

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

VICTOR MARUAN CAVALCANTI MOURA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE
TRIPLA PARA USO COMO ELETRODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA

2025

VICTOR MARUAN CAVALCANTI MOURA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE
TRIPLA PARA USO COMO ELETRODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

PONTA GROSSA

2025

M929 Moura, Victor Maruan Cavalcanti

 Obtenção e caracterização de compósitos com condutividade tripla para
uso como eletrodo de células a combustível / Victor Maruan Cavalcanti Moura.
Ponta Grossa, 2025.
121 f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

 1. Célula a combustível de óxido sólido. 2. Condutividade tripla. 3.
Compósito cerâmico. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 621

VICTOR MARUAN CAVALCANTI MOURA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE
TRIPLA PARA USO COMO ELETRODO DE CÉLULAS À COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência
de Materiais da Universidade Estadual de
Ponta Grossa, para a obtenção do título de
mestre em Engenharia e Ciência de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz
Chinelatto.

Ponta Grossa, 01 de agosto de 2025.

Documento assinado digitalmente



ADILSON LUIZ CHINELATTO

Data: 13/10/2025 15:52:19-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Adilson Luiz Chinelatto (orientador)

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Documento assinado digitalmente

Kethlinn Ramos

Data: 13/10/2025 17:48:30-0300

CPF: ***.186.599-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Kethlinn Ramos

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Federal de Santa Catarina

Documento assinado digitalmente



EVALDO TONIOLO KUBASKI

Data: 14/10/2025 08:59:31-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Evaldo Toniolo Kubaski

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico a minha família que me apoiaram ao longo de mais esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, em quem tenho minha fé e firme confiança. Em segundo lugar gostaria de agradecer minha mãe e meu padrasto por todo apoio e dedicação que depositaram em mim, me permitindo chegar até aqui e concluir mais este grande passo no mundo da educação que desempenho agora.

Também agradeço a todos os meus amigos e minha namorada, pela atenção, apoio moral, risadas e tristezas, compartilhadas ao longo de tantos e tantos anos juntos que tivemos até aqui.

Estendo meus agradecimentos ao meu orientador, professor Adilson, por prontamente me dar a oportunidade de seguir mais este sonho que tanto sonhei em minha vida e me orientar e apoiar durante a realização deste trabalho. Estendo meus agradecimentos a professora Adriana, que orientou meu trabalho de conclusão de curso que foi o primeiro passo para chegar até aqui. Agradeço especialmente à Kethlinn e ao Gustavo, por tanto conhecimento e atenção desenvolvidos neste período de tempo, sem os quais eu não seria minimamente capaz de desenvolver este trabalho. E este agradecimento estendo a todos os nossos caros doutorandos e mestrandos do nosso grupo de pesquisa, sem vocês isso também não seria possível.

Agradeço ao departamento de engenharia de materiais (DEMA) da universidade estadual de Ponta Grossa (UEPG) por me fornecer os meios e equipamentos para desenvolver o meu trabalho. Agradeço, de igual forma ao complexo de laboratórios multiusuários (C-LABMU) por também fornecer estrutura de ponta para o desenvolvimento de pesquisas científicas em nossa universidade. Agradeço a UEPG por ter sido meu lar durante minha graduação e mestrado, sendo uma referência internacional, permitindo uma formação de ponta aos seus alunos e pesquisadores. Agradeço em especial o LabMulti-LD, da universidade tecnológica federal de Londrina (UTFPR-Londrina) pela realização de ensaios de difração de raios X quando nossos equipamentos não estavam disponíveis.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Veja que a imaginação da natureza é muito maior
que a do homem.”

Richard P. Feynman

RESUMO

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) apresentam-se como uma alternativa viável para substituir os combustíveis fósseis na geração de energia limpa e de baixo impacto ambiental. O uso de materiais com estrutura perovskita em eletrodos tem ganhado atenção significativa, com sistemas como o BCZY sendo utilizados em formas de compósitos para alcançar condutividade tripla. A formação de um compósito cerâmico de BCZY com LCN visa combinar duas perovskitas com diferentes comportamentos elétricos para aumentar a atividade catalítica no eletrodo e propiciar condutividade tripla no compósito. Por meio de rotas de síntese química e reação no estado sólido, buscou-se obter um compósito com porosidade adequada e alta condutividade eletrônica, iônica e protônica. Os resultados de DRX indicam que as fases BCZY e LCN foram formadas durante a calcinação, embora tenham sido observadas fases secundárias. Após a sinterização, os óxidos além das fases desejadas, formaram também uma segunda fase de CeO_2 . Os compósitos PER e ESR apresentam porosidades variando entre 30% e 45%. As medidas elétricas em quatro pontos confirmam a condutividade eletrônica do LCN, com o LCN55 PER apresentando condutividade de 137,24 S/cm a 800°C e o LCN55 ESR alcançando 35,32 S/cm na mesma temperatura. As medidas em quatro pontos também indicam que os compósitos possuem tanto condutividade eletrônica quanto iônica, mas não é possível confirmar a condutividade protônica. O compósito PER apresenta condutividade de 0,9083 S/cm a 400°C, enquanto o compósito ESR alcança 0,7157 S/cm a 600°C. As medições de espectroscopia de impedância revelam que o material possui baixa condutividade total em atmosfera de hidrogênio, com evidências da formação de fases adicionais após a exposição a essa atmosfera redutora. Os compósitos PER e ESR demonstraram maior resistência à polarização quando aplicados em substratos de BCZY, em comparação ao LCN55 aplicado no mesmo substrato. Imagens de MEV revelam a presença de estruturas em forma de bastonetes de BaCO_3 no BCZY27 sintetizado pelo método de Pechini modificado. Os compósitos apresentam porosidade interconectada nas imagens de MEV, enquanto as barras de LCN55 não alcançaram máxima densificação, apresentando porosidade. Além disso, o LCN55 PER apresenta grãos maiores em comparação ao LCN55 ESR. Observou-se boa adesão entre o eletrodo pintado (seja o compósito ou o LCN55 puro) e o substrato de BCZY usado nas medidas de resistência à polarização.

Palavras chave: Célula a combustível de óxido sólido. Condutividade tripla. Compósito cerâmico.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFCs) have emerged as a viable alternative to replace fossil fuels in the generation of clean energy with low environmental impact. The use of materials with perovskite structures in electrodes has gained significant attention, with systems such as BCZY being used in composite forms to achieve triple conductivity. The formation of a BCZY–LCN ceramic composite aims to combine two perovskites with different electrical behaviors to enhance catalytic activity at the electrode and promote triple conductivity in the composite. Through chemical synthesis routes and solid-state reaction, the goal was to obtain a composite with suitable porosity and high electronic, ionic, and protonic conductivity. XRD results indicate that the BCZY and LCN phases were formed during calcination, although secondary phases were observed. After sintering, besides the desired oxide phases, a secondary CeO_2 phase was also identified. The PER and ESR composites exhibit porosities ranging between 30% and 45%. Four-point probe measurements confirm the electronic conductivity of LCN, with LCN55 PER showing a conductivity of 137.24 S/cm at 800 °C and LCN55 ESR reaching 35.32 S/cm at the same temperature. Four-point measurements also indicate that the composites possess both electronic and ionic conductivity; however, protonic conductivity could not be confirmed. The PER composite exhibits a conductivity of 0.9083 S/cm at 400 °C, while the ESR composite reaches 0.7157 S/cm at 600 °C. Impedance spectroscopy measurements reveal that the material has low total conductivity in a hydrogen atmosphere, with evidence of additional phase formation after exposure to this reducing atmosphere. The PER and ESR composites showed higher polarization resistance when applied to BCZY substrates compared to LCN55 applied on the same substrate. SEM images reveal the presence of rod-like BaCO_3 structures in BCZY27 synthesized by the modified Pechini method. The composites exhibit interconnected porosity in the SEM images, while the LCN55 bars did not achieve full densification, showing porosity. In addition, LCN55 PER displays larger grains compared to LCN55 ESR. Good adhesion was observed between the painted electrode (either the composite or pure LCN55) and the BCZY substrate used in the polarization resistance measurements.

Key words: Solid oxide fuel cell. Triple conductivity. Ceramic composite.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-	Representação esquemática do funcionamento de uma SOFC (a) tradicional, onde o eletrólito é um condutor de íons de O^{2-} e (b) P-SOFC célula com eletrólito com condutividade protônica. São representadas: a entrada dos combustíveis no ânodo e cátodo; o transporte de oxigênio pelo eletrólito (a); o transporte de prótons pelo eletrólito (b); e a geração de trabalho em circuito elétrico	22
FIGURA 2-	Demonstração da geometria de uma célula tubular, indicando a função de cada camada do tubo bem como suas conexões com o circuito elétrico externo.....	24
FIGURA 3-	Design usado para células a combustível de geometria planar	25
FIGURA 4-	Representação esquemática das TPB's (em vermelho) para um material compósito usado como eletrodo para SOFC.....	30
FIGURA 5-	Estruturas de bandas para os sólidos cristalinos onde: (a) e (b) são estruturas encontradas para os metais, (c) para os isolantes e (d) para os semicondutores	34
FIGURA 6-	Mecanismos possíveis para condutividade dos oxidantes a partir da atmosfera de forno	38
FIGURA 7-	Representação da estrutura perovskita para um sistema cúbico, indicando as posições dos átomos de posição A, B e O	39
FIGURA 8 -	Representação esquemática do processo de quelagem dos íons metálicos e formação da rede poliesterificada ao redor dos íons quelados	44
FIGURA 9-	Fluxograma do início da síntese dos pós via método Pechini modificado	47
FIGURA 10-	Fluxograma para síntese do BCZY27 por Pechini modificado	48
FIGURA 11-	Fluxograma para síntese do LCN55 por Pechini modificado	48
FIGURA 12-	Fluxograma para síntese do BCZY27 por Pechini modificado pela segunda rota de síntese.....	49
FIGURA 13-	Fluxograma para síntese do LCN55 por Pechini modificado pela segunda rota de síntese.....	49
FIGURA 14-	Fluxograma do início da síntese dos pós via reação no estado sólido	50

FIGURA 15- Fluxograma para síntese do BCZY27 por reação no estado sólido ...	51
FIGURA 16- Fluxograma para síntese do LCN55 por reação no estado sólido	51
FIGURA 17- Fluxograma para síntese do BCZY27 por reação no estado sólido pela segunda rota de síntese.....	52
FIGURA 18- Fluxograma para síntese do LCN55 por reação no estado sólido pela segunda rota de síntese.....	52
FIGURA 19- MEV do BCZY27 obtido via método Pechini modificado onde: (a) PE e (b) PER	64
FIGURA 20- MEV do LCN55 obtido via método Pechini modificado onde: (a) PE e (b) PER	65
FIGURA 21- MEV do BCZY27 obtido pela reação no estado sólido onde: (a) ES e (b) ESR	66
FIGURA 22- MEV do LCN55 obtido via método Pechini modificado onde: (a) ES e (b) ESR	67
FIGURA 23- MEV do compósito 50/50 obtido via método Pechini modificado onde: (a) PE e (b) PER	68
FIGURA 24- MEV do compósito 50/50 obtido por reação no estado sólido onde: (a) ES e (b) ESR.....	69
FIGURA 25- MEV da barra PER utilizada na medida de 4 pontos onde: (a) polida e (b) fratura	70
FIGURA 26- MEV da barra ESR utilizada na medida de 4 pontos onde: (a) polida e (b) fratura	71
FIGURA 27- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese PE.....	72
FIGURA 28- Difração de raios X para o compósito PE mostrando a presença da fase de CeO ₂ após sinterização.....	74
FIGURA 29- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese PER	75
FIGURA 30- Difração de raios X para o compósito PER mostrando a presença da fase de CeO ₂ após sinterização.....	76
FIGURA 31- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese ES.....	77

FIGURA 32- Difração de raios X para o compósito ES mostrando a presença da fase de CeO ₂ após sinterização.....	79
FIGURA 33- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese ESR	80
FIGURA 34- Difração de raios X para o compósito ESR mostrando a presença da fase de CeO ₂ após sinterização	81
FIGURA 35- Densidade aparente e porosidade aparente para PE, PER, ES e ESR sinterizados a 1000°C	83
FIGURA 36- Densificação relativa e porosidade aparente para LCN PE, PER, ES e ESR.....	85
FIGURA 37- Evolução da fase para o LCN55 PER nas temperaturas de 900°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C	86
FIGURA 38- Evolução da fase para o LCN55 ESR nas temperaturas de 900°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C	87
FIGURA 39- Valores de condutividade em 4 pontos para o LCN55 PER e ESR	88
FIGURA 40- Energia de ativação obtida pelo ensaio de 4 pontos na amostra de LCN55 PER e ESR	89
FIGURA 41- Valores de condutividade em 4 pontos para os compósitos PER e ESR	91
FIGURA 42- Energia de ativação obtida pelo ensaio de 4 pontos no compósito PER e ESR.....	92
FIGURA 43- Resposta de condutividade para os compósitos PE, PER, ES e ESR para as diferentes atmosferas secas onde: (a) atmosfera de oxigênio, (b) atmosfera de nitrogênio e (c) atmosfera de hidrogênio	96
FIGURA 44- Resposta de condutividade para os compósitos PE, PER, ES e ESR para as diferentes atmosferas úmidas onde: (a) atmosfera de oxigênio, (b) atmosfera de nitrogênio, (c) atmosfera de hidrogênio e (d) atmosfera ambiente	97
FIGURA 45- Comportamento em atmosfera redutora para os compósitos PE e PER: PE seca (a), PE úmida (b), PER seca (c) e PER úmida (d)	99
FIGURA 46- Comportamento em atmosfera redutora para os compósitos ES e ESR: ES seca (a), ES úmida (b), ESR seca (c) e ESR úmida (d)	101

FIGURA 47- Estabilidade dos compósitos PER e ESR em atmosfera redutora por 6 horas em 700°C	102
FIGURA 48- Padrões de DRX obtidos para os compósitos usados no teste de estabilidade em atmosfera redutora a 700°C	103
FIGURA 49- Valores de resistência à polarização para o LCN55 PER entre as temperaturas de 900°C e 600°C	105
FIGURA 50- Valores de resistência à polarização para o LCN55 ESR entre as temperaturas de 900°C e 600°C	106
FIGURA 51- MEV para a amostra de LCN55 PER usada para as medias de ASR	107
FIGURA 52- MEV para a amostra de LCN55 ESR usada para as medias de ASR	107
FIGURA 53- Valores de resistência à polarização para os compósitos PER e ESR entre as temperaturas de 900°C e 600°C	108
FIGURA 54- MEV para o compósito PER usada para as medias de ASR	110
FIGURA 55- MEV para o compósito ESR usada para as medias de ASR	110

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Compostos, marca e pureza dos reagentes usados na produção do Pechini de cada fase usadas nos eletrodos	46
TABELA 2- Ácido cítrico e etileno glicol usados para formar o reticulado polimérico usado na rota de síntese química Pechini para cada pó.....	47
TABELA 3- Compostos, marca e pureza dos reagentes usados na síntese via reação no estado sólido	50
TABELA 4- Valores de condutividade máxima para cátodos a base de lantânio	90
TABELA 5- Condutividade a 700°C em espectroscopia de impedância para: PE, PER, ES e ESR.....	94
TABELA 6- Energia de ativação para os compósitos PE, PER, ES e ESR para as diferentes atmosferas.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASR	<i>Area specific resistance</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Banda de condução
BCO	BaCeO_3
BCZY27	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
BdEC	Bases de Estruturas Cristalinas
BSCF	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$
BV	Banda de valência
BZO	BaZrO_3
BZY	$\text{BaZr}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$
CPE	<i>Constant phase element</i>
DA	Densidade Aparente
DR	Densificação Relativa
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
ES	Estado Sólido
ESR	Estado Sólido Refinado
IT-SOFC	<i>Intermediate temperature solid oxide fuel cell</i>
LCN55	$\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$
MEK	Metil-etil-cetona
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	<i>Mixed ionic-electronic conducting</i>
PA	Porosidade Aparente
PE	Pechini
PER	Pechini Refinado
P-SOFC	<i>Proton solid oxide fuel cell</i>
PVB	Polivinil butiral
PVC	Policloreto de vinila

SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
SSR	<i>Solid State Reaction</i>
TPB	<i>Triple phase boundary</i>
YSZ	<i>Yttria Stabilized Zirconia</i>

LISTA DE SIMBOLOS

e^-	Elétron
E_a	Energia de ativação
E_F	Energia de Fermi
$f_v, BCZY27$	Fração volumétrica de BCZY27
$f_v, LCN55$	Fração volumétrica de LCN55
k	Constante de Boltzmann
P_i	Peso imerso
P_s	Peso seco
P_u	Peso úmido
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
$\rho_{\text{álcool}}$	Densidade do álcool
ρ_e	Resistividade elétrica
$\rho_t, BCZY27$	Densidade teórica do BCZY27
$\rho_t, LCN55$	Densidade teórica do LCN55
$\rho_{T,c}$	Densidade total do compósito
σ	Condutividade elétrica
σ_{amb}	Condutividade total em atmosfera ambiente
σ_{ESR}	Condutividade Total ESR
σ_{H_2}	Condutividade total em atmosfera de hidrogênio gasoso
σ_{N_2}	Condutividade total em atmosfera de nitrogênio gasoso
σ_{O_2}	Condutividade total em atmosfera de oxigênio gasoso
σ_{PER}	Condutividade total PER

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2. 1	OBJETIVOS GERAIS	20
2. 2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3. 1	SOFC	21
3. 2	DESIGN DAS SOFC	23
3. 3	ELETROLITO	25
3. 4	ELETRODOS	27
3. 4. 1	Âodos	27
3. 4. 2	Cátodos	28
3. 5	CINÉTICA DE REAÇÃO	29
3. 6	INTERCONECTORES E SELANTES	30
3. 7	CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA	32
3. 8	CONDUTIVIDADE IÔNICA	35
3. 9	CONDUÇÃO PROTÔNICA	37
3. 10	RESISTÊNCIA A POLARIZAÇÃO	38
3. 11	ESTRUTURA PEROVSKITA	39
3. 12	BCZY27	40
3. 13	LCN55	42
3. 14	PECHINI	43
3. 15	MISTURA DE ÓXIDOS OU REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	44
4	METODOLOGIA	46
4. 1	OBTENÇÃO DOS PÓS	46
4. 1. 1	Obtenção via método Pechini	46
4. 1. 2	Obtenção via reação no estado sólido	49
4. 1. 3	Sinterização	53
4. 2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	54
4. 3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	55
4. 4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	56
4. 5	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO	59
4. 6	MEDIDA DE 4 PONTOS	60
4. 7	PROPRIEDADES FÍSICAS	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5. 1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	64
5. 1. 1	Microscopia eletrônica de varredura dos pós	64
5. 1. 1. 1	Pechini modificado	64
5. 1. 1. 2	Reação no estado sólido	66
5. 1. 2	Microscopia eletrônica de varredura do compósito	67
5. 1. 2. 1	Microscopia eletrônica de varredura do compósito PE e PER	67
5. 1. 2. 2	Microscopia eletrônica de varredura do compósito ES e ESR	68
5. 1. 3	Microscopia eletrônica de varredura das barras usadas na medida de 4 pontos	69

5. 1. 3. 1	Pechini refinado.....	69
5. 1. 3. 2	Estado sólido refinado.....	71
5. 2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	72
5. 2. 1	Pechini e Pechini refinado.....	72
5. 2. 2	Estado sólido e Estado sólido refinado	76
5. 3	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	81
5. 3. 1	Compósitos 50/50	81
5. 3. 2	Teste de densificação LCN ESR e PER.....	83
5. 4	MEDIDA DE 4 PONTOS.....	85
5. 4. 1	LCN55	85
5. 4. 2	Compósito 50/50	90
5. 5	MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA.....	93
5. 6	ESTABILIDADE DO COMPÓSITO EM ATMOSFERA REDUTORA.....	101
5. 7	RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO (ASR)	103
5. 7. 1	LCN55 no eletrólito de BCZY27	104
5. 7. 2	Compósito PER e ESR no eletrólito de BCZY27.....	107
6	CONCLUSÃO	111
	REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

Desde o advento da revolução industrial iniciada na Inglaterra, a temperatura ao redor do mundo vem crescendo de forma não antes vista pela humanidade^{1, 2}. Este efeito ficou conhecido como aquecimento global, e está intimamente ligado a emissão de gases poluentes responsáveis por elevar a temperatura do planeta. Ao elevar a temperatura média do planeta, eventos de desastres naturais passam a ser intensificados, levando a enchentes em grandes cidades, alteração nos padrões de chuva, derretimento de calotas polares, aumento do nível dos oceanos, formação de ciclones, entre outros eventos adversos^{1,3,4}.

A matriz energética mundial é largamente suprida pelo uso de combustíveis fósseis, ou seja, combustíveis ricos em carbono. Isto se dá pela sua abundância distribuída pela crosta terrestre bem como pelo seu baixo custo relacionado a esta distribuição³. A recente descoberta de novos poços de petróleo na costa brasileira elevaram a expectativa de produção de petróleo nacional nos próximos anos, contudo este aumento na produção terá um correspondente aumento na emissão de poluentes em território nacional, algo que contraria o projeto de redução de emissão de poluentes assumido em Paris 2015⁵ e que vem sendo continuamente tratado de forma global na Conferência das Partes realizada anualmente sob o direcionamento das Nações Unidas (no ano de 2025 esta será realizada no Brasil, na cidade de Belém, estado do Pará).

Muitos esforços têm sido voltados nas últimas décadas ao desenvolvimento de novas formas de gerar energia, bem como na procura por novos combustíveis que sejam menos poluentes ou que não emitam poluentes durante seu uso. Um dos destaques nesta área é o uso de hidrogênio, combustível que pode ser produzido de forma limpa ou a partir de combustíveis com menor impacto na emissão de gases poluentes⁶.

Além do hidrogênio, várias formas mais tradicionais de geração de energia limpa estão mundialmente disponíveis, bem como algumas opções de menor emissão. As mais conhecidas e amplamente utilizadas são: hidroelétricas, painéis solares, eólica, biomassa, geotérmica e pelo efeito das marés⁷. Estes modais geradores de energia sendo usados em separado ou de forma cooperativa, podem ajudar a suprir de maneira satisfatória as demandas elétricas de vários países.

Países desenvolvidos apresentam um cenário ideal para esta substituição, por terem economia mais robusta e maiores subsídios, podem alavancar projetos destinados a substituição de matrizes energéticas mais poluentes⁸.

Neste cenário mundial de procura por novos sistemas geradores de energia com menor impacto de geração de poluentes, vem se destacando o uso das células a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell*, SOFC, no inglês, que operam em temperaturas superiores a 800°C), dispositivos que apresentam alta eficiência energética e baixa ou nenhuma emissão de poluentes durante seu uso^{9,10}. Tais dispositivos convertem energia química do seu combustível em energia elétrica sem ocasionar em desgaste dos seus próprios componentes durante o processo de geração de energia^{11,12}.

Garantir o correto funcionamento destas SOFC envolve o uso de eletrodos que sejam capazes de interagir de forma adequada com o combustível empregado para a célula. Eletrodos devem ser componentes porosos, a fim de permitir a permeabilidade pelo combustível bem como serem bons condutores eletrônicos, iônicos, estabilidade dimensional, estabilidade de estrutura cristalina, boa resistência na atmosfera empregada, uma boa atividade catalítica entre outros fatores^{13,14}.

A condução protônica nos eletrodos também vem sendo investigada nos eletrodos na tentativa de reduzir a temperatura de uso destes dispositivos. As reações catalíticas que propiciam o funcionamento destes dispositivos encontram-se nas regiões do eletrodo conhecidas como contorno de fase tripla. Aumentar a área coberta por estes contornos se mostra uma solução para melhorar a atividade catalítica destes dispositivos, bem como aumentar a eficiência global do processo^{15,16}.

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades elétricas do sistema $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}/\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27/LCN55) destinados ao uso como eletrodos de células a combustível, tendo como enfoque verificar a atividade catalítica deste dispositivo quando empregado misturas destes óxidos. Em adição, as propriedades elétricas deste novo sistema foram investigadas, buscando compreender qual o mecanismo de condução opera neste sistema.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

A presente dissertação tem por objetivos gerais obter eletrodos para células a combustível de natureza compósita, ou seja, obter um composto por dois diferentes materiais cerâmicos (BCZY27 e LCN55) a fim de que se obtenha um material que apresente condutividade tripla: eletrônica, iônica e protônica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De igual forma também se faz objetivo deste trabalho verificar se este material compósito construído apresenta uma melhora na área de contornos de fase tripla (*triple phase boundary*, TPB, no inglês), permitindo assim que seja obtida uma maior atividade catalítica no eletrodo produzido transferindo assim a etapa lenta do processo de condutividade da formação dos íons no processo de catálise do combustível para a etapa de condução dos íons produzidos pelo eletrólito do material.

Este trabalho buscou avaliar outros aspectos dos eletrodos produzidos, tais como:

- Obter o BCZY27 e LCN55 pela rota de síntese Pechini modificado e reação no estado sólido;
- Verificar a interação entre as fases peroviskitas, quando sinterizadas na forma do compósito;
- Avaliar se os métodos de síntese empregados dão origem a um eletrodo poroso;
- Comparar os valores obtidos de propriedades elétricas com outros cátodos e ânodos disponíveis em literatura;
- Avaliar a resposta elétrica em diferentes atmosferas;
- Verificar a microestrutura obtida para o compósito e para as barras usadas na medida de 4 pontos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SOFC

A definição de células a combustível é que estas são dispositivos eletroquímicos onde energia potencial química (proveniente do combustível empregado) é convertida diretamente em energia potencial elétrica^{14,17-20}. Além de sua produção característica de energia elétrica, estes dispositivos também podem gerar calor durante uso, o qual também pode ser convertido em energia elétrica, aumentando sua eficiência de conversão de energia^{11,21-24}. O funcionamento destes dispositivos se assemelha ao das pilhas tradicionais, contudo, ao contrário destas, seus eletrodos não são consumidos para a geração de energia elétrica. A produção de energia nestes dispositivos é dependente do fluxo de combustível, sendo que, se este for interrompido, a produção de energia elétrica também será^{14,25}.

A arquitetura básica destes dispositivos envolve o uso de três principais componentes: um ânodo, um cátodo e um eletrólito. Para o funcionamento, além destes componentes, são usados interconectores e selantes os quais não vão participar diretamente da geração de energia^{26,27}. Dos eletrodos é requerido que estes apresentem uma estrutura porosa, enquanto do eletrólito se espera o oposto (que este seja denso). Tais características são demandadas para que a célula possa operar com a mais alta eficiência possível²⁸⁻³⁰.

Nas SOFC tradicionais o combustível usado é o hidrogênio, sendo que subproduto obtido é a água, que pode ser reprocessada para outros usos^{4,31}. Todavia, existem outros combustíveis cujo uso pode ser empregado nas células à combustível, sendo estes: hidrocarbonetos leves (como o metano), amônia, entre outros. Tais combustíveis podem ser pré-tratados (reformados) a fim de se obter hidrogênio para as células, o qual será o combustível usado na célula. Todavia, tais combustíveis vão introduzir um aumento na emissão total de poluentes por estes dispositivos^{4,31}.

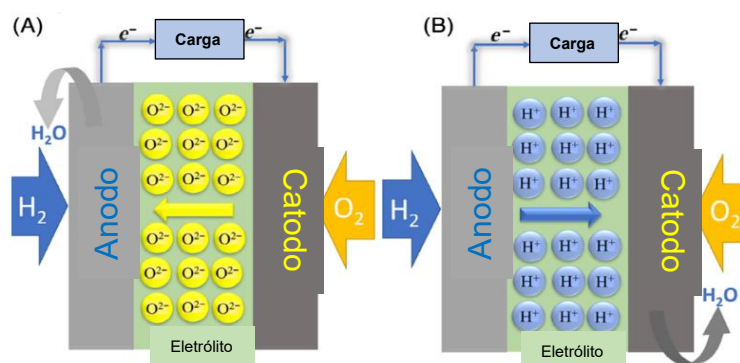
Em geral a produção de energia vai envolver a adsorção de oxigênio gasoso no cátodo (oxidante), onde os átomos de oxigênio serão ionizados nos contornos de fase tripla^{14,32}. Esta reação vai envolver o uso de 4 elétrons por molécula de oxigênio, como retratado na equação 1. O íon oxigênio então se difunde

pelo eletrólito chegando ao ânodo. No ânodo este íon oxigênio irá se encontrar com dois prótons (íons hidrogênicos) para formar uma molécula de água^{14,33}. O somatório das reações parciais ocorridas no ânodo e no cátodo mostram que o oxigênio se liga quimicamente ao hidrogênio para a formação da molécula de água e os quatro elétrons gerados nesse processo (e indicados nas equações) serão fornecidos ao sistema externo formando uma diferença de potencial. As equações 2 e 3 regem a ionização do hidrogênio e a reação global do processo, respectivamente:



A figura 1 a) apresenta um esquema didático do funcionamento de uma SOFC, onde é possível verificar a entrada de oxigênio no cátodo e do hidrogênio no ânodo, e a difusão apenas do oxigênio pelo eletrólito. Na figura 1 b) é apresentado uma célula com eletrólito sendo um condutor protônico P-SOFC (*protonic solid oxide fuel cell*). É possível notar que nestas células os gases são inseridos nos mesmos eletrodos, todavia a molécula de água é gerada em locais distintos. Pode ser notado que estes sistemas estão ligados a um circuito externo, onde os elétrons realizam trabalho elétrico.

FIGURA 1 - Representação esquemática do funcionamento de uma SOFC (a) tradicional, onde o eletrólito é um condutor de íons de O^{2-} e (b) P-SOFC célula com eletrólito com condutividade protônica. São representadas: a entrada dos combustíveis no ânodo e cátodo; o transporte de oxigênio pelo eletrólito (a); o transporte de prótons pelo eletrólito (b); e a geração de trabalho em circuito elétrico



Fonte: Adaptado de: BELLO, I. T. et al.³⁴

No estado da arte a SOFC apresenta temperaturas de operação entre 800°C e 1000°C, o que se configura como um desafio tecnológico uma vez que se faz necessário o uso de materiais na célula que suportem essas temperaturas, bem como outros desafios como: altos custos para elevar o sistema até a temperatura

de uso, degradação acelerada por elevadas temperaturas, barreira de custo para uso industrial, entre outros³⁵⁻³⁷. A busca por dispositivos que operem em temperaturas mais baixas vem impulsionando a exploração das chamadas P-SOFC que operam em temperaturas abaixo de 600°C^{36,37}.

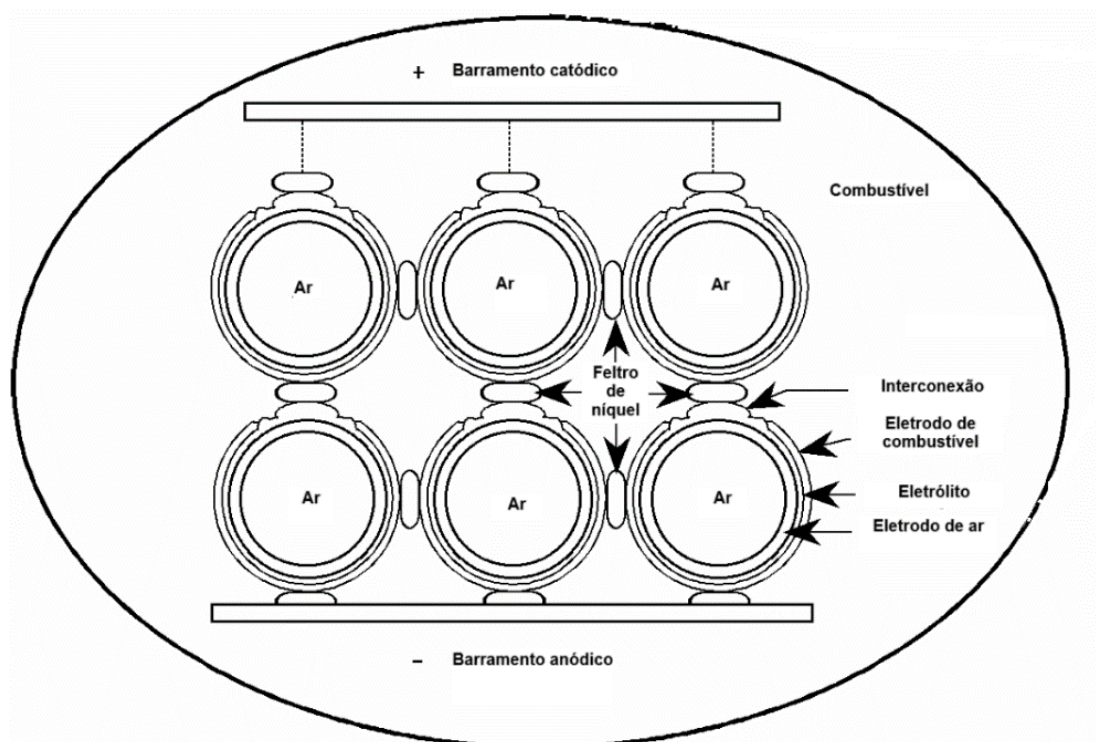
Uma das grandes vantagens das SOFC quando comparadas com outros geradores de energia à combustão é que estes dispositivos não apresentam limitações de eficiência dados pelo ciclo de Carnot, pois estes dispositivos vão operar em apenas uma temperatura. Assim sendo, eficiências ainda mais elevadas são possíveis de serem obtidas nestes dispositivos³⁸⁻⁴⁰. Como já citado anteriormente, durante seu uso as SOFC apresentam a geração de calor, vindo das reações exotérmicas que ocorrem em seus eletrodos. Este calor pode ser aproveitado para geração de energia de outros geradores de energia, mostrando que tais dispositivos podem ser usados em sistema de cogeneradores (onde dois ou mais geradores trabalham de forma cooperativa para geração de energia). Neste cenário eficiências tão elevadas quanto 85% podem ser alcançadas³⁵.

3. 2 DESIGN DAS SOFC

Um importante fator de projeto para estes dispositivos geradores de energia é o design que este irá apresentar no produto final uma vez que este será determinante para se conhecer a geração de potência bem como as voltagens desejadas para o dispositivo como um todo¹⁴.

As geometrias mais consagradas para as células a combustível são a tubular e a planar. A geometria tubular é aquela onde vários tubos são empilhados para fazer um dispositivo completo. Estes tubos podem ser suportados pelo ânodo, cátodo ou eletrólito⁴¹. Células tubulares suportadas pelo ânodo vão apresentar a camada externa mais espessa e feita do material do ânodo; as células suportadas pelo eletrólito também vão apresentar a camada mais externa feita do ânodo, a diferença é que o eletrodo terá maior espessura do que nos outros casos. A célula suportada pelo cátodo irá apresentar a camada mais externa feita a partir do material do cátodo⁴¹. Células tubulares vão apresentar vantagens como: maior tolerância à fadiga térmica, menor tempo de inicialização, melhor portabilidade, entre outras características^{14,41,42}. A figura 2 mostra um diagrama de uma célula tubular:

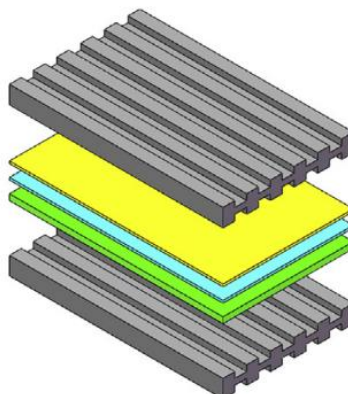
FIGURA 2 - Demonstração da geometria de uma célula tubular, indicando a função de cada camada do tubo bem como suas conexões com o circuito elétrico externo



Fonte: Adaptado de: WILLIAMS, M. C.¹⁴

A geometria planar se apresenta como uma forma de construção mais simples, uma vez que ela se constitui de um sanduiche formado pelos eletrodos com o eletrólito ao meio^{13,14}. Ainda que seu formato seja mais simples, ao se utilizar uma célula de design planar se faz necessário empregar o uso de selantes para que não ocorra vazamento dos gases entre células adjacentes^{13,14}. Para as células planares, um dos fatores que são explorados para aumentar sua densidade de potência é variar o formato dos interconectores, usando geometrias mais complexas que favoreçam uma melhor distribuição dos gases nos eletrodos¹³. A figura 3 apresenta a geometria planar:

FIGURA 3 - Design usado para células a combustível de geometria planar



Fonte: Adaptado de: KONG, W. et al.¹³

Os designs disponíveis para serem empregados nas SOFC não se limitam aos expostos aqui. É possível encontrar uma variedade destes em literatura, bem como adaptações dos que aqui estão expostos destinados a aumentar a densidade de potência gerada pelo gerador, a voltagem e corrente totais, bem como estender a vida útil destes dispositivos. Outras geometrias que podem ser citadas são: micro-tubulares, favo de mel, formato cônico, entre outros⁴³.

3. 3 ELETRÓLITO

Partindo para a célula unitária das SOFC, inicialmente se pode discutir acerca das principais características e materiais que são empregados na construção dos eletrólitos destes dispositivos.

Os eletrólitos são constituídos, nas SOFC, por materiais cerâmicos e são a fronteira física entre os dois eletrodos da célula (ânodo e cátodo)¹⁴. Tal componente, seja este pertencente a uma SOFC ou a uma P-SOFC (*protonic solid oxide fuel cell*), células que operam em temperaturas entre 400°C e 600°C), deve apresentar certas características de empregabilidade a fim de garantir o funcionamento do dispositivo. Tanto no caso das SOFC quanto no caso das P-SOFC, a condução dos portadores de carga pelo eletrólito envolve um processo termicamente ativado, que segue uma lei do tipo Arrhenius, ainda que os mecanismos de condução iônica e protônica apresentem diferenças⁴⁴.

Os eletrólitos devem apresentar porosidade negligenciável, ou seja, devem ser densos para não permitir a mistura dos gases em seu interior e habilitar

mecanismos diversos de degradação deste durante seu uso. Eles também devem apresentar uma condutividade adequada de íons ou prótons em seu interior, uma vez que estes vão ser transportados de um eletrodo a outro por meio do eletrólito (se o eletrólito for um mau condutor iônico ocorrerão muitas perdas ôhmicas neste componente). Este componente não deve apresentar condutividade eletrônica ou esta deve ser negligenciável na temperatura de uso, uma vez que, se o eletrólito passar a conduzir eletronicamente ocorrerá um curto-circuito no dispositivo. Ele deve apresentar boa resistência mecânica e térmica durante uso, suportando o próprio peso e qualquer tensão térmica introduzida no sistema pela interação deste com os outros componentes da célula. Uma vantagem competitiva nestes casos é que o custo de produção dos eletrólitos seja baixo, ou apresente alto escalonamento de produção entre outras características^{19,21,30,45,46}.

Nas SOFC tradicionais, onde o eletrólito deve apresentar uma boa condutividade iônica, alguns materiais se destacam nesta atividade. O mais conhecido material empregado no uso de eletrólitos é o ZrO_2 (óxido de zircônio, ou apenas zircônia) dopado com ítria, a fim de garantir que a fase presente seja cúbica do tipo da fluorita (a dopagem tradicionalmente se dá com 8% em mol de Y_2O_3 na zircônia)^{14,30,44}. Ainda que este seja o eletrólito mais tradicional, outros materiais com estrutura da fluorita podem ser empregados como eletrólitos como é o caso do CeO_2 ^{30,44}. Ainda, também são empregados materiais de estrutura peroviskita para a condutividade iônica, sendo os mais conhecidos nesta área aqueles que empregam o uso de peroviskitas de lantânio, como o LaGaO_3 , além dos outros materiais dopados com outros elementos^{30,44}.

Nas últimas décadas muita atenção tem sido voltada para o uso da P-SOFC's, primeiramente pela sua capacidade de operar em temperaturas inferiores e, também, por seu baixo impacto na geração de poluentes. Nem todos os materiais disponíveis para o uso nas SOFC apresentarão a condutividade protônica necessária para serem empregados nas P-SOFC's. Para este tipo de SOFC os principais materiais usados no eletrólito são da família dos ceratos e zirconatos de bário (BaCeO_3 e BaZrO_3), ambos com estrutura tipo peroviskita^{45,46}. Outros materiais de destaque nesta área são as soluções sólidas formadas pelos compostos anteriores, sendo conhecidos como BCZY, os quais podem apresentar uma variedade de quantidades estequiométricas dos compostos do sítio B⁴⁵. Além destes

também podem ser empregados outros ceratos e zirconatos como o SrCeO_3 e o CaZrO_3 junto do SrZrO_3 ⁴⁵.

É importante destacar que os eletrólitos não são fabricados exclusivamente dos materiais cerâmicos aqui destacados (estes, por sua vez, já não são classificados como SOFC, ainda que seu funcionamento seja semelhante.), mas podem ser produzidos eletrólitos de carbonatos fundidos, materiais alcalinos, ácido fosfórico, bem como de membranas poliméricas condutoras de prótons^{14,28}.

3. 4 ELETRODOS

3. 4. 1 Ânodos

O ânodo de uma célula a combustível é um componente deste dispositivo que faz fronteira com o eletrólito usado. Como já explicitado anteriormente, nas SOFC tradicionais (condutoras iônicas) é no ânodo que ocorrem as reações de oxidação do gás hidrogênio bem como a formação de água do processo^{14,17,47}. Nas P-SOFC, por sua vez, existe uma inversão nesta operação, sendo a água gerada no cátodo e não no ânodo.

Os ânodos, devem apresentar uma série de características que suportem seu uso nas SOFC. Os materiais empregados neste componente necessitam apresentar, de forma geral, uma boa condutividade eletrônica e iônica^{34, 48}. Eletrônica porque se faz necessário conduzir os elétrons obtidos na redução do gás oxigênio para os interconectores (de onde estes elétrons serão levados ao cátodo). Já a protônica permite aumentar a eficiência das reações, pois permite conduzir os prótons gerados ao longo de todo volume do eletrodo até o eletrólito, de onde irão para os cátodos para produzir moléculas de água e fechar o circuito elétrico da célula^{34,48}. Os ânodos, precisam ainda apresentar uma grande área superficial específica, uma vez que se esta característica for atendida é possível aumentar a atividade catalítica. Uma forma de aumentar esta área superficial específica é produzindo eletrodo com alta porosidade, apresentando valores que se situam entre 20% e 40% de porosidade total^{17,49,50}.

Outras características esperadas para os ânodos podem ser citadas, como: apresentar estabilidade química e estrutural na temperatura e atmosfera de uso (não

apresentando a formação de fases secundárias deletérias ao processo de condutividade iônica, protônica ou eletrônica), ser quimicamente compatível com os materiais do eletrólito e interconectores, possuir alta condutividade iônica eletrônica e protônica (quando existente), bem como apresentar um coeficiente de expansão térmico compatível com os componentes adjacentes evitando assim a formação de trincas por tensões térmicas inseridas no material durante ciclos de aquecimento e resfriamento e igualmente durante uso^{14,47,48}. É muito importante que estes componentes apresentem uma boa resistência a atmosferas que contenham gás carbônico, monóxido de carbono, metano, enxofre e até mesmo água uma vez que estes podem desencadear processos degradativos do ânodo^{14,47}.

Para os ânodos, comumente se podem encontrar materiais cerâmicos como: Ni-ZEI, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, Ni-BCZY, $\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{-BCZY}$, entre outros^{18,19,51,52}.

3. 4. 2 Cátodos

Os cátodos são componentes das células que fazem fronteira entre o gás oxigênio e o eletrólito. É nos cátodos das células a combustível onde o gás oxigênio é reduzido a íons oxigênio^{14,47}.

Os cátodos das SOFC devem apresentar, também, uma boa condutividade eletrônica, uma vez que os elétrons precisam ser transportados pelo cátodo e chegar até os contornos de fase tripla para que possa, então, reduzir o gás oxigênio^{14,17}. No caso das P-SOFC é interessante que ele tenha uma condutividade protônica, aumentando assim a eficiência das reações, pois poderão ocorrer ao longo de todo o eletrodo, e não somente nos TPB³⁴.

O cátodo também deve apresentar uma elevada porosidade uma vez que ele deve ser permeável aos gases introduzidos nele a fim de que estes possam ser reduzidos e utilizados pela célula (ou seja, para que apresentem atividade catalítica satisfatória)^{17,35,50}.

Além das características já apresentadas para os cátodos, outras características são esperadas destes componentes, entre estas pode se citar: elevada condutividade eletrônica (em geral, esta é mais elevada que a do ânodo), alta condutividade iônica e/ou protônica, estabilidade química e estrutural na

temperatura e atmosfera de uso (não podendo apresentar formação de fases secundárias como no caso do ânodo), não favorecer a troca de entes químicos com o eletrólito e interconectores, apresentar boa resistência mecânica, apresentar coeficiente de expansão térmica compatível tanto com o eletrólito quanto com os interconectores empregados na célula, possuir alta resistência ao choque térmico (para os materiais tradicionais usados no cátodo isto é fácil de se obter tendo em vista sua natureza refratária), bem como devem apresentar baixo custo de fabricação, entre outros fatores^{14,32,34,47,50}.

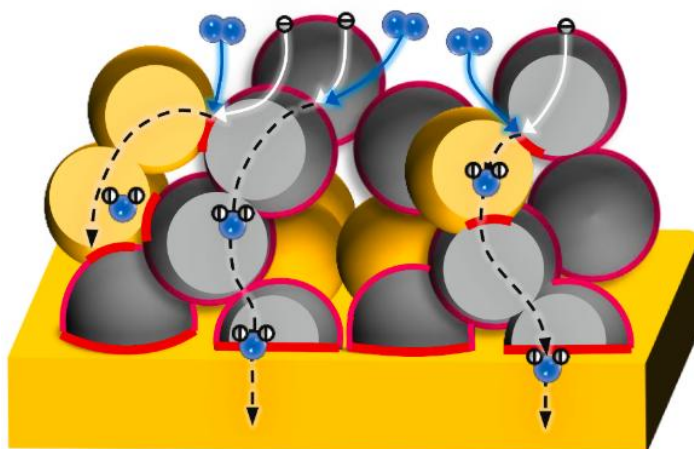
Para cátodos, os sistemas de lantânio, estrôncio e manganês encontram proeminência; todavia outros sistemas também pode ser usados como cátodos, tais como (incluindo os sistemas estado da arte): $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,19}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, LaCrO_3 , entre outros^{19, 53–55}.

3. 5 CINÉTICA DE REAÇÃO

A geração e consumo de elétrons em uma SOFC dependem do combustível que está sendo usado. Para uma SOFC, onde gás oxigênio é inserido no cátodo e gás hidrogênio no ânodo, as reações químicas que ocorrem são a redução do oxigênio e a oxidação do hidrogênio³².

Todavia, tais reações não ocorrem em qualquer local da microestrutura. As reações citadas, que vão determinar a cinética da reação, ocorrem apenas nas regiões chamadas de contornos de fase tripla (ou *triple phase boundary*, TPB, no inglês). Estas regiões recebem esta nomenclatura por se tratar de pontos de encontro físico entre o eletrodo, eletrólito e o gás que está sendo introduzido em cada eletrodo. As reações de oxidação e redução, para as SOFC, vão ocorrer apenas ao longo destas regiões, limitando a atividade catalítica nos eletrodos^{16,27,56}. Uma maneira de aumentar a atividade catalítica é introduzindo uma fase condutora, de íons O para as SOFCs ou de prótons para a P-SOFCs, gerando assim um compósito. A figura 4 mostra a representação esquemática de como seriam as TPB's em um material compósito. Neste material as regiões de TPBs irão ocorrer ao longo de todo o volume do eletrodo.

FIGURA 4- Representação esquemática das TPB's (em vermelho) para um material composto usado como eletrodo para SOFC



Fonte: Adaptado de: WU, Y. et al.⁵⁷

Desta maneira, aumentar a área total de contornos de fase tripla se mostra como uma alternativa viável para aumentar a atividade catalítica dos processos de oxidação e redução nos eletrodos⁵⁸. Uma das maneiras encontradas de realizar este aumento é elevar a porosidade dos eletrodos, aliando a isto a introdução de duas fases distintas no eletrodo, fazendo com que haja mais sítios disponíveis para a catalização da reação nos eletrodos⁵⁸.

Por exemplo, para o ânodo tal efeito é explorado usando um eletrodo de zircônia estabilizada com ítria (*yttria stabilized zirconia*, YSZ) com uma fase de níquel metálico, YSZ-Ni (para a SOFC) ou usando o BCZY com uma fase de níquel metálico, BCZY-Ni, (para a P-SOFC)^{59,60}.

No presente trabalho, a mistura do BCZY27 com o LCN55 visa justamente aumentar a área total dos contornos de fase tripla. A mistura destas duas fases visa aumentar a cinética da reação, alterando a etapa lenta do processo da ionização dos combustíveis para a etapa de condução de prótons pelo eletrólito.

3. 6 INTERCONECTORES E SELANTES

Além dos já citados componentes para as SOFC (que são de maior interesse tecnológico), outros componentes com funções específicas também são usados nestes dispositivos, tais como os interconectores e selantes, cuja função será brevemente descrita na sequência.

Os interconectores tem por funções primárias coletar os elétrons gerados nas reações catódicas e leva-los até os ânodos onde estes vão atuar nas reações de redução do hidrogênio, bem como eles são a barreira física (no dispositivo) que impede a mistura do gás oxigênio com o gás hidrogênio⁶¹⁻⁶³. Outra função primária dos interconectores é separar as diferentes células unitárias (célula unitária neste caso se refere ao conjunto de eletrodos, eletrólitos e interconectores, sendo estes a unidade básica geradora de energia) que compõem a SOFC⁶¹⁻⁶³. O design destes interconectores varia de acordo com a geometria da célula, mas suas funções permanecem as mesmas nos diferentes designs. Assim como os outros componentes da célula, os interconectores também precisam apresentar um coeficiente de dilatação térmica compatível com os outros componentes da célula, baixo custo de fabricação, capacidade de deformação plástica (se este for metálico), resistência mecânica suficiente para o uso no dispositivo, entre outros fatores⁶¹.

Os interconectores para as SOFC clássicas são fabricados com materiais cerâmicos visto que estes são expostos a altas temperaturas. Para as P-SOFC, que operam em temperaturas por volta de até 600 °C, já é possível empregar interconectores de aço que suportam estas temperaturas de uso^{50,64}. O grande desafio tecnológico do uso destes interconectores de aço é que estes (na maioria dos casos) contém cromo; o cromo, durante operação, pode ser removido do interconector e se acumular nas TPB's, fazendo com que estes percam eficiência de trabalho durante uso⁶⁴. Outro problema de operação, neste caso, é a corrosão que este aço pode sofrer durante uso dada sua exposição ao oxigênio em um dos eletrodos da célula e à elevadas temperaturas^{50,64}. Uma alternativa para evitar este problema é empregar materiais cerâmicos no interconector, tendo destaque para o LaCrO_3 ⁵⁰.

Os materiais empregados no selante também precisam apresentar certas especificidades para garantir seu bom funcionamento. A principal função dos selantes é evitar a mistura de gases entre os componentes da própria célula bem como impedir a mistura destes com gases do exterior do dispositivo e também devem apresentar alta resistência elétrica a fim de que não se tornem caminhos para curto-circuito do dispositivo⁶⁵. Além disso os selantes devem apresentar um coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula, apresentar estabilidade interfacial, apresentar resistência mecânica suficiente para suportar a

célula, possuir uma certa habilidade de adaptação com a célula para garantir que esta permaneça hermeticamente isolada, ser inerte nas atmosferas empregadas em uso, ser resistente a fragilização por hidrogênio, ter baixo custo, entre outros fatores⁶⁶⁻⁶⁸.

Materiais metálicos já foram largamente empregados como selantes nas células à combustível, todavia, atualmente, os materiais cerâmicos vítreos tem chamado muita atenção para estas aplicações, visto que atendem com excelência os vários requisitos descritos acima^{65,66}.

3. 7 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA

A condutividade eletrônica em um material está diretamente ligada com a movimentação de elétrons neste ou de buracos eletrônicos (buracos são entes quânticos de mesma carga em módulo que o elétron). A condutividade eletrônica nos sólidos cristalinos é uma consequência da maior proximidade entre átomos nos sólidos quando comparados com os outros estados físicos da matéria (como o estado gasoso e líquido). Como estes átomos estão muito próximos entre si, as funções de onda que descrevem o comportamento dos elétrons nos átomos interferem entre si, causando a formação de poços de potencial elétrico que permite que os elétrons formem ligações químicas entre os átomos⁶⁹.

Como os sólidos apresentam uma grande quantidade de átomos, são formados muitos orbitais ligantes entre os átomos adjacentes. Estes orbitais ligantes formam uma grande quantidade de estados quânticos disponíveis para os elétrons, ainda que estes estados não estejam todos ocupados simultaneamente. Em parte dos metais a temperatura de 0 K, por exemplo, aproximadamente metade dos estados disponíveis para os elétrons estarão ocupados, sendo estes estados aqueles que apresentam energia inferior a energia de Fermi no material (E_F). O somatório de todos estes estados discretos de energia forma as conhecidas bandas de energia. Ainda que estas bandas sejam formadas por um vasto número de estados discretos de energia, a proximidade dos valores destes estados permite que muitas vezes elas sejam representadas como uma banda contínua de energia, de forma a tornar mais didático o entendimento de sua formação⁷⁰⁻⁷².

As bandas de energia permitem entender e prever o comportamento elétrico de um determinado material. É possível um material formar várias bandas de energia, dependendo apenas de quantos números quânticos orbitais este átomo terá disponível. Todavia, não é comum representar as bandas de números quânticos menores, como aqueles relacionados com os orbitais '1s'. Isso se dá porque, para a vasta maioria dos elementos mais pesados, estes orbitais estão completamente preenchidos por elétrons e não vão participar a condutividade elétrica do material. De igual maneira, é possível que se formem orbitais para números quânticos mais elevados, todavia a energia para se ocupar estes orbitais é muito elevada, e estes não vão participar da condução eletrônica de igual forma^{69,71}. Desta maneira, ao se representar a condutividade eletrônica de um material são usadas apenas a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do material, uma vez que são estas que vão efetivamente participar dos processos de condução elétrica.

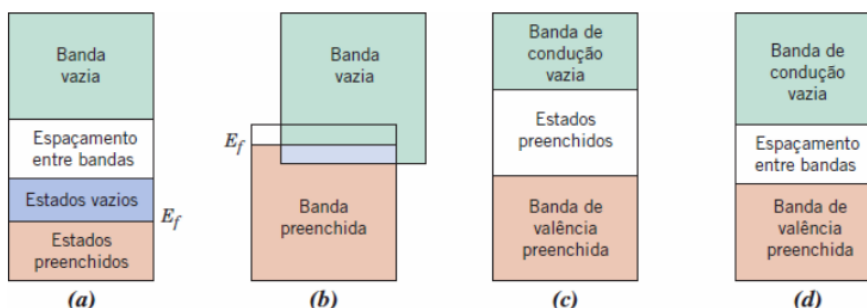
Quando se avalia o comportamento da BV e da BC para os metais, observa-se que estas vão se apresentar de duas formas: em contato direto entre si ou se sobrepondo. Isso ocorre porque os materiais metálicos, dada a natureza de sua ligação metálica, apresentam elétrons livres ou um mar de elétrons (também referenciado como gás de elétrons). Assim, qualquer leve incremento na energia destes elétrons faz com que eles sejam promovidos para estados eletrônicos de maior energia disponíveis, mas que não estavam ocupados (figura 5). Isto ajuda a entender porque estes materiais apresentam valores tão elevados de condutividade eletrônica⁶⁹⁻⁷¹.

Para materiais semicondutores, como muitas cerâmicas, a BV e a BC não mais se tocam nem se sobrepõe. Existe uma banda proibida entre estas duas bandas, ou seja, uma banda cujas energias não podem ser obtidas por qualquer elétron por causa da quantização da energia. Assim sendo, existe um *gap* de energia entre a BV e a BC destes materiais. Para o silício metálico (semicondutor intrínseco), por exemplo, este *gap* é de aproximadamente 1,1 eV^{69,71}. Estes *gaps* são todos avaliados considerando que o cristal está a 0 K, contudo, ao elevar a temperatura destes até a temperatura ambiente é fornecida energia suficiente (ou quase suficiente) para que estes sejam promovidos da BV para a BC apenas devido a energia térmica. Nestes casos, vê-se que os elétrons passam a ocupar estados disponíveis acima da E_F e deixam para trás estados disponíveis na BV abaixo da E_F .

que podem eventualmente ser ocupados por elétrons de camadas mais inferiores^{69,70}. Outra forma de se produzir semicondutores é por dopagem, formando os semicondutores extrínsecos. Nesta classe de semicondutores a condutividade será obtida a partir da introdução de estados doadores de elétrons (semicondutores do tipo n, onde o elemento dopado ao material possui mais elétrons do que o solvente) que ficam próximos à BC, ou vem da introdução de estados receptores de elétrons (semicondutores do tipo p, onde o elemento dopado ao material possui menos elétrons do que o solvente) que ficam próximos da BV e diminuem o *gap* para a BC.

Por fim, os materiais isolantes são aqueles que vão apresentar um *gap* entre a BV e a BC que seja maior ou igual a 4 eV, aproximadamente. Neste cenário a energia térmica não consegue fornecer energia suficiente para que os elétrons sejam promovidos da BV para a BC, fazendo com que estes não conduzam eletronicamente. É claro que é possível que ainda ocorra uma pequena condução nos materiais devido à presença de impurezas, mas estas são muito pequenas^{69–71}.

FIGURA 5- Estruturas de bandas para os sólidos cristalinos onde: (a) e (b) são estruturas encontradas para os metais, (c) para os isolantes e (d) para os semicondutores



Fonte: Adaptado de: JUNIOR, W. D. C.⁷¹

É válido mencionar que as bandas de energia são necessárias para a condução eletrônica, mas não representam o mecanismo da condução. Para que um elétron seja conduzido pelo material é necessário a presença de uma diferença de potencial (ou de um campo elétrico) que possibilite este a se deslocar no material. Características da microestrutura do material serão decisivas para a condutividade total, uma vez que as alterações no parâmetro de rede do cristal vão alterar os valores das autofunções dos elétrons e podem destruir as interações entre os orbitais adjacentes. Desta forma, a formação de solução sólida (principalmente no caso dos metais), encruamento (novamente tem grande enfoque nos metais), a presença de

defeitos pontuais (principalmente nas cerâmicas) bem como a temperatura irão afetar a condutividade do material^{69,71}.

3. 8 CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade iônica dos materiais está diretamente relacionada com a presença de defeitos nos materiais. Teoricamente, segundo a terceira lei da termodinâmica, os materiais não apresentam defeitos na temperatura de 0 K. Acima desta temperatura, sempre estarão presentes defeitos. Com a condutividade iônica, os principais defeitos envolvidos são os defeitos pontuais dos cristais. Existem dois defeitos pontuais principais quando se falam em cristais cerâmicos: defeitos de Frenkel e Schottky^{72,73}.

Defeitos de Frenkel são aqueles onde são gerados cátions intersticiais no material cerâmico, ou seja, um cátion sai de sua posição na rede e ocupa uma posição intersticial. É importante mencionar que estes defeitos ocorrem em pares, sempre que um cátion intersticial é gerado ele deixa uma vacância na rede. Também existem os defeitos anti-Frenkel, onde este processo ocorre para os ânions. Outro tipo de defeito pontual que ocorrem nos materiais cerâmicos iônicos são os defeitos de Schottky. Nesta classe de defeitos pontuais, são gerados pares de vacâncias, ou seja, um cátion e um ânion ficam vacantes no material^{72,73}.

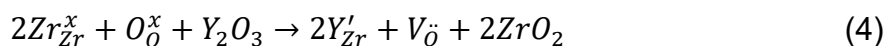
Os átomos vão se difundir no material pelos defeitos presentes, seguindo alguns mecanismos, sendo estes: troca, intersticial e por vacâncias. No mecanismo de troca, os cátions trocam de posições de rede com cátions adjacentes. No mecanismo intersticial os cátions se difundem pelos interstícios presentes no material. É um requisito para esta difusão é que o átomo seja pequeno o suficiente para se difundir pelos interstícios (o mesmo é válido para ânions). A difusão por vacâncias é o mais comum para ânions, sendo o mecanismo clássico para a difusão de oxigênio nos materiais condutores rápidos de íons (*fast ion conductors*, em inglês)^{72,73}.

Sendo atendidos todos os critérios microestruturais a difusão está habilitada a ocorrer, contudo ela depende de uma força motriz para sua ocorrência. No caso da difusão atômica, a força motriz para a ocorrência da difusão é a presença de um gradiente de composição química (ou de potencial químico). Na presença deste

gradiente o material pode experimentar a difusão em seus átomos. A descrição matemática deste efeito foi feita por Fick, quando este postulou suas duas leis as quais descrevem o fluxo de matéria no material bem como os gradientes de composição que um material pode apresentar durante processos difusivos^{72,73}.

A difusão, segundo o postulado por Fick é um processo controlado tanto pela termodinâmica quanto pela cinética. Disto vem a consequência de que, mesmo na presença de um gradiente de potencial químico ainda se faz necessário atender o critério cinético para a ocorrência da difusão atômica. O critério cinético é fortemente dependente da temperatura em que o material se encontra. Isto ocorre porque existe uma barreira de potencial a ser vencida para a ocorrência da difusão, a qual pode ser suplantada pelo acréscimo de energia fornecido ao sistema pela elevação da temperatura (este mecanismo é distinto daquele descrito para a promoção de elétrons na condutividade eletrônica). Os átomos em suas posições regulares no cristal se encontram em uma situação de mínimo energético. Desta forma, é desfavorável sair desta posição, salvo na presença de energia térmica. Se difundir no material envolve ficar mais próximo dos outros átomos, uma situação de forte repulsão eletrostática. Assim, quando o átomo que está se difundindo se encontra próximo a outros átomos de mesma carga ele está em um ponto de máxima energia. Ao ocupar a próxima posição vacante livre no material o átomo retorna a sua condição de mínima energia e apresentou uma translação de posição no retículo cristalino^{72,73}.

Como descrito anteriormente, nos materiais que apresentam condutividade de íons oxigênio (como é o desejado no cátodo das SOFC) estes se difundem pelos caminhos de vacâncias gerados no material. Desta forma, as vacâncias presentes nos sólidos iônicos formam caminhos por onde os íons oxigênio percorrem o material. É possível controlar a concentração de vacâncias em um material cerâmico iônico por meio da dopagem. Ao se dopar um material com um cátion de menor valência do que o que já está na rede, é possível formar vacâncias de oxigênio. Um exemplo clássico deste efeito é a dopagem do condutor rápido de íons ZrO_2 com Y_2O_3 , onde o ítrio (de menor valência) permite a formação de vacâncias no material que vão colaborar na condução de íons oxigênio neste material. A reação de defeitos pode ser demonstrada a partir da notação de Kröger-Vink (equação 4), sendo utilizada nesse texto quando necessário^{72,74}.



3. 9 CONDUÇÃO PROTÔNICA

A condução protônica é o terceiro modo de condução possível aos materiais, sendo este diferente dos dois métodos de condução apresentados anteriormente. Ainda que a condução protônica seja realizada pelo movimento de prótons pelo material, esta movimentação é diferente do processo de condução iônica descrito anteriormente, recebendo, assim, um tópico de discussão inteiramente para si. Tal modo de condução de matéria foi descoberta no anos 80 e, recentemente, vem encontrando destaque na área de pesquisa de SOFC's, uma vez que possibilita grandes reduções na temperatura de operação destes dispositivos⁷⁵.

O mecanismo mais amplamente aceito para a condutividade protônica é o de Grotthuss, onde uma hidroxila ocupa uma posição de rede previamente vacante, a partir da qual os prótons introduzidos na estrutura realizam saltos entre os oxigênios da estrutura. Neste mecanismo os saltos ocorrem quando os átomos de oxigênio se encontram a uma distância mínima entre si, pois, nesta condição, a barreira de potencial a ser suplantada pelo próton para que ele mude de oxigênio atinge um ponto mínimo de energia, permitindo ao próton mudar de átomo de oxigênio hospedeiro. Enquanto o próton fica em sua posição de espera em um átomo de oxigênio, cálculos usando mecânica quântica mostram que este descreve uma órbita circular ao redor de seu átomo hospedeiro^{47,76}.

A condutividade protônica é um fenômeno verificado em vários sistema de óxidos sólidos, bem como de fosfatos, vidros amorfos bem como está presente em processos biológicos dos seres vivos⁷⁶. Nos óxidos sólidos, as peroviskitas de BaCeO₃ se destacam pela sua elevada condutividade protônica. Todavia, devido a sua falta de estabilidade em atmosferas redutoras, seu uso vem ficando cada vez mais restrito. Uma das formas de contornar este problema é a formação de solução sólida com a peroviskita de BaZrO₃ que também conduz protonicamente, ainda que esta condutividade seja inferior ao do sistema anterior, ela apresenta maior inércia química^{75,77}.

Além destes sistemas de óxidos sólidos, os sistemas de SrCeO₃, CaZrO₃, SrZrO₃ entre outros encontram menções da condutividade protônica em literatura,

se mostrando como alternativas para os problemas apresentados para os sistemas anteriores bem como alternativas para a modificação de certas características indesejadas aos sistemas anteriores^{78,79}.

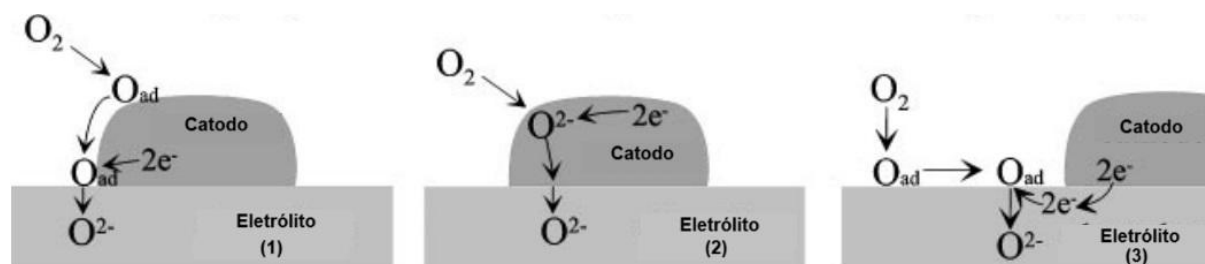
3. 10 RESISTÊNCIA A POLARIZAÇÃO

Os processos físicos que envolvem a geração de energia nos eletrodos têm inerentes a si a uma resistência elétrica à condutividade de íons no eletrodo, chamada de resistência à polarização^{80,81}. A resistência a polarização vem da dificuldade encontrada pelos íons (no caso do cátodo o oxidante, oxigênio) em serem adsorvidos na estrutura, serem conduzidos pelo eletrodo e atingirem o eletrólito da célula.

Como os processos de condução iônica são termicamente ativados, à medida que a temperatura aumenta a resistência à polarização é reduzida, uma vez que os processos descritos anteriormente sofrem uma redução na sua barreira de energia de ativação. Em literatura encontram-se três possíveis caminhos de reação para o oxidante nos cátodos: caminho superficial no eletrodo, caminho pelo volume, caminho superficial no eletrólito⁸⁰.

No primeiro (1), o gás oxigênio é ionizado e adsorvido na superfície do eletrodo; na segunda etapa o átomo adsorvido se desloca pela superfície do eletrodo até atingir o eletrólito e se difundir por ele. O segundo mecanismo (2) tem a mesma primeira etapa, contudo, na segunda etapa ao invés do átomo de oxigênio se difundir pela superfície do eletrodo ele se difunde pelo volume do eletrodo até alcançar o eletrólito. No terceiro mecanismo (3) o oxigênio se adsorve diretamente no eletrólito, se difundindo por este na sequência. Os mecanismos estão apresentados na figura 6 abaixo.

FIGURA 6- Mecanismos possíveis para condutividade dos oxidantes a partir da atmosfera de forno



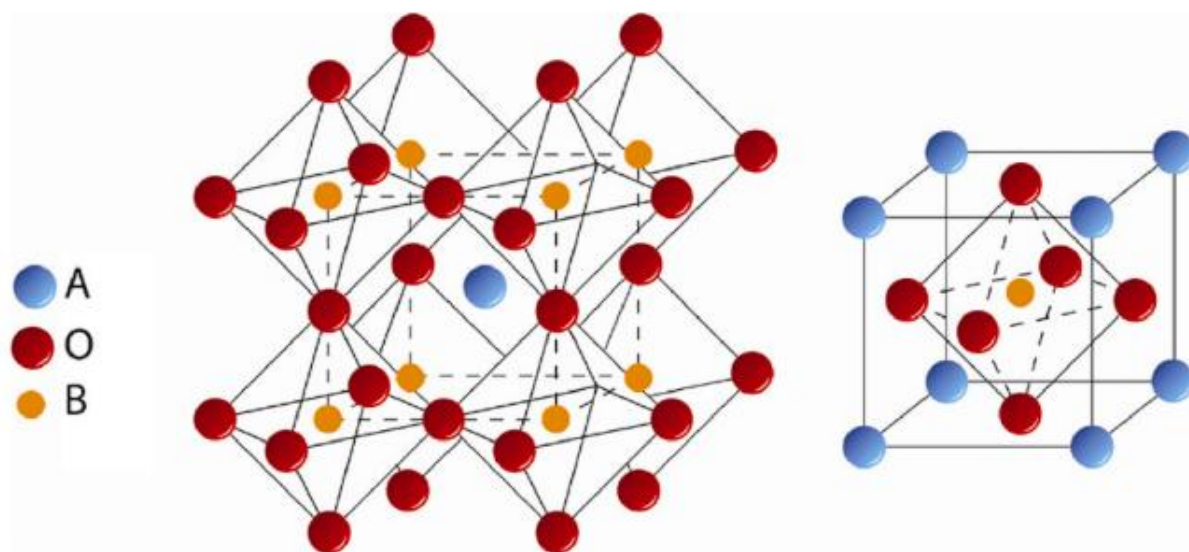
Para todos os mecanismos de reação, a etapa mais rápida irá determinar a velocidade geral da reação. É válido ressaltar que, dependendo da circunstância encontrada pelo átomo de oxigênio no material, todos os três mecanismos podem ocorrer.

3. 11 ESTRUTURA PEROVISKITA

A estrutura peroviskita recebe este nome em homenagem ao cientista Russo, Lev Perovski, que foi o primeiro a catalogar sua existência⁸². O primeiro mineral a ser identificado com esta estrutura foi o CaTiO_3 , sendo conhecido apenas como peroviskita.

Estes materiais são conhecidos pela fórmula química genérica ABO_3 (ou ABX_3 para aqueles materiais onde o ânion da estrutura não é o oxigênio), onde têm-se um cátion A de coordenação 12 e valência +2 e um cátion de coordenação 6 e valência +4^{35,83}, figura 7. O sítio A, dada sua elevada coordenação, vai acomodar cátions de elevado raio iônico como é o caso dos elementos alcalino terrosos a partir do quarto período da tabela periódica. O sítio B por sua vez vai abrir cátions de metais de transição ou de elementos terra-rara³⁵.

FIGURA 7 - Representação da estrutura peroviskita para um sistema cúbico, indicando as posições dos átomos de posição A, B e O



Fonte: Adaptado de: SAHINI, M. G. et al.⁸⁴

Os cátions do sítio A tendem a apresentar um raio iônico tão elevado que seu tamanho se torna comparável ao do oxigênio, o ânion da estrutura⁸³. Desta forma, esta estrutura não será formada por uma rede de oxigênios com os cátions em seu interstício, mas sim, por uma estrutura que pode ser visualizada como cúbica simples sendo formada pelos cátions A da estrutura. Nesta forma de visualização os cátions A ocupam as posições das arestas do cubo, enquanto os oxigênios vão ocupar todas as posições de face. O cátion B, por sua vez, ocupa o interstício octaédrico do centro da célula cúbica^{83,84}. Outra forma de visualizar a estrutura é colocando os cátions B nas arestas e o cátion A no centro da célula, onde fica mais fácil de notar que a coordenação deste cátion é 12 e forma a estrutura de coordenação conhecida como dodecaedro^{83,84}.

Materiais de estrutura perovskita vem atraindo grande interesse para o uso em SOFC's dada sua boa capacidade de ser dopado por elementos diferentes. A dopagem destes materiais visa aprimorar certas características da estrutura, fazendo com que determinada propriedade desejada seja alcançada para estes materiais^{35,82}. Ao dopar estes materiais, é possível introduzir defeitos eletrônicos na estrutura fazendo com que ela se torne um semicondutor, bem como é possível dopar este elemento no seu sítio A ou B e favorecer a formação de vacâncias no material^{35,82}. A formação destes defeitos faz com que os octaedros de coordenação do cátion B (BO_6) fiquem levemente distorcidos devido a relaxação que as estruturas sofrem próximo das vacâncias³⁵.

Uma última característica digna de nota para estes materiais de estrutura perovskita é que eles vão apresentar polimorfismo. Dependendo da pressão e da temperatura em que eles se encontram, estes podem sofrer alterações de estrutura cristalina, indo de uma estrutura cúbica (por exemplo) para uma estrutura tetragonal^{83,84}. Estas transições não se limitam a estas estruturas, podendo as perovskitas também assumir estruturas ortorrômbicas, romboédricas, monoclinicas ou triclinicas (sendo as duas últimas de ocorrência mais limitada)⁸⁴.

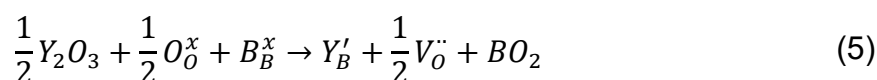
3. 12 BCZY27

O BCZY é conhecido em literatura pela sua boa condutividade protônica e estabilidade química. Este composto é derivado da solução sólida entre duas

peroviskitas distintas, sendo essas o BaCeO_3 (BCO) e o BaZrO_3 (BZO). Estes compostos são conhecidos pela sua condutividade protônica desde os anos 80, sendo o primeiro melhor condutor protônico, contudo o segundo apresenta melhor estabilidade em atmosferas redutoras⁷⁷⁻⁷⁹. Estes materiais vão apresentar a condutividade protônica segundo o mecanismo de Grotthuss descrito anteriormente, onde os prótons saltam entre os oxigênios da estrutura⁷⁷.

O BZO apresenta menor condutividade protônica do que o BCO pois possui uma maior resistividade dos seus contornos de grão^{55,85}. O BCO por sua vez apresenta menor estabilidade química do que o BZO pois o Ce^{+4} presente no sítio B quando em atmosfera redutora tende a ser reduzido para o Ce^{+3} o que leva a formação de fases indesejadas e perda da condutividade protônica^{55,86}. Por esta razão estes sistemas são comumente vistos em misturas, em diversas proporções estequiométricas, como uma forma de encontrar o correto balanço entre estabilidade química e condutividade protônica. No presente trabalho a composição adotada foi a do BCZY27, que apresenta 70% de Zr^{+4} e 20% de Ce^{+4} na posição B da estrutura peroviskita (percentuais atômicos).

O 10% faltante para o completo preenchimento do sítio B desta estrutura é atendido pelo átomo de Y^{+3} . Como ele possui valência menor que a dos outros átomos ocupantes do sítio B da estrutura, ao entrar na estrutura cristalina o Y^{+3} vai gerar vacâncias de oxigênio, como demonstra a equação 5 (onde B representa o cátion do sítio B). Tais vacâncias podem ser usadas para a difusão de oxigênio (em altas temperaturas), mas eles serão os sítios a partir dos quais hidroxilas vão conseguir entrar na estrutura e a partir das quais vai se dar a condução protônica do material⁸⁵.



O ZnO quando adicionado no BCZY tem por principal função gerar densificação do material. Contudo, além disso, quando adicionado na composição ele também pode ajudar a promover estabilização da fase cúbica da estrutura peroviskita desejada. Quando na estrutura, este átomo vai ocupar também o sítio B da estrutura⁸⁷.

Como muitas peroviskitas, o BCZY também vai apresentar polimorfismo. Em temperaturas tão baixas quanto $-263,15^\circ\text{C}$ o BCZY27 vai apresentar uma estrutura de simetria romboédrica (Imma). Ao se elevar a temperatura até pelo menos $399,65^\circ\text{C}$

°C a estrutura passa a ser cúbica (Pm-3m), sendo possível que entre as temperaturas citadas ela apresente uma estrutura romboédrica (R-3c)⁸⁸. O uso do zinco permite, por exemplo, que a estrutura cúbica fique estável em temperaturas abaixo daquelas para o BCZY27 sem este aditivo. Para a simetria cúbica, a densidade teórica estimada seria de 6,2 g/cm³⁸⁸.

3. 13 LCN55

Peroviskitas de lantânio vem atraindo bastante atenção tecnológica devido ao seu comportamento ferroelétrico, sendo aplicadas também na indústria de supercapacitores[89]. Além desta características estas peroviskitas vão apresentar uma estrutura cristalina bastante estável em diversas condições de operação, além de uma excelente atividade catalítica o que atrai muita atenção para o uso destes sistemas em eletrodos de SOFC's⁸⁹.

As peroviskitas de lantânio que contém cromo em sua composição vem se destacando no uso em eletrodos de P-SOFC's, por sua elevada tolerância ao envenenamento por cromo⁹⁰. O cromo, presente no aço dos interconectores para as P-SOFC's muitas vezes acaba se volatilizando e se concentrando nas TPB's, o que reduz a atividade catalítica destes sistemas^{14,91}. Neste cenário, as peroviskitas de lantânio e cromo apresentam resistência a este efeito, mantendo sua elevada atividade catalítica durante o uso como eletrodos de SOFC's⁹⁰.

A dopagem nestas peroviskitas por elementos de menor valência no seu sítio B (como é o caso da dopagem com níquel) visa aprimorar a condutividade eletrônica destes materiais, fazendo com que estes apresentem uma atividade catalítica ainda melhor, sendo usados principalmente como cátodos nas SOFC⁹⁰.

Assim como no caso do BCZY o LCN em suas diversas composições vai apresentar o fenômeno do polimorfismo. Em literatura é possível encontrar estudos sobre este polimorfismo em função da quantidade estequiométrica adicionada de óxido de níquel. Para composições com uma substituição abaixo de 0,6 (como neste trabalho) a fase formada é ortorrômbica (Pbnm), mas para uma fração de substituição entre 0,6-0,8 pode haver a formação de uma fase romboédrica (R-3c)⁹². É também possível que estas fases coexistam no material dependendo da fração de

substituição de cromo por níquel. No caso da estrutura ortorrômbica sua densidade teórica é de 6,8 g/cm³⁹².

3. 14 PECHINI

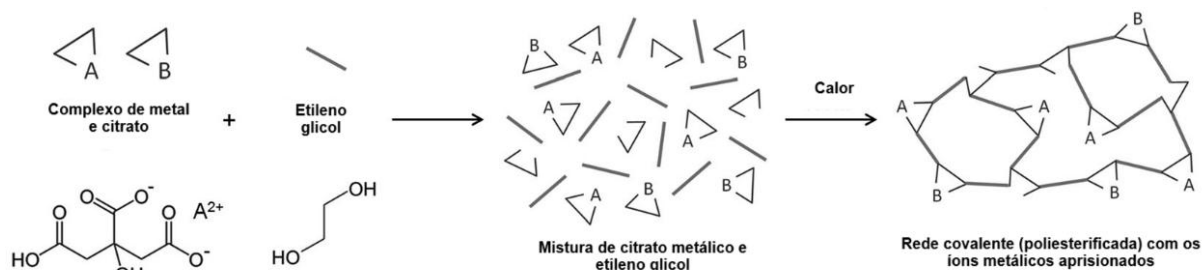
O método de síntese química conhecido como Pechini (nomeado a partir do pesquisador que inicialmente propôs este método) é uma adaptação de um processo 'sol-gel' tradicional, sendo amplamente aplicado na indústria de produção de capacitores^{25,93}. Nas últimas décadas este processo vem ganhando bastante atenção para a obtenção de peroviskitas⁹⁴, se apresentando como um método capaz de produzir tais estruturas bem como gerar tamanhos de partícula submicrométricos muito úteis na obtenção de microestruturas porosas para eletrodos das SOFC.

Este método de síntese aplica uma rota de processamento úmida, onde os compostos desejados são dissolvidos em água (destilada, a fim de não atrapalhar a solubilidade dos compostos trabalhados com a presença excessiva de outros íons em solução), nas corretas quantidades estequiométricas previamente determinadas. Os íons metálicos desejados podem ser adicionados a partir de diversos sais, como na forma de cloretos ou nitratos, sendo o último preferido pela sua facilidade de solubilização. A solução formada pelos íons metálicos dissolvidos deve permanecer em constante agitação e ter sua temperatura controlada para facilitar a solubilidade⁹³⁻⁹⁵.

Uma vez solubilizados todos os íons metálicos necessários para a produção da peroviskita desejada, os reagentes orgânicos podem ser adicionados na suspensão. Inicialmente é adicionado um citrato (comumente é usado o ácido cítrico) cuja função é formar quelatos com os íons metálicos presentes em solução. É necessária uma adição deste composto muito bem controlada, a fim de que todos os metais presentes sejam quelados e que sejam muito bem isolados uns dos outros pelas moléculas do material orgânico. É muito comum nesta etapa que ocorra o controle do pH, a fim de evitar as tendências dos metais de formarem aglomerados ou de que estes sejam precipitados novamente para a suspensão. Tal controle é feito pela adição de uma base, como amônio ou ureia. Uma vez quelados todos os metais é adicionado no sistema um polihidroxil álcool, como o etileno glicol, o qual vai reagir com o ácido cítrico formando uma rede polimérica (produção de um éster por

condensação) que ‘prende’ os metais e não permite que estes voltem a interagir na rede polimérica^{25,93–95}. A figura 8 mostra como se dá esse processo de reação e a separação física obtida entre os íons metálicos:

FIGURA 8 - Representação esquemática do processo de quelagem dos íons metálicos e formação da rede poliesterificada ao redor dos íons quelados



Fonte: Adaptado de: DANKS, A. E. et al.⁹³

Formado o gel polimérico este é levado a estufa para remover toda a água remanescente no meio bem como aquela que é formada durante a reação de esterificação do polímero. Na sequência o material é pré-calcinado em uma temperatura mais baixa para que ocorra a liberação do material orgânico do meio e que seja possível a formação do óxido desejado. Na sequência uma nova calcinação é realizada para que seja formada a fase cristalina desejada ao óxido preparado. É importante notar que estas calcinações precisam ser conduzidas em atmosfera rica em oxigênio a fim de que o material polimérico formado possa passar pelo processo de combustão, bem como que haja oxigênio no material para formar os óxidos desejados^{93,95}.

3. 15 MISTURA DE ÓXIDOS OU REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Outro método de síntese usado na obtenção de materiais de estrutura perovskita é o método de reações no estado sólido (*solid state reaction*, SSR). Tal método apresenta menor complexidade quando comparado com o método Pechini supramencionado. Este método consiste no emprego direto dos óxidos (ou até mesmo carbonatos) dos elementos desejados para a obtenção do material com a composição desejada^{96,97}. A proporção de cada óxido usado depende da realização de cálculos estequiométricos.

Em geral, os óxidos (ou carbonatos) dos materiais precursores são adicionados a um moinho onde o meio de moagem empregado não dissolva os reagentes. Após sua adição, o material é moído pelo período de tempo desejado e na sequência o pó obtido é seco em um equipamento de rotoevaporação, estufa ou até mesmo por meio do sopro de ar quente^{59,96,97}.

A granulometria obtida após a moagem é diretamente dependente da velocidade de rotação do moinho e da distribuição de tamanho das bolas usadas na moagem⁵⁹. Uma vez moído e seco o pó obtido é levado para a calcinação, a qual pode ocorrer tanto no pó desaglomerado ou com este no formato de pastilhas. Este processo de calcinação pode ser realizado apenas por uma vez ou por repetidas vezes.

4 METODOLOGIA

4. 1 OBTENÇÃO DOS PÓS

4. 1. 1 Obtenção via método Pechini

A obtenção dos pós de BCZY27 e LCN55 foi feita a partir do método Pechini, partindo de nitratos dos elementos necessários para montar cada composição e do ZnO (usado para estabilizar a fase cúbica do BCZY27). A tabela 1 apresenta a composição do nitrato usado, bem como sua pureza e a marca que os comercializa.

TABELA 1 - Compostos, marca e pureza dos reagentes usados na produção do Pechini de cada fase usadas nos eletrodos

Pó preparado	Composto	Pureza	Marca
BCZY	BaN ₂ O ₆	99%	Sigma-Aldrich®
	ZrOCl ₂ .8 H ₂ O	99,5%	Vetec®
	CeN ₃ O ₉ . 6 H ₂ O	99,5%	Sigma-Aldrich®
	N ₃ O ₉ Y. 4 H ₂ O	99,99%	Sigma-Aldrich®
	ZnO	99%	Sigma-Aldrich®
LCN	LaN ₃ O ₉ . 6 H ₂ O	99,9%	Sigma-Aldrich®
	N ₃ NiO ₉ . 6 H ₂ O	97,0%	Sigma-Aldrich®
	CrN ₃ O ₉ . 9 H ₂ O	99%	Sigma-Aldrich®

Fonte: o autor.

Para obtenção do Pechini também foram usados o agente quelante e formador de rede polimérica para cada composto como está apresentado na tabela 2.

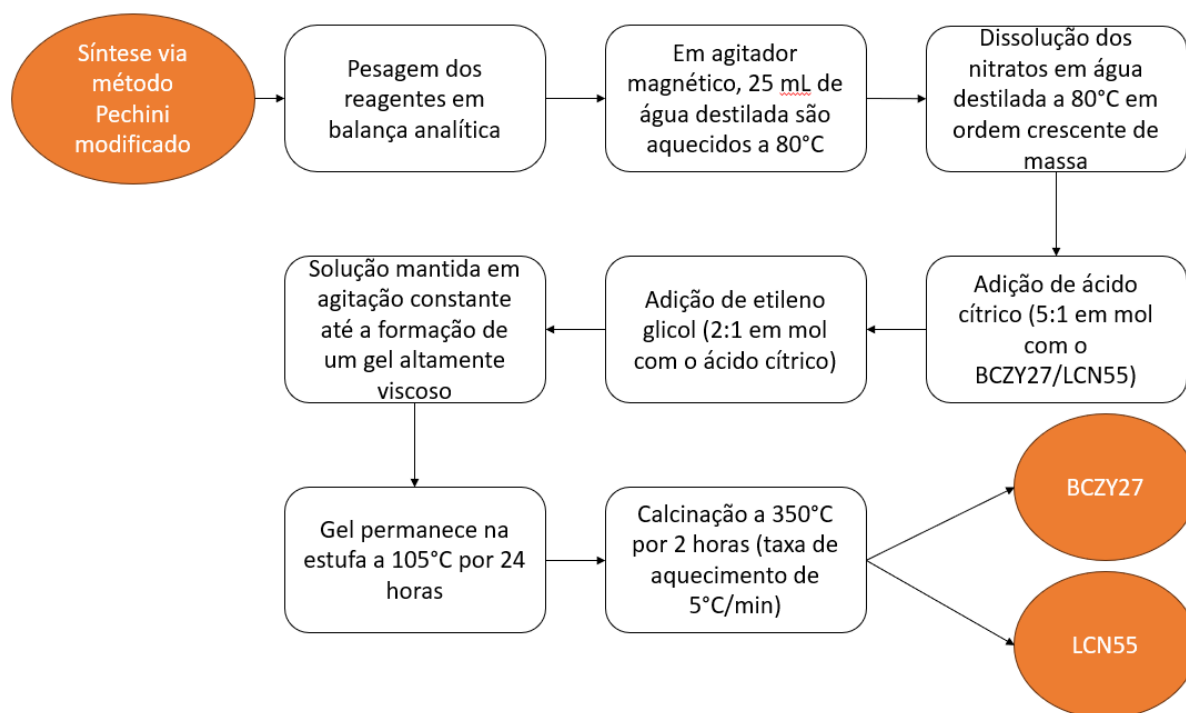
TABELA 2 - Ácido cítrico e etileno glicol usados para formar o reticulado polimérico usado na rota de síntese química Pechini para cada pó

Pó preparado	Composto	Pureza	Marca
BCZY	Ácido cítrico	100%	Dinâmica química contemporânea
	Etileno glicol	99,5%	VETEC®
LCN	Ácido cítrico	100%	Dinâmica química contemporânea
	Etileno glicol	99,5%	VETEC®

Fonte: o autor.

O fluxograma apresentado na figura 9 apresenta o processo de dissolução e calcinação inicial para a síntese tanto do pó de BCZY27 quanto para o pó de LCN55.

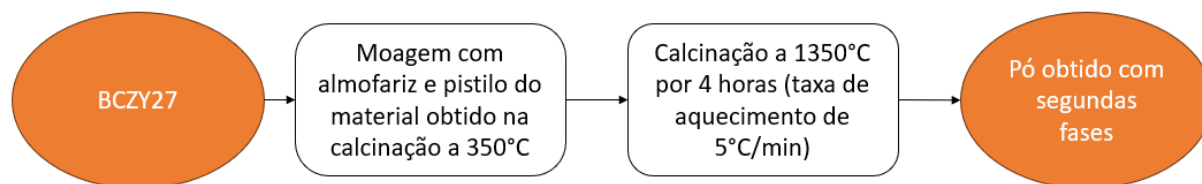
FIGURA 9- Fluxograma do início da síntese dos pós via método Pechini modificado



Fonte: o autor.

Nesta etapa ocorrem diferenças na síntese dos dois óxidos. A continuação da síntese do BCZY27 está apresentada na figura 10.

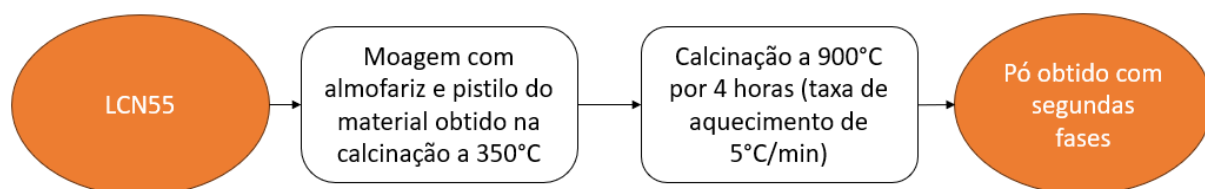
FIGURA 10- Fluxograma para síntese do BCZY27 por Pechini modificado



Fonte: o autor.

A conclusão do processo de síntese para o LCN55 está apresentada na figura 11.

FIGURA 11- Fluxograma para síntese do LCN55 por Pechini modificado

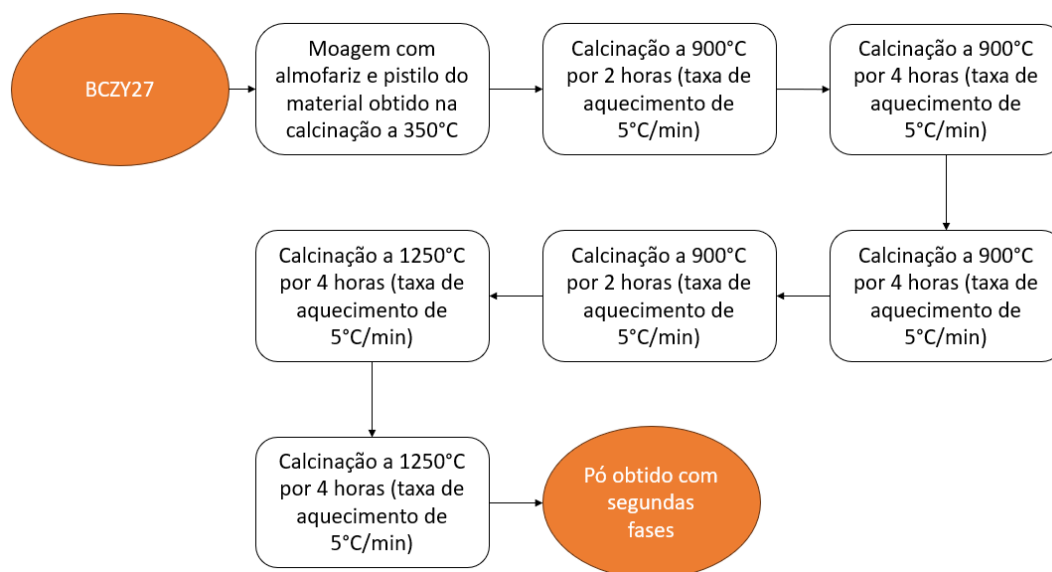


Fonte: o autor.

Dada a presença de segundas fases, foram propostas novas rotas de síntese para ambos os óxidos. Neste segundo momento foram aplicadas diferentes temperaturas (em alguns casos) e diferentes tempos de forno. O início da síntese, descrita na figura 6, não foi alterado salvo a mudança de 25 mL de água destilada para 50 mL no BCZY27 e 30 mL no LCN55.

A figura 12 mostra o fluxograma para a nova rota de síntese proposta para o BCZY27. Ao todo o material permaneceu ao forno (nas duas temperaturas de calcinação) por 20 horas.

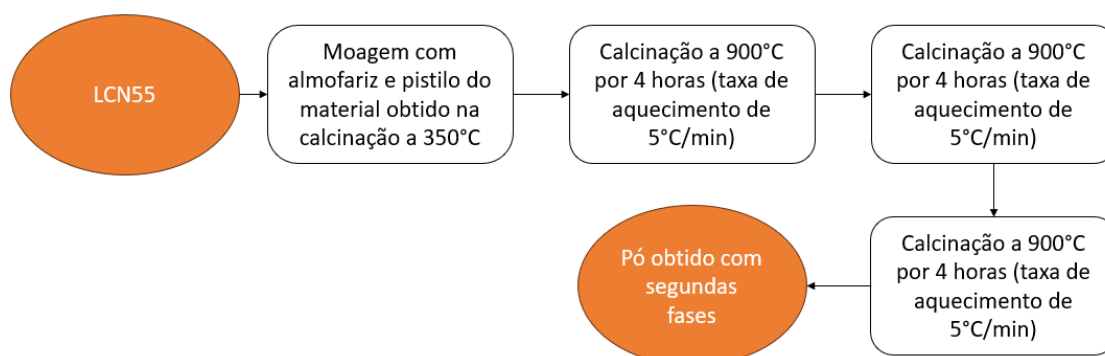
FIGURA 12- Fluxograma para síntese do BCZY27 por Pechini modificado pela segunda rota de síntese



Fonte: o autor.

A figura 13 apresenta a alteração realizada na síntese do LCN55:

FIGURA 13- Fluxograma para síntese do LCN55 por Pechini modificado pela segunda rota de síntese



Fonte: o autor.

4. 1. 2 Obtenção via reação no estado sólido

Para a produção do BCZY27 e LCN 55 produzido por reação no estado sólido, foram usados os seguintes óxidos (ou carbonato) sendo considerado também o uso de ZnO como auxiliador na estabilização da fase cúbica do BCZY27 (foi usado aqui também 2% em mol de ZnO). A tabela 3 mostra os reagentes usados, sua pureza, fabricante e a quantidade pesada para sua fabricação.

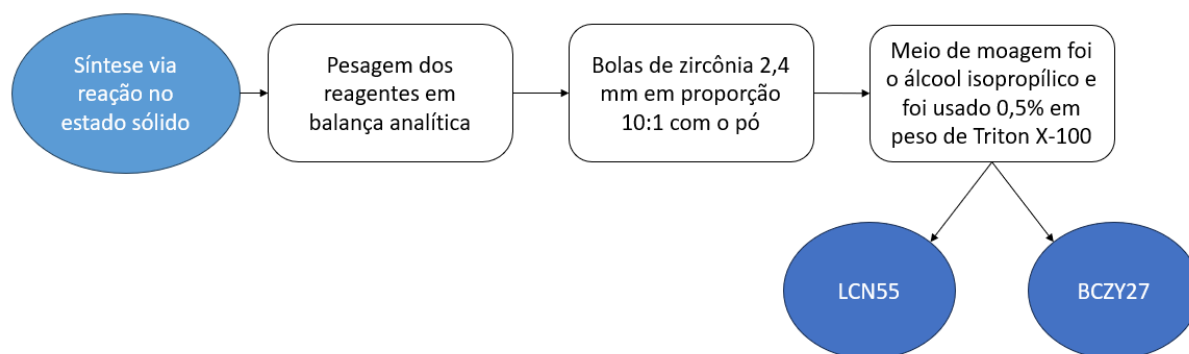
TABELA 3- Compostos, marca e pureza dos reagentes usados na síntese via reação no estado sólido

Pó preparado	Composto	Pureza	Marca
BCZY	BaCO ₃	99%	Sigma-Aldrich®
	ZrO ₂	99%	Sigma-Aldrich®
	CeO ₂	99,9%	Sigma-Aldrich®
	Y ₂ O ₃	99,99%	Sigma-Aldrich®
	ZnO	99%	Sigma-Aldrich®
LCN	La ₂ O ₃	99,9%	Sigma-Aldrich®
	NiO	99%	Sigma-Aldrich®
	Cr ₂ O ₃	98%	Sigma-Aldrich®

Fonte: o autor.

Assim como para a síntese via método Pechini modificado, os passos iniciais de síntese para ambos os óxidos são iguais e estão apresentados no fluxograma da figura 14.

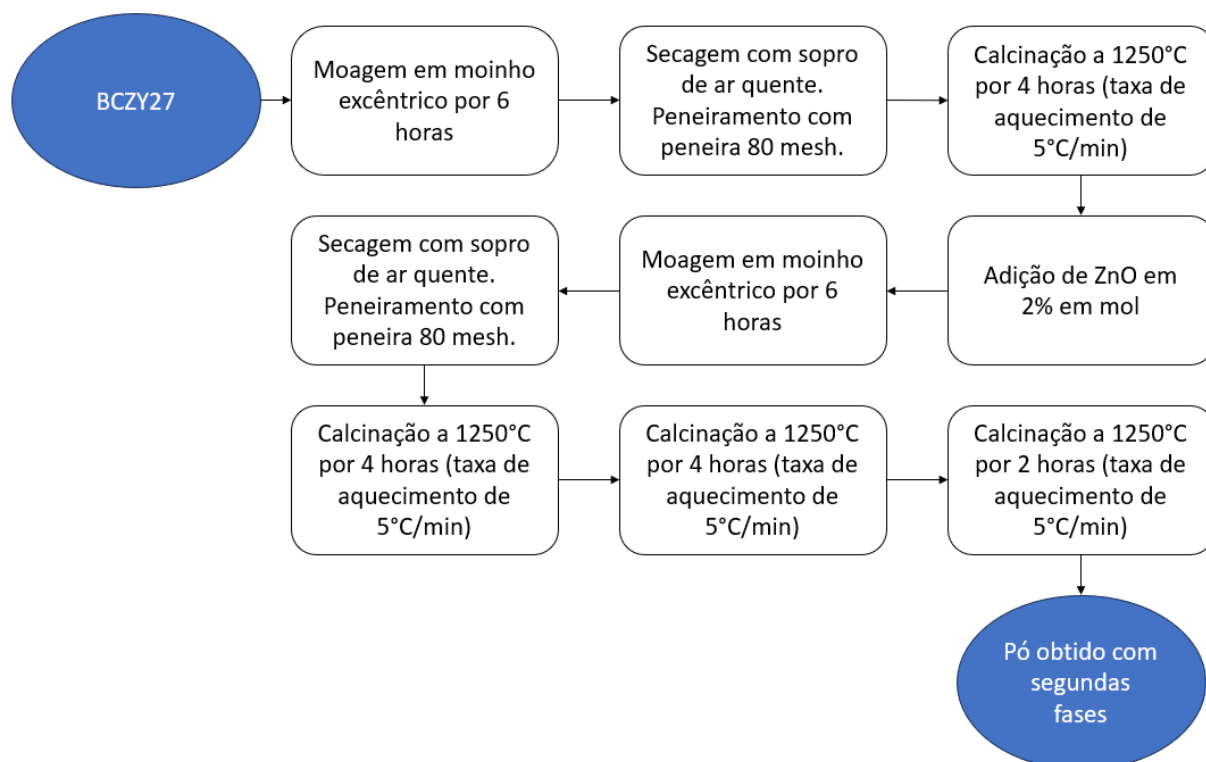
FIGURA 14- Fluxograma do início da síntese dos pós via reação no estado sólido



Fonte: o autor.

O fluxograma apresentado na figura 15 se aplica a rota de produção para obtenção do BCZY27.

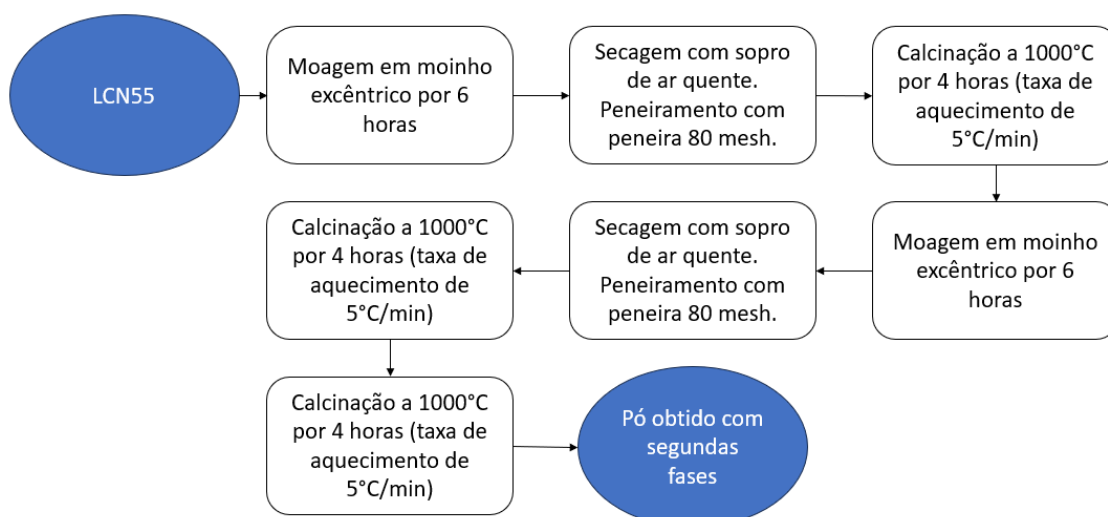
FIGURA 15- Fluxograma para síntese do BCZY27 por reação no estado sólido



Fonte: o autor.

A figura 16 apresenta o fluxograma para a síntese por reação no estado sólido desenvolvida para a obtenção do LCN55.

FIGURA 16- Fluxograma para síntese do LCN55 por reação no estado sólido

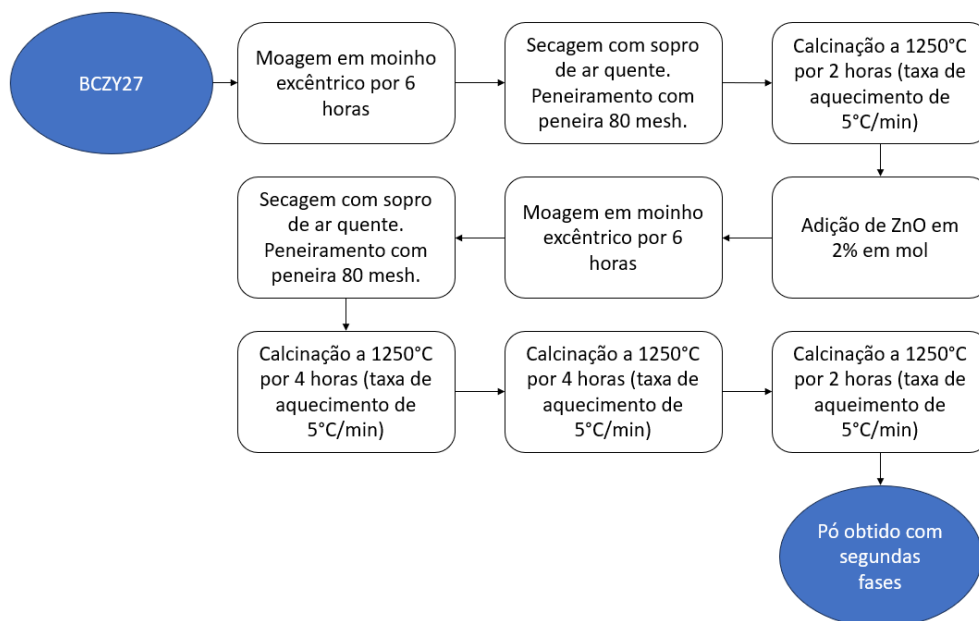


Fonte: o autor.

Dada a presença de segundas fases, foram propostas novas rotas de síntese para ambos os óxidos. Neste segundo momento foram aplicadas diferentes temperaturas (em alguns casos) e diferentes tempos de forno.

O fluxograma da figura 17 apresenta as alterações ocorridas na síntese do BCZY27 por reação no estado sólido. Assim como na primeira rota proposta para esta síntese, o BCZY27 permaneceu por 12 horas no forno, sendo alterado a quantidade de horas em forno em cada etapa.

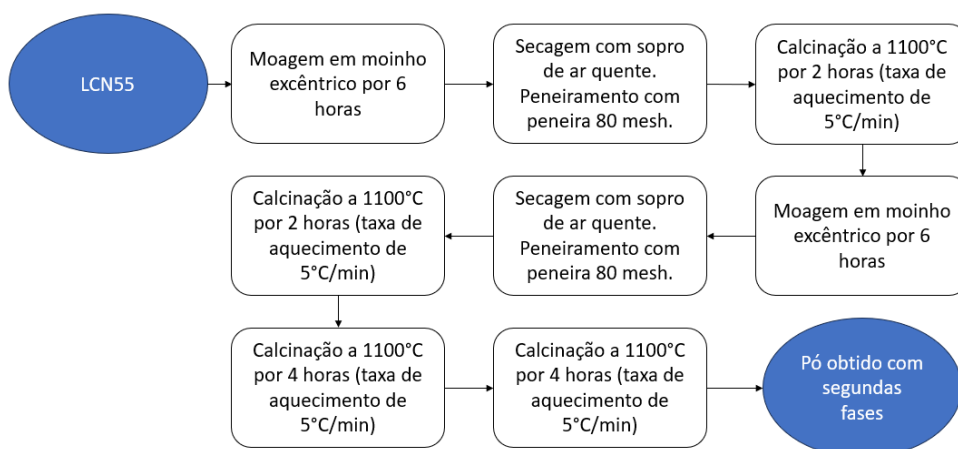
FIGURA 17- Fluxograma para síntese do BCZY27 por reação no estado sólido pela segunda rota de síntese



Fonte: o autor.

Assim como para o BCZY27, uma segunda rota de síntese foi proposta para o LCN55 a qual está apresentada no fluxograma da figura 18.

FIGURA 18- Fluxograma para síntese do LCN55 por reação no estado sólido pela segunda rota de síntese



Fonte: o autor.

Para evitar confusões ao longo do texto, não serão utilizadas as expressões “pela segunda rota de síntese” para se referir a rota alternativa de síntese proposta para o método Pechini modificado e reação no estado sólido. Para facilitar este processo será chamada a segunda rota de síntese em Pechini de PER (Pechini refinado) e para a segunda rota de síntese por reação no estado sólido ESR (estado sólido refinado). O Pechini modificado obtido pela primeira rota de síntese será chamado PE (Pechini) e o obtido via reação no estado sólido será chamado de ES (estado sólido).

4. 1. 3 Sinterização

Os pós preparados conforme as descrições anteriores foram utilizadas na produção de um compósito cerâmico a ser usado como cátodo em SOFC. Tais compósitos cerâmicos foram produzidos a partir de quantidades determinadas em volume para cada um dos pós. O cálculo da fração em volume para cada compósito foi feito com base na equação 6 e nos valores de densidade teórica^{71,98}. A densidade teórica de cada material também foi obtida a partir de literatura, uma vez que não havia sido caracterizada a densidade do material produzido até este momento. A densidade teórica do BCZY27 usada foi de 6,200 g/cm³⁷⁷ e do LCN55 foi de 6,852 g/cm^{392,99}.

$$\rho_{T,c} = f_{v,(BCZY27)}\rho_{t,(BCZY27)} + f_{v,(LCN55)}\rho_{t,(LCN55)} \quad (6)$$

Onde, $\rho_{T,c}$ é a densidade total do compósito (em g/cm³), $f_{v,(BCZY27)}$ é a fração em volume de BCZY27 que se deseja usar no compósito, $\rho_{t,(BCZY27)}$ é a densidade teórica do BCZY27 (em g/cm³), $f_{v,(LCN55)}$ é a fração em volume de LCN55 que se desejou usar no compósito e $\rho_{t,(LCN55)}$ é a densidade teórica do LCN55 é a densidade teórica do LCN55 (em g/cm³). A partir da equação 7 foi possível determinar quanto em massa foi necessário de cada pó calcinado para se produzir o compósito esperado.

Uma vez aferidas as quantidades em massa de cada pó calcinado, estas foram misturadas em moinho excêntrico, usando bolas de zircônia e álcool isopropílico como meio de moagem, sendo moídas por 6 horas. Durante esta etapa de moagem foi adicionado 1% de PVB (polivinil butiral, em massa) para auxiliar o

processo de prensagem. Após 6 horas a suspensão é seca e reservado para ser prensado.

O método de compactação usado foi a prensagem uniaxial, sendo aplicada sobre o material uma carga de 200 MPa. O material foi prensado na forma de pastilhas, tendo estas entre 1,75 mm e 2,00 mm de espessura e um diâmetro de 6,50 mm. Após prensagem as pastilhas foram sinterizadas a 1000 °C (passando por um patamar de 30 minutos a 600° C para remoção dos orgânicos adicionados) e estavam prontas para ser caracterizadas.

No presente trabalho foram propostos compósitos entre os dois óxidos usados em uma proporção fixa de 50/50 em volume (definido como objetivo para este trabalho), sendo produzidos tanto pelo método Pechini, quanto pelo método de reação no estado sólido (SSR).

Foram sinterizados discos de BCZY27, produzidos tanto por reação no estado sólido, quanto por Pechini, sendo o pó misturado com 1% em massa de PVB e 2% em mol de ZnO em moinho excêntrico por 2 horas. Após seco, o pó foi prensado em molde cilíndrico de 14 mm com uma carga de 200 MPa. A sinterização da pastilha deu-se da seguinte maneira: taxa de 5°C/min até a temperatura de 600°C onde os discos permaneceram por 30 minutos; na sequência, a uma taxa de 10°C/min, os discos foram elevados para uma temperatura de 1500°C onde permaneceu por 4 horas; a taxa de resfriamento foi de 10°C/min.

4. 2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A fim de observar as características microestruturais do catodo produzido, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica.

Para a realização dos ensaios de MEV das amostras estas precisaram inicialmente ser preparadas. No caso da realização de MEV sobre a superfície de fratura, esta não precisou de prévia preparação para a análise, tendo sido realizada apenas uma limpeza de sua superfície e um subsequente recobrimento com ouro.

O preparo do MEV para análise das superfícies envolveu uma primeira etapa de embutimento das amostras em resina polimérica em proporções adequadas para o rápido processo de cura entre os meros usados. Foi usado como base para embutimento uma resina de estireno na qual foi adicionada um catalisador que

contém peróxido de MEK (sigla em inglês para metil-etil-cetona), MEK e éster ftálico. Os corpos de prova foram embutidos no interior de pequenos canos de PVC (policloreto de vinila) cortados e colocados sobre a superfície de um vidro recoberta com vaselina. O material embutido prosseguiu seu processo de cura em temperatura ambiente por um período de aproximadamente 24 horas. Passadas estas 24 horas foi possível começar o processo de preparação da superfície, uma vez que se fez necessário que a superfície usada para a realização de MEV e MEV com EDS (espectroscopia de energia dispersiva, traduzido do inglês) fosse plana e não espalhasse o feixe de elétrons dificultando o processo de foco das imagens.

O processo de preparação da superfície começou com o lixamento desta com lixas d'água em uma lixadeira ou superfície de lixamento, sendo a seguinte sequência de lixas usadas: 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Na sequência à superfície foi polida em politriz (estando o pano usado umedecido com uma solução de EDTA (*ethylenediamine tetraacetic acid*, ou ácido etilenodiaminotetraacético)), sendo usado pasta de diamante com diâmetro de partícula de 3 µm. Para remover a amostra da resina foi usado um soprador de ar quente para amolecer a resina e com o auxílio de um gancho a amostra foi removida da resina. Após a conclusão destes processos o material foi limpo com o auxílio de um equipamento de ultrassom pontual, o qual remove as pequenas partículas de diamante que ficam presas na amostra e podem atrapalhar a geração de imagens, bem como também remove pequenas fibras do pano usado durante o processo de lixamento do material.

Por fim o material foi atacado termicamente a fim de revelar os contornos de grão do material. O ataque térmico empregado foi realizado no forno Lindberg Blue, sendo executado numa temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, sendo que o material permaneceu neste patamar por apenas 15 minutos. A rampa de resfriamento também foi controlada, sendo de 15°C/min. Os ensaios de MEV com EDS foram realizados no equipamento Mira 3 TESCAN (filamento de hexaboreto de lantânio); para realização de MEV sem EDS foi utilizado o equipamento VEGA 3 da TESCAN (filamento de tungstênio).

4. 3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para identificar as fases formadas, tanto nos pós de BCZY27 e LCN55, quanto no compósito sinterizado, foram realizados os ensaios de raios X.

O ensaio de difração de raios X foi executado no equipamento Ultima IV X-ray Diffractometer (Rikagu), sendo esta análise executada tanto para materiais na forma de discos prensados como no pó macerado. Quando executado no pó moído, este pó foi moído em almofariz e pistilo de ágata, sendo na sequência colocado em um suporte esférico de vidro (com aproximadamente 1,5 cm de diâmetro) que foi previamente recoberto com vaselina para melhorar a adesão do pó sobre a superfície.

Os ensaios foram executados com análise contínua, variando de 5° (ou 10°) a 90° numa velocidade de 30°/min com passo de 0,02°. O equipamento utilizou aceleração de 30 kV por 10 mA, com uma abertura de 10 mm.

A análise dos resultados foi feita usando o *software* de análise *High-Score*, o qual apresenta um extenso banco de dados para correspondência. Também foram obtidas fichas de compostos na base de dados BdEC (bases de estruturas cristalinas), principalmente para os compostos de BCZY27 a fim de se verificar a correspondência destes nas composições preparadas.

4. 4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é uma técnica experimental a partir da qual se faz possível obter uma caracterização elétrica de materiais, onde se faz possível determinar, por exemplo, a condutividade elétrica de sistemas de óxido sólido bem como verificar se o material apresenta condutividade eletrônica ou iônica. Esta técnica também se mostra útil na análise elétrica de materiais não ôhmicos como os varistores, onde se faz possível determinar a condutividade que o material apresenta no interior do grão e pelo seu contorno (tais características de medição não se aplicam apenas aos varistores, estes foram tomados aqui apenas como exemplo)^{100–103}.

A técnica consiste em aplicar um campo elétrico externo sobre o material tendo este caráter senoidal, ou seja, seja um circuito elétrico de corrente alternada. O campo elétrico pré-determinado é mantido fixo, sendo variada a frequência deste sobre o material e sendo analisada a resposta de impedância fornecida pelo material

ao sistema. Estas medidas podem ser realizadas com o material a temperatura ambiente, ou este sistema pode ser adaptado para operar sobre controle de temperatura também. A partir da resposta de impedância do material é possível construir gráficos de impedância real (Z') pela impedância imaginária (Z''), sendo estes gráficos conhecidos como gráficos de Nyquist^{100–103}.

Os gráficos de Nyquist podem se apresentar de diferentes formas dependendo da resposta elétrica desenvolvida pelo material. Tal resposta pode ser modelada usando circuitos elétricos com elementos clássicos (sejam um resistência R , uma capacitância C ou uma indutância L) ou com elementos teóricos puramente matemáticos que permitem modular a resposta de impedância obtida (estes elementos matemáticos são chamados de elementos de fase constante, ou *constant phase elements*, CPE no inglês)^{100–103}.

A partir da modelagem dos circuitos no software Zview®, é possível obter a resistência do material e, por meio desta, determinar a condutividade total do material. A equação 6 foi usada para calcular a resistividade do material:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (7)$$

Onde ρ_e é a resistividade, R a resistência ôhmica (Ω), A a área da seção transversal da amostra (mm^2) e L é a espessura da pastilha (mm). Para determinar a condutividade do material foi usada a equação 8, onde σ representa a condutividade elétrica do material ($(\Omega\text{-m})^{-1}$ ou S/m):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

A energia de ativação da condução iônica ou protônica pode ser calculada a partir da equação 9:

$$\sigma T = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (9)$$

Onde σ é a condutividade de mesma unidade, T representa a temperatura absoluta em Kelvin (K), E_a é a energia de ativação (eV) e k é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

Para a realização deste ensaio foi usada uma amostra na forma de pastilha (já sinterizada), a qual apresentava aproximadamente 6,50 mm de diâmetro. Tal pastilha teve suas faces lixadas com lixa de 600 mesh de granulometria, sendo na sequência limpas estas superfícies para a deposição de uma camada de tinta de platina pintada com pincel em cada uma das superfícies preparadas.

Após a deposição desta tinta de platina a amostra esta foi levada a estufa por aproximadamente 1 hora (estando a estufa numa temperatura de 105 °C) para que a tinta secasse e fosse possível verificar se a superfície foi corretamente recoberta com este material. Após esta verificação o eletrodo foi levado ao forno Jung para ser preparado para as medidas elétricas. O material foi queimado a 950°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min por 1 hora. A taxa de resfriamento não foi controlada. Ao sair do forno o eletrodo teve suas laterais lixadas para garantir uma superfície corretamente coberta para a realização das medidas elétricas.

O eletrodo preparado foi levado para um forno tubular cuja atmosfera interna é controlada, bem como foi possível usar os gases úmidos (após passarem por um Erlenmeyer com água deionizada) ou gases secos (após passarem por um Erlenmeyer com cristais de gel de sílica para removerem a umidade). Atmosferas úmidas (ao contrário das secas) apresenta a presença de hidroxilas que serão agentes importantes para determinar a ocorrência de condutividade protônica no material. Este forno apresenta pequenos contatos elétricos de platina que foram usados para medir a resposta elétrica do material durante a espectroscopia de impedância. O equipamento usado para estas medições foi o potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30, entre as temperaturas de 900 °C e 350 °C. O potencial usado foi de 300 mV, entre as frequências de 1 Hz e 1 MHz, em corrente alternada (o sistema de medida se dá em dois pontos, onde o mesmo fio aplica a diferença de potencial e mede a corrente).

As atmosferas usadas para o ensaio foram as de: oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (para atmosfera seca e umedecida com água deionizada e água pesada). O fluxo do gás empregado foi controlado, ficando em 100 mL/min durante o aquecimento e, uma vez que a temperatura de início das medidas é atingida, o fluxo foi reduzido para 50 mL/min.

Os dados obtidos foram analisados utilizando o software Zview®, sendo obtida a resistência do material, a qual pode ser extrapolada para a obtenção da resistividade e consequentemente da condutividade a partir dos cálculos que envolvem as dimensões do eletrodo produzido que é colocado no sistema de medição.

4. 5 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO

Para realizar esta investigação, foi usado o mesmo princípio de investigação proposto para a espectroscopia de impedância. A avaliação da resposta elétrica do material por meio de corrente alternada gerou os gráficos de Nyquist, os quais permitiram avaliar a resistência elétrica do material e calcular o valor da resistência específica por unidade de área (em inglês, ASR, *area specific resistance*). Para determinar a ASR, somou-se a resistência obtida em cada etapa do mecanismo e multiplicou-se pela área recoberta com o material ensaiado e, por fim, dividiu-se o valor obtido por 2 pois a célula proposta foi simétrica. A espessura do filme depositado foi muito fina, sendo desprezada no cálculo.

A equação 10 mostra como foi determinado o valor de ASR para cada temperatura de ensaio:

$$ASR [\Omega.cm^2] = \frac{R_{total}A}{2} \quad (10)$$

Para tal, foi usado o impedancímetro da marca Hioki, utilizando uma voltagem de 300 mV, varrendo as faixas de frequência entre 4 Hz e 5 MHz (o sistema de medida se dá em dois pontos, onde o mesmo fio aplica a diferença de potencial e mede a corrente). As medidas foram realizadas entre 900°C e 350°C, baixando a temperatura em 50°C a cada medida.

Para o compósito os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente; para o LCN55 produzido por reação no estado sólido e Pechini além de realizar as medidas em atmosfera ambiente, também foi medido a resposta do material em atmosfera de oxigênio seco. Para a atmosfera de oxigênio seco, para o LCN55, durante o aquecimento foi mantido um fluxo de gás de 100 mL/min que foi reduzido para 50 mL/min para realização das medidas.

Tanto o compósito, quanto o LCN55, foram pintados na superfície dos discos de BCZY27 usando (para todos os casos) uma guia de pintura circular de 6,50 mm de diâmetro. O compósito e o LCN55 obtido via método Pechini foram pintados sobre o eletrólito de BCZY27 obtido por método Pechini; o compósito e o LCN55 obtido por reação no estado sólido foram pintados sobre o eletrólito de BCZY27 obtido por reação no estado sólido.

A tinta usada foi composta por terpineol e PVB. A proporção empregada foi de 1:1 entre o terpineol e o pó do compósito e do LCN55. O PVB foi adicionado em

uma proporção de 5% com relação a quantidade de pó usada. O terpineol e o PVB foram misturados com auxílio de almofariz e pestilo até que um dissolvesse no outro, sendo na sequência misturado o pó. Duas camadas foram depositadas em cada lado do eletrólito, sendo a segunda camada depositada após secagem em estufa a 100°C.

As amostras de compósito (tanto para reação no estado sólido, quanto para Pechini) foram sinterizadas a 1000°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras de LCN55 (tanto por reação no estado sólido, quanto para Pechini) foram sinterizadas a 1100°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Um recobrimento com tinta de platina foi realizado em cada face da amostra, sendo o material novamente sinterizado a 950°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Este recobrimento tem por finalidade garantir uma correta distribuição de elétrons por toda a superfície do eletrodo.

4. 6 MEDIDA DE 4 PONTOS

Um ensaio complementar a medida de espectroscopia de impedância foi a medida de 4 pontos. As duas notáveis diferenças entre esta análise e a descrita anteriormente foi que neste caso a diferença de potencial foi aplicada entre um par de fios de platina e a corrente foi medida por outro par de fios de platina, totalizando os quatro pontos de medida mencionado. A segunda grande diferença foi que, no presente caso, foi usada corrente contínua ao invés de corrente alternada. A resposta medida foi convertida em resistência ôhmica por um multímetro^{104,105}.

Neste método de análise não se obtém resposta na forma dos gráficos de Nyquist, consistindo apenas no valor numérico de resistência obtida. Para se obter os valores na forma dos gráficos citados, o sistema de 4 pontos foi adaptado para ser usado em corrente alternada. Mesmo em corrente contínua também foi possível determinar os valores de energia de ativação para a amostra caracterizada.

Para aplicar uma diferença de potencial no material, dois fios de platina foram adicionados em cada extremidade longitudinal da amostra. Próximo ao centro da amostra, os outros dois fios foram posicionados na amostra, mantendo uma distância fixa “L” entre si. Desta forma, os dois fios de platina responsáveis pela

medida da corrente ficaram entre os fios responsáveis pela aplicação da diferença de potencial.

Para realização do ensaio, foram prensadas barras do LCN55 e do compósito usando um molde retangular com dimensões de 53,30 mm por 5,05 mm. Para tal, os pós dos materiais apontados foram misturados por 2 horas em moinho excêntrico com 1% de PVB. A carga de prensagem foi de 150 MPa. Uma vez prensada a barra maior é dividida em três seções menores, tendo duas partes com o comprimento total de aproximadamente 10 mm e a terceira seção sendo o restante do comprimento da amostra.

Após prensagem as barras obtidas para o LCN55 estas foram sinterizadas a 1500°C. A taxa de aquecimento até a temperatura de 600°C foi de 5°C/min, permanecendo nesse patamar por 30 minutos. Para atingir a temperatura de 1500°C foi empregada uma taxa de 10°C/min, permanecendo nesse patamar de temperatura por 4 horas. A taxa de resfriamento foi de 10°C/min. Para o compósito a única alteração é que, ao invés de 1500°C para temperatura de sinterização, foi usada uma temperatura de 1000°C.

Após a sinterização as faces da barra foram todas lixadas com lixa d'água 320 a fim de remover rebarbas e irregularidades das superfícies. Na sequência foi depositada tinta de platina nas faces quadradas da barra, bem como foram pintados dois anéis paralelos em volta da amostra para realizar o posterior contato elétrico com os fios de platina do equipamento (não pode ocorrer contato elétrico entre as regiões pintadas na amostra). Ato contínuo, a tinta foi sinterizada a 950°C, por 1 hora a uma taxa de 5°C/min.

Concluída a sinterização fios de platina foram fixados nas extremidades quadradas da barra e na região central pintada de platina; tais fios foram fixados ao sistema de medidas posteriormente. As medidas foram realizadas entre 800°C e 100°C, descendo a temperatura 50°C entre cada medida. A atmosfera empregada foi a ambiente.

A partir do valor de resistência obtido com o multímetro e usando a área da face quadrada (onde é aplicada a diferença de potencial) e a distância "L" entre os fios de platina ao centro da amostra, pode ser determinada a condutividade total da amostra. As equações 6 e 7 foram usadas para determinar estes valores (as equações são as mesmas usadas para os ensaios de impedância pois, em ambos

os casos, estamos trabalhando com a mesma propriedade intrínseca do material: a resistividade). O multímetro usado é da marca Keysight, modelo 34465A.

4. 7 PROPRIEDADES FÍSICAS

A partir da norma ASTM C373-17¹⁰⁶, foi possível determinar os valores da porosidade aparente e da densidade aparente dos corpos de prova usados neste trabalho. A porosidade aparente (PA) foi determinada a partir da equação 11:

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (11)$$

Onde: P_u é a massa (em gramas) do corpo de prova úmido, P_s é a massa deste seco e P_i é a massa imersa. A equação a seguir foi usada para determinar a densidade aparente obtida para os corpos de prova¹⁰⁷. Na norma ASTM o meio indicado para a realização do ensaio é água, contudo, neste trabalho o meio usado foi álcool isopropílico. A densidade aparente (DA) foi calculada usando a equação 12.

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho_{álcool} \quad (12)$$

Cada variável aqui representada mantém o mesmo sentido da equação 10, sendo apenas que $\rho_{álcool}$ representa a densidade do álcool isopropílico usado na temperatura de ensaio.

Para medir a porosidade aparente e a densidade aparente dos corpos de prova foi necessário aferir a massa seca de todos os corpos de prova usados no ensaio. Após esta medição, estes foram inseridos em um béquer com álcool isopropílico suficiente para imergir totalmente estes corpos de prova. Uma vez imersos o béquer usado foi recoberto com papel alumínio ou plástico filme e permaneceu neste estado por um período de 24 horas.

Passadas as 24 horas foram aferidas a massa úmida e imersa dos corpos de prova preparados. Durante esta medição também foi medida a temperatura do banho de álcool isopropílico usado para se poder determinar, com base em literatura^{108,109}, qual a correta densidade do álcool usado na temperatura do ensaio.

Sendo realizadas todas as medidas foi possível calcular, com base nas equações apresentadas anteriormente, a porosidade aparente e densidade aparente dos corpos de prova. Para se obter uma medida da porosidade total (considerando

a porosidade aparente e a porosidade interna do material que não é detectada nestes ensaios) do material, a densidade aparente obtida foi comparada com a densidade teórica do material (obtida em literatura), fornecendo um parâmetro para a densificação relativa obtida durante a sinterização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

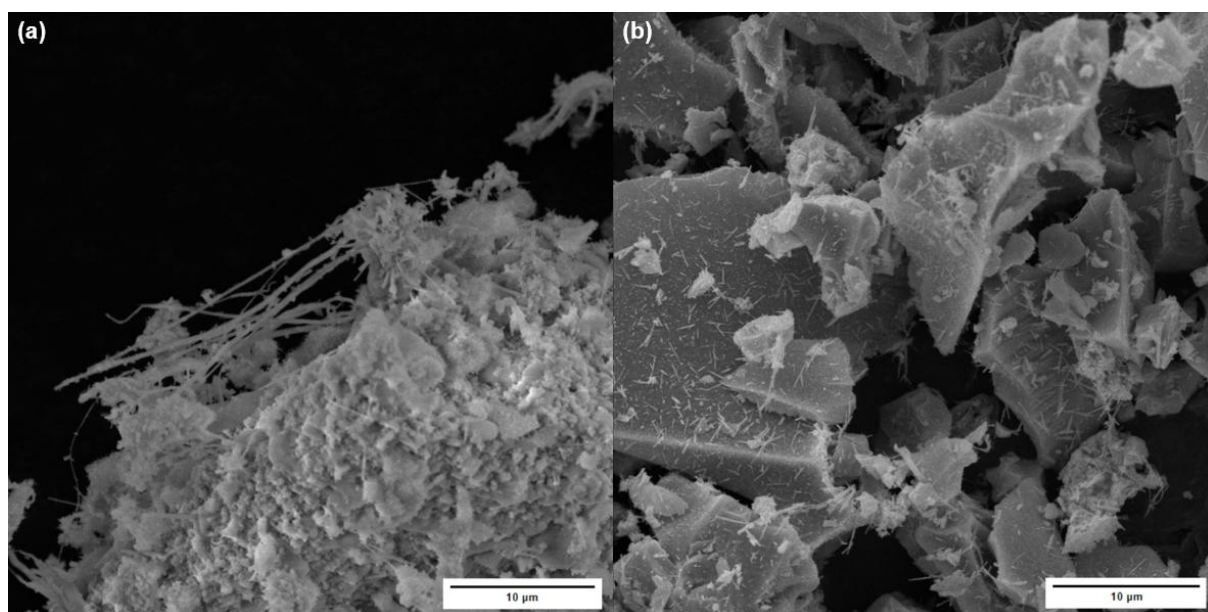
5. 1 MICROSCOPIA ELERTÔNICA DE VARREDURA

5. 1. 1 Microscopia eletrônica de varredura dos pós

5. 1. 1. 1 Pechini modificado

A imagem apresentada na figura 19 mostra o MEV realizado nos pós de BCZY27 obtidos pelo método Pechini modificado tanto para o material definido como PE, quanto para o material definido como PER.

FIGURA 19- MEV do BCZY27 obtido via método Pechini modificado onde: (a) PE e (b) PER



Fonte: o autor.

A figura (a) da imagem 19 mostra o pó obtido sem etapa de refino, PE. Neste é possível verificar uma tendência de formação de aglomerados (ligados com o tamanho de partícula), sendo que a partícula apresenta uma superfície altamente facetada, possuindo uma textura. Também é possível verificar a presença de estruturas na forma de bastonetes, presentes em ambas as imagens. Tal estrutura está relacionada com a presença de BaCO_3 no material, o qual, ao ser formado, apresenta esta estrutura com formato de bastonetes^{110–112}.

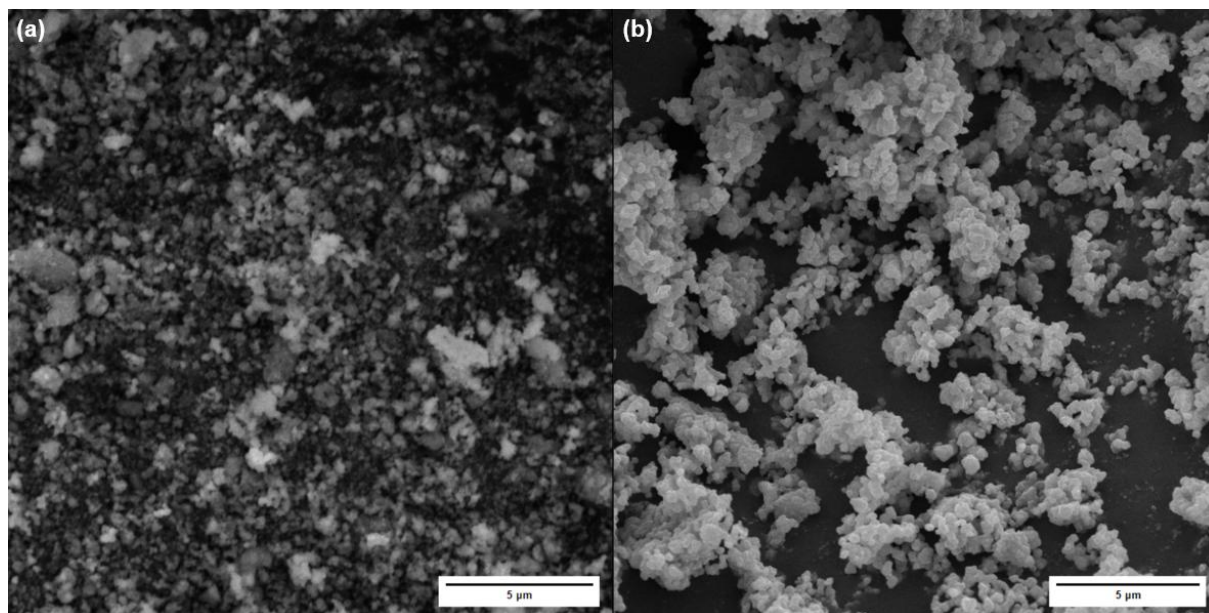
A figura (b) da mesma imagem apresenta também a tendência de formação de aglomerados, sendo que as partículas formadoras do aglomerado apresentam

tamanhos superiores e não possuem a mesma superfície do que aquela vista no material PE. Esta diferença reside, principalmente, com o maior tempo e temperatura de sinterização experimentado pelo material produzido segundo a rota de síntese PER. O maior tamanho de partícula obtidos também pode estar relacionado com o uso de ZnO, uma vez que este ajuda a promover densificação no BCZY27.

A presença dos bastonetes de BaCO_3 na figura (b) mostra que esta fase é bastante resiliente na estrutura, sendo de difícil remoção do material. Tal fato se relaciona com a geometria destes bastonetes uma vez que estes vão apresentar uma pequena área de superfície com relação ao seu volume, fator que ajuda a estabilizar esta fase no material^{110–112}. Materiais obtidos via Pechini modificado apresentam durante toda sua síntese contato com carbono, algo que favorece a formação deste tipo de fase no material.

A imagem apresentada na figura 20 mostra o MEV realizado nos pós de LCN55 obtidos pelo método Pechini modificado tanto para o material definido como PE, quanto para o material definido como PER.

FIGURA 20- MEV do LCN55 obtido via método Pechini modificado onde: (a) PE e (b) PER



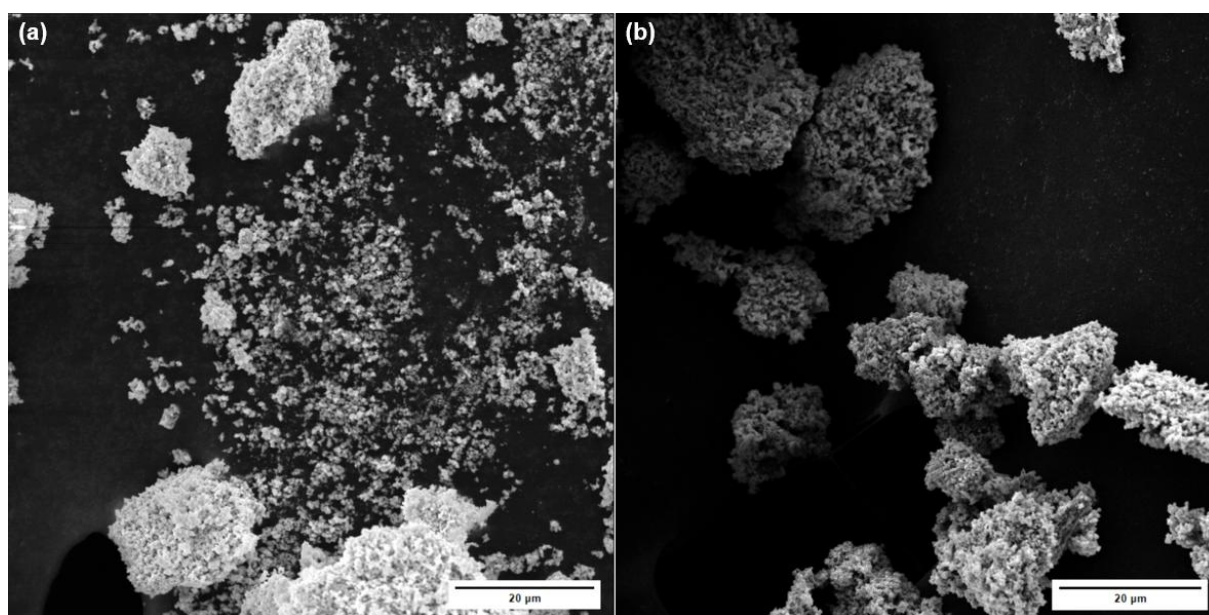
Fonte: o autor.

As partículas formadoras do aglomerado apresentam um formato semelhante a uma placa o qual é mantido na formação dos aglomerados. Este comportamento está ligado ao processo de calcinação experimentado pelo material onde uma lamela da fase obtida cresce imediatamente sobre outra. A tendência é mantida, formando estruturas cada vez maiores com o formato de placas.

5. 1. 1. 2 Reação no estado sólido

A imagem apresentada na figura 21 mostra o MEV realizado nos pós de BCZY27 obtidos pela reação no estado sólido tanto para o material definido como ES, quanto para o material definido como ESR.

FIGURA 21- MEV do BCZY27 obtido pela reação no estado sólido onde: (a) ES e (b) ESR

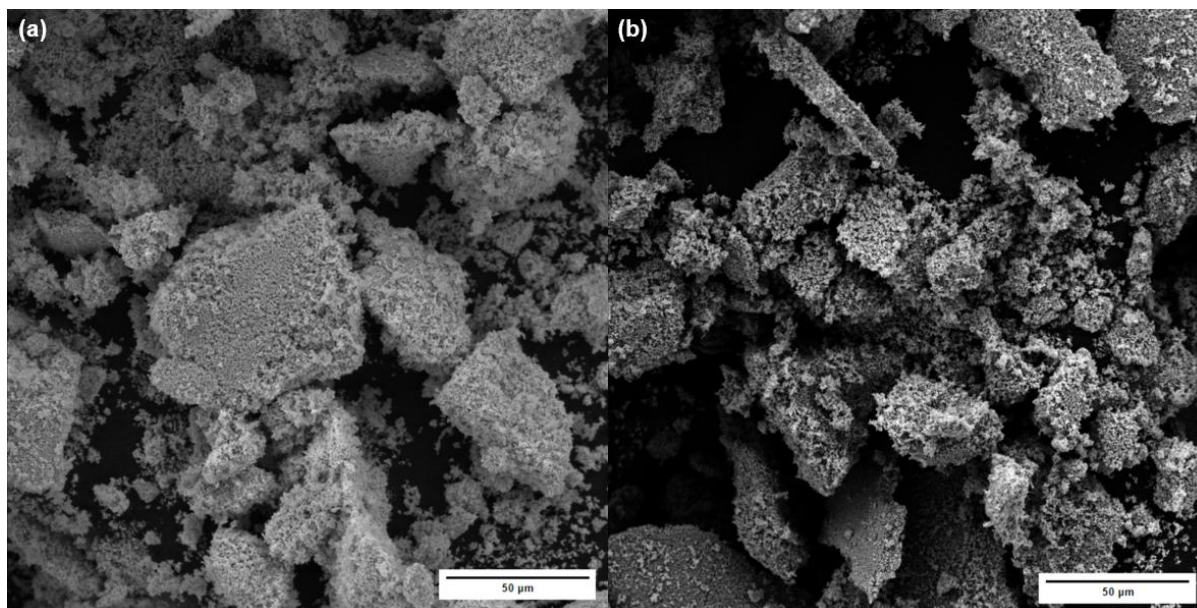


Fonte: o autor.

Ao contrário do verificado para o BCZY27 obtido via método Pechini modificado, aqui as partículas apresentam uma maior uniformidade com relação aos seus tamanhos, ainda que esteja mantida a tendência de formação de aglomerados. Outro importante fator que pode ser visto para o material obtido pela reação no estado sólido é que este não apresenta a formação das estruturas no formato de bastonetes. Esta rota de síntese não emprega o uso de materiais poliméricos, assim, não possui carbono em quantidade considerável para a manutenção ou formação do BaCO_3 ainda que este seja usado como material precursor.

A imagem apresentada na figura 22 mostra o MEV realizado nos pós de LCN55 obtidos pela reação no estado sólido tanto para o material definido como ES, quanto para o material definido como ESR.

FIGURA 22- MEV do LCN55 obtido via método Pechini modificado onde: (a) ES e (b) ESR



Fonte: o autor.

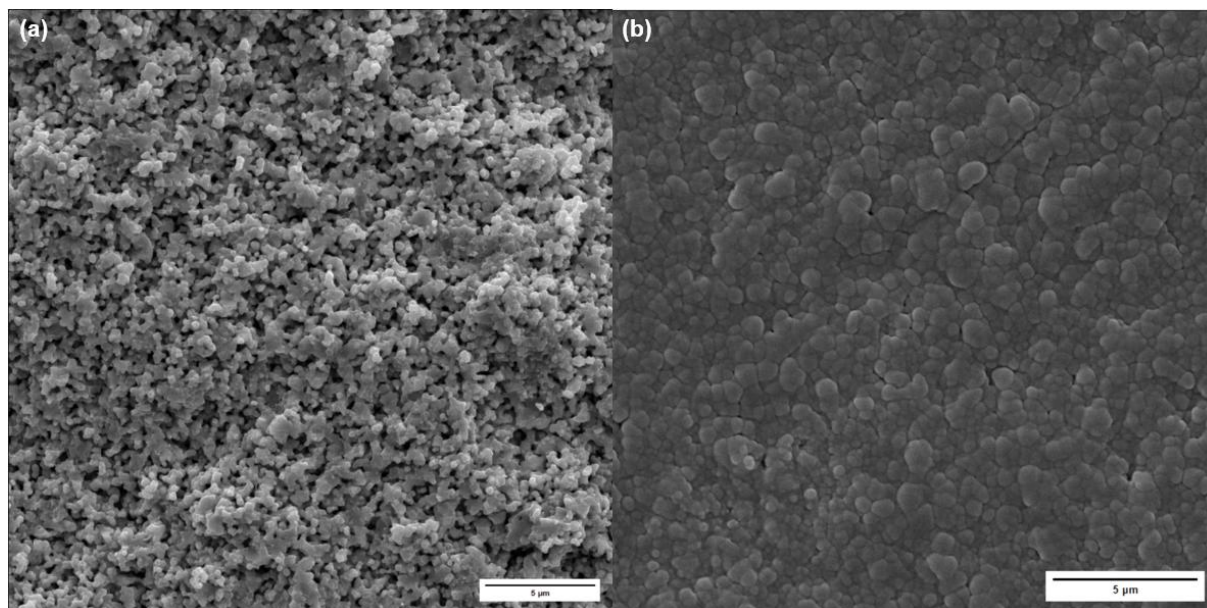
Assim como fora relatado para o LCN55 obtido via método Pechini modificado, o material obtido pela reação no estado sólido apresentou uma maior uniformidade no tamanho de partículas e manteve sua tendência de formar aglomerados. Pode-se notar também a formação de estruturas no formato de lamelas.

5. 1. 2 Microscopia eletrônica de varredura do compósito

5. 1. 2. 1 Microscopia eletrônica de varredura do compósito PE e PER

A imagem apresentada na figura 23 mostra o MEV realizado para o compósito 50/50 PE e PER após estes terem passado pelo processo de sinterização a 1000°C, com uma etapa de lixamento e polimento seguido de um ataque térmico.

FIGURA 23- MEV do compósito 50/50 obtido via método Pechini modificado onde: (a) PE e (b) PER



Fonte: o autor.

O eletrodo PE (figura 23 (a)) apresentou porosidade dentro do adequado, como já verificado em seções anteriores. A imagem de MEV permite inferir que, além de apresentar porosidade adequada, esta porosidade aparenta possuir uma boa interconectividade, fator desejado para melhorar a atividade catalítica do eletrodo. As regiões escuras na imagem podem ser entendidas como regiões um pouco mais profundas do que as regiões mais claras, apresentando esse aspecto escuro.

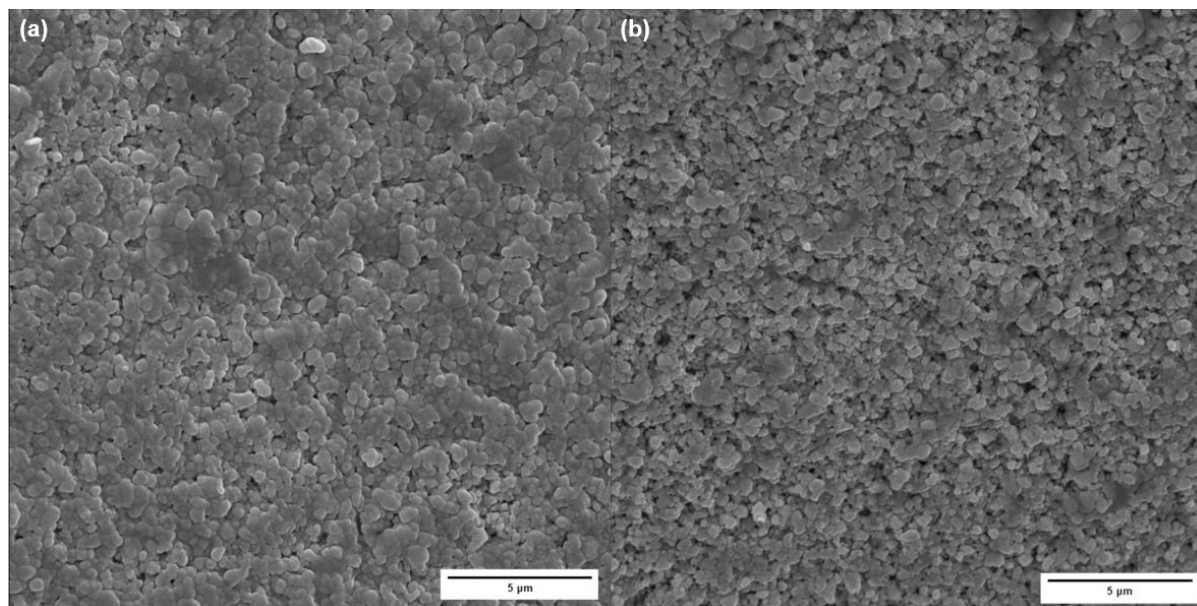
O eletrodo obtido pela rota de síntese PER (figura 23 (b)) se apresentou com uma menor porosidade, algo que concorda com os valores obtidos pelo ensaio de Arquimedes (onde este obteve uma maior densificação). A partir da imagem obtida não é possível afirmar que este eletrodo possui porosidade interconectada no grau desejado para o uso como eletrodo. Os grãos do material PER apresentam maior uniformidade quando comparados com os grãos de PE.

Para o compósito PE foram realizadas imagens de EDS na mesma região apresentada na figura 47 (a).

5. 1. 2. 2 Microscopia eletrônica de varredura do compósito ES e ESR

A imagem apresentada na figura 24 mostra o MEV realizado para o compósito 50/50 ES e ESR após estes terem passado pelo processo de sinterização a 1000°C, com uma etapa de lixamento e polimento seguido de um ataque térmico.

FIGURA 24- MEV do compósito 50/50 obtido por reação no estado sólido onde: (a) ES e (b) ESR



Fonte: o autor.

Ambos os compósitos propostos apresentam grãos de tamanhos muito semelhantes, bem como apresentam uma porosidade que se adequa com o uso para um eletrodo de SOFC. Como já verificado pelo ensaio de PA, estes dois eletrodos apresentam características físicas muito semelhantes.

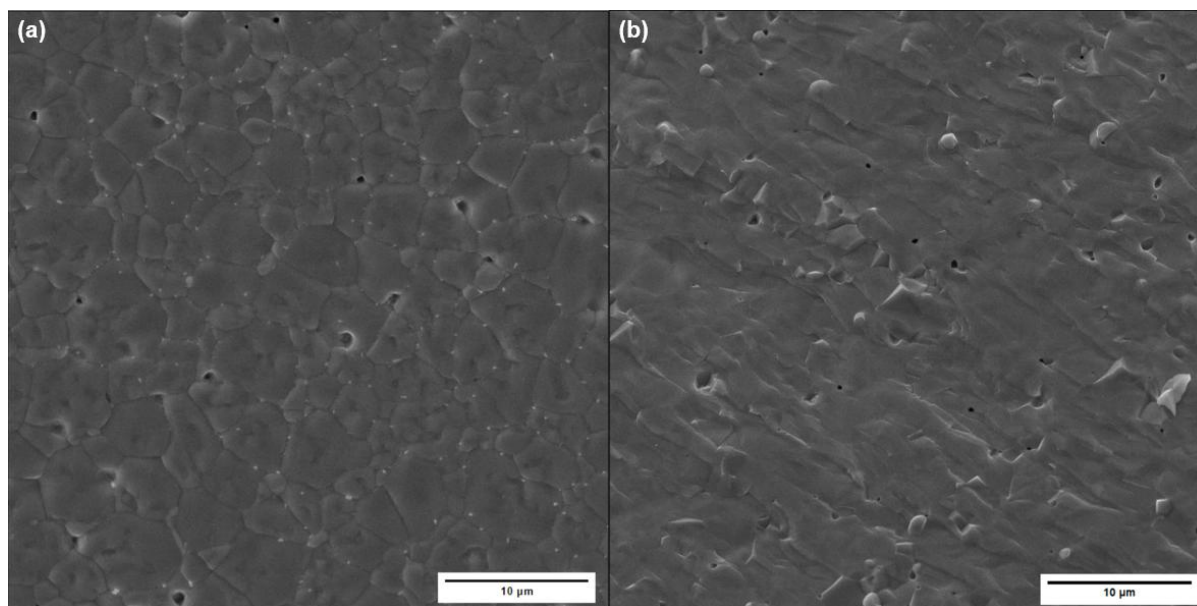
O compósito ES (figura 24 (a)), como já mencionado, é poroso e sua imagem de MEV permite inferir que este apresenta boa porosidade interconectada. O compósito ESR (figura 24 (b)), ainda que possua as mesmas características, mostra que sua porosidade é superior à do compósito ES.

5. 1. 3 Microscopia eletrônica de varredura das barras usadas na medida de 4 pontos

5. 1. 3. 1 Pechini refinado

A imagem apresentada na figura 25 mostra a micrografia realizada na barra utilizada para realização das medidas de condutividade em 4 pontos. A barra usada para estas medidas foi aquela sinterizada a 1500°C.

FIGURA 25- MEV da barra PER utilizada na medida de 4 pontos onde: (a) polida e (b) fratura



Fonte: o autor.

A figura 25 (a) mostra que a sinterização a 1500°C por 4 horas não foi suficiente para obter a máxima densificação do material. Obter uma máxima densificação era importante para a caracterização elétrica. Ainda que a porosidade total seja inferior a 10%, aumentar a temperatura de sinterização pode se mostrar eficaz para gerar maiores densificações no material.

Os poros que podem ser verificados na imagem estão presentes nos contornos e apresentam boa esfericidade. Poros no contorno de grão podem ser reduzidos trabalhando a sinterização do material, seja pelo uso de aditivos ou de alterações nos parâmetros de sinterização (como tempo, temperatura e atmosfera). Tais alterações podem ser avaliadas em trabalhos futuros focados na sinterização deste material. A esfericidade dos poros são um fator complicador da sinterização, uma vez que se reduz a tendência termodinâmica para que estes sejam removidos do material. A porosidade não apresenta interconexão^{25,71}.

Na imagem polida (a) ainda é possível notar a presença de pontos brilhantes nos contornos de grão. Estes pontos podem ser a fase de NiO detectada em DRX que encontrou uma região mais favorável para sua nucleação e crescimento nos contornos de grão.

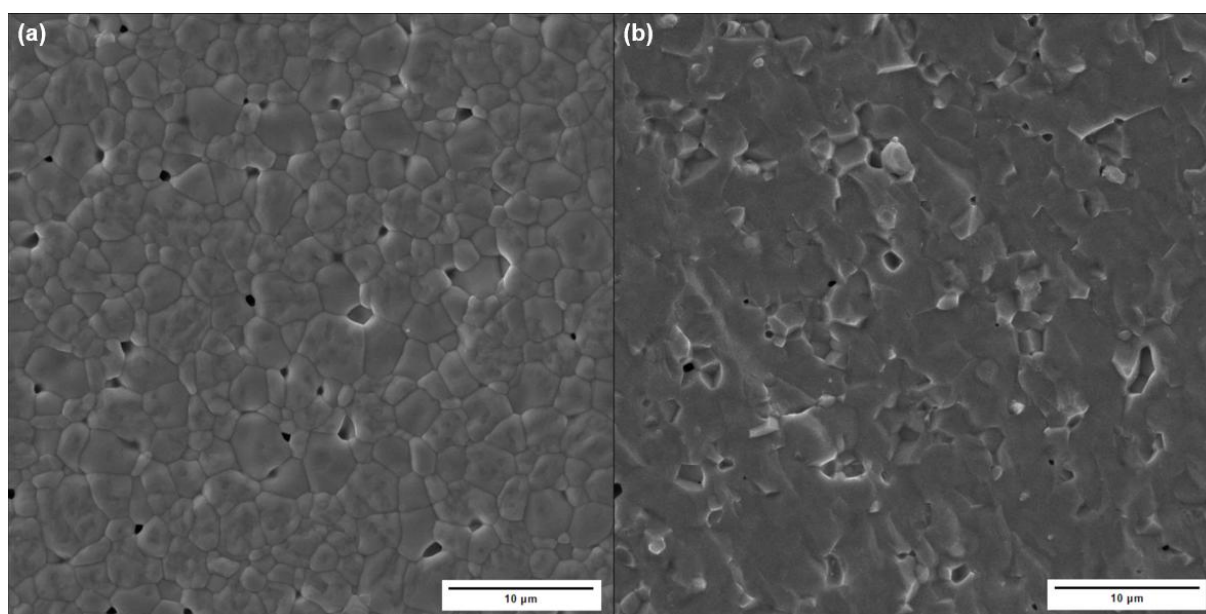
A figura 25 (b), da superfície de fratura, permite inferir que a fratura da barra ocorre de modo intergranular^{25,71}. Na imagem de fratura não é possível verificar a

presença dos pontos claros destacados anteriormente, sendo possível inferir que estes são revelados apenas após a realização do ataque térmico na amostra.

5. 1. 3. 2 Estado sólido refinado

A imagem apresentada na figura 26 mostra o MEV realizado na barra utilizada para realização das medidas de condutividade em 4 pontos. A barra usada para estas medidas foi aquela sinterizada a 1500°C.

FIGURA 26- MEV da barra ESR utilizada na medida de 4 pontos onde: (a) polida e (b) fratura



Fonte: o autor.

Assim como a barra de PER, a temperatura de 1500°C de sinterização por 4 horas não se mostrou eficaz para promover a total densificação da amostra ESR (figura 26 (a)). Contudo, ainda que o material possua porosidade, esta está limitada ao contorno de grão, sem apresentar interconexão e possuindo boa esfericidade. Os métodos propostos para contornar este problema, bem como as ponderações sobre a porosidade realizados para o material PER são válidos também para o material ESR.

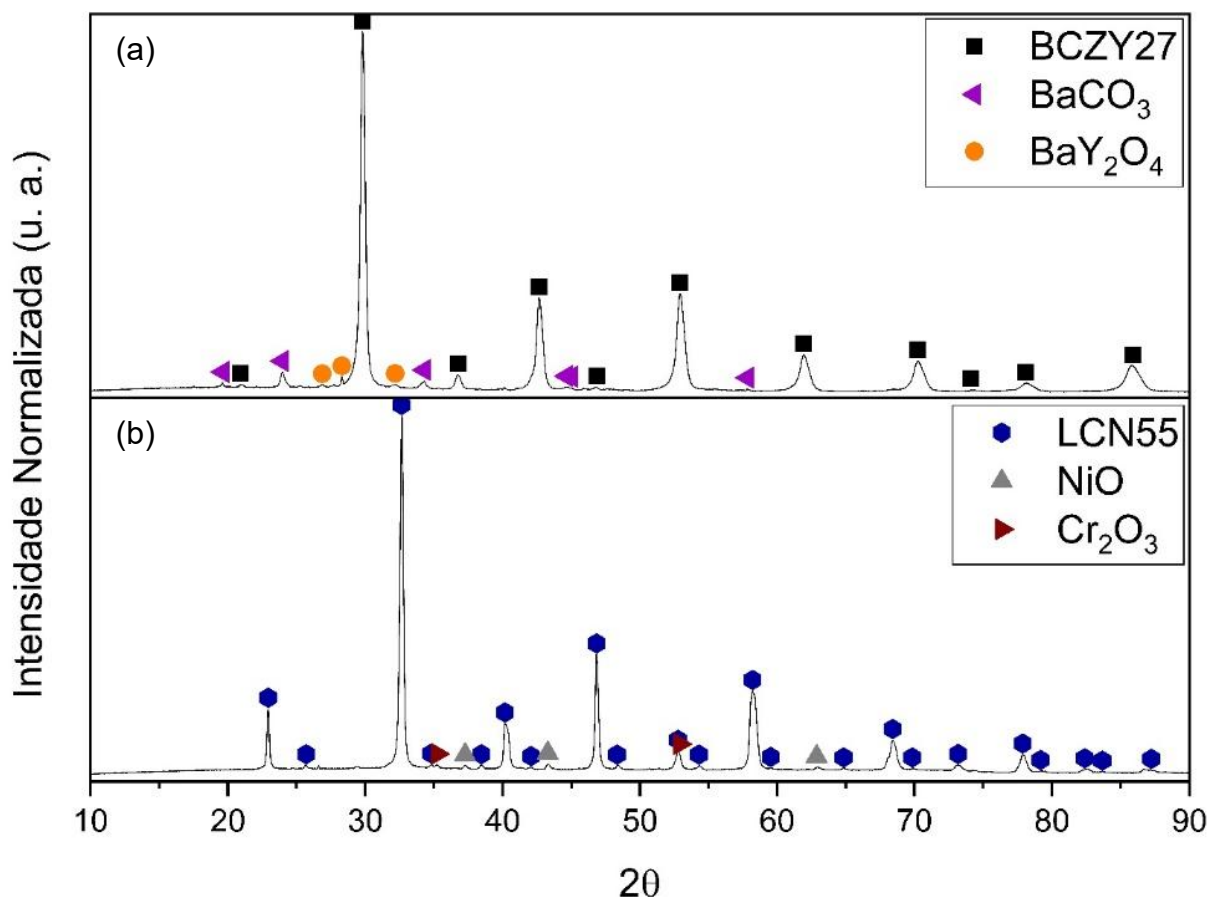
Na barra ESR não foi possível verificar a presença dos pontos brilhantes visto no material PER. O método de síntese proposto apresenta limitações na difusão de curto alcance, podendo esta limitação agir contra a tendência de segregação de segunda fase no contorno de grão^{113,114}. A superfície de fratura exposta na figura 26 (b) também indica que o material sofre fratura intergranular.

5. 2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5. 2. 1 Pechini e Pechini refinado

A figura 27 apresenta o DRX para a amostra de BCZY27 (a) (PDF 99-001-0200) e LCN55 (b) (PDF 96-210-4124) obtidas pela rota de síntese PE, apresentada anteriormente. Neste difratograma observa-se os resultados obtidos para o BCZY27 e o LCN55 obtidos pelo método Pechini e que passaram pelo processo de calcinação.

FIGURA 27- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese PE



Fonte: o autor.

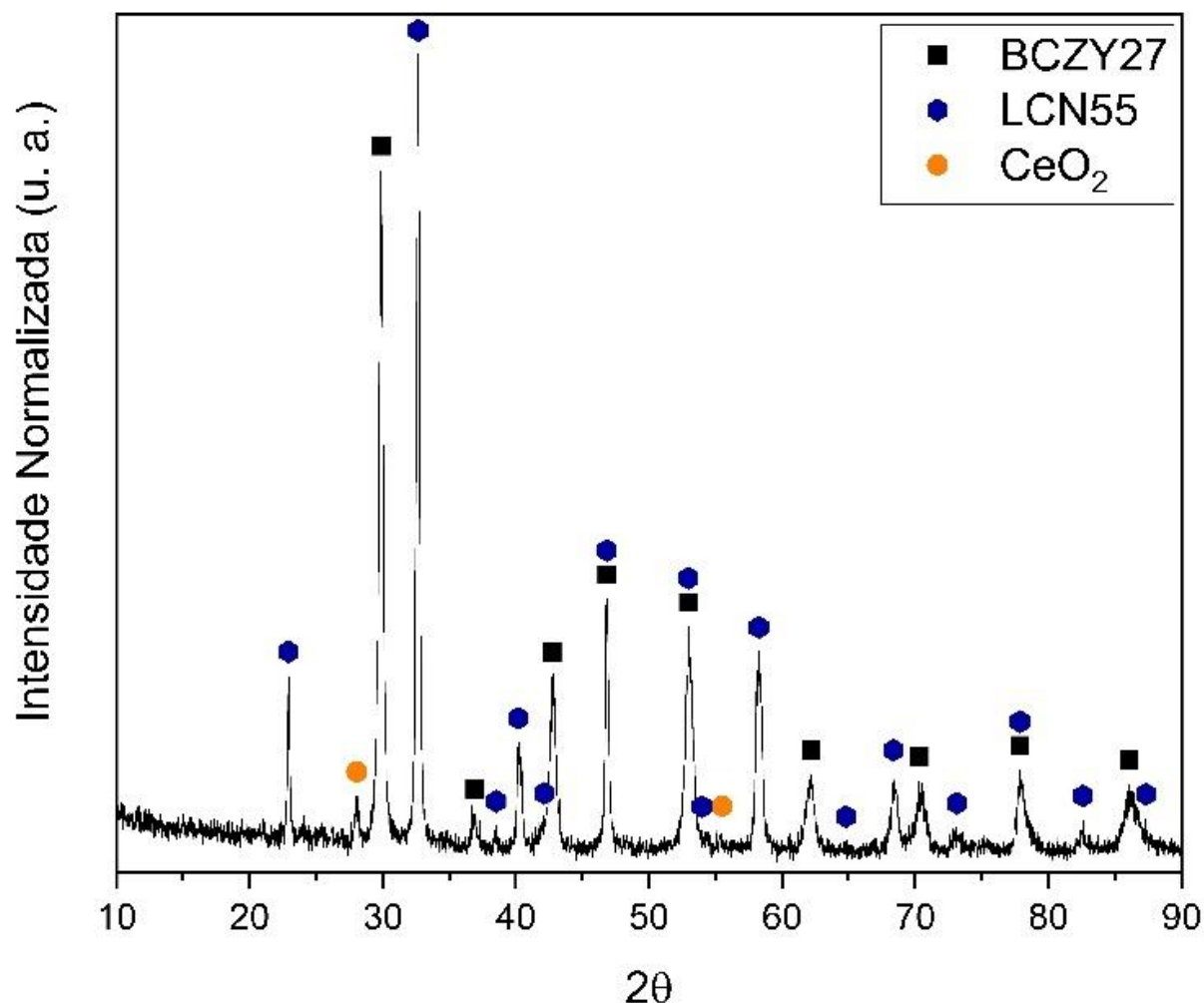
É possível verificar que a fase de BCZY27 está formada após sua calcinação a 1350°C por 4 horas, apresentando uma estrutura romboédrica. A apresenta também pequenas quantidades de fases secundárias BaCO₃ (PDF 99-001-0101) e BaY₂O₄ (PDF 99-001-0104). O BaCO₃ está presente no material dada a presença de

carbono durante sua síntese via Pechini modificado, fazendo com que seja mais difícil remover esta fase do material durante calcinação. Já a fase de BaY_2O_4 se formou a partir dos reagentes utilizados ^{111,112,115}.

Para o LCN55 é possível verificar que a fase, com estrutura ortorrômbica, foi formada após sua calcinação a 900°C por 4 horas, entretanto ainda mostra a presença de pequenas quantidades de segunda fase, NiO (PDF 96-432-9326) e Cr_2O_3 (PDF 96-901-5693). A segregação de Cr_2O_3 pode ser verificada, mesmo em maiores tempos de calcinação. Segundo literatura, lantanatos que apresentam níquel em sua composição vão apresentar segregação de NiO em certo grau ^{92,113,114}.

No difratograma para o compósito PE após sinterização (figura 28), foram observados a presença das fases LCN55 (PDF 96-210-4124), BCZY27 (PDF 99-001-0200) e uma pequena quantidade de CeO_2 (PDF 99-001-0051). Esta fase foi observada para todos os compósitos, e deve estar relacionada com a afinidade química entre os átomos usados nos dois óxidos.

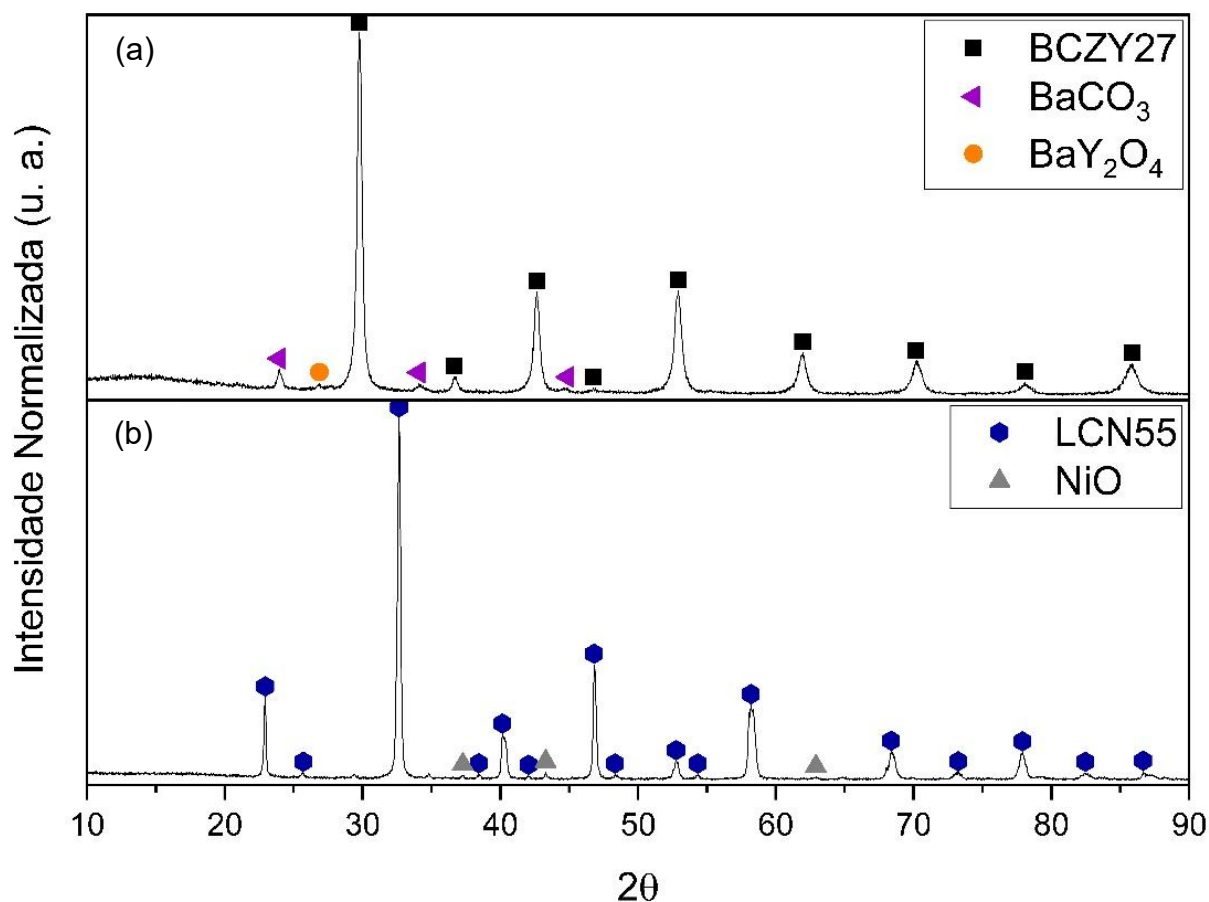
FIGURA 28- Difração de raios X para o compósito PE mostrando a presença da fase de CeO_2 após sinterização



Fonte: o autor.

A figura 29 mostra os difratogramas para as amostras de BCZY27 (a) (PDF 99-001-0032) e LCN55 (b) (PDF 96-210-4126) obtidos com uma etapa adicional de refino (PER), apresentada anteriormente. Neste difratograma observa-se os resultados obtidos para o BCZY27 e o LCN55 obtidos pelo método Pechini com refino e que passaram pelo processo de calcinação.

FIGURA 29- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese PER



Fonte: o autor.

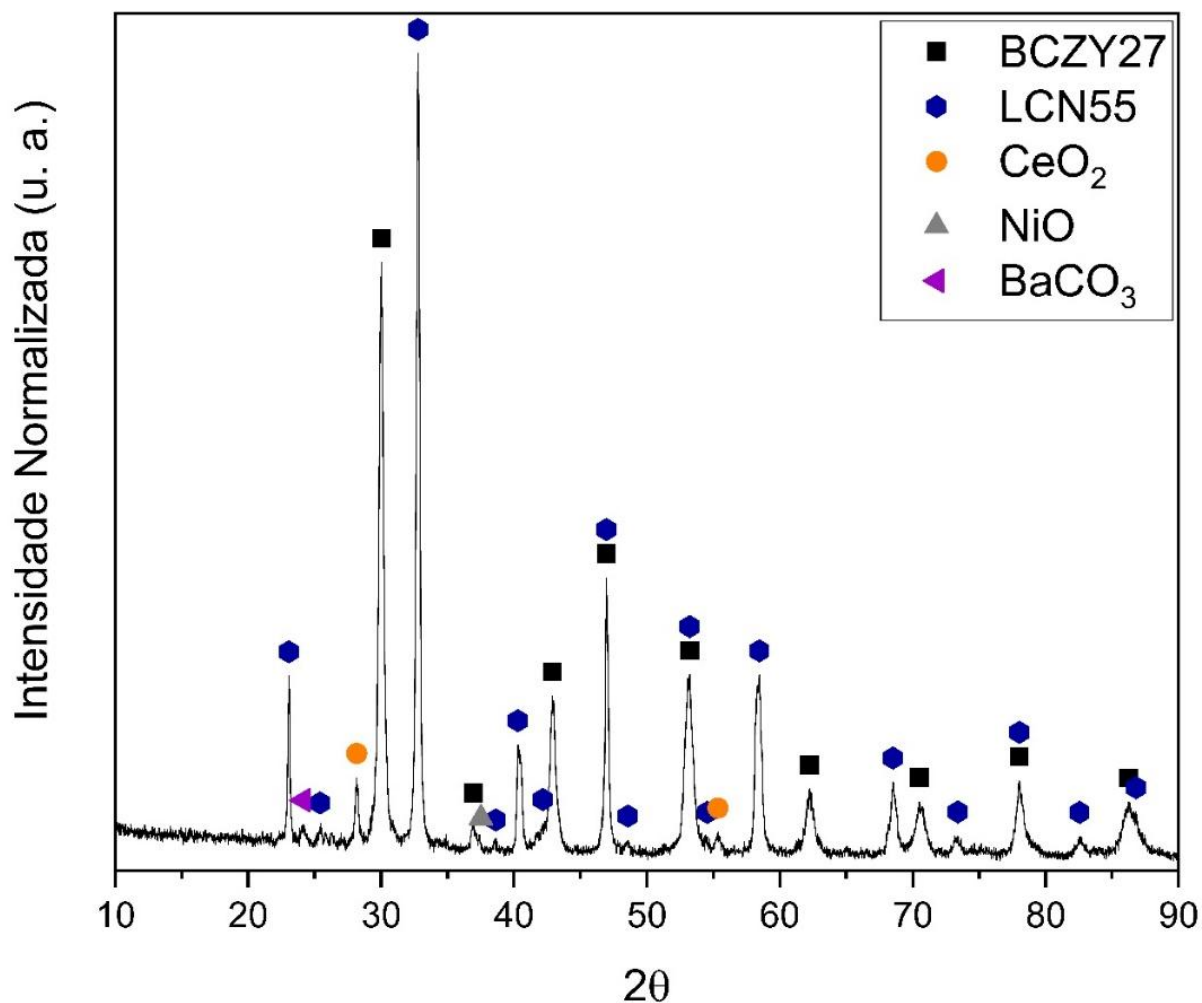
A nova rota de calcinação proposta (com 12 horas a 900°C e 8 horas a 1250°C) promoveu alterações no resultado de DRX obtido para o BCZY27. A fase neste caso foi formada apresentando estrutura cúbica após a adição de 2% em mol de ZnO. Também é possível verificar que os picos das segundas fases de BaCO_3 (PDF 99-001-0100) e BaY_2O_4 (PDF 99-001-0104) diminuíram com relação aos picos da fase formada. As alterações propostas não foram eficazes para eliminar totalmente as segundas fases presentes no material.

O LCN55 apresentou uma menor quantidade de segunda fase, sendo ainda possível verificar a presença de NiO (PDF 96-101-0096). A nova calcinação (a 900°C por 12 horas) foi suficiente para que o Cr_2O_3 fosse incorporado na estrutura do LCN55.

Ao contrário do padrão de difração para o material PE, no material PER é possível verificar que as segundas fases que estão presentes antes da sinterização podem ser verificadas depois da sinterização (figura 30). Nota-se a presença da fase

de NiO (PDF 96-101-0096) verificada no difratograma do pó calcinado, bem como a presença do BaCO₃ (PDF 99-001-0100) e do CeO₂ (PDF 99-001-0051). As etapas de refino para o pó calcinado não foram suficientes para que o material sinterizado estivesse livre de segundas fases (para o BCZY27 considerar a ficha PDF 99-001-0032, e para o LCN55 considerar a ficha PDF 96-210-4126).

FIGURA 30- Difração de raios X para o compósito PER mostrando a presença da fase de CeO₂ após sinterização



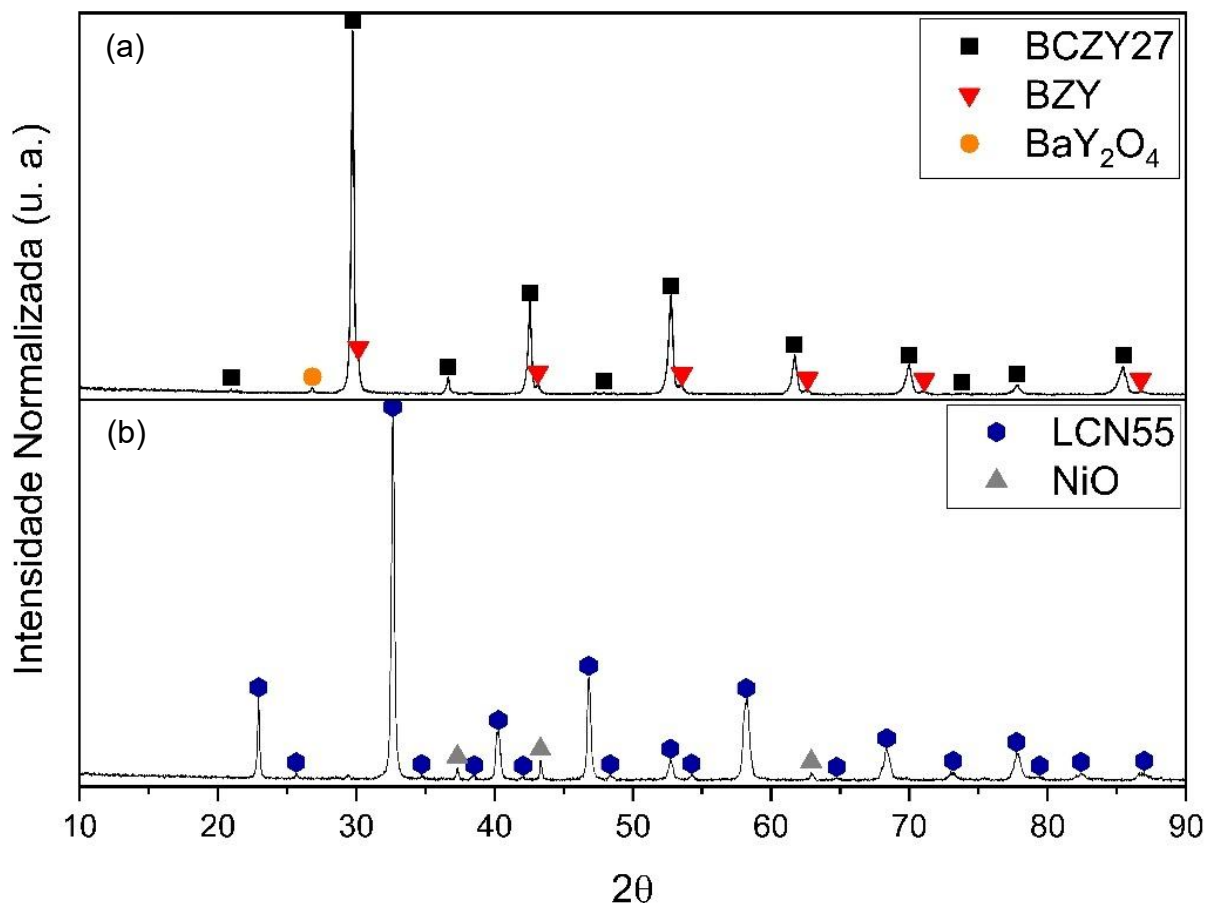
Fonte: o autor.

5. 2. 2 Estado sólido e Estado sólido refinado

A figura 31 apresenta o difratograma para o BCZY27 (a) (PDF 99-001-0199) e LCN55 (b) (PDF 96-210-4124) obtido pela rota de síntese de reação no estado sólido. Este difratograma mostra que, tanto as fases de BCZY27, quanto a fase de

LCN55 foram obtidas, indicando a presença de segundas fases como: BZY (PDF 99-001-0006), BaY_2O_4 (PDF 99-001-0104) e NiO (PDF 96-432-9326).

FIGURA 31- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese ES



Fonte: o autor.

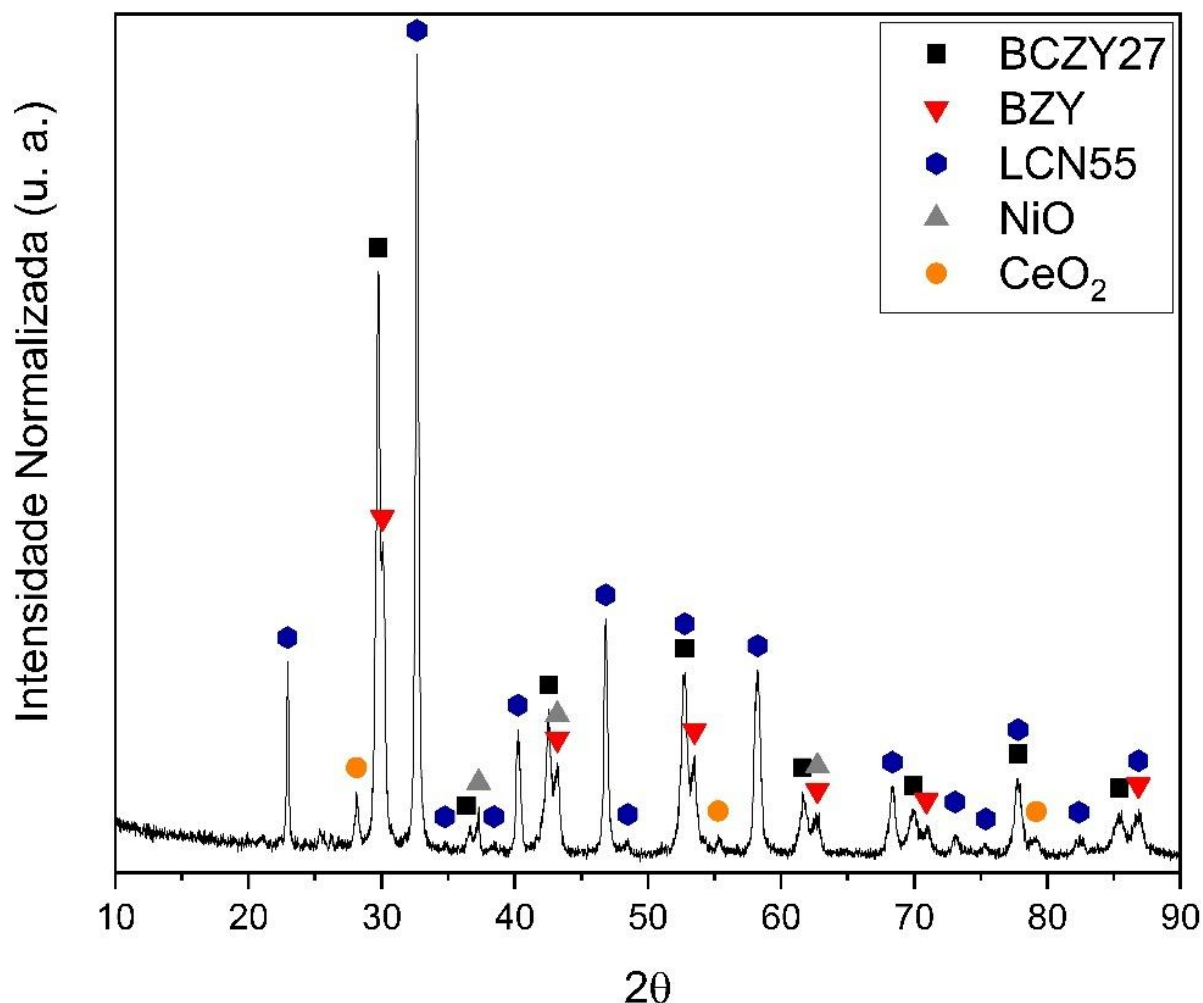
Para o BCZY27 obtido por reação no estado sólido, pode ser verificados fatores semelhantes com aquele BCZY27 obtido pela rota PE. As etapas de calcinação (estas foram conduzidas a 1250°C , com uma etapa de 4 horas seguida por outra calcinação por 4 horas e duas etapas consecutivas de 2 horas) propiciaram a obtenção da fase de BCZY (com estrutura cúbica, favorecida pelo uso de ZnO), sendo que esta apresenta também pequenas quantidades de segundas fases. Aqui também é possível verificar a presença da fase BaY_2O_4 , descrita também anteriormente, bem como a presença de uma fase de BZY.

Para os materiais obtidos por PE e PER, a presença de carbono no meio durante a síntese foi o responsável pela presença do BaCO_3 , entretanto aqui não foi observado a presença desta fase. Todavia, como observado para o material ES, ainda ocorreu a formação de segundas fases como: BZY, BaY_2O_4 e NiO^{116,117}.

No caso do LCN55 as fases formadas são muito semelhantes com as das rotas de síntese PE e PER. É possível verificar que a fase está formada (com uma estrutura ortorrômbica), não sendo possível verificar a presença de Cr_2O_3 , contudo ainda ocorre a presença de NiO , como nas rotas PE e PER.

Assim como nos materiais obtidos em PE e PER (para o BCZY considerar a ficha PDF 99-001-0199 e para o LCN55 a ficha PDF 96-210-4124), o compósito após sinterização mostra a presença de pequenas quantidades de segundas fases (figura 32) de BZY (PDF 99-001-0006), CeO_2 (PDF 99-001-0051) e NiO (PDF 96-432-9326). A rota de síntese de reação no estado sólido também apresentou a formação de CeO_2 no material após sinterização; a presença deste mesmo com a alteração na rota de síntese, pode indicar que a deficiência em bário (tanto para as rotas de síntese que usam o Pechini modifica, quanto para aquelas que usam a rota de reação no estado sólido) pode estar causando a formação desta segunda fase.

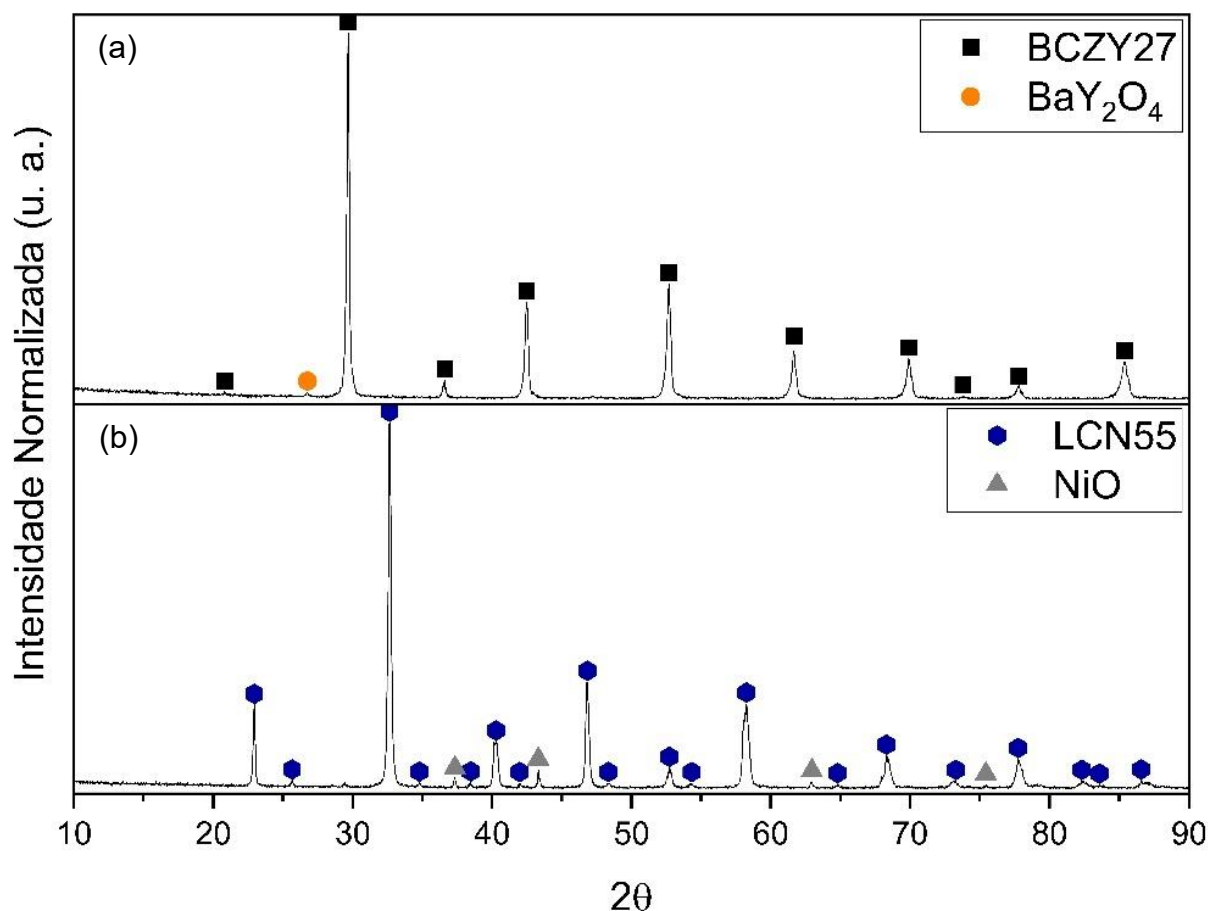
FIGURA 32- Difração de raios X para o compósito ES mostrando a presença da fase de CeO_2 após sinterização



Fonte: o autor.

A figura 33 apresenta os difratogramas para as amostras da rota de síntese ESR de BCZY27 (a) (PDF 99-001-0173) e LCN55 (b) (PDF 96-210-4124). Aqui, assim como nos casos anteriores, pode-se notar que as fases foram obtidas, porém ainda estão presentes segundas fases após suas respectivas calcinações anteriormente apresentadas: BaY_2O_4 (PDF 99-001-0104) e NiO (PDF 96-901-3981).

FIGURA 33- Difração de raios X para os pós de BCZY27 e LCN55 obtidos via rota de síntese ESR



Fonte: o autor.

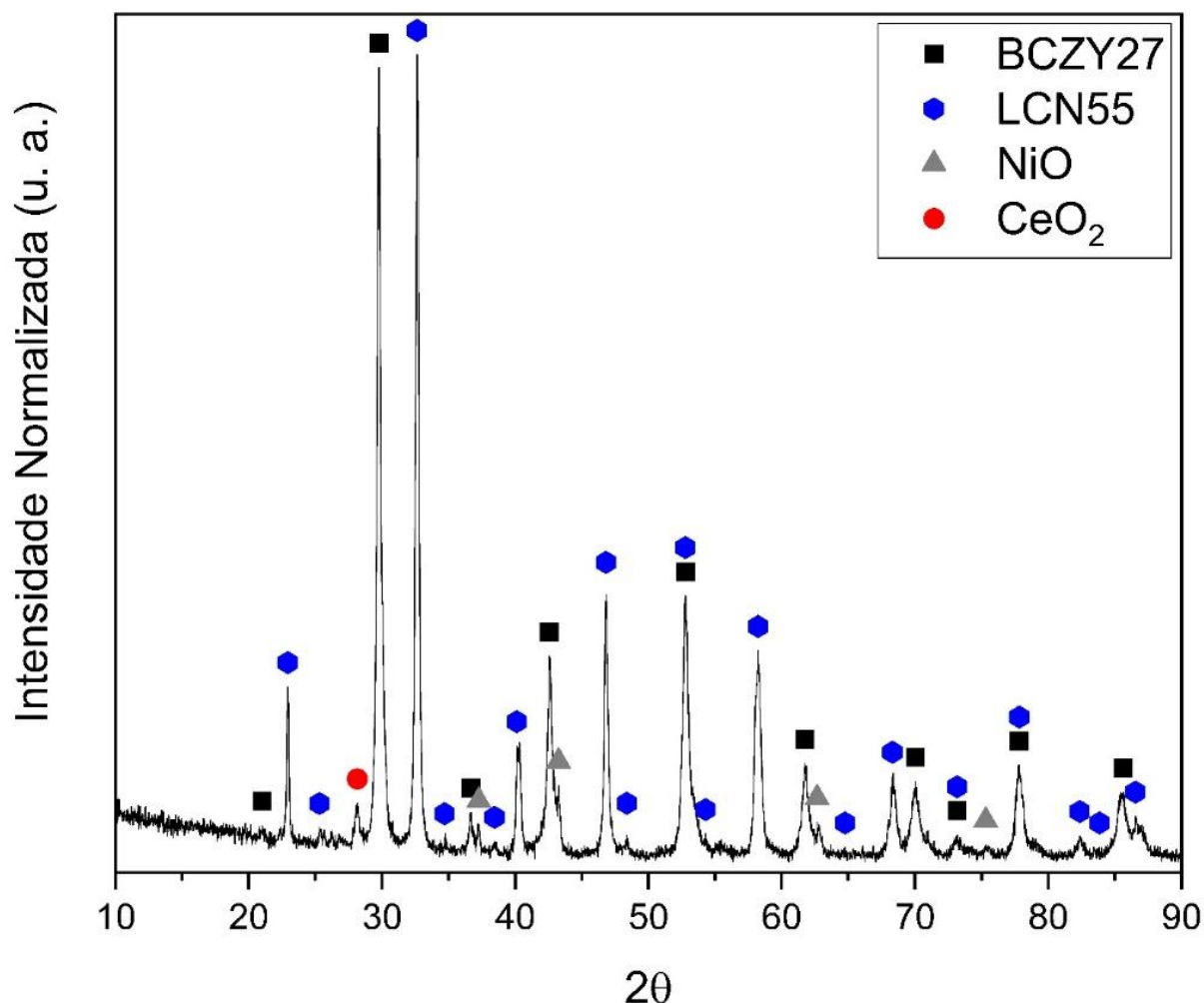
Para o BCZY27 é possível notar que a nova rota de síntese (onde o material foi calcinado por 12 horas a uma temperatura de 1250°C) foi eficaz na obtenção do óxido desejado (de estrutura cúbica, auxiliado pela presença de ZnO) com a presença mínima de segundas fases (a única fase detectável, ainda que em pouca quantidade é o BaY₂O₄). A presença, em menor quantidade do BaY₂O₄ sugere que não houve, de maneira considerável, desvios estequiométricos no material obtido por esta rota.

O LCN55 apresenta fase ortorrômbica como no caso anterior. Mas, este procedimento de preparo não foi eficaz para eliminar o NiO, o qual é um óxido muito estável.

O compósito ESR obtido está apresentado na figura 34 (para o BCZY considerar a ficha PDF 99-001-0173 e para o LCN55 a ficha PDF 96-210-4124). Assim mostrou a presença de CeO₂ (PDF 99-001-0051), reforçando a hipótese da deficiência em bário na estrutura do BCZY27. Não foi encontrado a presença de

BaY_2O_4 (PDF 99-001-0104), indicando que estes átomos foram incorporados pela estrutura. O NiO (PDF 96-901-3981), também pode ser detectado após sinterização.

FIGURA 34- Difração de raios X para o compósito ESR mostrando a presença da fase de CeO_2 após sinterização



Fonte: o autor.

5. 3 PROPRIEDADES FÍSICAS

5. 3. 1 Compósitos 50/50

Para o caso dos cátodos usados em SOFC, a porosidade adequada para seu uso fica entre 20 e 40%. Assim, um material com maior porosidade apresenta um grau mais elevado de interconexão de sua porosidade, facilitando sua permeabilidade aos gases. Em materiais compósitos, também é possível aumentar a área de contorno de fase tripla aumentando a porosidade total do cátodo^{118,119}.

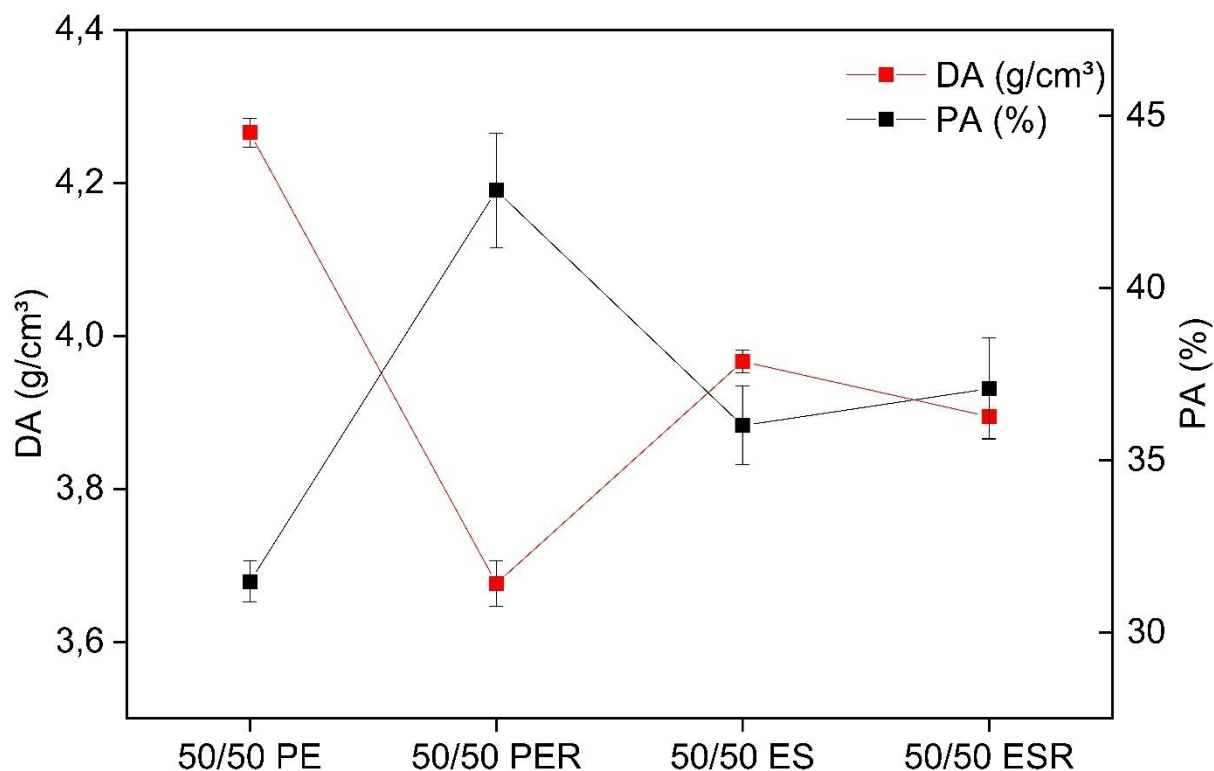
Para o cátodo proposto foi possível verificar que tanto a rota de síntese Pechini, quanto a rota de síntese reação no estado sólido foram efetivas para a obtenção de porosidade adequada ao uso proposto na temperatura de sinterização proposta ao compósito (1000°C).

Para o eletrodo produzido por Pechini, a diferença entre a PA para o material sem etapa de refino e aquele com etapa de refino pode ser entendida pelas diferenças nas sínteses do pó. Os pós obtidos com etapa de refino (PER e ESR), por terem passado por maiores tempos e temperaturas de calcinação, encontraram condições propícias para um maior crescimento de grão. Materiais obtidos via rota Pechini, em geral, apresentaram uma melhor sinterabilidade (capacidade de crescer grãos e reduzir porosidade) em temperaturas inferiores. Isso se deu pela melhor distribuição de cátions durante síntese propiciada pela síntese química^{113,114,120}. Outro fator importante aqui foi que o material refinado possui adição de zinco, que levou a uma maior densificação do BCZY27 puro posteriormente^{54,55}.

Para o compósito obtido via reação no estado sólido foi possível verificar pequena diferença entre aquele que passou pela etapa de refino (PER e ESR) e o que não passou por esta etapa de refino (PE e ES). Já nos obtidos pelo método Pechini, a difusão de curto alcance dos cátions nesse caso não consegue ser tão efetiva, algo que está relacionado (entre outros fatores) ao maior tamanho de partícula^{113,114,120}. Assim sendo, a porosidade apresenta valores muito semelhantes entre si.

Um material poroso não apresentará elevada densidade aparente pois existem canais internos interligados que não foram fechados durante a sinterização. Tal efeito pode ser visto para as duas rotas de síntese, onde a densidade do compósito não se aproximou da densidade teórica apresentada para o BCZY27 e LCN55 anteriormente. A figura 35 apresenta os resultados discutidos.

FIGURA 35- Densidade aparente e porosidade aparente para PE, PER, ES e ESR sinterizados a 1000°C



Fonte: o autor.

5. 3. 2 Teste de densificação LCN ESR e PER

Para a realização das medidas de 4 pontos somente do LCN as barras sinterizadas necessitam obter uma densificação relativa (DR) superior a 90% (a densificação relativa é a razão entre o valor de DA obtido para as amostras com o valor teórico apresentado anteriormente). Tal necessidade surge porque os poros presentes no material são isolantes e, desta forma, reduzem a condutividade geral do material. Assim, reduzir a porosidade total faz com que seja avaliada somente a resposta elétrica do material com menor influência dos poros.

O sistema LaCrO_3 é muito explorado em literatura pela sua boa resistência ao envenenamento por cromo. Várias composições tendo por base esta peroviskita são propostas em literatura, onde se pode extrair a temperatura onde este sistema vai apresentar sua melhor densificação. Peroviskitas dopadas com estrôncio, com cálcio, com estrôncio e manganês, apresentam densificações superiores a 94% quando sinterizadas a 1600°C por 2 horas¹²¹. Sistemas compostos por lantânio,

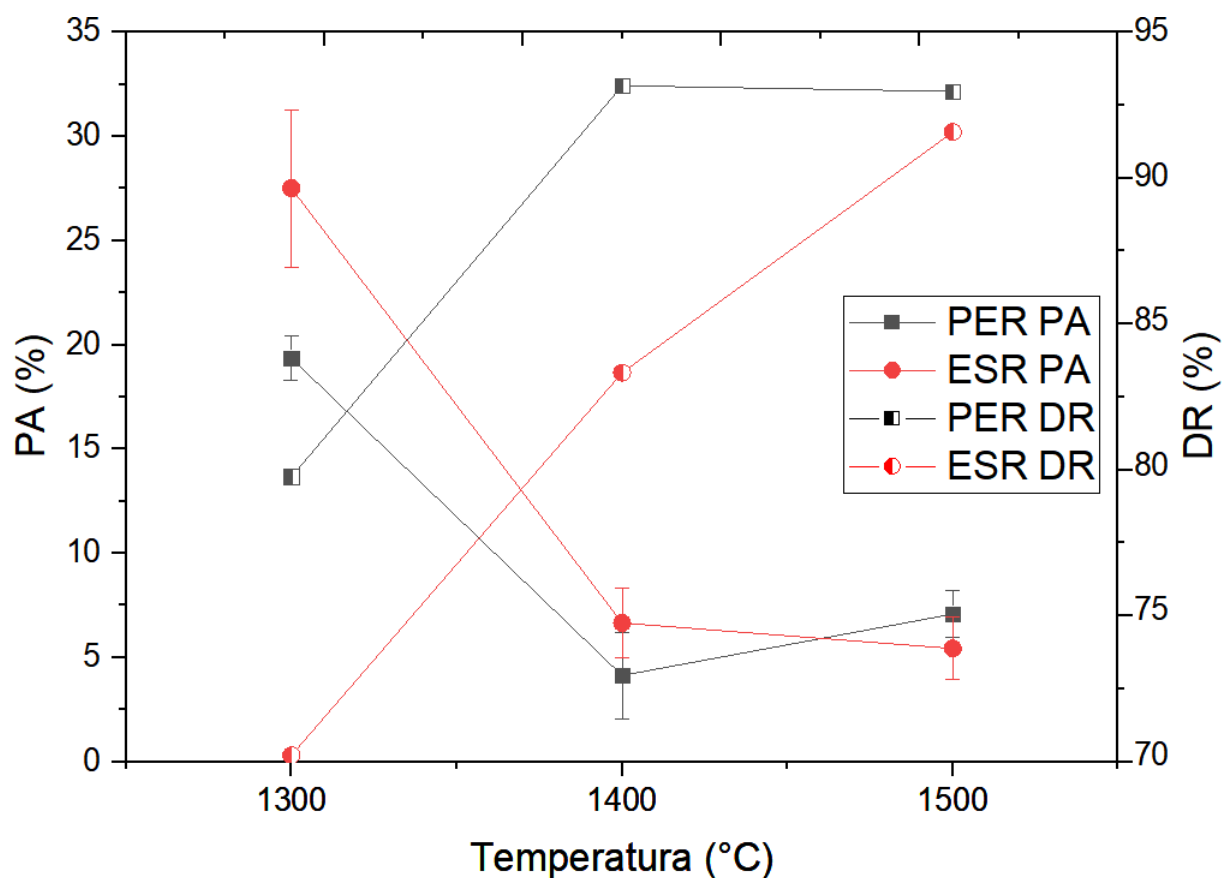
estrôncio, cobalto e ferro, quando sinterizados a 1350°C por 2 horas apresentam uma densificação de 86%¹²².

Desta forma, com base nestes sistemas semelhantes, a amostra de LCN55 foi sinterizada nas temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C. Como forma de maximizar a densificação destes, as sinterizações (para todos os casos) foi conduzida durante 4 horas. Dos resultados apresentados na tabela 5 é possível verificar que a amostra experimenta densificação nas temperaturas propostas, apresentando um aumento da densificação com o aumento da temperatura e uma queda na PA, algo esperado.

A figura 36 permite realizar a análise visual destes dados. Pode-se notar que, para ambas as sínteses, a PA apresenta uma tendência de estabilidade de valores a partir de 1400°C com os valores de PA de ambas muito próximos entre si dentro da margem de erro. Para PER a PA apresenta um aumento em 1500°C com relação ao valor obtido a 1400°C, mas estes ainda estão dentro da margem de erro para ambos. Para ESR o valor de PA apresenta queda entre os valores de 1400°C e 1500°C, ainda que estes também sejam semelhantes dentro da margem de erro.

A evolução da densificação para o ESR é menor que a observada para PER. Isso mostra, uma vez mais, que materiais obtidos por Pechini apresentam uma maior sinterabilidade. Enquanto a DR evolui de maneira linear para ESR, o material obtido por PER apresenta um patamar de densificação já a partir de 1400°C. Para 1500°C uma redução marginal da DR pode ser verificada, sendo que esta não implica necessariamente numa situação de sobre queima dada a proximidade entre os valores.

FIGURA 36- Densificação relativa e porosidade aparente para LCN PE, PER, ES e ESR



Fonte: o autor.

5. 4 MEDIDA DE 4 PONTOS

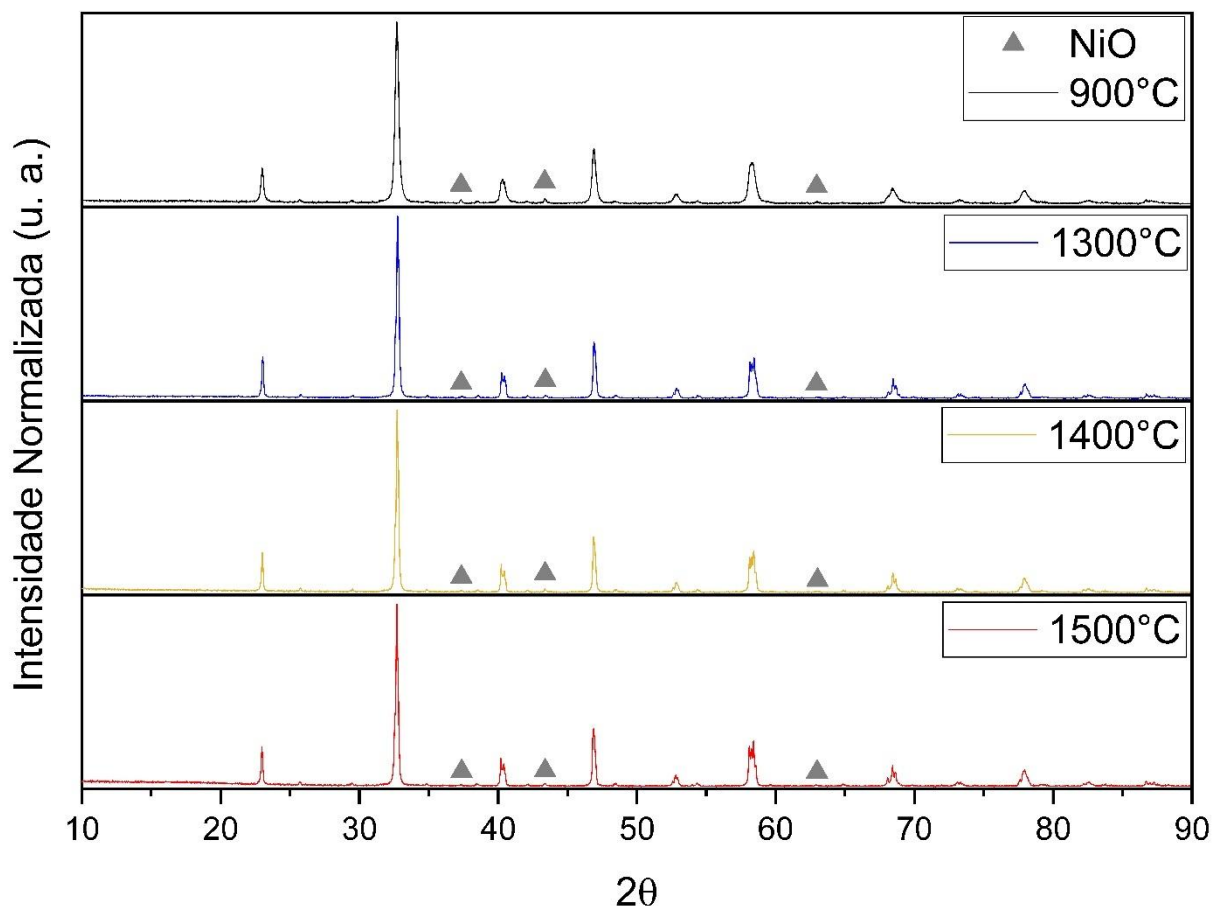
5. 4. 1 LCN55

Tratando-se de cátodos, dentro das propriedades esperadas para este comentadas anteriormente, a de maior destaque é sua condutividade elétrica. O cátodo precisa apresentar elevada condutividade para acelerar os processos catalíticos que nele ocorrem. Para cátodos, espera-se que estes apresentem uma condutividade de algumas centenas de S/cm^{123,124}.

As amostras de LCN55 produzidas por Pechini modificado e reação no estado sólido foram produzidas no formato de barras para testar sua condutividade em 4 pontos. Para tal, foram realizados testes para verificar sua densificação em diversas temperaturas e verificar sua porosidade nestas temperaturas.

Dos resultados apresentados na figura 37, o difratograma de 900°C para a síntese PER e o difratograma de 1100°C para a síntese ESR foram obtidos para os pós calcinados. Os difratogramas (tanto para a síntese PER, quanto a síntese ESR) de 1300°C, 1400°C e 1500°C foram obtidos para as amostras prensadas (em formato cilíndrico) e sinterizadas por 4 horas em cada temperatura.

FIGURA 37- Evolução da fase para o LCN55 PER nas temperaturas de 900°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C



Fonte: o autor.

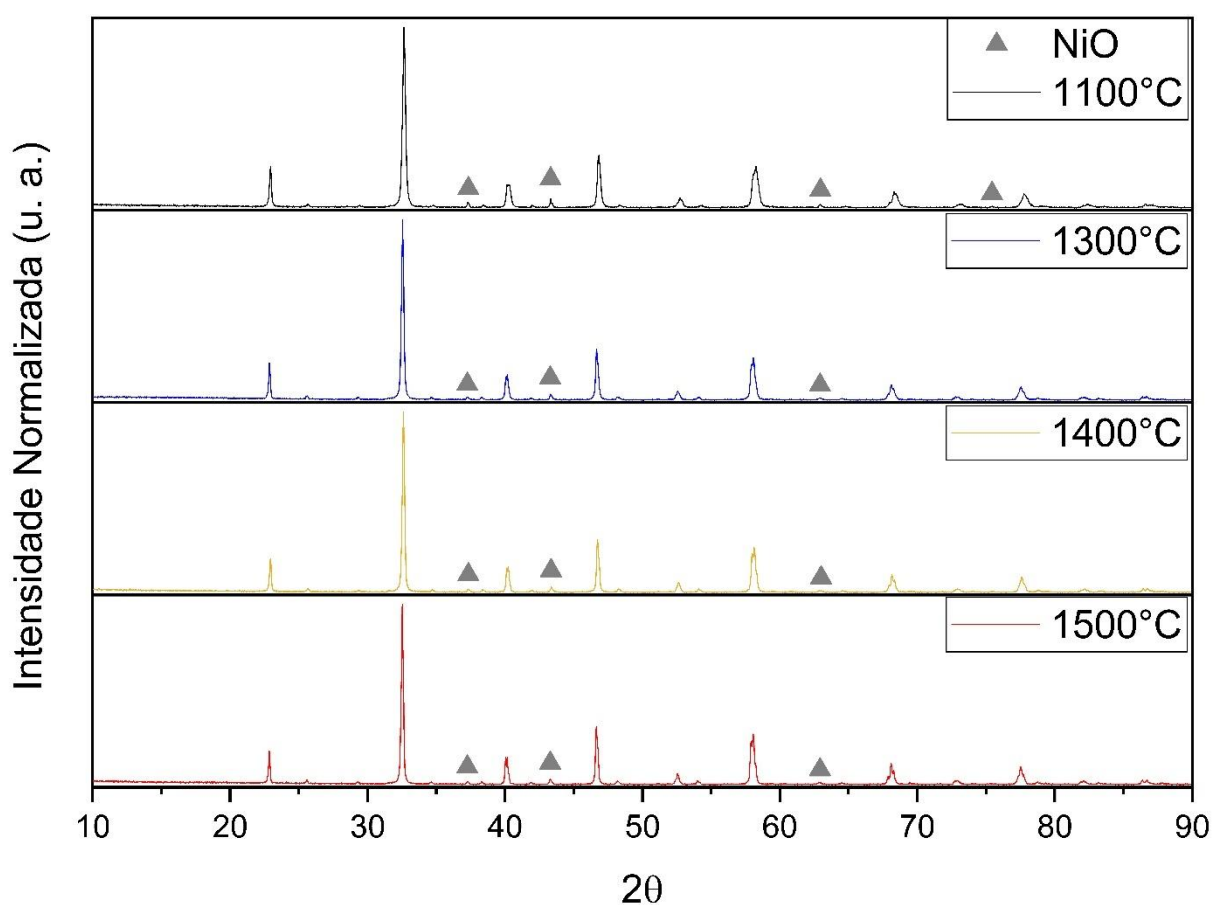
A 900°C, no material calcinado, a fase foi identificada como ortorrômbica, entretanto apresentando picos com leve alargamento. A amostra prensada e sinterizada a 1300°C apresenta picos mais estreitos e bem definidos após 4 horas. As amostras sinterizadas a 1400°C e 1500°C apresentam muita semelhança com a amostra de 1300°C.

O NiO (PDF 96-152-6381 para todas as temperaturas) pode ser verificado para todas as temperaturas desde a temperatura de calcinação. Ainda que as condições cinéticas e termodinâmicas fossem favoráveis para a incorporação deste

pelo material, ele permanece como uma segunda fase no LCN55 PER (PDF 96-210-4124 para todas as temperaturas).

A figura 38 apresenta o resultado obtido para o LCN55 ESR nas temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C sendo também adicionado (como comparativo) difratograma da amostra calcinada. As mesmas condições de sinterização para o LCN55 PER foram repetidas para o LCN55 ESR (PDF 96-210-4125 para todas as temperaturas).

FIGURA 38- Evolução da fase para o LCN55 ESR nas temperaturas de 900°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C



Fonte: o autor.

O pó da síntese ESR foi calcinado numa temperatura superior à do pó da síntese PER. Como a rota de reação no estado sólido emprega o uso de óxidos, a maior temperatura neste caso visa favorecer os processos de difusão atômica e favorecer a cinética de obtenção da fase.

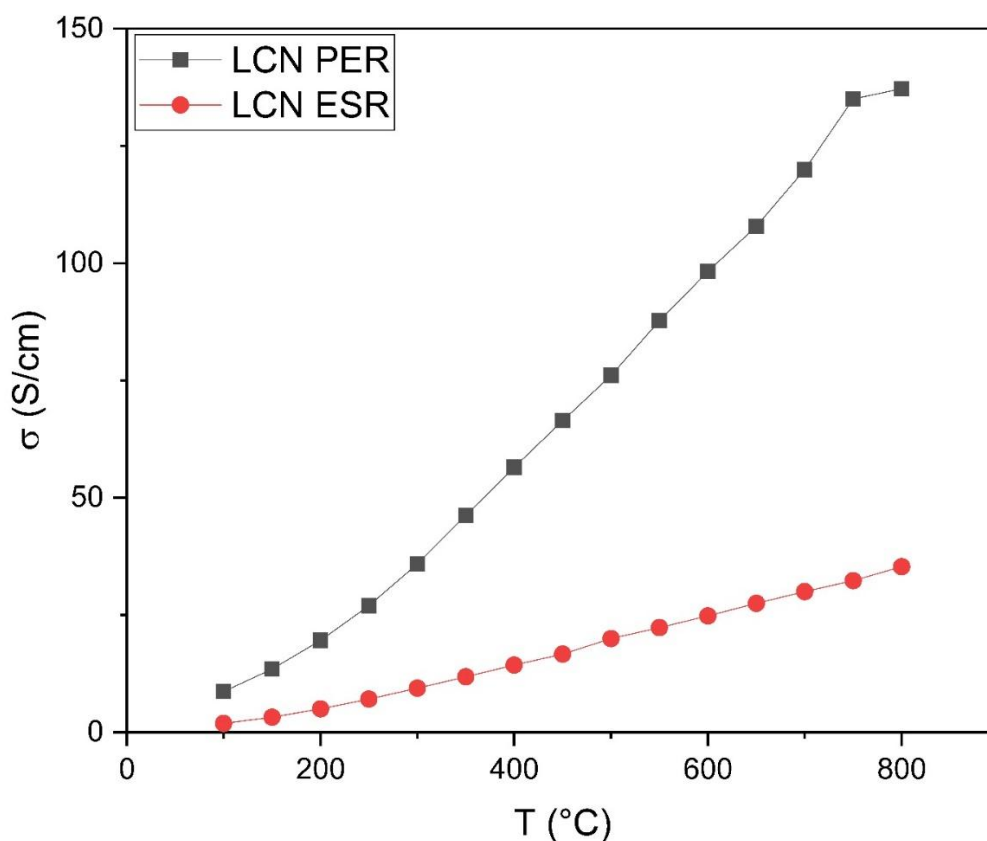
No pó calcinado da rota ESR é possível verificar um pequeno alargamento dos picos, sendo um alargamento menor que o obtido a 900°C da rota PER. As temperaturas de 1300°C e 1400°C não apresentam grandes diferenças entre si. Na

temperatura de 1500°C o resultado obtido já é mais semelhante ao obtido na rota PER, apresentando picos mais estreitos e bem definidos^{113,114}. Novamente é possível verificar a presença do NiO (PDF 96-432-9324 para todas as temperaturas) em todas as temperaturas de sinterização também na rota ESR.

Como pode ser verificado na figura 39, existe uma grande discrepância entre os valores de condutividade para as duas sínteses propostas. A síntese Pechini favorece uma melhor distribuição dos cátions no material e facilita sua difusão de curto alcance (fatores que também favorecem sua melhora na sinterabilidade)^{113,114}.

Na temperatura de 800°C para o material PER o gráfico apresenta uma tendência de estabilidade. Em temperaturas maiores que 800°C é possível que o material entre em um platô de estabilidade e mantenha seus valores de condutividade constante dentro de um intervalo de temperatura a ser determinado. A medida de 4 pontos foi conduzida em atmosfera ambiente.

FIGURA 39- Valores de condutividade em 4 pontos para o LCN55 PER e ESR



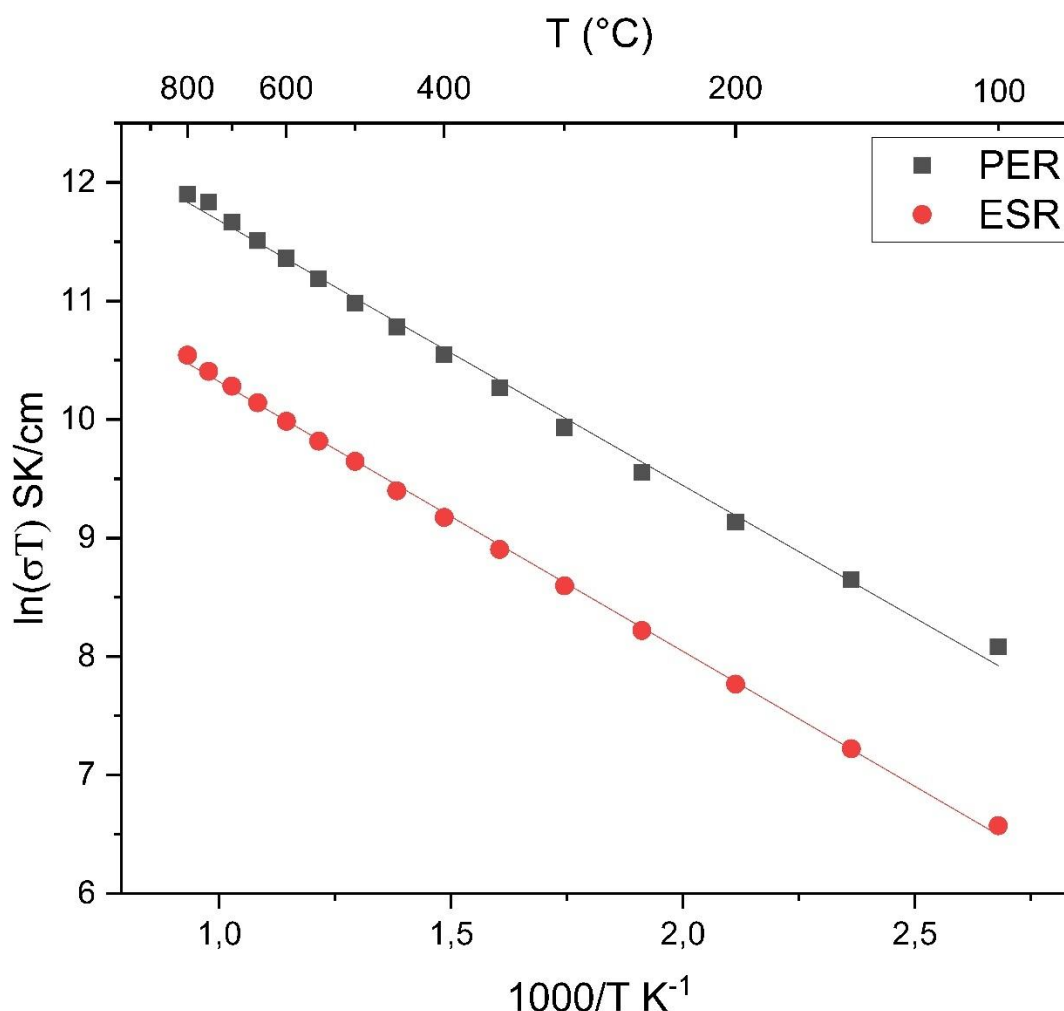
Fonte: o autor.

O material obtido por Pechini teve um maior tamanho médio de grão com 3,36 μm enquanto o material obtido por reação no estado sólido apresentou um

tamanho médio de 2,41 μm . O material com menor diâmetro médio de grão (ESR) possui uma área total de contornos de grão superior que favorece uma redução da condutividade total do material⁷¹. Estes valores foram determinados com o auxílio das imagens de MEV das barras previamente apresentados no presente texto.

A energia de ativação para o material PER foi de 0,1926 eV; para o material ESR foi de 0,1961 eV. Os valores são muito próximos entre si, indicando que o mecanismo de condutividade é o mesmo para ambos os casos, ainda que a condutividade seja superior no primeiro caso. A reta obtida no gráfico da figura 40 mostra que não há diferentes inflexões na resposta do material, sendo uma única resposta dominando o processo de condução geral no material.

FIGURA 40- Energia de ativação obtida pelo ensaio de 4 pontos na amostra de LCN55 PER e ESR



Fonte: o autor.

Quando se compara o comportamento do LCN55 com outros cátodos encontrados em literatura (inclusive com o cátodo estado da arte, LSM- $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}$

$x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$) é possível verificar que este apresenta um comportamento intermediário entre os outros cátodos encontrados. A tabela 4 mostra a compilação de alguns materiais usados como cátodos (em geral, estes são usados em SOFC's, mas a comparação é útil para entender onde o material proposto se encontra em relação a sistemas semelhantes quanto a sua condutividade) cujo principal cátion do sítio A da estrutura é o lantânio.

TABELA 4- Valores de condutividade máxima para cátodos a base de lantânio

Material	$\sigma_{\text{MÁX}}$ (S/cm)	$T_{\sigma, \text{máx}}$ (°C)	Método de Síntese
LCN55 PER	137,24	800	Pechini modificado
LCN55 ESR	35,32	800	Estado sólido
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$	49,03	1000	Pechini modificado ¹²¹
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$	52,82	1000	Pechini modificado ¹²¹
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$	56,84	1000	Pechini modificado ¹²¹
$\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,19}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	71,3	65	Comercialmente puro ¹²⁵
$\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	751,4	400	Comercialmente puro ¹²⁵
$\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	1405,9	100	Comercialmente puro ¹²⁵
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	239,7	700	Comercialmente puro ¹²⁵
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	235	900	Comercialmente puro ¹²⁶
LaCrO_3	1,00	927	Estado sólido ⁵³

Fonte: o autor, 53,121,125,126.

A condutividade obtida para o LCN55, independente da rota de síntese empregada, mostra que ele tem condutividade elétrica necessária para ser usado como cátodo. Ainda que ele esteja distante dos valores apresentados para o LSM, ele se apresenta como bom candidato para uso em cátodos, considerando-se, também, sua resistência ao envenenamento por cromo.

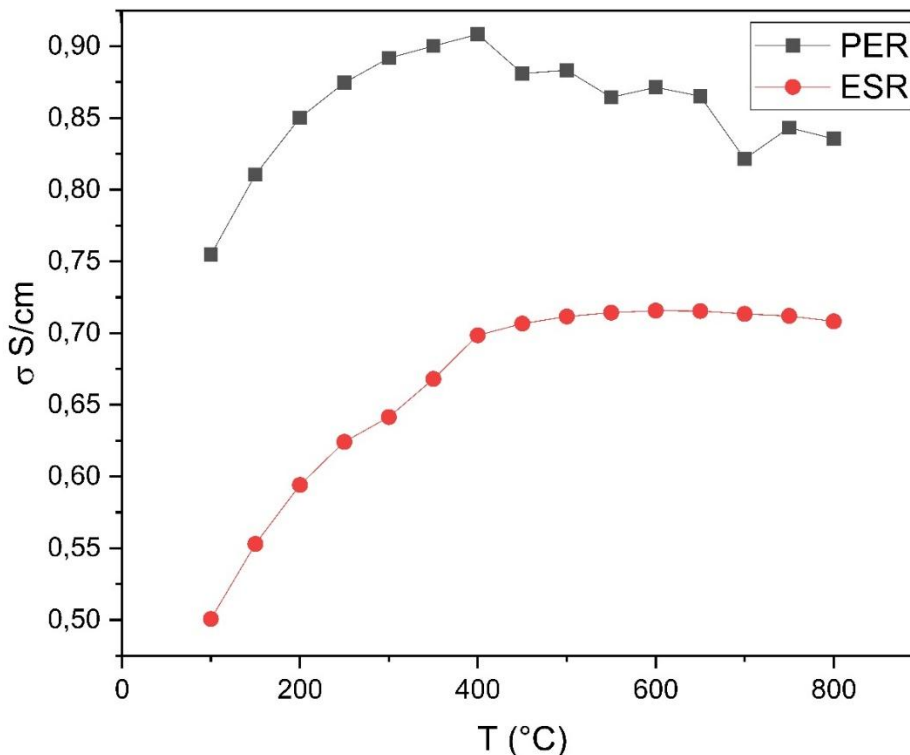
Quando comparado com o óxido LaCrO_3 puro, ou seja, sem nenhuma dopagem, o LCN55 mostra um grande aumento de condutividade. A dopagem com níquel faz com que este material, usado em geral como interconector, possua condutividade necessária para ser usado como cátodo.

5. 4. 2 Compósito 50/50

A tabela 8 apresenta os valores de condutividade obtidos para o compósito PER e ESR em atmosfera ambiente. Ao contrário do LCN PER e ESR, os valores aqui são menores e apresentam uma menor amplitude de valores de condutividade. A rota de síntese proposta para os óxidos individualmente afetou a resposta elétrica final deste, onde a rota de síntese Pechini modificada obteve melhor resposta elétrica.

A figura 41 apresenta os valores apresentados pelo compósito em atmosfera ambiente. Nesta figura fica claro que o compósito PER possui uma condutividade total maior que o compósito ESR, sendo esta afeta por características composicionais e microestruturais (como já mencionado) bem como o tamanho de grão pode ter sido um fator decisivo para os valores de condutividade total observados aqui. É possível inferir que os grãos de BCZY27 tornam-se barreiras para a formação de caminhos contínuos de LCN55 no material, o que limita a condutividade eletrônica no material e faz com que este apresente baixa condutividade (condutividade eletrônica limitada).

FIGURA 41- Valores de condutividade em 4 pontos para os compósitos PER e ESR



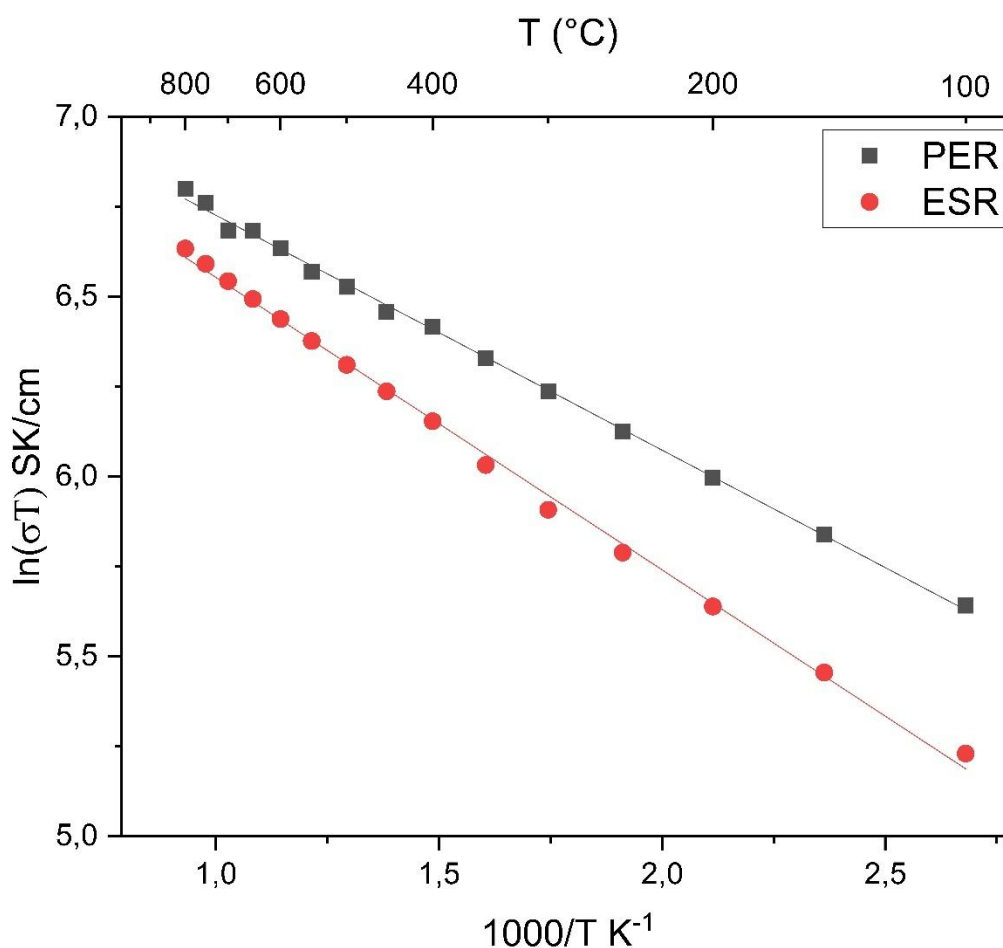
Fonte: o autor.

A mistura entre os dois óxidos faz com que as medidas apresentem uma certa dispersão de valores, interferindo na produção de um padrão claro para a

resposta analisada. Ainda assim, é possível notar que o compósito ESR apresenta uma certa estabilidade de valores na faixa entre 800-400°C; o mesmo não pode ser observado para o compósito PER, sendo que este apresenta um ponto de máxima em 400°C.

A figura 42 apresenta o gráfico usado para determinar a energia de ativação para a condutividade dos compósitos. O compósito PER apresentou uma energia de ativação de 0,0563 eV e o compósito ESR apresentou uma energia de ativação de 0,0701 eV, uma redução quando comparados aos valores obtidos para o LCN55 sem mistura. Ainda que seja efetivamente atrapalhada pelo BCZY27, a condutividade eletrônica do LCN55 ainda é dominante no material.

FIGURA 42- Energia de ativação obtida pelo ensaio de 4 pontos no compósito PER e ESR



Fonte: o autor.

Um fator importante a ser notado é a grande queda nos valores de energia de ativação do compósito quando comparados com os valores do LCN55 puro; esta

queda na energia de ativação (ainda que a condutividade total seja menor que a do LCN55 puro) pode ser entendida pela ação cooperativa entre os óxidos usados no que diz respeito a atividade catalítica. É plausível supor que o LCN55 esteja atuando como fornecedor de elétrons para o processo de redução do oxigênio gasoso, fazendo com que este seja conduzido ionicamente pelo BCZY27 (fator que explicaria a queda simultânea da energia de ativação e da condutividade total, considerando que ambos foram expostos a mesma atmosfera ambiente). Também é possível que esteja ocorrendo condutividade protônica no compósito, uma vez que a atmosfera ambiente dispõe de hidroxilas que podem ser introduzidas no material e permitir a condutividade protônica.

Ainda que os valores do compósito tenham sido obtidos em uma atmosfera oxidante, seus resultados são inferiores aos valores vistos para cátodos (anteriormente) e para ânodos (no presente momento). Se o compósito de fato apresentar condutividade protônica, ensaios em atmosfera de hidrogênio são essenciais para verificar uma possível utilização destes como ânodos; o equipamento usado para medidas de 4 pontos não dispõe da capacidade de alternar as atmosferas de ensaio. Como visto anteriormente, os compósitos ensaiados por espectroscopia de impedância em atmosfera redutora não apresentam (em ensaio de DRX) degradação apreciável que possa ser detectada; é possível notar apenas a formação de níquel metálico. Assim, acentua-se a necessidade de realização deste ensaio em 4 pontos para definir a possibilidade de aplicação como ânodo em célula a combustível.

5. 5 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

A caracterização elétrica do compósito também foi realizada em espectroscopia de impedância. Tal análise foi realizada a fim de se verificar a resposta do compósito proposto em atmosferas diversas e controladas visto que, a medida de 4 pontos só pode ser feita em atmosfera ambiente por limitações de equipamento.

Aqui nota-se a diferença existente entre os valores obtidos via medida de 4 pontos com aqueles obtidos por medida de 2 pontos em impedância. Técnicas

diferentes, em geral, vão fornecer valores diferentes pois a metodologia de análise empregada bem como a forma como a medida é feita varia entre os dois casos.

De maneira geral, para todos os compósitos propostos, a resposta observada foi uma resposta indutiva nas atmosferas de O₂, N₂ e ambiente (seca e úmida), o que concorda com o que foi observado no outro método de caracterização elétrica usado. Todavia na atmosfera de H₂ a resposta do material não foi indutiva, obtendo a formação de dois semicírculos para a resposta elétrica do material (seja esta a atmosfera seca ou úmida). Salvo pela resposta obtida na atmosfera de hidrogênio, este material apresentou predominância do comportamento indutivo, ligado à condutividade eletrônica, respaldando seu uso como cátodo de SOFC.

Dos circuitos elétricos estimados no aplicativo Zview® para temperaturas mais altas (acima de 550°C) apresentam capacitâncias que se correspondem com os valores esperados para o grão (na faixa de 10⁻¹² F) e para a resposta do eletrodo (entre 10⁻⁷ e 10⁻⁵ F)¹⁰¹. Para temperaturas mais baixas (abaixo de 550°C) a resposta em impedância muda, indicando resistência do grão e do contorno de grão (entre 10⁻¹¹ e 10⁻⁸ F)¹⁰¹.

A tabela 5 apresenta os valores de condutividade total (em S/cm) obtidos para os compósitos caracterizados eletricamente por espectroscopia de impedância. As condutividades apresentadas na tabela são os valores obtidos a 700°C para cada material. Foi escolhida a temperatura de 700°C pois ela é um valor intermediário para uso quando se compara um P-SOFC e uma SOFC tradicional, e uma temperatura próxima a janela esperada de uso para este eletrodo.

TABELA 5- Condutividade a 700°C em espectroscopia de impedância para: PE, PER, ES e ESR

	SECO			ÚMIDO			
	σ_{O_2}	σ_{N_2}	σ_{H_2}	σ_{O_2}	σ_{N_2}	σ_{H_2}	σ_{amb}
PE	0,1811	0,1789	3,22x10 ⁻³	0,1778	0,1737	9,10x10 ⁻³	0,1776
PER	0,1357	0,1244	1,11x10 ⁻³	0,1077	0,0974	5,04x10 ⁻⁴	0,1238
ES	0,0894	0,0960	1,50x10 ⁻³	0,1281	0,1219	3,29x10 ⁻³	0,0932
ESR	0,1039	0,0980	1,03x10 ⁻³	0,1392	0,1335	1,02x10 ⁻³	0,1375

Fonte: o autor.

Com base na tabela o material com melhor condutividade entre todas as atmosferas foi o compósito PE. Após o compósito PE não é possível determinar com clareza qual material obteve melhor desempenho, sendo que este varia de acordo

com a atmosfera empregada. É possível generalizar ainda que todos os compósitos propostos apresentaram melhor condutividade em atmosfera de oxigênio, seguidos pela atmosfera de nitrogênio e a atmosfera ambiente (estas apresentam grande semelhança entre si).

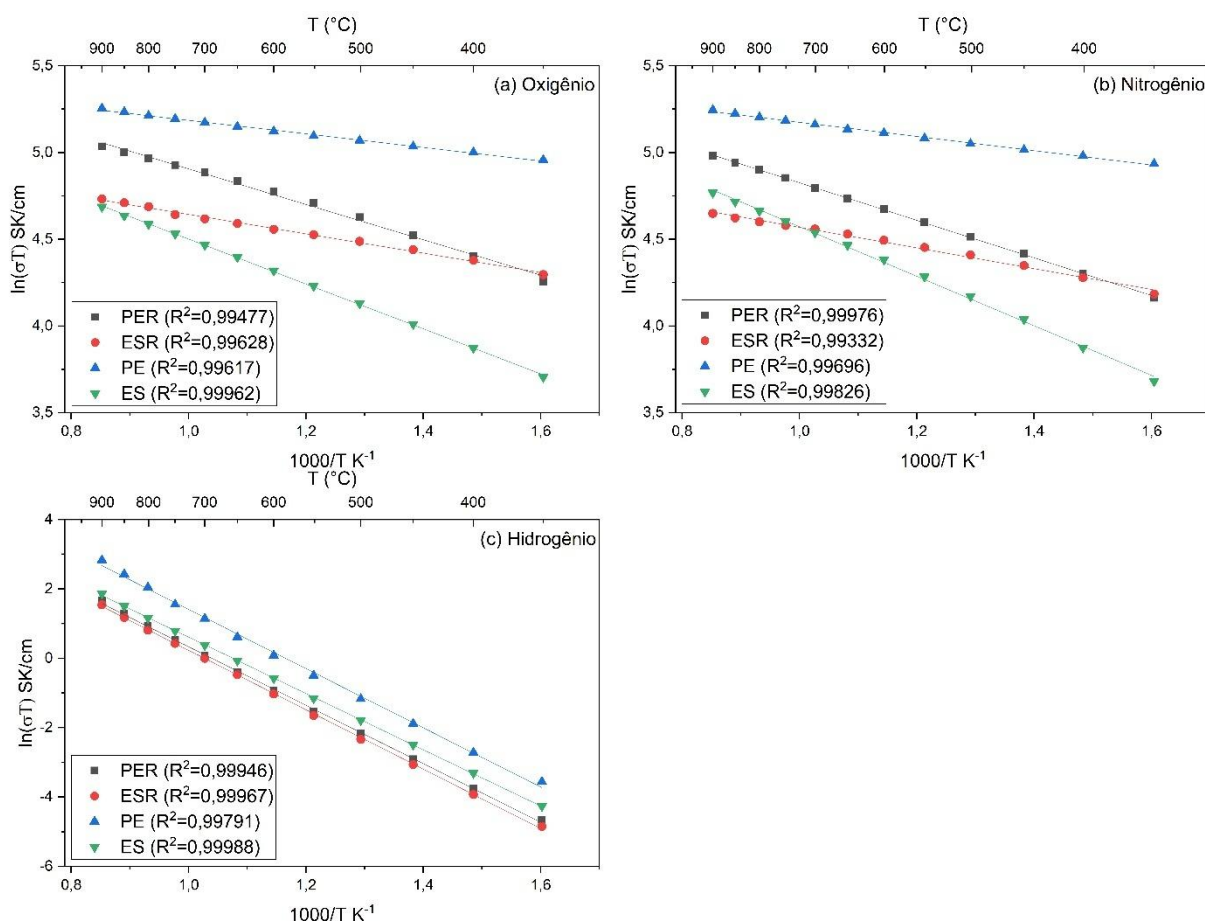
O compósito PE, ainda que não tenha passado por etapa de refino, apresentou resposta elétrica mais satisfatória que o seu correspondente PER. Isto pode ser explicado pela rota de síntese de cada óxido, uma vez que as diferentes condições de temperatura e tempo alteram a microestrutura do material de forma a reduzir sua condutividade total. Por outro lado, o compósito ESR se apresentou melhor condutor que o seu correspondente ES, mostrando que a etapa de refino para esta rota de síntese permite uma melhor homogeneização composicional do material e permite atingir melhores valores de condutividade em espectroscopia de impedância.

Em atmosfera de hidrogênio a resposta para o compósito PE e ES foram melhores em atmosfera úmida (na presença de OH^- , vinda da dissociação da água); o oposto foi visto para PER e ESR, onde seus resultados em hidrogênio foram melhores em atmosfera seca.

Em geral, os valores obtidos para condutividade ficaram aquém daqueles esperados para o uso como cátodo e como ânodo, uma vez que os valores aqui apresentados não se aproximaram do valor unitário para condutividade em nenhuma atmosfera^{19,51–53,121,125,126}.

A figura 43 apresenta os gráficos usados para determinar a energia de ativação para os compósitos nas diferentes atmosferas secas. Aqui se ressalta os bons resultados obtidos para o compósito PE, ainda que este possua segundas fases antes e depois da sinterização. Em geral, não é possível determinar com clareza uma sequência lógica entre as atmosferas para classificar os materiais segundo sua condutividade. Ainda assim, para as atmosferas onde o caráter indutivo predomina, os materiais que passaram por etapa de refino (PER e ESR) apresentam comportamento intermediário de condutividade, ficando entre os materiais sem refino. As curvas não apresentam mais de uma inflexão para cada compósito nas diversas atmosferas, mostrando que não há mudança de mecanismo de condução em diferentes atmosferas.

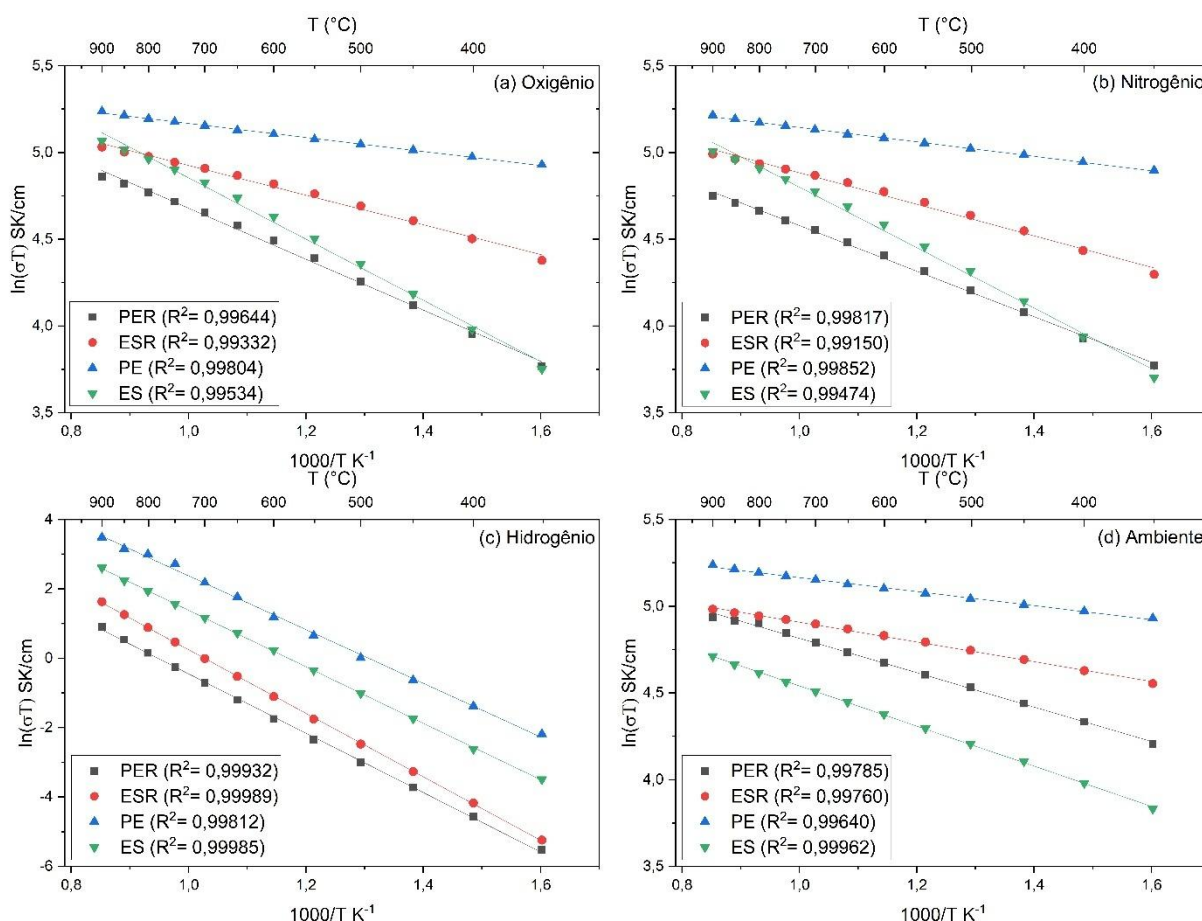
FIGURA 43- Resposta de condutividade para os compósitos PE, PER, ES e ESR para as diferentes atmosferas secas onde: (a) atmosfera de oxigênio, (b) atmosfera de nitrogênio e (c) atmosfera de hidrogênio



Fonte: o autor.

A figura 44 apresenta o comportamento em impedância dos compósitos PE, Es, PER e ESR, mas para as atmosferas úmidas. Novamente, a resposta obtida para o compósito PE se destaca com relação as demais em todas as atmosferas, mas desta vez o material que apresentou resposta inferior para a maioria das atmosferas foi o material ESR.

FIGURA 44- Resposta de condutividade para os compósitos PE, PER, ES e ESR para as diferentes atmosferas úmidas onde: (a) atmosfera de oxigênio, (b) atmosfera de nitrogênio, (c) atmosfera de hidrogênio e (d) atmosfera ambiente



Fonte: o autor.

Não há uma tendência muito clara de comportamento em relação a condutividade total para as atmosferas secas e úmidas, todavia é possível notar que a introdução de atmosfera úmida não apresentou ganho para a condutividade total do compósito, uma vez que os resultados obtidos nos dois casos são muito semelhantes.

O compósito PE apresentou melhor resposta que o compósito PER; este fato está relacionado com a síntese dos pós proposta, pois, grãos maiores de BCZY27 inibem com maior eficácia a formação de caminhos contínuos de LCN55 que influenciam mais a condutividade total do compósito por possuir condutividade eletrônica, além de que o compósito PER possui adição de ZnO. O compósito ES foi superior ao compósito ESR nas atmosferas onde o comportamento indutivo domina; a mesma explicação dada anteriormente cabe para este caso. Na atmosfera redutora

a resposta se inverte, pois, grãos maiores de BCZY27 favorecem a condutividade iônica e protônica entre grãos do material.

A tabela 6 reúne os valores de energia de ativação para os gráficos apresentados acima. Em atmosfera de hidrogênio observa-se maiores valores de energia de ativação quando comparados as outras atmosferas. Ainda que este compósito apresente um material capaz de conduzir prótons, este não é um fator preponderante na condutividade total obtida. Este fato pode estar relacionado a incapacidade de formar caminho contínuo de um óxido específico no compósito (neste caso, BCZY27), não favorecendo condução de prótons em distâncias superiores a alguns poucos grãos.

Nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e ambiente os valores de energia de ativação são bastante semelhantes, indicando a possibilidade de ocorrência de um mesmo mecanismo de condução nestas atmosferas. O compósito proposto, com base nos valores de condutividade obtidos, não se apresenta como uma boa opção para ser usado como ânodo (ainda que este possua certa estabilidade em atmosfera redutora), pensando em uma célula simétrica.

TABELA 6- Energia de ativação para os compósitos PE, PER, ES e ESR para as diferentes atmosferas

	SECO			ÚMIDO			
	E_a, O_2	E_a, N_2	E_a, H_2	E_a, O_2	E_a, N_2	E_a, H_2	E_a, amb
PE	0,0334	0,0354	0,7328	0,0348	0,0359	0,6664	0,0348
PER	0,0880	0,0934	0,7268	0,1266	0,1131	0,7394	0,0854
ES	0,1114	0,1231	0,7013	0,1515	0,1504	0,7022	0,0995
ESR	0,0481	0,0515	0,7379	0,0736	0,0782	0,7892	0,0490

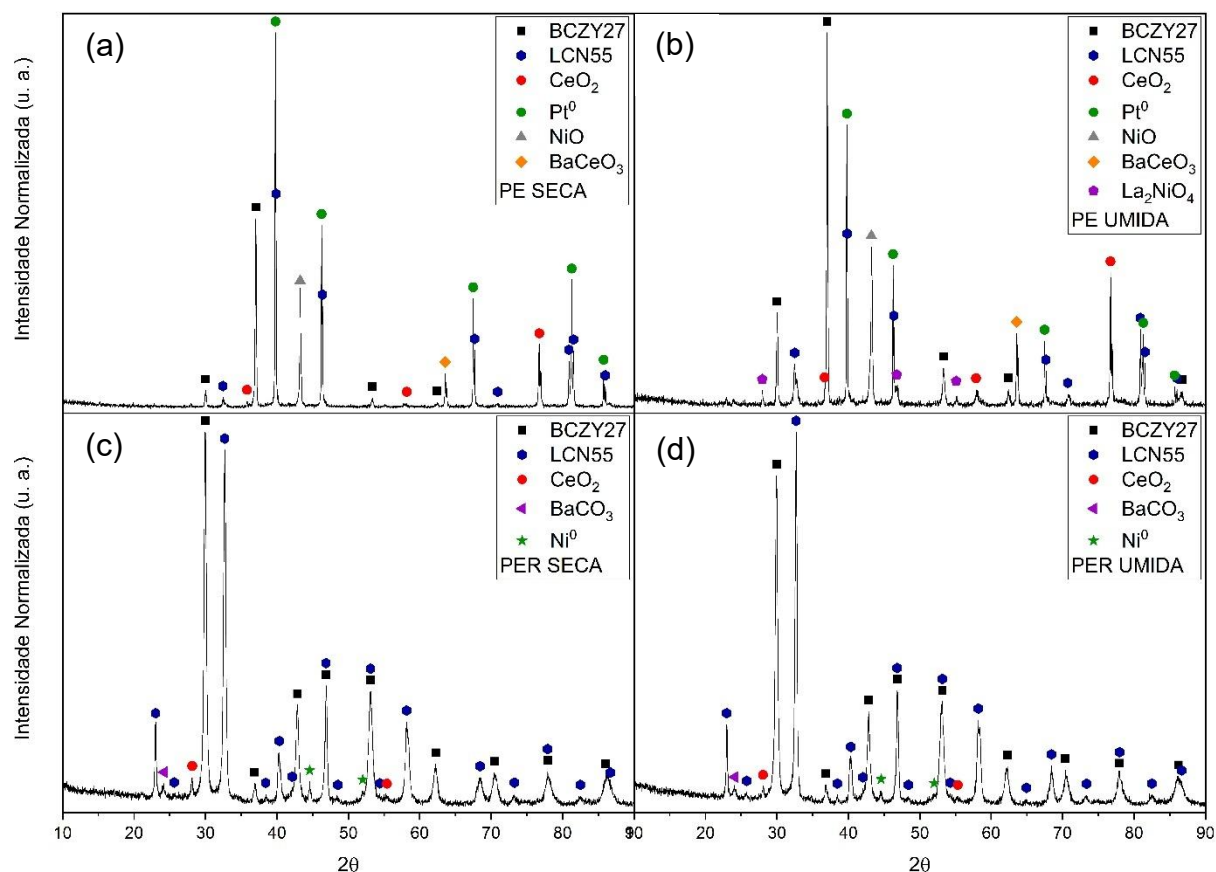
Fonte: o autor.

Foram realizados ensaios de DRX para as pastilhas usadas nas medidas de impedância após estas serem removidas do forno usado para realização das medidas e ser mantido em atmosfera de hidrogênio. Os resultados obtidos aqui reforçam as conclusões apresentadas acima uma vez que a presença de outras fases (como será visto a seguir) interfere com os valores de condutividade medidos em impedância.

A figura 45 apresenta os resultados obtidos para as amostras PE e PER. Nas amostras obtidas por PE úmida e seca é possível verificar a presença de platina

(PDF 96-433-4350); esta platina foi usada como contra eletrodo para as medidas e no caso das amostras PE não foi removida antes da realização do ensaio.

FIGURA 45- Comportamento em atmosfera redutora para os compósitos PE e PER: PE seca (a), PE úmida (b), PER seca (c) e PER úmida (d)



Fonte: o autor.

De maneira geral, para as amostras PE e PER as fases que foram detectadas no difratograma da amostra sinterizada (as fases de BCZY27 de ficha PDF 99-001-0200, LCN55 de ficha PDF 96-210-4124 e CeO₂ de ficha PDF 99-001-0051) são detectadas também após a passagem pela atmosfera de hidrogênio. Entretanto, foram detectadas novas fases no material PE (figura 45 (a) e (b)). Neste foi detectada a presença da fase de BaCeO₃ (PDF 99-0001-0048) em atmosfera seca; e, em atmosfera úmida, além do BaCeO₃, foi detectada a presença do LaNi₂O₄ (PDF 96-153-3568).

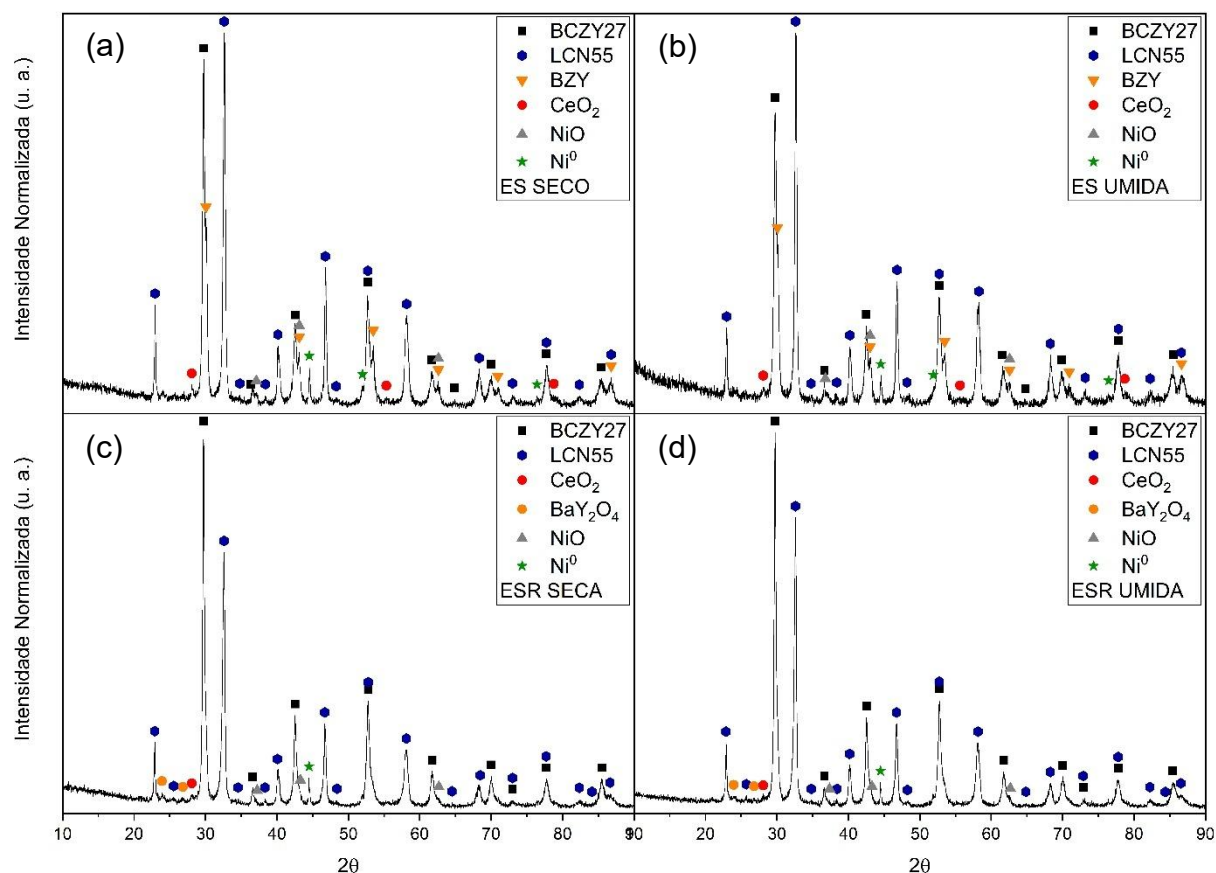
O material PER (figura 45 (c) e (d)) por sua vez não apresentou estas alterações em suas fases em atmosfera redutora, indicando que a síntese ajudou a estabilizar o material nesta atmosfera. Assim como no caso anterior, as mesmas fases presentes antes da sinterização estão presentes aqui (as fases de BCZY27 de

ficha PDF 99-001-0200, LCN55 de ficha PDF 96-210-4124 e CeO_2 de ficha PDF 99-001-0051). Porém, neste caso foi verificado que o NiO (PDF 96-432-0488) que estava presente no LCN55 desde sua calcinação foi parcialmente reduzido para níquel metálico (PDF 96-210-0650) e também é possível verificar a presença da fase de BaCO_3 (PDF 99-001-0009). Em literaturas relacionadas com a produção de ânodos de Ni-BCZY, uma das etapas de produção destes ânodos é justamente o tratamento do anodo em temperaturas elevadas e em atmosfera redutora para a obtenção de níquel metálico a partir do NiO . No difratograma apresentado, a amostra permaneceu por cerca de 2 horas a 900°C em atmosfera redutora e foi mantida nesta atmosfera até uma redução gradual da temperatura para 350°C (num intervalo de 6 horas). Assim, estas condições experimentais favoreceram a redução do NiO para níquel metálico^{52,115}.

Para os compósitos ES e ESR (figura 46 (a) e (b)) comportamento semelhante aos compósitos apresentados anteriormente pode ser verificado. As fases presentes na sinterização podem ser verificadas após a permanência do eletrodo em atmosfera redutora (as fases de BCZY27 de ficha PDF 99-001-0199, LCN55 de ficha PDF 96-210-4124, BZY de ficha PDF 99-001-0006 e CeO_2 de ficha PDF 99-001-0051). A alteração que pode ser notada é a redução parcial do NiO (PDF 96-432-9326) em níquel metálico (PDF 96-210-0650) em atmosfera redutora.

O mesmo pode ser notado na figura 46 (c) e (d), onde é possível verificar a presença do níquel metálico (PDF 96-210-0662) obtido da redução de NiO (PDF 96-901-3981). As fases presentes na sinterização também são novamente verificadas no eletrodo (as fases de BCZY27 de ficha PDF 99-001-0173, LCN55 de ficha PDF 96-210-4124, BaY_2O_4 de ficha PDF 99-001-0104 e CeO_2 de ficha PDF 99-001-0051).

FIGURA 46- Comportamento em atmosfera redutora para os compósitos ES e ESR: ES seca (a), ES úmida (b), ESR seca (c) e ESR úmida (d)

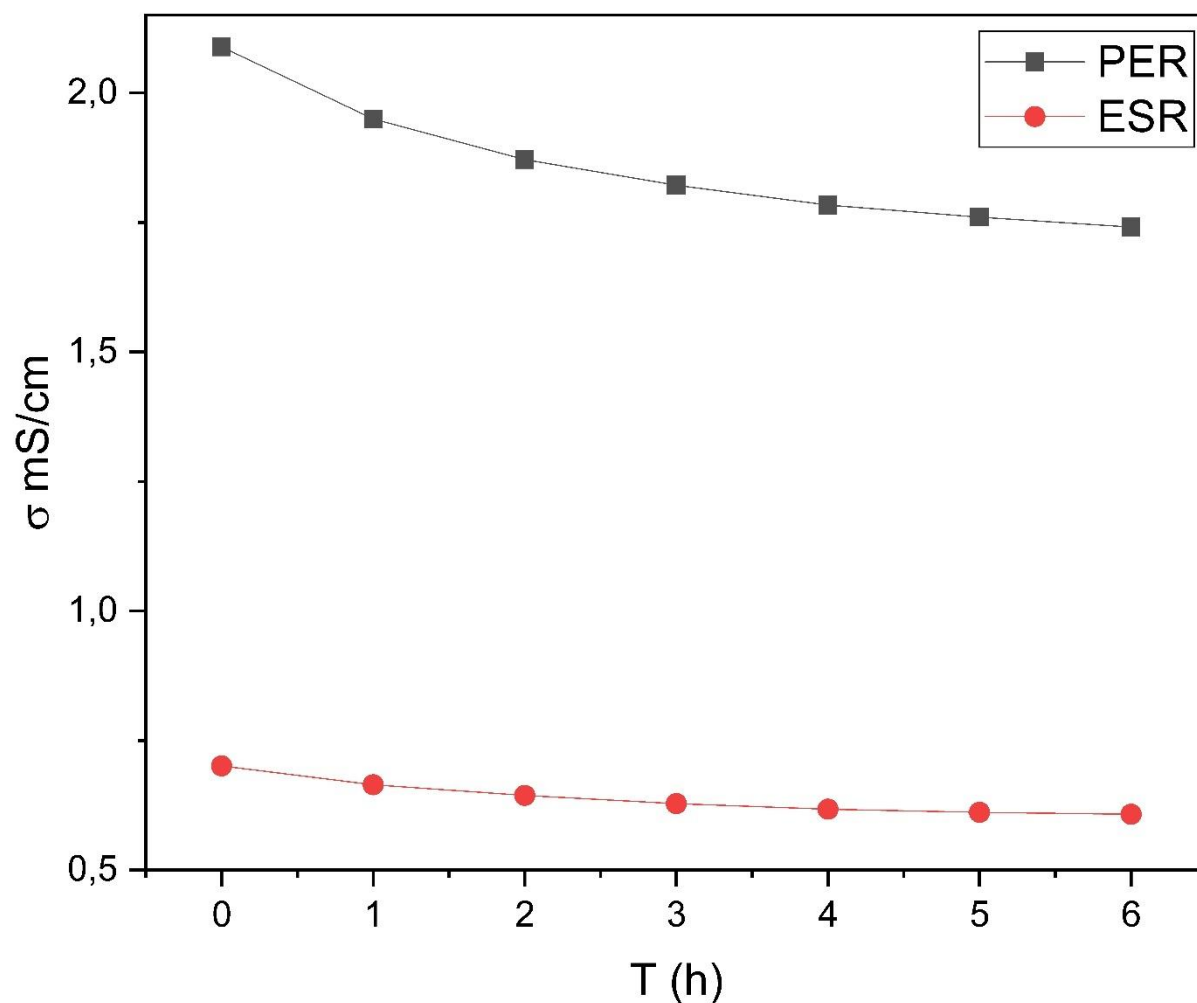


Fonte: o autor.

5. 6 ESTABILIDADE DO COMPÓSITO EM ATMOSFERA REDUTORA

Para as amostras PER e ESR obtidas para o compósito foram realizadas medidas para verificar a estabilidade deste em atmosfera redutora a 700°C por um período de 6 horas usando da espectroscopia de impedância. A temperatura de ensaio de 700°C foi escolhida por ser uma temperatura próxima da temperatura prevista para uso. A figura 47 apresenta os resultados obtidos neste teste de estabilidade:

FIGURA 47- Estabilidade dos compósitos PER e ESR em atmosfera redutora por 6 horas em 700°C



Fonte: o autor.

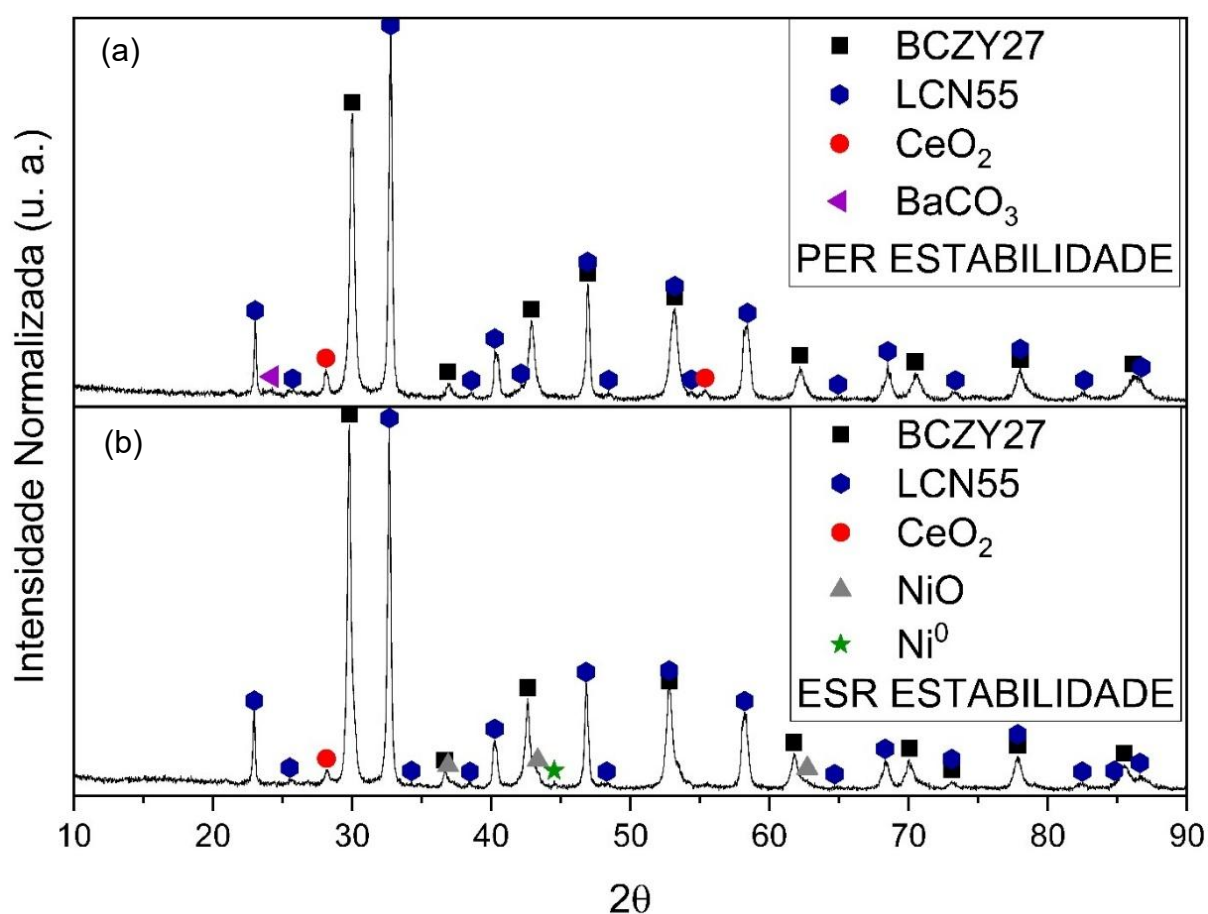
É possível verificar da figura que o compósito PER apresentou valores cerca de três vezes maiores do que os do compósito ESR. Assim como já citado anteriormente, esta resposta diferente está relacionada com o método de síntese empregado para cada caso, bem como por conta da melhor homogeneidade composicional obtida para o material da rota Pechini modificada.

Ambos os materiais começam a apresentar uma tendência para a estabilidade apenas 6 horas após o início do seu tratamento em atmosfera redutora, o que indica a ocorrência de alguma alteração no material. É bastante provável que durante estas 6 horas esteja ocorrendo degradação do eletrodo.

De maneira geral, para os dois compósitos, a condutividade total é baixa não se adequando aos valores esperados para cátodos ou ânodos apresentados anteriormente. Quando comparado com resultados para os cátodos de LSM (na

forma de compósitos) e os ânodos de BCZY/Ni, observa-se que estes vão apresentar valores de condutividade estáveis ao longo de todo o teste, não apenas após um intervalo de tempo, como para o material estudado. Desta forma, é possível que um processo de degradação esteja ocorrendo no compósito, ainda que este não seja detectado no ensaio de DRX^{127–129}. Também não é possível verificar no difratograma da figura 48 a presença do níquel metálico, detectado em testes anteriores.

FIGURA 48- Padrões de DRX obtidos para os compósitos usados no teste de estabilidade em atmosfera redutora a 700°C



Fonte: o autor.

Na figura 48 (a) é possível verificar as seguintes fases: BCZY27 (PDF 99-001-0200), LCN55 (PDF 96-210-4124), CeO₂ (PDF 99-001-0051) e BaCO₃ (PDF 99-001-0009). Na figura 48 (b) são verificadas a presença das seguintes fases: BCZY27 (PDF 99-001-0173), LCN55 (PDF 96-210-4124), CeO₂ (PDF 99-001-0051), NiO (PDF 96-901-3981) e Ni⁰ (PDF 96-210-0650).

5. 7 RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO (ASR)

5. 7. 1 LCN55 no eletrólito de BCZY27

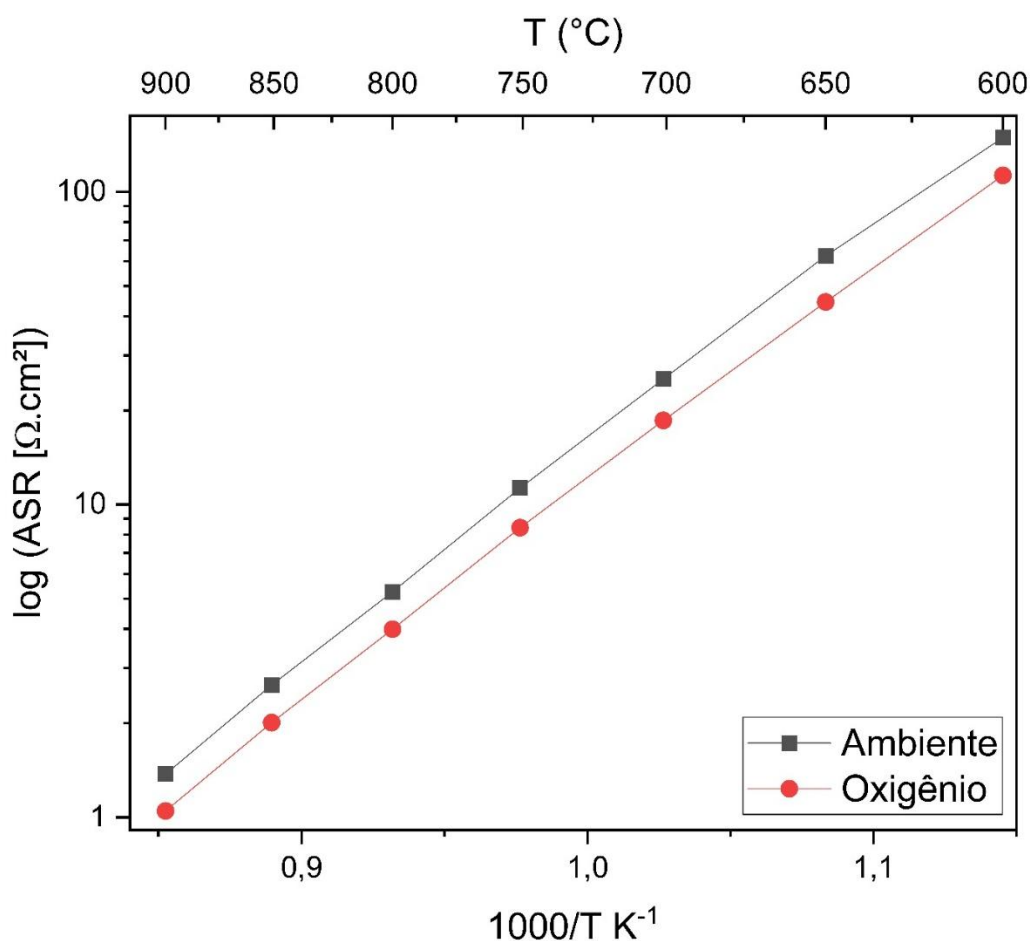
Conforme os valores observados na figura 40, o mais provável modo de condutividade para o eletrodo de LCN55 PER foi aquele do primeiro mecanismo proposto, onde ocorre difusão pela superfície do grão de material⁸⁰. No geral, o material apresentou uma resistividade específica elevada, ou seja, alta resistência a polarização para a maioria das temperaturas de ensaio, não obtendo resistividades inferiores a unidade.

O mais baixo valor de resistividade foi obtido em 900°C, muito próximo daqueles comumente vistos para cátodos a base de lantânio^{130,131}. Até atingir 600°C, os valores de resistência sofrem um acréscimo acelerado, mostrando altas resistências em temperaturas ainda consideradas elevadas. Tal resultado mostra que este material não apresenta uma correlação correta de resistência para ser usado como eletrodo (seja cátodo ou ânodo de célula simétrica) de P-SOFC, uma vez que estas vão operar em temperaturas de aproximadamente 600°C.

Outros eletrodos (cátodos ou ânodos) tendem a apresentar valores de ASR inferiores aos vistos aqui, não superando muito a unidade, ficando na vizinhança deste valor^{81,130–133}. Isto pode estar relacionado com a escolha dos materiais usados como eletrodo e eletrólito, usando combinações que favoreçam as características de cada um destes (usar um eletrólito que favoreça a condutividade de íons, por exemplo). É possível que o LCN55 PER apresente menor ASR quando usado com um eletrólito que apresente melhor condutividade iônica que o BCZY27.

O emprego de atmosfera de oxigênio seco não apresentou algum avanço na redução da ASR para o material de LCN55 PER (figura 49).

FIGURA 49- Valores de resistência à polarização para o LCN55 PER entre as temperaturas de 900°C e 600°C

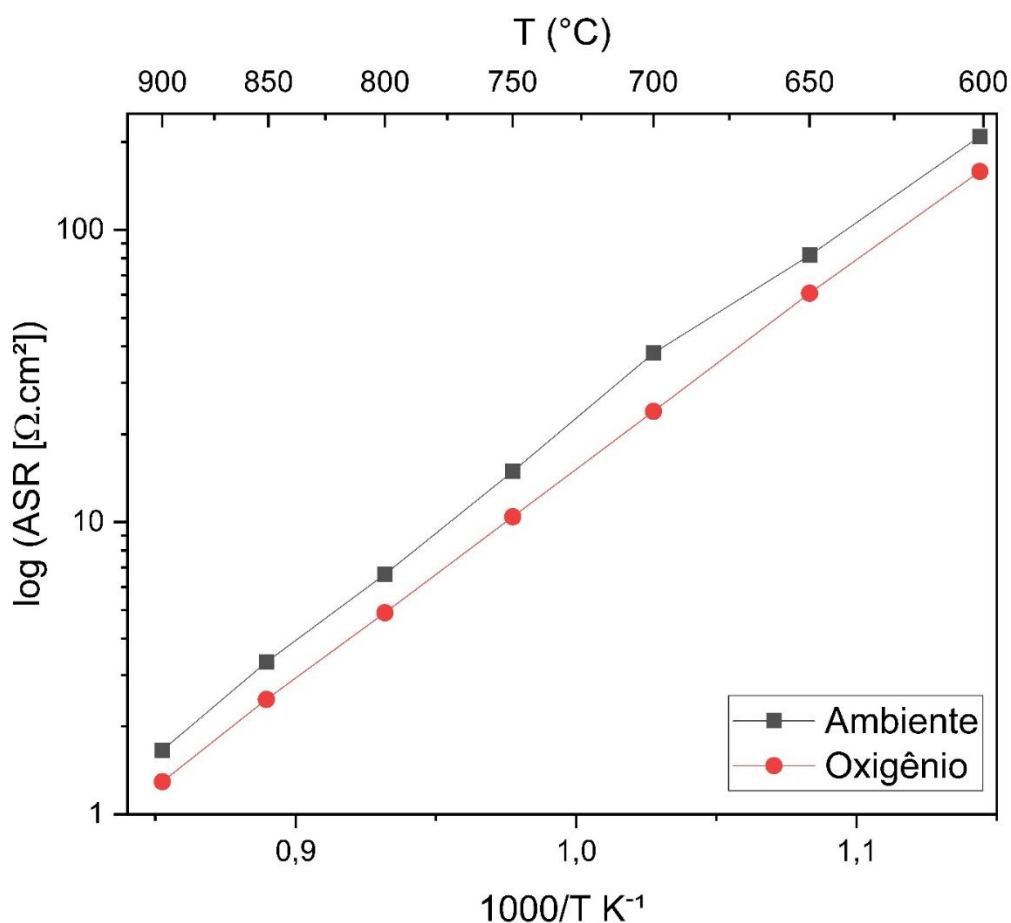


Fonte: o autor.

As conclusões obtidas para o LCN55 PER podem ser repetidas para o LCN55 ESR (figura 50). É bastante provável que o segundo apresente o mesmo mecanismo de condução do primeiro, onde o oxidante é conduzido pela superfície dos grãos⁸⁰. Novamente, os valores de resistência à polarização são elevados, estando próximos a unidade apenas próximo do valor de 900°C, o qual se mostra elevado para o uso deste como uma P-SOFC; até atingir 600°C os valores de resistência se tornam muito elevados.

Os valores apresentados são semelhantes a outros materiais usados como cátodos ou ânodos, como estes permanecem próximos a unidade no mesmo intervalo de temperatura^{81,130–133}. O uso de um eletrólito com melhor condução iônica também poderia prover valores mais baixos de ASR para o LCN55 ESR. A atmosfera de oxigênio seco não promoveu grandes alterações nos valores de resistência à polarização.

FIGURA 50- Valores de resistência à polarização para o LCN55 ESR entre as temperaturas de 900°C e 600°C



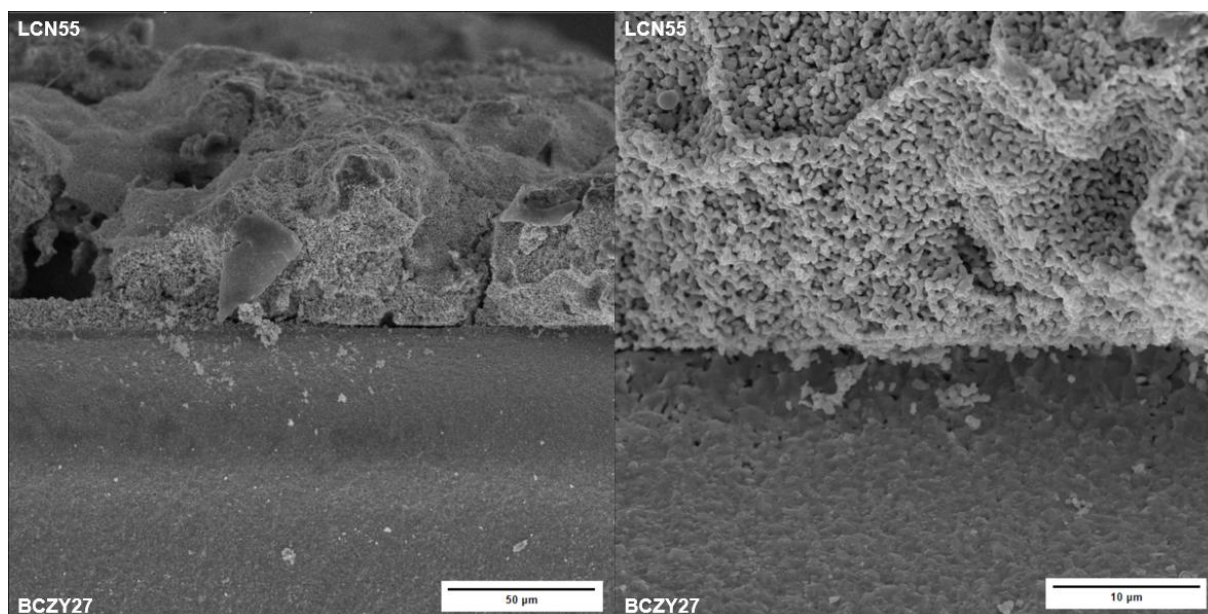
Fonte: o autor.

A figura 51 e 52 apresentam os MEV's obtidos para as amostras de ASR cuja pintura foi o LCN55 obtido pela rota de síntese PER e ESR. Da figura 51 pode-se notar que o BCZY27 obtido por Pechini modificado foi satisfatoriamente densificado na temperatura de 1500°C por 4 horas. O BCZY27 usado como substrato apresentou uma densificação (verificada por ensaio de Arquimedes) de 90,34% com uma PA de $7,29 \pm 0,04\%$. A figura 52 mostra os mesmos resultados satisfatórios observados para o BCZY27 obtido por reação no estado sólido. O BCZY27 usado como substrato apresentou uma densificação (verificada por ensaio de Arquimedes) de 86,06% com uma PA de $10,39 \pm 0,08\%$. A porosidade mencionada pode ser verificada nas imagens de MEV obtidas

O LCN55 PER apresenta-se poroso, algo desejável para o funcionamento da célula sendo que esta apresenta um bom grau de interconectividade. O LCN55, por sua vez, também apresentou porosidade adequada para o uso proposto, sendo

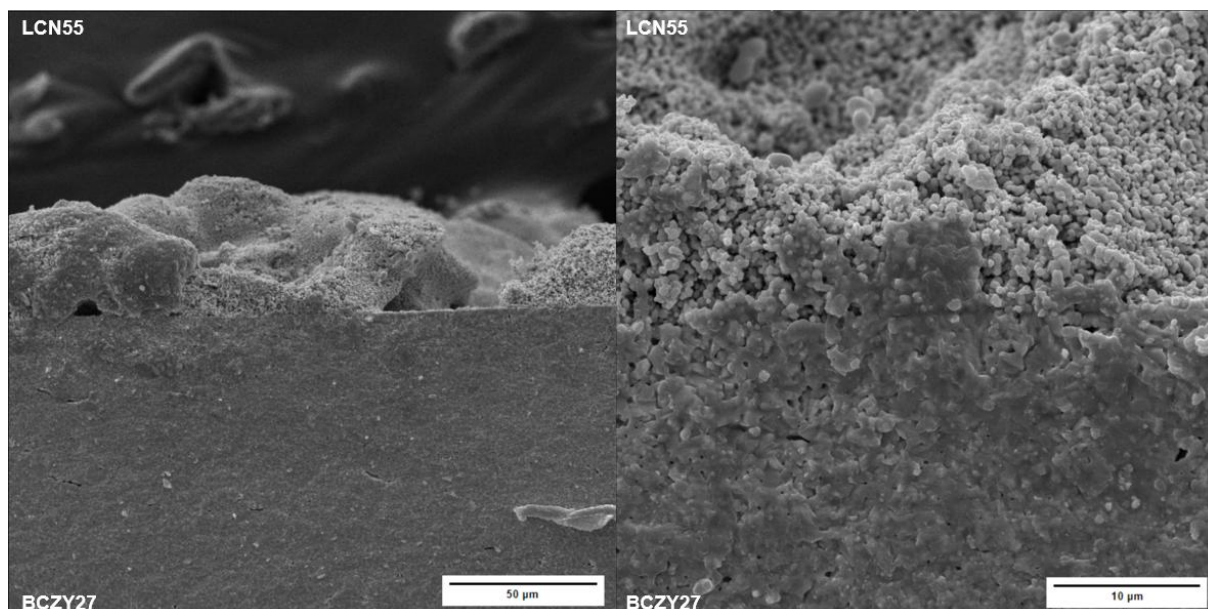
que esta porosidade aparenta interconexão. Para ambas as amostras é possível notar que houve uma boa adesão do LCN55, independentemente do método de síntese, sobre o substrato de BCZY27.

FIGURA 51- MEV para a amostra de LCN55 PER usada para as medias de ASR



Fonte: o autor.

FIGURA 52- MEV para a amostra de LCN55 ESR usada para as medias de ASR

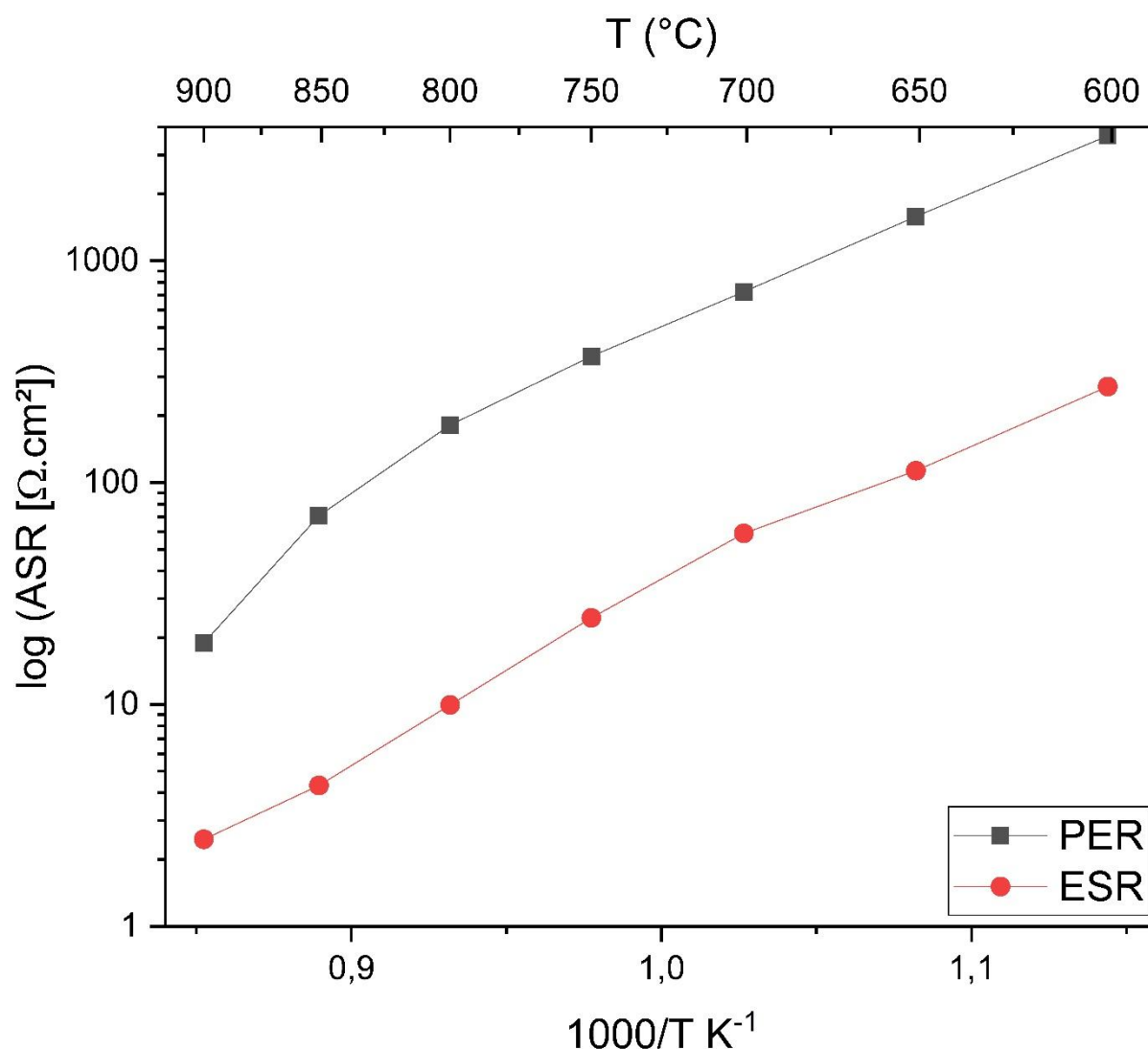


Fonte: o autor.

5. 7. 2 Compósito PER e ESR no eletrólito de BCZY27

Para os compósitos, é possível notar que o compósito PER apresenta uma resistividade mais elevada que aquela vista no compósito ESR (figura 53), sendo relações microestruturais a provável causa dessa diferença. A partir de 800°C, o compósito ESR começa a apresentar valores elevados, uma temperatura mais alta do que aquela vista para o LCN55 puro (seja PER ou ESR).

FIGURA 53- Valores de resistência à polarização para os compósitos PER e ESR entre as temperaturas de 900°C e 600°C



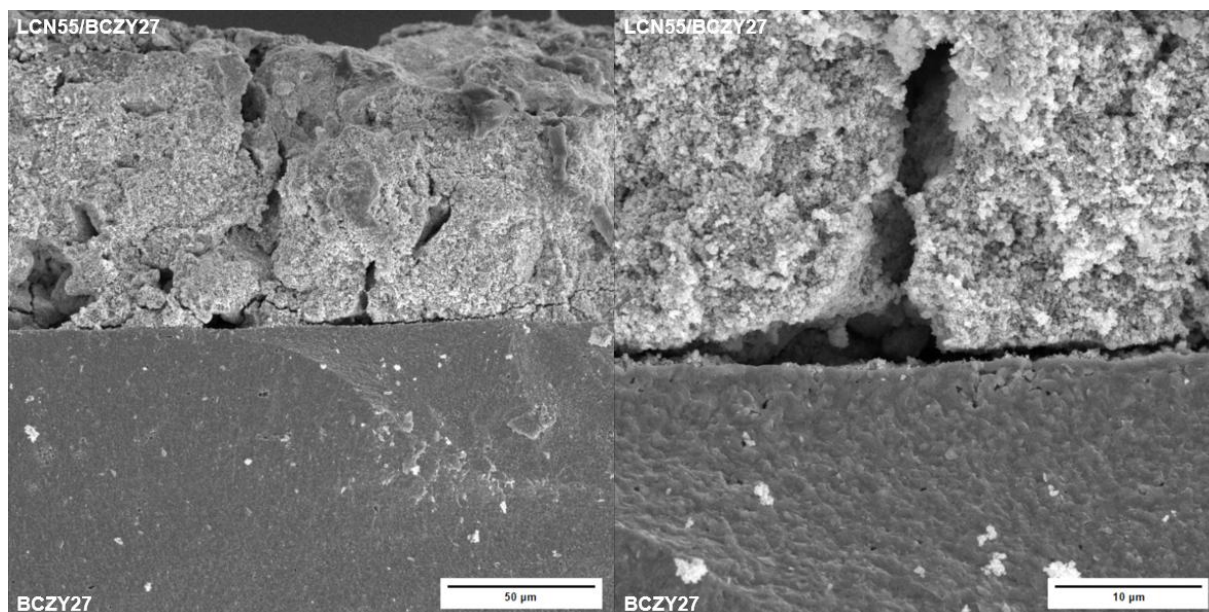
Fonte: o autor.

Assim como o LCN55 puro, o compósito apresentou valores mais altos do que outros sistemas de cátodos ou ânodos^{81,130–133}. No caso de ânodos, principalmente aqueles formados pelo cermeto Ni-BCZY, os valores obtidos aqui são muito mais resistivos do que os vistos no ânodo estado da arte; este resultado pode ajudar a indicar que este material não é adequado para o uso como ânodo.

O compósito não foi eficaz em reduzir os valores de resistência à polarização, pelo contrário, os valores obtidos são maiores que os do LCN55 puro. Desta forma, é pouco provável que o compósito esteja tendo sucesso no objetivo de aprimorar a atividade catalítica no material. Os maiores valores podem indicar que o íon de oxigênio encontra uma maior dificuldade em ser conduzido pela superfície dos grãos, uma vez que ele precisa alternar entre grãos de BCZY27 e LCN55, e não foi possível definir se houve ou não formação de caminhos contínuos de algum destes óxidos no compósito.

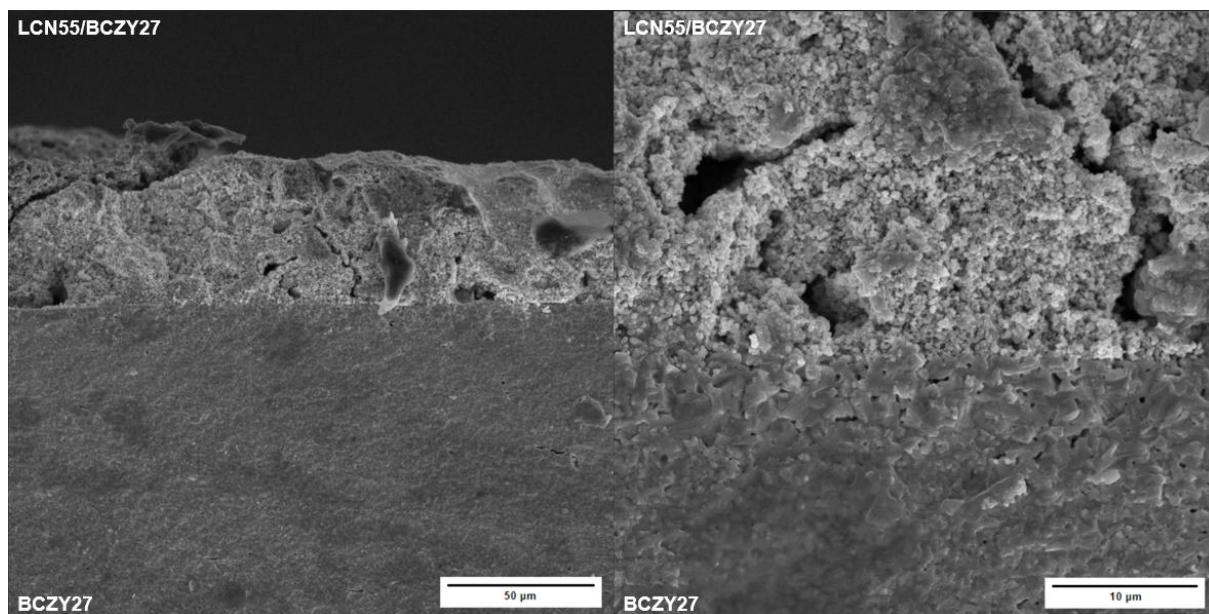
As figuras 54 e 55 apresentam as imagens de MEV obtidas para o compósito PER e ESR. O compósito pintado sobre o substrato (o substrato de BCZY27 aqui usado foi obtido da mesma forma descrita para o substrato onde foi pintado o LCN55 sem ser na forma de compósito) também apresenta boa porosidade, sendo também de aparência interconectada. Para o compósito PER a adesão apresenta menor qualidade do que nos casos anteriores, o que pode ser a causa dos resultados divergentes para as temperaturas intermediárias.

FIGURA 54- MEV para o compósito PER usada para as medias de ASR



Fonte: o autor.

FIGURA 55- MEV para o compósito ESR usada para as medias de ASR



Fonte: o autor.

6 CONCLUSÃO

De maneira geral, os métodos de síntese empregados neste trabalho foram eficazes para se obter tanto o LCN55, quanto o BCZY27, ainda que seja possível verificar a presença de outras fases no compósito e nos óxidos calcinados.

Para o compósito obtido não é possível determinar de maneira efetiva que este apresenta condutividade tripla. O LCN55 puro apresenta condutividade eletrônica. No compósito a condutividade eletrônica está presente e (pelas atmosferas empregadas e dos resultados do ensaio em corrente contínua e ASR) é possível dizer que a condutividade iônica também está presente. Ainda que haja sinais da presença de condutividade protônica, esta não pode ser confirmada.

Ao comparar a resistência à polarização do LCN55 com o compósito observa-se que este é mais resistivo, indicando que não houve ganho total na condutividade pelo aumento da área de contornos de fase tripla.

Os óxidos usados na produção do compósito apresentaram forte interação durante sinterização o que levou a formação de segundas fases. Ainda que houvesse a presença de segunda fase na temperatura de sinterização, está (por ser mais baixa) propiciou a obtenção de um compósito com porosidade adequada para o uso como cátodo de célula a combustível. O tamanho de grão foi afetado pelo método de síntese aplicado.

O compósito apresentou baixa condutividade total (nas diversas atmosferas de ensaio) quando comparado com outros cátodos e ânodos disponíveis em literatura. O compósito se apresentou um condutor pior do que o LCN55 puro. O LCN55, nas duas rotas de síntese propostas, apresentou bons valores de condutividade total em atmosfera oxidante quando comparado com sistemas análogos. Tanto o LCN55 quanto o compósito apresentam valores de condutividade total e porosidade que lhes credenciam para ser usados como cátodos. A medida em 4 pontos em atmosfera de hidrogênio pode mostrar se o compósito tem potencial para ser usado como ânodo.

O método de síntese Pechini modificado apresentou resposta elétrica superior que o método de reação no estado sólido tanto para o LCN55 quanto para o compósito proposto.

REFERÊNCIAS

- 1 AMEUR, H. BEN et al. When did global warming start? A new baseline for carbon budgeting. **Economic Modelling**, v. 116, p. 1–12, 2022.
- 2 BEANS, E. W. A heat transfer model for global warming. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 43, p. 1–11, 2023.
- 3 MUSHARAVATI, F.; KHANMOHAMMADI, S. Design and exergy based optimization of a clean energy system with fuel Cell/MED and hydrogen storage option. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 62, p. 26715–26727, 2022.
- 4 STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433–455, 2002.
- 5 HORTA, P. et al. Brazil fosters fossil fuel exploitation despite climate crises and the environmental vulnerabilities. **Marine Policy**, v. 148, p. 2021–2024, 2023.
- 6 ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORACHOT, Y.; ASSABUMRUNGRAT, S. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 581–589, 2010.
- 7 GUL, E. et al. Transition toward net zero emissions - Integration and optimization of renewable energy sources : Solar, hydro, and biomass with the local grid station in central Italy Intergovernmental Panel on Climate Change. **Renewable Energy**, v. 207, p. 672–686, 2023.
- 8 GUL, E. et al. Transition toward net zero emissions - Integration and optimization of renewable energy sources: Solar, hydro, and biomass with the local grid station in central Italy. **Renewable Energy**, v. 207, p. 672–686, 2023.
- 9 DEVELOS-BAGARINAO, K. et al. Nanoengineering of cathode layers for solid oxide fuel cells to achieve superior power densities. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 1–12, 2021.
- 10 AZAD, A. K. et al. Improved mechanical strength, proton conductivity and power density in an ‘all-protonic’ ceramic fuel cell at intermediate temperature. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2021.
- 11 TARRAGÓ, D. P. et al. Perovskites Used in Fuel Cells. **Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications**, p. 1–20, 2016.
- 12 CHEN, Y. et al. Advances in Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Complex Oxides without Alkaline Earth Metal Elements. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 18, p. 1–34, 2015.
- 13 KONG, W. et al. A novel interconnector design of SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 39, p. 20329–20338, 2020.
- 14 WILLIAMS, M. C. **Fuel Cell Handbook**. 7. ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., 2004.
- 15 MEYER, Q. et al. Operando monitoring of the evolution of triple-phase boundaries

in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 557, n. November 2022, p. 1–11, 2023.

16 LIU, S. S. et al. Atomic structure observations and reaction dynamics simulations on triple phase boundaries in solid-oxide fuel cells. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2019.

17 SINGH, M.; ZAPPA, D.; COMINI, E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 54, p. 27643–27674, 2021.

18 RAFIQUE, M. et al. Material and method selection for efficient solid oxide fuel cell anode: Recent advancements and reviews. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 7, p. 2423–2446, 2019.

19 DWIVEDI, S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 44, p. 23988–24013, 2020.

20 AFROZE, S. et al. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Frontiers in Energy**, v. 13, n. 4, p. 770–797, 2019.

21 HUSSAIN, S.; YANGPING, L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. **Energy Transitions**, v. 4, n. 2, p. 113–126, 2020.

22 NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 46–52, 2009.

23 DA SILVA, M. A. et al. Preparação e Avaliação de Célula a Combustível do Tipo PaCOS Unitária com Ânodo a base de Níquel e Cobalto. **Revista Materia**, v. 12, n. 1, p. 72–85, 2007.

24 BRYLEWSKI, T. et al. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, v. 143, n. 2, p. 131–150, 2001.

25 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York: Springer US, 2016.

26 ZAKARIA, Z. et al. A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 2, p. 594–611, 2020.

27 IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10–11, p. 1805–1811, 2001.

28 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

29 CONNOR, P. A. et al. Tailoring SOFC Electrode Microstructures for Improved Performance. **Advanced Energy Materials**, p. 1–20, 2018.

30 MARRERO-LÓPEZ, D. et al. Evaluation of apatite silicates as solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2496–2506, 2010.

31 ALVARADO FLORES, J. J. et al. Advances in the knowledge of the double

perovskites derived from the conformation and substitution of the material $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as anode with potential application in SOFC cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–11, 2021.

32 SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 7, p. 1125–1144, 2010.

33 PRAKASH, B. S.; KUMAR, S. S.; ARUNA, S. T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 149–179, 2014.

34 BELLO, I. T. et al. Materials development and prospective for protonic ceramic fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 3, p. 2212–2240, 2022.

35 KAUR, P.; SINGH, K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5521–5535, 2020.

36 WANG, S. et al. Evaluation of perovskite oxides $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) as cathode materials for IT-SOFC. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 886, n. March, p. 115144, 2021.

37 ZAN, J. et al. Characterization and functional application of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode material for IT-SOFC. **Materials Research Bulletin**, v. 137, p. 1–7, 2021.

38 RAJ SINGH, U.; SAI KAUSHIK, A.; SEKHAR BHOGILLA, S. A novel renewable energy storage system based on reversible SOFC, hydrogen storage, Rankine cycle and absorption refrigeration system. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 51, p. 1–8, 2022.

39 HAI, T. et al. Comparison analysis of hydrogen addition into both anode and afterburner of fuel cell incorporated with hybrid renewable energy driven SOFC: An application of techno-environmental horizon and multi-objective optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–13, 2023.

40 ZHENG, Z. et al. A distributed energy system integrating SOFC-MGT with mid-and-low temperature solar thermochemical hydrogen fuel production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 38, p. 19846–19860, 2021.

41 LI, G. et al. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications. **Journal of Power Sources**, v. 477, p. 1–20, 2020.

42 CIMEN, F. M.; KUMUK, B.; ILBAS, M. Simulation of hydrogen and coal gas fueled flat-tubular solid oxide fuel cell (FT-SOFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 5, p. 3429–3436, 2022.

43 KUMARAN, S. et al. A Review on Solid Oxide Fuel Cell Stack Designs for Intermediate Temperatures. **Jurnal Kejuruteraan**, v. 32, n. 1, p. 149–158, 2020.

44 YANG, Y.; ZHANG, Y.; YAN, M. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology. **Separation and Purification Technology**, v. 298, p. 1–23, 2022.

45 RASHID, N. L. R. M. et al. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 6605–

6615, 2019.

46 KASYANOVA, A. V. et al. Electrolyte materials for protonic ceramic electrochemical cells: Main limitations and potential solutions. **Materials Reports: Energy**, v. 2, n. 4, p. 1–17, 2022.

47 FLORIO, D. Z. DE et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Ceramica**, v. 50, p. 275–290, 2004.

48 SAJID, A. et al. A perspective on development of fuel cell materials: Electrodes and electrolyte. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 6, p. 6953–6988, 2022.

49 LIU, C. et al. Ta-doped $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite as a high-performance electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 26, p. 9812–9822, 2022.

50 CHASTA, G.; HIMANSHU; DHAKA, M. S. A review on materials, advantages, and challenges in thin film based solid oxide fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 11, p. 14627–14658, 2022.

51 CURI, M., SILVA, E. R., FURTADO, J. G. M., FERRAZ, H. C. Anodes for SOFC: review of material selection, interface and electrochemical phenomena. **Química Nova**, v. 44, n. 1, p. 86–97, 2021.

52 CHENG, P. C. et al. Carbon resistant $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{-BCZY}$ anode for methane-fed protonic ceramic fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 30, p. 11455–11462, 2023.

53 LIU, Z. et al. Sintering temperature–induced structural transition in LaCrO_3 -based conducting oxides synthesized from nano-powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, n. 5, p. 3209–3219, 2023.

54 SOARES, H. S. et al. Effect of the addition mechanism of ZnO sintering aid on densification, microstructure and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting perovskite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 52, p. 26466–26477, 2021.

55 LOUREIRO, F. J. A. et al. A review on sintering technology of proton conducting $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, p. 1–18, 2019.

56 MOUSSAOUI, H. et al. Microstructural correlations for specific surface area and triple phase boundary length for composite electrodes of solid oxide cells. **Journal of Power Sources**, v. 412, p. 736–748, 2019.

57 WU, Y. et al. Insight into mechanism of boosted oxygen reduction reaction in mixed-conducting composite cathode of solid oxide fuel cell via a novel open-source pore-scale model. **Chemical Engineering Journal**, v. 469, n. March, p. 143854, 2023.

58 TABISH, A. N. et al. An SOFC anode model using TPB-based kinetics. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 51, p. 27563–27574, 2020.

59 CHENG, P. C. et al. Enhancing protonic ceramic fuel cell performance through nanomilling of BCZY electrolyte powder. **Ceramics International**, v. 49, n. 19, p.

32172–32180, 2023.

60 HOFFROGGE, P. W. et al. Performance estimation by multiphase-field simulations and transmission-line modeling of nickel coarsening in FIB-SEM reconstructed Ni-YSZ SOFC anodes I: Influence of wetting angle. **Journal of Power Sources**, v. 570, p. 1–11, 2023.

61 JIN, Y. et al. Highly dense (Mn,Co)₃O₄ spinel protective coating derived from Mn–Co metal precursors for SOFC interconnect applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 29, p. 13960–13968, 2022.

62 CHENG, F.; SUN, J. Fabrication of a double-layered Co-Mn-O spinel coating on stainless steel via the double glow plasma alloying process and preoxidation treatment as SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 18415–18424, 2019.

63 TKACHENKO, S. et al. Novel Ti–Si–C composites for SOFC interconnect materials: Production optimization. **Ceramics International**, v. 48, n. 19, p. 27785–27798, 2022.

64 ZARABI GOLKHATMI, S.; ASGHAR, M. I.; LUND, P. D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 161, p. 1–34, 2022.

65 RAO, P.; SINGH, R. N. Kinetics of crack healing and self-repair behaviors in a sealant glass for SOFC applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 19, n. 6, p. 3149–3157, 2022.

66 RAO, P.; SINGH, R. N. Sintering and thermal expansion behaviors of glass and glass–YSZ composites as self-repairable seals for SOFC. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, n. 1, p. 157–165, 2023.

67 ERCENK, E. et al. Glass–ceramic sealant with different alkali contents made from natural and waste materials for SOFC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 10, p. 4015–4031, 2023.

68 GUO, M. et al. High gas tightness ZrO₂-added silicate glass sealant with low thermal stress for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 49, n. 12, p. 19708–19716, 2023.

69 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. São Paulo: Editora Campus, 1979.

70 HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de física- óptica e física moderna**. 8th. ed. Rio de Janeiro: LTC- livros técnicos e científicos editora S.A., 2009.

71 JUNIOR, W. D. C. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: GEN- Grupo Editorial Nacional, 2002.

72 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

73 PADMA KUMAR, P.; YASHONATH, S. Ionic Conduction in the Solid State. **ChemInform**, v. 37, n. 24, p. 135–154, 2006.

74 MCGEEHIN, P.; HOOPER, A. Fast ion conduction materials. **Journal of Materials**

Science, v. 12, n. 1, p. 1–27, 1977.

75 SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3848–3856, 2012.

76 KREUER, K. D. Proton conductivity: Materials and applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610–641, 1996.

77 MÜNCH, W. et al. A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO_3 . **Solid State Ionics**, v. 86–88, p. 647–652, 1996.

78 HIBINO, T. et al. Evaluation of proton conductivity in SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 and SrZrO_3 by temperature programmed desorption method. **Solid State Ionics**, v. 57, n. 3–4, p. 303–306, 1992.

79 IWAHARA, H. et al. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. **Solid State Ionics**, v. 61, n. 1–3, p. 65–69, 1993.

80 FLEIG, J. Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 361–382, 2003.

81 MUÑOZ-GIL, D. et al. The effects of Sr content on the performance of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ air-electrode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells under operational conditions. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 12111–12121, 2020.

82 HANIF, M. B. et al. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications. **Materials Research Bulletin**, v. 146, p. 1–20, 2022.

83 CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics-Principles for Ceramic Science and Engineering**. Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

84 SAHINI, M. G.; MWANKEMWA, B. S.; KANAS, N. $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) mixed ionic-electronic conducting (MIEC) materials for oxygen separation membrane and SOFC applications: Insights into processing, stability, and functional properties. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 2948–2964, 2022.

85 WALLIS, J. et al. Structural and electrical properties of $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting ceramic fabricated by spark plasma sintering. **Solid State Ionics**, v. 345, n. June 2019, p. 2–10, 2020.

86 SOLEIMANY, M.; PAYDAR, M. H.; WANG, S. Enhancing the flash-sinterability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte by nickel oxide doping for possible application in SOFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 19, p. 11115–11126, 2021.

87 RICOTE, S. et al. Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7954–7961, 2012.

88 MATHER, G. C. et al. Phase Transitions, Chemical Expansion, and Deuteron Sites in the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Proton Conductor. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 12,

p. 4292–4299, 2016.

89 HUSSAIN, S. et al. Unique hierarchical mesoporous LaCrO_3 perovskite oxides for highly efficient electrochemical energy storage applications. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15164–15170, 2019.

90 ZHANG, L. et al. Characterization of doped $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) electrodes for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 17–19, p. 1076–1082, 2009.

91 GONG, Y. et al. Improved Tolerance of Lanthanum Nickelate ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) Cathodes to Chromium Poisoning Under Current Load in Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 71, n. 11, p. 3848–3858, 2019.

92 YANG, J. Structural analysis of perovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 64, n. 3, p. 281–286, 2008.

93 DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

94 NAVAS, D. et al. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. **Gels**, v. 7, n. 4, p. 1–19, 2021.

95 LIN, J. Multiform oxide optical materials via the versatile pechini-type sol-gel process. **American Chemical Society**, v. 8, p. 1247–1250, 2008.

96 JHUANG, J. W. et al. Microstructures and electrical properties of zirconium doped barium cerate perovskite proton conductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 38, p. 21174–21180, 2019.

97 ISHIDA, J. et al. An oxygen permeable membrane $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ for a reduced atmosphere. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 17–19, p. 1045–1049, 2009.

98 GOWDHAMAN, P.; ANNAMALAI, V.; THAKUR, O. P. Piezo, ferro and dielectric properties of ceramic-polymer composites of 0-3 connectivity. **Ferroelectrics**, v. 493, n. 1, p. 120–129, 2016.

99 SKOWRON, A. et al. A neutron diffraction study of stoichiometric and reduced $\text{LaCr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 3, p. 327–335, 1997.

100 CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

101 IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.

102 ABRAM, E. J.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. **Journal of Electroceramics**, v. 10, n. 3, p. 165–177, 2003.

103 CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino.

Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, p. 1–9, 2008.

104 PATAKANGAS, J. et al. Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC). **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 315–331, 2014.

105 CHOI, H. H. et al. Accurate Extraction of Charge Carrier Mobility in 4-Probe Field-Effect Transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 26, p. 1–11, 2018.

106 ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C373-17**: Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products. 2016, p. 5.

107 SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2nd. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1989. v. 1

108 CERDEIRIÑA, C. A. et al. Excess volumes and excess heat capacities of nitromethane + (1-propanol or 2-propanol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 157, n. 1, p. 93–102, 1999.

109 ZAREI, H. A.; JALILI, F. Densities and derived thermodynamic properties of (2-methoxyethanol + 1-propanol, or 2-propanol, or 1,2-propandiol) at temperatures from $T = (293.15 \text{ to } 343.15) \text{ K}$. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 1, p. 55–66, 2007.

110 BLANCO LÓPEZ, M. C.; RAND, B.; RILEY, F. L. Identification of barium carbonate in barium titanate powders. **Key Engineering Materials**, v. 132–136, p. 252–255, 1997.

111 BRITO, S. L. M.; GOUVÊ, D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 228–236, 2010.

112 BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. Obtenção de BaTiO₃ livre de resíduos de carbonato de bário pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 338–347, 2011.

113 NIWA, E.; UEMATSU, C.; HASHIMOTO, T. Sintering temperature dependence of conductivity, porosity and specific surface area of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ ceramics as cathode material for solid oxide fuel cells - Superiority of Pechini method among various solution mixing processes. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 1, p. 1–6, 2013.

114 NIWA, E. et al. Conductivity and sintering property of LaNi_{1-x}Fe_xO₃ ceramics prepared by Pechini method. **Solid State Ionics**, v. 201, n. 1, p. 87–93, 2011.

115 FANG, S. et al. Relationship between fabrication method and chemical stability of Ni-BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} membrane. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 614–622, 2015.

116 MATSUDA, R. M. et al. Sintering mechanism and electrical conductivity of ZnO added BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} proton conducting perovskites. **Solid State Ionics**, v. 403, n. September, p. 116407, 2023.

117 HANIF, M. B. et al. Boosting the electrochemical performance of oxygen

electrodes via the formation of LSCF-BaCe_{0.9-x}Mo_xY_{0.1}O_{3-δ} triple conducting composite for solid oxide fuel cells: Part II. **Energy**, v. 289, n. September 2023, 2024.

118 DESEURE, J. et al. Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 10, p. 2037–2046, 2005.

119 KENNEY, B.; KARAN, K. Engineering of microstructure and design of a planar porous composite SOFC cathode: A numerical analysis. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 3–4, p. 297–306, 2007.

120 CHI, X. et al. Modified pechini synthesis of proton-conducting Ba(Ce,Ti)O₃ and comparative studies of the effects of acceptors on its structure, stability, sinterability, and conductivity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 4, p. 1103–1109, 2014.

121 MENA, J. A. et al. Exploring the impact of multivalent substitution on high-temperature electrical conductivity in doped lanthanum chromite perovskites: An experimental and ab-initio study. **Journal of the European Ceramic Society**, 2024.

122 MUHAMMED ALI, S. A. et al. Influence of oxygen ion enrichment on optical, mechanical, and electrical properties of LSCF perovskite nanocomposite. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10433–10442, 2018.

123 REMBELSKI, D. et al. Characterization and comparison of different cathode materials for SC-SOFC: LSM, BSCF, SSC, and LSCF. **Fuel Cells**, v. 12, n. 2, p. 256–264, 2012.

124 RICHTER, J. et al. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatshefte für Chemie**, v. 140, n. 9, p. 985–999, 2009.

125 PAYDAR, S.; SHARIAT, M. H.; JAVADPOUR, S. Investigation on electrical conductivity of LSM/YSZ8, LSM/Ce_{0.84}Y_{0.16}O_{0.96} and LSM/Ce_{0.42}Zr_{0.42}Y_{0.16}O_{0.96} composite cathodes of SOFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 23145–23155, 2016.

126 MORÁN-RUIZ, A. et al. Effects of using (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Fe_{0.6}Mn_{0.3}Co_{0.1}O₃ (LSFMC), LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} (LNF) and LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_{3-δ} (LNC) as contact materials on solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 1067–1076, 2014.

127 LIU, Z. et al. A high-performance intermediate-to-low temperature protonic ceramic fuel cell with in-situ exsolved nickel nanoparticles in the anode. **Ceramics International**, v. 46, n. 12, p. 19952–19959, 2020.

128 XIE, J. et al. Plasma-Sprayed La_{0.2}Sr_{0.8}MnO₃-La_{0.3}Sr_{0.7}TiO Bilayer Coatings Along with the Interface Healing Processing Applied as the High Dense Interconnector for Tubular Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Thermal Spray Technology**, 2024.

129 SANNA, C. et al. Electrochemical study of symmetrical intermediate temperature - solid oxide fuel cells based on La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for operation in direct methane / air. **Electrochimica Acta**, v. 409, p. 139939, 2022.

130 YADOLLAHI FARSANI, F. et al. Investigation of structural, electrical and electrochemical properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ} as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n.

15, p. 8915–8929, 2020.

131 MANISHANMA, S.; DUTTA, A. Synthesis and characterization of nickel doped LSM as possible cathode materials for LT-SOFC application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 297, n. January, p. 127438, 2023.

132 TONG, G. et al. Microstructure tailoring of the $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY)/Ni-BCZY dual-layer hollow fibers by co-spinning/co-sintering for high performance micro-tubular protonic ceramic fuel cells (MT-PCFCs). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 8, p. 3404–3413, 2023.

133 KHAN, K. et al. Design of efficient and durable symmetrical protonic ceramic fuel cells at intermediate temperatures via B-site doping of Ni in $\text{BaCe}_{0.56}\text{Zr}_{0.2}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. **Ceramics International**, v. 49, n. 11, p. 16826–16835, 2023.