al. The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen 85enewable reaction. **Nano Energy**, v. 73, p. 104761, 2020.

[43] TAHIR, Muhammad et al. Electrocatalytic oxygen 85enewable reaction for energy conversion and storage: a comprehensive 85enewa. **Nano Energy**, v. 37, p. 136-157, 2017.

[44] FABBRI, Emiliana; SCHMIDT, Thomas J. Oxygen 85enewable reaction—the enigma in water electrolysis. **Acs Catalysis**, v. 8, n. 10, p. 9765-9774, 2018.

[45] SILVA, Vinícius D. et al. Electrochemical assessment of Ca₃Co₄O₉ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning. **Materials Letters**, v. 221, p. 81-84, 2018.

[46] ROSA, Aldo. **Processos de Energia Renováveis**. Elsevier Brasil, 2016.

[47] [http:// www.iberdola.com/sustentabilidade/eletrolisador](http://www.iberdola.com/sustentabilidade/eletrolisador) (acesso em 04/07/2023)

[48] DA COSTA SOUTO, Hugo José; NOGUEIRA, Teresa Alexandra Ferreira Mourão Pinto. O Hidrogénio Como Vetor Energético do Futuro. **Neutro à Terra**, n. 28, p. 47-53, 2021.

[49] KNOB, Daniel. **Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[50] VILLULLAS, Hebe Mercedes; TICIANELLI, Edson Antonio; GONZALEZ, Ernesto Rafael. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.

[51] WENDT, Hartmut; GÖTZ, Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

[52] MENG, Xing et al. Proton-conducting crystalline porous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 464-480, 2017.

[53] ZHANG, Wei; HU, Yun Hang. Progress in proton-conducting oxides as 85enewable85e for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices. **Energy Science & Engineering**, v. 9, n. 7, p. 984-1011, 2021.

[54] CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Callister's materials 85enewab and engineering**. John Wiley & Sons, 2020.

[55] TILLEY, RJ D.; ANDRADE, Fábio Ramos Dias de. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. 2014.

- [56] <https://www.britannica.com/86enewab/Bragg-law>. Accessed 15 August 2023.
- [57] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdUPUCRS, 2007.
- [58] PADILHA, Angelo Fernando; AMBROZIO FILHO, Francisco. Técnicas de análise microestrutural. 2014.
- [59] PETIT, S.; MADEJOVA, J. Fourier transform infrared spectroscopy. In: **Developments in clay 86enewab**. Elsevier, 2013. P. 213-231.
- [60] DE FARIA, Dalva LA. Entenda o que é espectroscopia Raman. **Quim. Viva-CRQ-IV**, 1999.
- [61] SANTOS, Adriele R. et al. RAMAN SPECTROSCOPY APPLICATION IN THE CHARACTERIZATION OF PERTAINING MINERALS OF A GEOCOLLECTION. **QUIMICA NOVA**, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019.
- [62] ANDRADE, Joseph D. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers: Volume 1 Surface Chemistry and Physics**, p. 105-195, 1985.
- [63] NASCIMENTO-DIAS, Bruno Leonardo do; ANJOS, Virgílio de Carvalho dos. Espectroscopia de fotoelétrons por Raios X: Conceitos físicos e os processos experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, 2021.
- [64] PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- [65] ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003.
- [66] RESENDE, Cristiane et al. Corrosion Inhibitor Efficiency Rating to Concrete in Environments Contaminated with CO₂ and Chloride Ions. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 699-716, 2017.
- [67] BAUTISTA, M. et al. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique du comportement em fonctionnement d'une pemfc. In: **Proceeding of the 14th Forum sur les Impédances Électrochimiques**. 2002. P. 221-230.
- [68] FERREIRA, Davi L. et al. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações. 2023.
- [69] RIBEIRO, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: a tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química**, v. 12, p. 1-16, 2020.
- [70] SEGAL, David. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of**

Materials Chemistry, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.

[71] MENG, Yuqing et al. 87enewab progress in low-temperature proton-conducting ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 9291-9312, 2019.

[72] FRANCISCO, Lucas Henrique. **Condução protônica e efeito de bloqueio elétrico em cerâmicas de estrutura tipo perovskita dupla ordenada**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[73] OLIVEIRA, Olavo Rodrigues de. **Desenvolvimento de condutores protônicos cerâmicos para operação de células a combustível de óxido sólido com combustíveis metano e hidrogênio**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[74] KIM, J. et al. Proton conducting oxides: A 87enewa of materials and applications for 87enewable energy conversion and storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 109, p. 606-618, 2019.

[75] SOUZA, Grazielle Lopes de. **Síntese de óxidos alternativos para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária**. 2017. Dissertação de Mestrado. Brasil.

[76] RIBEIRO, M. J. P. M. et al. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

Aplicação: Cerâmica condutora de prótons

[1] F. J. A. Loureiro, N. Nasani, G. S. Reddy, N. R. Munirathnam and D. P. Fagg, *J Power Sources*, 2019, 438, 226991.

[2] A. Lashtabeg and S. J. Skinner, *J Mater Chem*, 2006, 3161–3170.

[3] M. B. Mogensen, *Curr Opin Electrochem*, 2020, 21, 265–273.

[4] A. J. M. Araújo, D. A. Macedo, V. C. D. Graça, L. I. V. Holz, D. P. Fagg and F. J. A. Loureiro, in *Handbook of Energy Materials*, Springer Nature Singapore, Singapore, 2022, pp. 1–34.

[5] S. E. Wolf, F. E. Winterhalder, V. Vibhu, L. G. J. (Bert) de Haart, O. Guillon, R.-A. Eichel and N. H. Menzler, *J Mater Chem A Mater*, 2023, 11, 17977–18028.

[6] H. Ben Yahia, F. Mauvy and J. C. Grenier, *J Solid State Chem*, 2010, 183,

527–531.

[7] J. Lyagaeva, D. Medvedev, E. Pikalova, S. Plaksin, A. Brouzgou, A. Demin and P. Tsiakaras, *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1715–1723.

[8] A. P. Tarutin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, L. Bi and A. A. Yaremchenko, *J Mater Chem A Mater*, 2021, 9, 154–195.

[9] E. Pikalova, A. Kolchugin, N. Bogdanovich, D. Medvedev, J. Lyagaeva, L. Vedmid', M. Ananyev, S. Plaksin and A. Farlenkov, *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45, 13612–13624.

[10] A. P. Tarutin, N. A. Danilov, A. A. Kalinin, A. A. Murashkina and D. A. Medvedev, *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48, 22531–22544.

[11] G. C. Mather, D. Muñoz-Gil, J. Zamudio-García, J. M. Porras-Vázquez, D. Marrero-López and D. Pérez-Coll, *Applied Sciences (Switzerland)*, 2021, 11, 5363.

[12] Q. Wang, S. Ricote and M. Chen, *Electrochim Acta*, 2023, 446, 142101.

[13] A. Niemczyk, R. Merkle, J. Maier and K. Świerczek, *J Solid State Chem*, 2022, 306, 122731.

[14] A. P. Tarutin, S. A. Baratov, L. R. Tarutina, G. K. Vdovin and D. A. Medvedev, *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48, 22634–22648.

[15] M. Shang, J. Tong and R. O'Hayre, *RSC Adv*, 2013, 3, 15769–15775.

[16] V. C. D. Graça, L. I. V. Holz, F. J. A. Loureiro, S. M. Mikhalev and D. P. Fagg, *Int J Hydrogen Energy*, , DOI:10.1016/J.IJHYDENE.2023.03.354.

[17] J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong and J. Lin, *Inorg Chem*, 2006, 45, 9151–9153.

[18] R. David, A. Pautrat, H. Kabbour, M. Sturza, S. Curelea, G. Andre, D. Pelloquin and O. Mentre, *Chemistry of Materials*, 2011, 23, 5191–5199.

[19] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. André and O. Mentré, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 2180–2188.

[20] F. Delorme, C. Chen, B. Pignon, F. Schoenstein, L. Perriere and F. Giovannelli, *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37, 2615–2620.

[21] I. Zvonareva, X. Z. Fu, D. Medvedev and Z. Shao, *Energy Environ Sci*, 2022, 15, 439–465.

[22] D. Poetzsch, R. Merkle and J. Maier, *J Power Sources*, 2013, 242,

784–789.

[23] I. Antunes, D. Pérez-Coll, N. Nasani, H. S. Soares, G. C. Mather, J. R. Frade and D. P. Fagg, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46, 13606–13621.

[24] H. S. Soares, I. Antunes, F. J. A. Loureiro, D. Pérez-Coll, M. G. Willinger, A. D. Brandão, G. C. Mather and D. P. Fagg, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46, 26466–26477.

[25] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, L. I. V Holz, J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas and D. P. Fagg, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46, 28258–28269.

[26] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas and D. P. Fagg, *J Alloys Compd*, 2022, 906, 164382.

[27] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, R. A. Raimundo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas and D. P. Fagg, *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47, 11270–11278.

[28] T. Norby, *Solid State Ion*, 1999, 125, 1–11.

[29] F. J. A. Loureiro, A. J. M. Araújo, C. A. Paskocimas, D. A. Macedo and D. P. Fagg, *Electrochim Acta*, 2021, 373, 137928.

[30] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, Z. Hu, M. R. Suchomel, Y. Y. Chin, C. Y. Kuo, H.-J. Lin, J. M. Chen, D. W. Pi, C. T. Chen, T. Takami, L. H. Tjeng and J. B. Goodenough, *Phys Rev B*, 2012, 85, 094424.

[31] B. A. Boukamp, A. Rolle, R. N. Vannier, R. K. Sharma and E. Djurado, *Electrochim Acta*, 2020, 362, 137142.

[32] A. Rolle, H. A. A. Mohamed, D. Huo, E. Capoen, O. Mentré, R.-N. Vannier, S. Daviero-Minaud and B. A. Boukamp, *Solid State Ion*, 2016, 294, 21–30.

[33] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, L. I. V Holz, V. C. D. Graça, P. F. Grilo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas and D. P. Fagg, *J Power Sources*, 2021, 510, 230417.

[34] A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, J. P. F. Grilo, D. A. Macedo, C. A. Paskocimas and D. P. Fagg, *Electrochim Acta*, 2022, 418, 140383.

[35] N. E. Brese and M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr B*, 1991, 47, 192–197.

[36] T. R. Silva, R. A. Raimundo, V. D. Silva, J. R. D. Santos, L. S. Ferreira, A. J. M. Araújo, F. J. A. Loureiro, F. F. da Silva, D. P. Fagg and D. A. Macedo, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2023, 672, 131626.

[37] T. R. Silva, R. A. Raimundo, V. D. Silva, J. R. D. Santos, A. J. M.

Araújo, J. F. G. de A. Oliveira, L. C. de Lima, F. F. da Silva, L. D. S. Ferreira and D. A. Macedo, *Int J Hydrogen Energy*, , DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.01.199.

[38] L. S. Ferreira, T. R. Silva, V. D. Silva, T. A. Simões, A. J. M. Araújo, M. A. Morales and D. A. Macedo, *Advanced Powder Technology*, 2020, 31, 604–613.

[39] X. Zhang, C. Pei, X. Chang, S. Chen, R. Liu, Z.-J. Zhao, R. Mu and J. Gong, *J Am Chem Soc*, 2020, 142, 11540–11549.

[40] J. M. López, A. L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram and L. Torrente-Murciano, *Appl Catal B*, 2015, 174–175, 403–412.

[41] L. Ma, J. Gong, C. Jin, D. Yang and J. Hou, *J Alloys Compd*, 2023, 945, 169359.

[42] Y. Zhu, J. Sunarso, W. Zhou, S. Jiang and Z. Shao, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 15454–15462.

[43] V. Zapata-Ramírez, G. C. Mather, M. T. Azcondo, U. Amador and D. Pérez-Coll, *J Power Sources*, 2019, 437, 226895.

[44] M. Zaghrioui, F. Delorme, C. Chen, N. R. Camara and F. Giovannelli, *Solid State Sci*, 2018, 79, 1–5.

[45] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. C. Grenier and M. Marrony, *Electrochim Acta*, 2010, 55, 5847–5853.

[46] S. Ricote, N. Bonanos, F. Lenrick and R. Wallenberg, *J Power Sources*, 2012, 218, 313–319.

[47] K. P. V. Melo, A. J. M. Araújo, J. P. F. Grilo, D. P. Fagg, D. A. Macedo and F. J. A. Loureiro, *Int J Hydrogen Energy*, , DOI:10.1016/J.IJHYDENE.2023.05.186.

[48] F. J. A. Loureiro, D. Ramasamy, V. C. D. Graça, L. I. V Holz, S. M. Mikhalev and D. P. Fagg, *applied sciences*, 2021, 11, 3407.

[49] K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa and O. Mentré, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 4738–4745.

[50] E. Pikalova, A. Kolchugin, M. Koroleva, G. Vdovin, A. Farlenkov and D. Medvedev, *J Power Sources*, 2019, 438, 226996.

[51] S. Ricote, N. Bonanos, P. M. Rørvik and C. Haavik, *J Power Sources*, 2012, 209, 172–179.

[52] F. J. A. Loureiro, D. Ramasamy, S. M. Mikhalev, A. L. Shaula, D. A. Macedo and D. P. Fagg, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46, 13594–13605.

- [53] L. Rioja-Monllor, C. Bernuy-Lopez, M.-L. Fontaine, T. Grande and M.-A. Einarsrud, *J Mater Chem A Mater*, 2019, 7, 8609–8619.
- [54] R. Strandbakke, V. A. Cherepanov, A. Yu. Zuev, D. S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke and T. Norby, *Solid State Ion*, 2015, 278, 120–132.
- [55] S. B. Adler, J. A. Lane and B. C. H. Steele, *J Electrochem Soc*, 1996, 143, 3554–3564.
- [56] F. J. A. Loureiro, G. S. Souza, V. C. D. Graça, A. J. M. Araújo, J. P. F. Grilo, D. A. Macedo and D. P. Fagg, *J Power Sources*, 2019, 438, 227041–227049.
- [57] H. Uchida, S. Tanaka and H. Iwahara, *J Appl Electrochem*, 1985, 15, 93–97.
- [58] Y. Hu, V. Thoréton, C. Pirovano, E. Capoen, C. Bogicevic, N. Nuns, A. S. Mamede, G. Dezanneau and R. N. Vannier, *Faraday Discuss*, 2014, 176, 31–47.
- [59] K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough and M. Schmerling, 1996, 143, 3630.
- [60] Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai and Z. Shao, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114, 3764–3772.

Aplicação: Reação de evolução de oxigênio (REO)

- [1] F.S. Razavi, M. Hajizadeh-Oghaz, O. Amiri, M.S. Morassaei, M. Salavati-Niasari, Barium cobaltite nanoparticles: Sol-gel synthesis and characterization and their electrochemical hydrogen storage properties, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 886–895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.196>.
- [2] T. Egeland-Eriksen, A. Hajizadeh, S. Sartori, Hydrogen-based systems for integration of renewable energy in power systems: Achievements and perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 31963–31983. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.218>.
- [3] K. Zhu, F. Shi, X. Zhu, W. Yang, The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Nano Energy*. 73 (2020) 104761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104761>.
- [4] K. Zhang, R. Zou, Advanced Transition Metal-Based OER Electrocatalysts: Current Status, Opportunities, and Challenges, *Small*. 17 (2021) 1–40. <https://doi.org/10.1002/sml.202100129>.

[5] F.S. Razavi, M.S. Morassaei, A. Salehabadi, M. Salavati-Niasari, H. Moayedi, Auto-combustion synthesis, structural analysis, and electrochemical solid-state hydrogen storage performance of strontium cobalt oxide nanostructures, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 31183–31191. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.012>.

[6] J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong, J. Lin, New barium cobaltite series $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$: Intergrowth structure containing perovskite and CdI_2 -type layers, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9151–9153. <https://doi.org/10.1021/ic060992v>.

[7] A.J.M. Araújo, F.J.A. Loureiro, R.A. Raimundo, D.A. Macedo, C.A. Paskocimas, D.P. Fagg, The effects of polarisation on the performance of the $Ba_2Co_9O_{14}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ composite electrode for fuel cells and electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 11270–11278. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.169>.

[8] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. André, O. Mentré, $Ba_2Co_9O_{14}$: New inorganic building blocks with magnetic ordering through super-super exchanges only, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2180–2188. <https://doi.org/10.1021/cm062897q>.

[9] T. Takami, S. Saiki, J. Cheng, J.B. Goodenough, Magnetic and Transport Properties of $Ba_2Co_9O_{14}$ and $Ba_{1.9}A_{0.1}Co_9O_{14}$ ($A = La$ or Na), *J. Phys. Soc. Japan*. 79 (2010) 1–5. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.114713>.

[10] F. Delorme, C. Chen, B. Pignon, F. Schoenstein, L. Perriere, F. Giovannelli, Promising high temperature thermoelectric properties of dense $Ba_2Co_9O_{14}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2615–2620. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.034>.

[11] M. Zaghrioui, F. Delorme, C. Chen, N.R. Camara, F. Giovannelli, Raman study of high temperature insulator-insulator transition in $Ba_2Co_9O_{14}$, *Solid State Sci.* 79 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.003>.

[12] F.S. Razavi, M.S. Morassaei, A. Salehabadi, M. Ghiyasiyan-Arani, M. Salavati-Niasari, Structural characterization and electrochemical hydrogen sorption performances of the polycrystalline $Ba_2Co_9O_{14}$ nanostructures, *J. Alloys Compd.* 777 (2019) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.019>.

[13] J. Sahadevan, R. Sanjay, S. Esakki Muthu, I. Kim, V. Vivekananthan, S. Ansar, P. Sivaprakash, Investigation on structural, morphological

and magnetic properties of Barium Cobaltite (BaCoO_3) nanoparticle, *Mater. Sci. Eng. B.* 296 (2023) 116669. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116669>.

[14] S. Chakrabarti, S. Ginnaram, S. Jana, Z.-Y. Wu, K. Singh, A. Roy, P. Kumar, S. Maikap, J.-T. Qiu, H.-M. Cheng, L.-N. Tsai, Y.-L. Chang, R. Mahapatra, J.-R. Yang, Negative voltage modulated multi-level resistive switching by using a $\text{Cr/BaTiO}_x/\text{TiN}$ structure and quantum conductance through evidence of H_2O_2 sensing mechanism, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4735. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05059-9>.

[15] T.C. Droubay, L. Kong, S.A. Chambers, W.P. Hess, Work function reduction by BaO : Growth of crystalline barium oxide on $\text{Ag}(001)$ and $\text{Ag}(111)$ surfaces, *Surf. Sci.* 632 (2015) 201–206. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.07.010>.

[16] S. Tu, Y. Chen, X. Zhang, J. Yao, Y. Wu, H. Wu, J. Zhang, J. Wang, B. Mu, Z. Li, Q. Xia, Complete catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature on $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ catalysts derived from metal-organic frameworks, *Appl. Catal. A Gen.* 611 (2021) 117975. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117975>.

[17] K.R. Park, J.E. Jeon, K. Kim, N. Oh, Y.H. Ko, J. Lee, S.H. Lee, J.H. Ryu, H. Han, S. Mhin, Synthesis of rod-type $\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ via oxalate precipitation for water splitting catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 510 (2020) 145390. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145390>.

[18] Z. Xue, K. Liu, Q. Liu, Y. Li, M. Li, C.Y. Su, N. Ogiwara, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Liu, G. Li, Missing-linker metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13051-2>.

[19] X. Lin, H. Bao, D. Zheng, J. Zhou, G. Xiao, C. Guan, L. Zhang, J.-Q. Wang, An Efficient Family of Misfit-Layered Calcium Cobalt Oxide Catalyst for Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Mater. Interfaces.* 0 (2018) 1801281. <https://doi.org/10.1002/admi.201801281>.

[20] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, *Nano Energy.* 37 (2017) 136–157. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>.

[21] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, T.R. Silva, J.R.D. Santos, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A.

Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* (2019) 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.

[22] R.A. Raimundo, V.D. Silva, T.R. Silva, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, U.U. Gomes, R.M. Gomes, M.A. Morales, Synthesis and characterization of NiFe-carbon fibers by solution blow spinning and application for the oxygen evolution reaction, *J. Phys. Chem. Solids.* 160 (2021) 110311. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110311>.

[23] R.A. Raimundo, J.N. Silva, T.R. Silva, A.J.M. Araújo, J.F.G.A. Oliveira, L.C. De Lima, M.A. Morales, M.M. Soares, D.A. Macedo, Green chemistry synthesis of Co₃O₄-CoO nanocomposite and electrochemical assessment for oxygen evolution reaction, 341 (2023) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134196>.

[24] P. Chakthranont, J. Kibsgaard, A. Gallo, J. Park, M. Mitani, D. Sokaras, T. Kroll, R. Sinclair, M.B. Mogensen, T.F. Jaramillo, Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts, *ACS Catal.* 7 (2017) 5399–5409. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01070>.

[25] D.A. Harrington, B.E. Conway, ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1703–1712. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80005-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80005-1).

[26] I.C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, *ChemCatChem.* 3 (2011) 1159–1165. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>.

[27] M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 631 (2009) 62–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.03.019>.

[28] L.A. da Silva, V.A. Alves, M.A.P. da Silva, S. Trasatti, J.F.C. Boodts, Oxygen evolution in acid solution on IrO₂ + TiO₂ ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 271–281. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00160-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00160-0).

[29] G. Li, P.-Y.A. Chuang, Identifying the forefront of electrocatalytic oxygen evolution reaction: Electronic double layer, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018)

425–432. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.037>.

[30] F.A. Medeiros, R.A. Raimundo, C.S. Lourenço, T.R. Silva, N.T. Câmara, A.J.M. Araújo, M.A. Morales, D.A. Macedo, U.U. Gomes, F.A. Costa, Mo–Ag nanocomposite catalysts for the oxygen evolution reaction, *J. Phys. Chem. Solids*. 172 (2023) 111041. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111041>.

[31] T.R. Silva, R.A. Raimundo, V.D. Silva, J.R.D. Santos, A.J.M. Araújo, J.F.G. de A. Oliveira, L.C. de Lima, F.F. da Silva, L. dos S. Ferreira, D.A. Macedo, Green synthesis of CuCo₂O₄–CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>.