

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

JANAINA SEMANECH BORCEZI

DOPAGEM DA COMPOSIÇÃO $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ COM Ca, PARA DETERMINAÇÃO
DE CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA E ESTABILIZAÇÃO DE FASE PARA
UTILIZAÇÃO EM ELETRODO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.

PONTA GROSSA
2025

JANAINA SEMANECH BORCEZI

DOPAGEM DA COMPOSIÇÃO $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ COM Ca, PARA DETERMINAÇÃO
DE CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA E ESTABILIZAÇÃO DE FASE PARA
UTILIZAÇÃO EM ELETRODO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.

Tese apresentada como requisito para a obtenção do
título de Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais
pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais

Orientador: Profº. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA
2025

Borcezi, Janaina Semanech

B726 Dopagem da composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ com Ca, para determinação de condutividade eletrônica e estabilização de fase para utilização em eletrodo de célula a combustível. / Janaina Semanech Borcezi. Ponta Grossa, 2025.
83 f.

Tese (Doutorado 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. Células a combustível de óxido sólido (CACOS). 2. Eletrodos. 3. Condutividade eletrônica. 4. Perovskitas. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

JANAINA SEMANECH BORCEZI

DOPAGEM DA COMPOSIÇÃO $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ COM Ca, PARA DETERMINAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA E ESTABILIZAÇÃO DE FASE PARA UTILIZAÇÃO EM ELETRODO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais, no programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 05 de dezembro de 2025.

Documento assinado digitalmente
 ADILSON LUIZ CHINELATTO
Data: 05/02/2026 14:46:38-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto – Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 EDUARDO PEREIRA
Data: 02/02/2026 16:40:59-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Pereira

Departamento de Engenharia Civil – UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 EVALDO TONIOLO KUBASKI
Data: 02/02/2026 13:43:10-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR

 Documento assinado digitalmente
Kethlinn Ramos
Data: 02/02/2026 15:46:22-0300
CPF: ***.186.599-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a. Dr^a. Kethlinn Ramos

Departamento de Engenharia de Materiais – UFSC /SC

Documento assinado digitalmente
 LEONARDO PACHECO WENDLER
Data: 02/02/2026 11:56:56-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Pacheco Wendler

Departamento de Ciência e Tecnologia – UNIFESP/SP

Ao meus Pais, Celso e Iraci.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ouvir minhas preces nas horas mais difíceis.

Ao meu orientador Professor Adilson, que sempre com muita dedicação, paciência e maestria me ensinou, orientou, ouviu, e encaminhou na direção certa.

A todos os Professores que fizeram parte da minha caminhada na UEPG, minha sincera gratidão por todo o conhecimento compartilhado.

A minha mãe, que apesar de não ter nem concluído a 4º série do fundamental, sempre me mostrou quanto estudar iria fazer a diferença em minha vida. E que em todos os percalços da vida dos últimos anos, através do exemplo, mostrou que seguir em frente é sempre o melhor caminho.

Ao meu querido e amado Pai, que não está aqui fisicamente, mas que me acompanhou desde sempre, e acredito que de algum lugar acompanha agora, obrigada por me transformar no que sou.

Aos meus irmãos, que desde sempre estiveram presentes em minha vida em todos os momentos.

A todos os meus amigos, que não serão nomeados porque Graças à Deus a lista é grande, mas são aqueles que a muitos anos acompanham a minha vida e trajetória, e sempre torceram por mim e por todos meus sonhos: O meu sincero e profundo sentimento de gratidão, por tudo! Por aquele “vai que você consegue”, por me ouvir sempre que foi difícil, e por estarem lá em todos os momentos.

Aos meus amigos de grupo de pesquisa, Kethlinn, Leonardo, Lidy, Gustavo, Alex, Cris e Adriana: Meu enorme agradecimento por toda ajuda durante a pesquisa, pelo apoio em momentos de dificuldade, e por todo o conhecimento compartilhado.

Ao meu esposo Marlon: Jamais terei palavras para expressar o tamanho da minha gratidão por ter você ao meu lado em todos esses anos, e por tudo o que construímos juntos para chegar até aqui.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPGCEM-UEPG, pelo apoio e colaboração.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais e CBLABMU, meu sincero agradecimento por todo o apoio.

A CAPES pelo suporte financeiro desta pesquisa.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”.

(Albert Einstein)

RESUMO

As cerâmicas da composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (LNC55) foram sintetizadas e dopadas com diferentes concentrações de cálcio com o objetivo de investigar os efeitos da dopagem na estabilidade estrutural, microestrutura e propriedades eletrônicas, visando sua aplicação como eletrodo em Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS). A rota por mistura de óxidos foi adotada como alternativa ambientalmente mais sustentável em relação ao método Pechini modificado, mantendo a formação da fase perovskita. As amostras foram sinterizadas entre 1200 e 1500 °C e caracterizadas por difratometria de raios X, refinamento de Rietveld, cálculo de densidade pelo princípio de Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância e espectroscopia Raman. Os difratogramas confirmaram que todas as composições mantiveram predominantemente a estrutura perovskita ortorrômbica (PDF 75-441) em toda a faixa de temperaturas, com pequenas variações nos parâmetros de rede atribuídas à substituição de La^{3+} por Ca^{2+} e compatíveis com a formação de solução sólida. A análise de densificação revelou que a dopagem favoreceu a redução da porosidade, especialmente para as composições LCNC8255 e LCNC7355, que atingiram porosidade inferior a 5% em 1400 °C. As micrografias demonstraram aumento da densificação e boa conectividade entre grãos, preservando a porosidade funcional necessária para eletrodos. As medidas de impedância evidenciaram melhoria significativa da condutividade eletrônica, com destaque para a composição LCNC9155, que apresentou o maior valor (0,42 S/cm). A espectroscopia Raman confirmou a preservação da estrutura perovskita e indicou variações vibracionais relacionadas à dopagem e à temperatura de sinterização. Os resultados demonstram que a dopagem com cálcio otimiza a microestrutura e as propriedades eletrônicas, tornando as composições estudadas fortes candidatas para aplicação como eletrodos em CaCOS.

Palavras-chave: perovskita, dopagem com cálcio, células a combustível de óxido sólido, eletrodos, condutividade eletrônica.

ABSTRACT

Ceramics of the $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (LNC55) composition were synthesized and doped with different calcium concentrations to investigate the effects of Ca incorporation on structural stability, microstructure, and electronic conductivity, aiming at their application as electrode materials in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The oxide-mixing route was adopted as an environmentally sustainable alternative to the Pechini method while preserving perovskite phase formation. The samples were sintered between 1200 and 1500 °C and characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement, Archimedes density measurements, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy, and Raman spectroscopy. XRD analyses confirmed that all compositions predominantly maintained an orthorhombic perovskite structure (PDF 75-441) throughout the sintering range, with slight lattice parameter variations associated with La^{3+} substitution by Ca^{2+} and consistent with solid-solution formation. Density measurements showed that calcium doping enhanced densification, especially for compositions LCNC8255 and LCNC7355, which reached porosity below 5% at 1400 °C. Microstructural analysis revealed improved densification and good grain connectivity while preserving functional porosity for electrode operation. Impedance spectroscopy demonstrated a significant enhancement in electronic conductivity, particularly for composition LCNC9155, which exhibited the highest conductivity value (0.42 S/cm). Raman spectroscopy confirmed the preservation of the perovskite structure and revealed vibrational variations related to dopant concentration and sintering temperature. Overall, the results indicate that calcium doping optimizes microstructure and electronic performance, making the studied compositions promising candidates for SOFC electrode applications.

Keywords: perovskite, calcium doping, solid oxide fuel cells, electrodes, electronic conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático da célula a combustível de óxido sólido	23
Figura 2: Gráfico esquemático da energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos ($N = 12$).	33
Figura 3: Fluxograma Síntese pelo método Pechini.....	37
Figura 4: Fluxograma síntese por mistura de óxido	39
Figura 5: Difratoograma de raios X contínuo da composição LNC55 (Pechini modificado) e LNC55 (Mistura de óxido) – Calcinadas a 350°C e 900°C por 4 hr. P:Perovskita	48
Figura 6: Difratoograma de raios X contínuo das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255, LCNC7355 – Calcinadas a 350°C e 900°C por 4 hr.	50
Figura 7: Difratoogramas de raios X das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas entre 1200°C e 1500°C.....	52
Figura 8: Ampliação da região de 30° a 35° (2θ) dos difratogramas das amostras sinterizadas	53
Figura 9: Difratoograma de raios X da composição LNC55 e LCNC9155 sinterizadas a 1300°C ($\bullet$ Yobs — Ycalc — Yobs-Ycalc Bragg position)	56
Figura 10: Espectros Raman da composição LNC55 sinterizada entre 1200°C e 1500°C	58
A Figura 12 apresenta os espectros Raman da composição LCNC9155 sinterizada nas temperaturas de 1200 °C a 1500 °C. As bandas observadas entre aproximadamente 400 e 800 cm^{-1} são atribuídas predominantemente às vibrações internas dos octaedros $(\text{Ni/Cr})\text{O}_6$. As bandas abaixo de 400 cm^{-1} estão associadas a modos externos da rede, envolvendo deslocamentos dos cátions do sítio A (La/Ca) e rotações dos octaedros, sendo particularmente sensíveis a distorções estruturais e substituições catiônicas. Essas bandas são particularmente sensíveis a distorções locais, ao grau de ordenamento estrutural e à presença de substituições catiônicas — fatores que afetam a simetria e a rigidez dos octaedros e, portanto, a resposta vibracional detectada por Raman.....	59
Figura 12: Espectros Raman da composição LCNC9155 sinterizada entre 1200°C e 1500°C	60
A Figura 14 apresenta os espectros Raman da composição LCNC8255 sinterizada nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C. Observa-se, de forma geral,	

a presença de uma banda larga com máximo de intensidade entre 350 e 400 cm ⁻¹ , região associada às vibrações características da estrutura perovskita do tipo ABO ₃ , com possíveis modos de deformação e estiramento de octaedros (Ni/Cr)O ₆ .	60
Figura 14: Espectros Raman da composição LNC8255 sinterizada entre 1200°C e 1500°C	61
A Figura 16 apresenta os espectros Raman da composição LCNC7355 sinterizada nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C. Em todas as amostras, observa-se uma banda larga centrada entre 350 e 400 cm ⁻¹ , atribuída às vibrações de modos Raman típicos de estruturas perovskitas com distorções na rede relacionadas aos octaedros (Ni/Cr)O ₆ .	62
Figura 16: Espectros Raman da composição LNC7355 sinterizada entre 1200°C e 1500°C	63
As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355, sinterizadas a 1200°C, 1300°C e 1500°C, são apresentadas nas Figura 10 a Figura 13, respectivamente. As imagens foram obtidas com ampliação que permite a análise da morfologia dos grãos, da distribuição de poros nas amostras em função da temperatura de sinterização.	66
Figura 10: Imagens MEV de fratura para a) LNC55 sinterizado a 1200°C, b) LNC55 sinterizado a 1300°C e c) LNC55 sinterizado a 1500°C	68
Figura 11: Imagens MEV de fratura para a) LCNC9155 sinterizado a 1200°C, b) LCNC9155 sinterizado a 1300°C e c) LCNC9155 sinterizado a 1500°C	68
Figura 12: Imagens MEV de fratura para a) LCNC8255 sinterizado a 1200°C, b) LCNC8255 sinterizado a 1300°C e c) LCNC8255 sinterizado a 1500°C	68
Figura 13: Imagens MEV de fratura para a) LCNC7355 sinterizado a 1200°C, b) LCNC7355 sinterizado a 1300°C e c) LCNC7355 sinterizado a 1500°C	69
Figura 14: Resultados obtidos pelo potenciostato - LNC55, LCNC9155, LCNC8255, LCNC7355- Sinterizadas a 1300°C – Medidas a 600°C	70
Figura 14: Diagrama de Arrhenius da condutividade total para as composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas a 1300°C medidas em nitrogênio	71
Figura 15: Diagrama de Arrhenius da condutividade total para as composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas a 1300°C medidas em ar sintético	71
Figura 17: Arrhenius para a célula simétrica LCNC9155 BCZY LCNC9155	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições estudadas.	35
Tabela 2: Precursores usados na produção por Pechini.....	36
Tabela 3: Precursores usados na produção por mistura de óxido	38
Tabela 4: Parâmetros estruturais e fatores de qualidade obtidos por refinamento de Rietveld da composição LNC55 sinterizada a 1300°C	55
Tabela 5: Propriedades físicas das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas entre 1200°C e 1500°C, determinadas pelo princípio de Arquimedes	66
Tabela 6: Valores de condutividade composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355. São apresentados os valores das energias de ativação, os valores de condutividade medidos a 600°C.....	72
Tabela 7: Valores de ASR de diferentes eletrodos em células protônicas	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	JUSTIFICATIVA DA PESQUISA.....	15
1.1.1	Matriz energética mundial.....	15
1.1.2	Matriz energética no Brasil.....	16
1.1.3	Projeções e impactos das Células à combustível de óxido sólido na matriz global.....	18
1.1.4	Motivação para o estudo de eletrodos e escolha da composição LNC55.....	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	REVISÃO TEÓRICA.....	22
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	22
3.1.1	Histórico da Célula a Combustível.....	22
3.1.2	Células a Combustível de Óxido Sólido – CaCOS.....	22
3.1.3	Eletrólito.....	23
3.1.4	Cátodo.....	24
3.1.5	Ânodo.....	24
3.1.6	Interconector.....	25
3.2	PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM ELETRODOS.....	25
3.2.1	Materiais utilizados em ânodo.....	26
3.2.2	Materiais utilizados em cátodo.....	28
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA ELETRODOS EM CaCOS.....	30
3.3.1	Espectroscopia Raman.....	31
3.4	CONDUÇÃO ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	MATERIAIS A SEREM UTILIZADOS.....	35
4.2	SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	36

4.3	SÍNTESE POR MISTURA DE ÓXIDOS.....	37
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	40
4.5	COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	40
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	41
4.6.1	Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes (Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)).....	41
4.6.2	Difração de Raios X (DRX).....	42
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	43
4.6.4	Espectroscopia de Impedância (EI).....	43
4.6.4.1	Célula simétrica LCNC9155 BCZY LCNC9155.....	45
4.6.5	Espectroscopia de Raman	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS.....	47
5.1.1	Difratometria de Raios X – DRX.....	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS.....	51
5.3	ESPECTROSCOPIA DE RAMAN.....	56
5.4	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	64
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	66
5.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI).....	69
5.6.1	Medidas elétricas da CaCOS – LCNC9155 BCZY LCNC9155.....	73
6	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética global, associado ao aumento populacional e à intensificação das atividades industriais, tem ampliado significativamente os impactos ambientais relacionados à geração de energia, como a emissão de gases de efeito estufa e o aquecimento global. Nesse contexto, a busca por tecnologias energéticas mais eficientes, sustentáveis e ambientalmente responsáveis tornou-se um desafio central para a comunidade científica e tecnológica.

Em resposta a esse cenário, a Organização das Nações Unidas (ONU) estabeleceu, em 2015, os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), entre os quais se destaca o ODS 7, que propõe garantir o acesso universal a energia limpa, confiável, sustentável e a preços acessíveis. Esse objetivo reforça a necessidade de desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias capazes de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e minimizar os impactos ambientais associados à matriz energética global (1-2).

Dentre as alternativas tecnológicas voltadas à transição energética, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) destacam-se por sua eficiência de conversão energética, baixa emissão de poluentes e capacidade de operar com diferentes combustíveis, incluindo hidrogênio, gás natural e biogás. Essas características tornam as CaCOS particularmente atrativas para aplicações estacionárias e industriais, contribuindo para a minimização dos impactos ambientais associados à geração convencional de energia (3).

Desde a descoberta do princípio de funcionamento das células a combustível por William Grove, em 1839, esforços significativos têm sido direcionados ao desenvolvimento de materiais compatíveis para seus diferentes componentes, com destaque para os eletrodos, nos quais ocorrem as reações eletroquímicas responsáveis pela conversão de energia química em energia elétrica (4-7). A literatura demonstra que o desempenho global das CaCOS é fortemente dependente das propriedades estruturais, químicas e microestruturais dos eletrodos, especialmente em regimes de operação em temperaturas intermediárias.

Embora avanços relevantes tenham sido alcançados, ainda persistem limitações associadas à estabilidade estrutural, à condutividade eletrônica e à compatibilidade química dos materiais utilizados como eletrodos em CaCOS. Essas

limitações tornam-se mais críticas à medida que se busca reduzir a temperatura de operação do sistema, visando aumentar a durabilidade dos componentes, reduzir custos e ampliar a viabilidade tecnológica da aplicação em larga escala (8-11).

Nesse contexto, a investigação de novos materiais cerâmicos para eletrodos, capazes de combinar estabilidade de fase, boa condutividade eletrônica e desempenho eletroquímico adequado, configura-se como um dos principais desafios das tecnologias baseadas em óxidos sólidos. Pequenas modificações estruturais, químicas ou microestruturais nesses materiais podem impactar de forma significativa o desempenho global da célula (12).

Entre as diferentes classes de materiais estudadas, as perovskitas à base de $\text{LaNiO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ apresentam características promissoras para aplicação como eletrodos, em função de sua estabilidade estrutural e comportamento eletrônico favorável. Em particular, a composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (LNC55) foi adotada como ponto de partida desta pesquisa, com base nos resultados obtidos em trabalho anterior de mestrado (13), no qual o material apresentou formação estável da fase perovskita e propriedades eletrônicas adequadas, indicando seu potencial para aplicações em CaCOS.

Entretanto, apesar do desempenho promissor da LNC55, a literatura aponta que ajustes controlados na rede cristalina por meio de dopagens heterovalentes podem promover melhorias adicionais nas propriedades funcionais desses materiais, especialmente no que se refere à condutividade eletrônica e ao desempenho eletroquímico. A dopagem com cálcio, por meio da substituição parcial no sítio A da estrutura perovskita, tem sido reportada como uma estratégia eficaz para modificar a concentração de portadores de carga e influenciar o comportamento eletrônico do material (14-15).

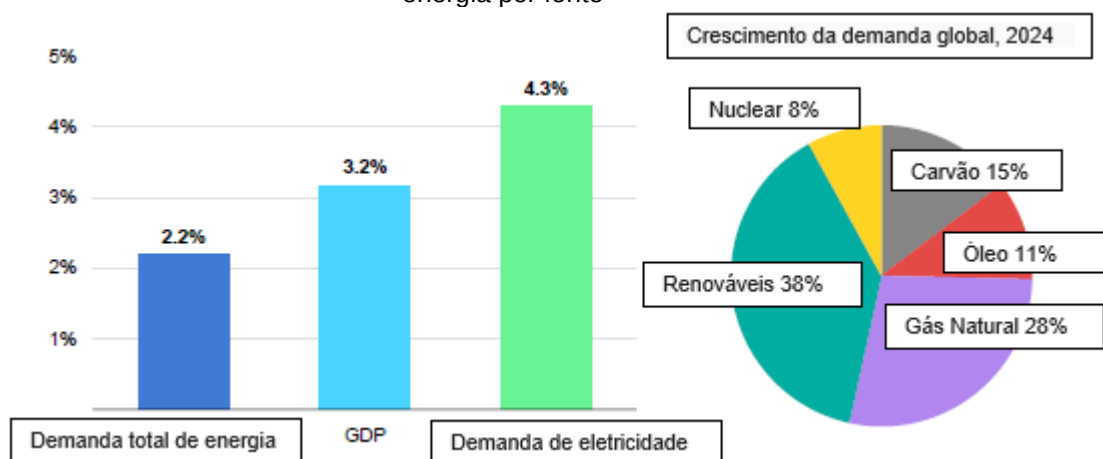
Dessa forma, a presente tese tem como objetivo investigar o efeito da dopagem controlada com cálcio na composição LNC55, avaliando como pequenas alterações estruturais induzidas por essa substituição se refletem nas propriedades microestruturais, elétricas e eletroquímicas do material. A abordagem adotada busca compreender a relação entre estrutura, processamento e desempenho funcional, contribuindo para o desenvolvimento de eletrodos mais eficientes e estáveis para aplicação em células a combustível de óxido sólido operando em temperaturas intermediárias.

1.1 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

1.1.1 Matriz energética mundial

A matriz energética mundial tem passado por transformações significativas nas últimas décadas, impulsionadas pelo crescimento contínuo da demanda global por energia, pela intensificação das mudanças climáticas e pela necessidade de minimização das emissões de gases de efeito estufa. Segundo o *Global Energy Review 2025*, a demanda global por energia cresceu 2,2% em 2024 (Gráfico 1), superando a média observada na última década e refletindo a expansão simultânea do consumo nos setores industrial, residencial e de transporte (16).

Gráfico 1: Principais taxas de crescimento global e participação do crescimento da demanda de energia por fonte



Fonte: Adaptado IEA (16)

Esse crescimento foi fortemente concentrado no setor elétrico, cuja demanda aumentou aproximadamente 4,3% em 2024, valor significativamente superior ao crescimento da demanda energética total. Esse aumento está associado à eletrificação de processos industriais, à expansão de centros de dados, à maior utilização de sistemas de climatização e ao avanço da mobilidade elétrica (16). Apesar do crescimento expressivo das fontes renováveis, os combustíveis fósseis ainda desempenham papel dominante na matriz energética global, especialmente o petróleo e o gás natural, mantendo elevada a intensidade de carbono do sistema energético mundial.

Por outro lado, observa-se uma mudança estrutural relevante na composição da geração elétrica global. De acordo com os dados mais recentes, aproximadamente 80% do crescimento da geração de eletricidade em 2024 foi suprido por fontes de baixa emissão, com destaque para a energia solar fotovoltaica, a energia eólica e a energia nuclear (16). Ainda assim, as emissões globais de CO₂ associadas ao setor energético atingiram novos valores máximos, evidenciando que a expansão das fontes renováveis, embora essencial, não tem sido suficiente para compensar integralmente o aumento da demanda energética global (16- 18).

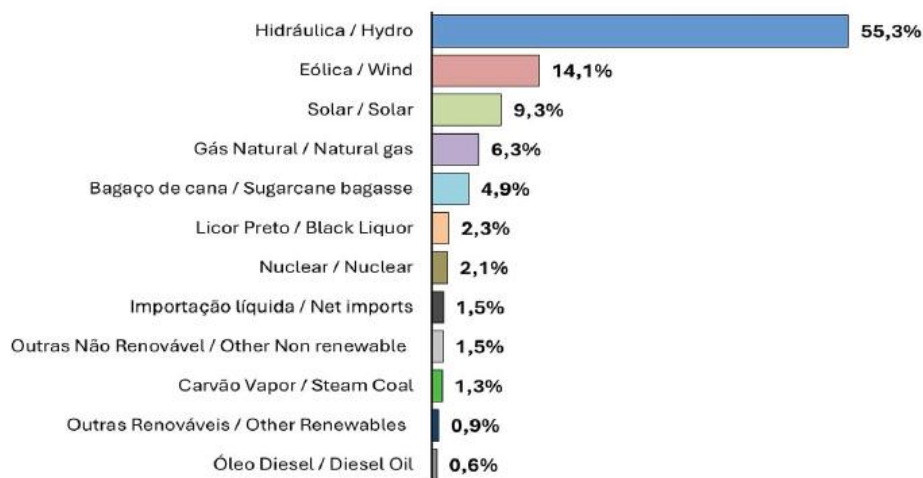
Esse cenário evidencia uma contradição central da transição energética contemporânea: ao mesmo tempo em que há avanço na participação de fontes renováveis, persiste a necessidade de tecnologias capazes de oferecer maior eficiência energética, redução efetiva das emissões e flexibilidade quanto ao uso de diferentes combustíveis. Nesse contexto, tecnologias eletroquímicas, como as células a combustível de óxido sólido (CaCOS), destacam-se por permitir a conversão direta da energia química em energia elétrica, com elevados rendimentos e potencial de integração a diferentes matrizes energéticas.

Dessa forma, a evolução da matriz energética mundial reforça que, além da expansão das fontes renováveis, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias energéticas mais eficientes e robustas. Em particular, o aprimoramento dos materiais utilizados em dispositivos eletroquímicos, como os eletrodos das CaCOS, torna-se estratégico para viabilizar sua aplicação em larga escala e ampliar sua contribuição para a transição energética global.

1.1.2 Matriz energética no Brasil

A matriz energética brasileira apresenta características distintas em relação à matriz energética mundial, destacando-se pela elevada participação de fontes renováveis. De acordo com o Balanço Energético Nacional – BEN 2025, aproximadamente 44,8% da oferta interna de energia no Brasil em 2024 foi proveniente de fontes renováveis, valor significativamente superior à média global, que permanece abaixo de 20% (19)

Gráfico 2: Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte



Fonte: Relatório BEN (19)

Essa participação expressiva é resultado, principalmente, do uso de energia hidrelétrica, biomassa da cana-de-açúcar, lenha e outras fontes renováveis, que historicamente estruturam o sistema energético nacional. No setor elétrico, a predominância de fontes renováveis é ainda mais evidente, com a geração hidrelétrica, eólica, solar e de biomassa respondendo por mais de 85% da eletricidade produzida no país (19). Esse perfil confere ao Brasil uma posição estratégica no cenário da transição energética global.

Entretanto, apesar da elevada participação de renováveis, o sistema energético brasileiro ainda enfrenta desafios relevantes associados à intermitência das fontes eólica e solar, à dependência hidrológica e à necessidade de garantia de suprimento energético contínuo e confiável, especialmente em períodos de estiagem prolongada. Além disso, setores como o industrial e o de transporte permanecem fortemente dependentes de combustíveis fósseis, o que limita a redução global das emissões de gases de efeito estufa (19).

Nesse contexto, torna-se evidente a necessidade de tecnologias complementares capazes de integrar-se de forma eficiente à matriz energética brasileira, oferecendo alta eficiência de conversão, flexibilidade de combustíveis e operação contínua. As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) destacam-se como uma alternativa promissora, uma vez que podem operar com hidrogênio, biogás, gás natural e outros combustíveis renováveis, além de apresentarem elevado rendimento energético e baixas emissões (20).

Assim, embora o Brasil possua uma matriz energética relativamente limpa, a consolidação de um sistema energético mais resiliente e eficiente requer o avanço de tecnologias eletroquímicas capazes de atuar tanto na geração distribuída quanto em aplicações industriais. Nesse cenário, o desenvolvimento de novos materiais para eletrodos de CaCOS assume papel estratégico, contribuindo para a ampliação da eficiência e da viabilidade tecnológica desses sistemas no contexto energético nacional.

1.1.3 Projeções e impactos das Células à combustível de óxido sólido na matriz global

Estima-se que mercado global das células à combustível de óxido sólido (CaCOS) apresentará um crescimento considerável nos próximos anos, sendo movimentado pela necessidade mundial de investimento em energia limpa e eficiente. Dentro desse contexto, a *Coherent Market Insights* estima que o mercado da CaCOS alcance até 2030 o valor de US\$ 8,20 bilhões, registrando uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 30,8% entre 2022 e 2030. Esse crescimento é impulsionado devido a demanda mundial em gerar energia de forma limpa, eficiente, e que possa ser aplicada na geração de energia estacionária para uso residencial e industrial até o setor de transporte, incluindo veículos elétricos. Um dos principais benefícios das CaCOS é sua adaptabilidade, pois são capazes de operar com vários tipos de combustíveis, incluindo gás natural e hidrogênio, produzindo energia de forma eficiente e com menos poluentes (21).

O relatório da Agência Internacional de Energia (AIE), apresenta um aumento considerável da utilização de fontes renováveis de energia de forma global, devido a crescente pressão para reduzir a emissão de carbono, e também é impulsionado pelo desenvolvimento de pesquisas sobre diversas fontes de energia renováveis, em especial a CaCOS. Essa tecnologia é vista no cenário mundial como uma solução estratégica para garantir uma transição energética global, tornando-se um destaque devido a sua eficiência e flexibilidade operacional (22).

Diante desse cenário, a investigação sobre as CaCOS torna-se ainda mais relevante, com um potencial significativo para impactar positivamente as soluções energéticas globais.

1.1.4 Motivação para o estudo de eletrodos e escolha da composição LNC55

Entre os diferentes componentes das células a combustível de óxido sólido (CaCOS), os eletrodos se destacam como elementos críticos para o desempenho global do sistema, uma vez que é nesses materiais que ocorrem as reações eletroquímicas responsáveis pela conversão da energia química em energia elétrica. Alterações estruturais, químicas ou microestruturais nos eletrodos podem impactar diretamente parâmetros como condutividade, estabilidade, resistência à degradação e eficiência eletroquímica da célula (12).

No caso específico do cátodo, as limitações tornam-se ainda mais evidentes em temperaturas intermediárias de operação, faixa considerada estratégica para a viabilização tecnológica das CaCOS. Nessa condição, muitos materiais tradicionalmente utilizados apresentam redução da atividade eletrocatalítica, instabilidade estrutural ou incompatibilidade química com outros componentes da célula, o que compromete o desempenho e a durabilidade do sistema (20;23)

Diversos estudos reportam que perovskitas à base de lantânio e metais de transição apresentam propriedades eletrônicas promissoras para aplicação como eletrodos em CaCOS. Entretanto, essas composições frequentemente sofrem limitações relacionadas à estabilidade de fase, controle microestrutural e manutenção da condutividade eletrônica em temperaturas mais baixas, especialmente quando submetidas a longos períodos de operação (14).

Nesse contexto, a composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LNC55) foi adotada como ponto de partida deste trabalho, com base nos resultados obtidos previamente no mestrado (13), nos quais o material apresentou formação estável da fase perovskita e comportamento eletrônico favorável. Esses resultados indicaram que o LNC55 possui potencial para aplicação como material de eletrodo, porém ainda carecia de otimizações estruturais e funcionais para atender plenamente às exigências de operação em temperaturas intermediárias.

A principal limitação identificada para essa classe de materiais está associada ao equilíbrio entre estabilidade estrutural, condutividade eletrônica e microestrutura adequada. Pequenas distorções locais na rede cristalina, quando controladas, podem favorecer a mobilidade de portadores de carga e melhorar o desempenho

eletroquímico; entretanto, distorções excessivas podem levar à formação de fases secundárias ou degradação estrutural (12)

Diante disso, a dopagem controlada surge como uma estratégia consolidada para ajustar propriedades estruturais e eletrônicas de perovskitas. Em particular, a substituição parcial no sítio A da estrutura perovskita tem sido reportada como uma abordagem eficaz para induzir modificações locais na rede cristalina, influenciar a concentração de portadores de carga e, potencialmente, reduzir a temperatura de operação das CaCOS (14-15).

Neste trabalho, a dopagem do LNC55 com cálcio foi escolhida com o objetivo de investigar de forma sistemática como a introdução controlada de Ca^{2+} no sítio A afeta a estrutura cristalina, a microestrutura e o desempenho eletroquímico do material. Diferentemente de abordagens amplamente exploradas na literatura, que frequentemente se concentram em dopagens no sítio B ou em composições já consolidadas, esta pesquisa propõe uma análise integrada dos efeitos da dopagem com cálcio em uma perovskita previamente estabilizada, correlacionando diretamente alterações estruturais com propriedades funcionais.

Essa abordagem permitiu avaliar como pequenas modificações na rede cristalina se refletem na porosidade, na condutividade eletrônica e na resposta eletroquímica do eletrodo, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada da relação estrutura–propriedade em materiais perovskitas aplicados a CaCOS. Dessa forma, a escolha da composição LNC55 e sua dopagem com cálcio fundamentam-se não apenas em resultados prévios promissores, mas também na lacuna existente na literatura quanto à compreensão detalhada dos efeitos estruturais e funcionais dessa estratégia de modificação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral investigar o efeito da dopagem com cálcio na composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LNC55), visando compreender sua influência na estabilidade estrutural, microestrutura e desempenho eletroquímico, com foco na aplicação como eletrodo em células a combustível de óxido sólido operando em temperaturas intermediárias.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as composições LNC55 e dopadas com cálcio, avaliando a formação de fase perovskita, estabilidade estrutural e identificar se existe presença de fases secundárias após sinterização
- Analisar o efeito da dopagem com cálcio sobre a microestrutura, morfologia e porosidade das amostras sinterizadas, visando identificar condições adequadas para aplicação como eletrodo.
- Investigar a influência da dopagem com cálcio nas propriedades elétricas das composições, por meio de medidas de espectroscopia de impedância.
- Utilizar a espectroscopia Raman como ferramenta complementar para identificar distorções locais na estrutura perovskita induzidas pela dopagem com cálcio.
- Avaliar o desempenho eletroquímico da composição otimizada em uma célula simétrica do tipo LCNC | BCZY | LCNC, por meio de medidas de impedância eletroquímica.

3 REVISÃO TEÓRICA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.1.1 Histórico da Célula a Combustível

William Grove descobriu o princípio operacional fundamental das células a combustível em 1839, revertendo a eletrólise da água para gerar eletricidade a partir do hidrogênio e do oxigênio. Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma continuamente energia em energia elétrica (e calor) à medida que o combustível e o oxidante são fornecidos (23).

Diferentemente das baterias convencionais, as células a combustível operam de forma contínua e não necessitam de recarga, uma vez que o processo eletroquímico é sustentado pelo suprimento externo de reagentes. Quando o hidrogênio é utilizado como combustível, a conversão eletroquímica pode resultar em emissões locais significativamente reduzidas, dependendo da rota de produção do combustível, o que confere a essa tecnologia elevado potencial ambiental (23).

Entre as diversas tecnologias de células a combustível, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) destacam-se pela elevada eficiência de conversão energética, flexibilidade quanto ao tipo de combustível utilizado e possibilidade de cogeração de calor e eletricidade. Essas características tornam as CaCOS uma alternativa promissora para aplicações energéticas futuras, motivando esforços contínuos de pesquisa voltados à otimização de seus materiais constituintes (24-25).

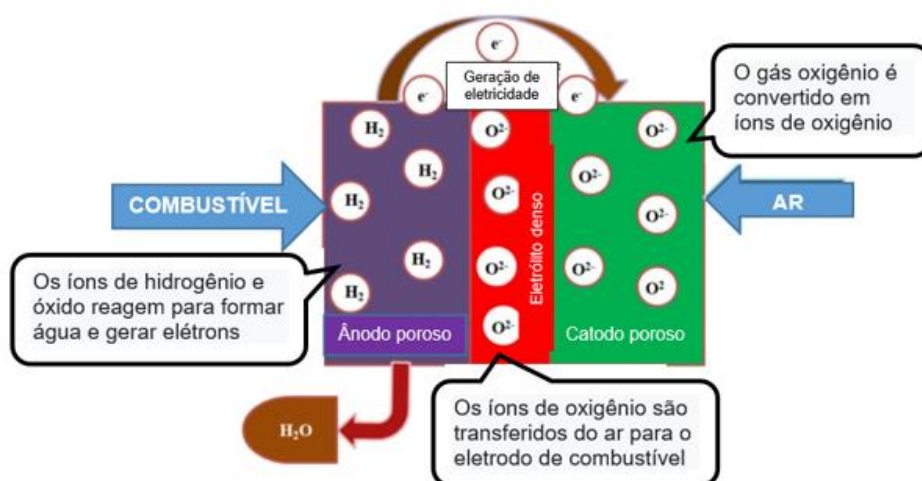
3.1.2 Células a Combustível de Óxido Sólido – CaCOS

A Célula a Combustível de óxido sólido é formada por dois eletrodos (ânodo e catodo). O ânodo tem como função a oxidação do combustível, e o catodo a redução do oxidante. A separação dos eletrodos por um eletrólito impede o fluxo de elétrons entre eles, forçando o fluxo de elétrons a passar e alimentar o circuito externo (20).

Conforme Figura 1, o combustível (hidrogênio) é fornecido continuamente no lado do ânodo e um oxidante (oxigênio) é fornecido continuamente no lado do

cátodo. O combustível é decomposto em íons positivos (H^+) no terminal do ânodo, liberando elétrons que são acumulados neste eletrodo, enquanto o oxigênio é decomposto em íons negativos (O^{2-}) no cátodo, gerando uma deficiência de elétrons neste eletrodo. O eletrólito atua como um isolante para os elétrons, permitindo apenas que os íons negativos do cátodo fluam para o ânodo, gerando a formação de H_2O pela recombinação destes íons. A eletricidade é, portanto, produzida pela diferença de potencial elétrico gerado entre os eletrodos. Esta diferença de potencial entre os eletrodos pode gerar um fluxo de elétrons e alimentar um circuito externo (26)

Figura 1: Diagrama esquemático da célula a combustível de óxido sólido



Fonte: Adaptado de (25).

A operação em temperaturas elevadas confere às CaCOS vantagens como elevada eficiência de conversão energética, possibilidade de utilização de diferentes combustíveis e ausência da necessidade de catalisadores nobres. No entanto, essas mesmas condições impõem desafios significativos relacionados à estabilidade química, compatibilidade entre materiais e degradação microestrutural dos componentes da célula, especialmente dos eletrodos (20).

3.1.3 Eletrólito

O eletrólito tem como função isolar eletricamente a condutividade eletrônica entre os eletrodos, e ser um condutor iônico. Os materiais mais utilizados como eletrólitos são: zircônia, céria e galato de lantânio (27).

3.1.4 Cátodo

O cátodo é o eletrodo onde o oxigênio puro ou do ar é reduzido a íons O^{2-} dentro de cada célula. Para que esse eletrodo possa apresentar um bom desempenho é necessário que sejam atendidas exigências como (28):

- Alta condutividade eletrônica;
- Compatibilidade química com o eletrólito, interconectores e selantes;
- Estabilidade em atmosferas oxidantes;
- A presença de condutividade iônica;
- Coeficiente de dilatação térmica semelhante a outros componentes;
- Otimização da microestrutura de transporte elétrico (iônico + eletrônico);
- Porosidade adequada (20-40%) para fornecimento do gás oxidante e a remoção do produto da reação.

Essas limitações reforçam a necessidade de investigar materiais alternativos capazes de manter elevada condutividade eletrônica e estabilidade estrutural em temperaturas intermediárias.

3.1.5 Ânodo

O ânodo tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O^{2-} vindos do cátodo. Esse eletrodo é também capaz de fornecer as trajetórias para que os elétrons sejam transportados do sítio de reação na interface ânodo/eletrólito para os interconectores da CaCOS (29).

O ânodo deve possuir as seguintes características (30):

- Alta condutividade eletrônica ($\sim 100 \text{ S cm}^{-1}$);
- Estabilidade química em atmosferas redutoras devido as baixas pressões parciais de oxigênio (10^{-20} bar);

- Estabilidade química com outros componentes das células a combustível;
- Alta atividade catalítica para reação de oxidação do gás combustível selecionado;
- Coeficiente de dilatação térmica semelhante a outros componentes;
- Capacidade de evitar a deposição de carbono;
- Otimização da microestrutura de transporte elétrico (iônico + eletrônico);
- Porosidade adequada (20-40%) para fornecimento de combustível e a remoção dos produtos da reação.

Diante dessas exigências, a busca por materiais de ânodo capazes de aliar estabilidade estrutural, elevada condutividade eletrônica e compatibilidade química com os demais componentes da célula torna-se essencial para a viabilização das CaCOS em temperaturas intermediárias, motivando a investigação de composições perovskitas modificadas.

3.1.6 Interconector

Esse componente tem como função transferir os elétrons entre uma célula e outra, quando estão organizadas na forma de uma pilha de células. Também possuem a função de fazer a separação entre o gás oxidante e combustível, além de dar estabilidade mecânica à célula. Esse componente deve atender aos seguintes requisitos: alta resistência à oxidação e redução em altas temperaturas, permanecer estável em contato com gases quimicamente diferentes, alta condutividade eletrônica, alta densidade, elevada condutividade térmica facilitando as reações de reforma no ânodo e impermeabilidade gasosa (31).

3.2 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM ELETRODOS

Os eletrodos são componentes fundamentais das Células a Combustível de Óxido Sólido, sendo responsáveis pela transferência dos elétrons gerados durante as reações eletroquímicas que ocorrem no interior da célula.

Os eletrodos são compostos por diferentes materiais que desempenham funções específicas em cada um dos lados da célula: o ânodo (eletrodo negativo) e o cátodo (eletrodo positivo). Os eletrodos determinam as principais características de desempenho das CaCOS. Essas características são influenciadas principalmente pela composição e microestrutura gerada pelo processo de fabricação (32).

Do ponto de vista do estado da arte, o desempenho eletroquímico das CaCOS está fortemente associado à seleção adequada dos materiais de eletrodo (33), uma vez que limitações como polarização, instabilidade química e incompatibilidade termoquímica podem comprometer a eficiência e a durabilidade do dispositivo (34). Assim, a literatura tem demonstrado que estratégias envolvendo o ajuste composicional e o controle da microestrutura dos eletrodos são fundamentais para reduzir resistências de interface e otimizar a condução eletrônica e iônica, especialmente em temperaturas intermediárias de operação (35-36).

3.2.1 Materiais utilizados em ânodos

Na célula a combustível de óxido sólido, o ânodo desempenha o papel de eletrodo para a oxidação eletroquímica de combustíveis como hidrogênio e gases naturais que possam atuar como fonte de hidrogênio. A oxidação do hidrogênio é uma das reações mais importantes do ânodo nas CaCOS, pois nestas reações ocorrem o aparecimento de resistências devido a processos de polarização. Para reduzir as perdas de polarização na reação de oxidação do H_2 , os materiais do ânodo devem satisfazer diversos requisitos. Estes incluem alta condutividade eletrônica, alta atividade eletrocatalítica para as reações de oxidação do combustível, estabilidade química e compatibilidade térmica com outros componentes da célula, além de uma porosidade suficiente para permitir o transporte eficiente de gás em temperaturas elevadas, mantendo o ambiente redutor (37). Atualmente, o material de referência mais utilizado comercialmente como ânodo em CaCOS é o cermet Ni–YSZ, devido à sua elevada condutividade eletrônica e excelente atividade catalítica para a oxidação do H_2 ; entretanto, esse sistema apresenta limitações associadas à deposição de carbono, envenenamento por enxofre e instabilidade microestrutural em longos períodos de operação (38).

As perovskitas dopadas com lantânio têm se mostrado promissoras como ânodos para CaCOS que operam com hidrocarbonetos leves, devido à sua boa condutividade eletrônica em atmosferas redutoras, estabilidade estrutural e química. A introdução de dopantes catiônicos tem melhorado ainda mais as propriedades eletroquímicas dessas perovskitas (39). Além disso, essas perovskitas tendem a apresentar maior tolerância à formação de carbono em comparação com ânodos à base de níquel, o que reforça seu potencial para operação com hidrocarbonetos leves (40). Estudos recentes apontam que, além da estabilidade química, a limitação da condutividade eletrônica em temperaturas intermediárias ($\leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) permanece um dos principais entraves para a aplicação prática de ânodos alternativos ao Ni-YSZ (41).

Entre os materiais comumente investigados para ânodos de CaCOS destacam-se composições baseadas em lantânio, níquel e cromo. Esses materiais apresentam estabilidade suficiente em atmosferas redutoras e oxidantes em temperaturas operacionais das CaCOS e condução eletrônica comparativamente melhor que eletrodos de outras composições (37). Entre essas composições, sistemas baseados em cromitas e niquelatos de lantânio destacam-se pela estabilidade estrutural em atmosferas redutoras e pela compatibilidade com eletrólitos cerâmicos, sendo amplamente investigados como alternativas aos ânodos convencionais à base de níquel (42). Dos ânodos constituídos a partir de óxidos de lantânio, a cromita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$) apresenta boa estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes a altas temperaturas e o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ demonstra boa atividade catalítica principalmente nas reações de reforma do metano (30).

Já as composições com estrutura perovskita à base de titânio apresentam parâmetros interessantes no que diz respeito à condutividade eletrônica e temperatura de operação, variando de 7 Sm/cm a 930°C , a 247 Sm/cm a 700°C (43).

Comumente são analisadas composições de Titanato tipo $\text{La}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, a dopagem do sítio de lantânio com estrôncio torna-se efetiva devido os elementos possuírem raio atômico semelhantes. Para estas composições foram encontrados resultados de condutividade eletrônica da ordem de 16 S/cm a temperatura de 1000°C (44).

As composições derivadas da Cromita de Lantânio (LaCrO_3), possuem propriedades que incluem estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes, nas temperaturas operacionais de CaCO_3 , e condutividade eletrônica comparativamente melhor. Esses materiais podem ser dopados nos locais A e B com elementos como Ca ou Co para aumentar a condutividade eletrônica e a atividade eletrocatalítica na oxidação do metano (45).

Os sistemas baseados em Níquel, apresentam boas características de porosidade e propriedade de maior atividade catalítica no caso de reação de oxidação baseada em H_2 . Entretanto, variações no potencial de oxigênio durante a operação ou ciclos redox podem levar à oxidação do Ni para NiO, afetando a estabilidade microestrutural do ânodo (46).

Nesse contexto, observa-se uma lacuna científica relacionada ao desenvolvimento de ânodos perovskitas com condutividade eletrônica adequada em temperaturas intermediárias, mantendo estabilidade estrutural em atmosfera redutora. O presente trabalho se propôs a investigar a dopagem do sítio do Lantânio com Cálcio. A composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ apresentou dados de condutividade eletrônica 0,26S/cm (com correção por Archie 0,65S/cm) a uma temperatura de 600°C. A expectativa é que a dopagem possa melhorar a condutividade eletrônica e manter a estabilidade da microestrutura (13).

3.2.2 Materiais utilizados em cátodo

Em Células a Combustível de Óxido Sólido, o cátodo desempenha um papel vital como ponto de contato entre o ar (oxigênio) e o eletrólito. Suas principais funções são a redução do oxigênio e a condução de elétrons até locais das reações. Portanto, é essencial que o material catalisador possua propriedades específicas nas temperaturas de operação, como condutividade eletrônica, morfologia porosa (com porosidade entre 30% e 40%) e estabilidade estrutural mantendo-se em fase única.

Outro ponto a ser observado, é que o cátodo necessita apresentar alta atividade catalítica, ser compatível tanto na parte química como física com o eletrólito e o interconector, e dessa forma será possível garantir o bom desempenho e a vida útil da célula (20). A estabilidade termoquímica do cátodo em relação aos outros componentes da célula é de grande importância, pois as reações na interface entre o eletrodo e os demais elementos da célula podem gerar uma resistência considerável à polarização na transferência de carga, o que resulta na diminuição do desempenho da célula (47). Estudos recentes indicam que a resistência de polarização catódica é um dos principais fatores limitantes do desempenho das CaCOS, especialmente em temperaturas intermediárias, tornando o desenvolvimento de novos materiais de cátodo uma prioridade tecnológica (48).

A redução de oxigênio para íons de oxigênio (O^{2-}) ocorrem no cátodo. Historicamente e no estado da arte atual, materiais com estrutura perovskita e espinélio à base de óxidos, como estrôncio (SrO), lantânio (La_2O_3), cobalto (CoO), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), têm despertado interesse devido à sua notável capacidade de conduzir íons de oxigênio e fornecer locais propícios para a ocorrência da redução (23).

A determinação de qual material será utilizado no cátodo irá depender do material que está sendo utilizado no eletrólito, qual a temperatura de operação da célula, e o método de fabricação do componente (49).

Mediante necessidade de encontrar novos materiais para utilização em cátodos em células à combustível de óxido sólido, diversos estudos estão sendo realizados para investigar materiais em potencial para essa aplicação. Comumente são observadas composições LSF ($La_{1-x}Sr_xFeO_3$) dopadas com Cobre, Escândio, Manganês, Cromo, Níquel, Tântalo, Paládio, Titânio e Vanádio (47). A dopagem é realizada para melhorar a condutividade eletrônica, porém o maior desafio é diminuir a temperatura de trabalho, manter a estabilidade de trabalho, e evitar a decomposição de fase. Entretanto, essas modificações podem induzir fenômenos indesejáveis, como segregação superficial de Sr e instabilidade de fase, comprometendo a durabilidade do cátodo em longos períodos de operação (50).

A busca por novas formulações para o cátodo deve ser por materiais que atendam requisitos como alta condutividade iônica e eletrônica, atividade catalítica eficiente e estabilidade estrutural em altas temperaturas de operação. Além disso, a

pesquisa por novos materiais visa encontrar alternativas mais econômicas, abundantes e ambientalmente amigáveis, com o objetivo de tornar as CaCOS uma tecnologia mais acessível e competitiva no cenário de geração de energia sustentável.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA ELETRODOS EM CaCOS.

As Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS) são consideradas tecnologias promissoras para a geração de energia limpa e eficiente. Nesse contexto, os eletrodos desempenham papel central no desempenho eletroquímico do dispositivo, uma vez que atuam como interfaces entre os materiais ativos e os gases reagentes, controlando os processos de oxidação e redução. Assim, a caracterização adequada dos eletrodos é fundamental para compreender como alterações estruturais, microestruturais e químicas impactam diretamente a eficiência e a durabilidade das células (32).

Para a avaliação das propriedades dos eletrodos, diversas técnicas de caracterização são empregadas. A difração de raios X (DRX) é utilizada para identificar as fases cristalinas formadas e avaliar a estabilidade estrutural das composições após a dopagem e a sinterização. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite analisar a microestrutura, morfologia dos grãos e distribuição de poros, enquanto a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) auxilia na verificação da homogeneidade química e da distribuição dos elementos dopantes na matriz perovskita. Dentre as técnicas empregadas, a espectroscopia de impedância eletroquímica destaca-se como a principal ferramenta para a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos, permitindo a determinação da resistência específica de área (ASR) e a análise dos mecanismos de transporte de carga. Essa técnica possibilita correlacionar diretamente as características estruturais e microestruturais dos materiais com suas propriedades elétricas, sendo amplamente utilizada para investigar os efeitos da dopagem, da porosidade e das condições de operação no desempenho dos eletrodos (45;51-53).

Dessa forma, o uso combinado dessas técnicas de caracterização fornece uma compreensão abrangente do comportamento dos eletrodos em CaCOS, permitindo estabelecer relações consistentes entre composição, estrutura, microestrutura e

desempenho eletroquímico, aspectos centrais para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e estáveis para aplicações em temperaturas intermediárias.

3.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica usada para observar modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência em um sistema. Baseia-se no espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman, de luz monocromática, geralmente de um laser na faixa visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo (54) .

Para a análise em células à combustível de óxido sólido, embora tenha havido muitos estudos sobre os materiais e reações das células a combustível, ainda são limitadas as evidências espectroscópicas diretas para compreender os mecanismos de reação nos eletrodos. Essa técnica é uma tecnologia de espectroscopia molecular não destrutiva e não é limitada por água e ar, e pode obter sinais na região de baixo número de onda, que pode ser usada para analisar as reações, fornecendo informações sobre distorções estruturais locais, defeitos da rede cristalina e espécies adsorvidas associadas aos mecanismos de reação nos eletrodos (55).

Uma variação da espectroscopia Raman é a espectroscopia Raman de superfície aprimorada (SERS), que apresenta sensibilidade de detecção de superfície extremamente alta e é muito adequada para monitorar espécies intermediárias produzidas por reações moleculares na superfície do eletrodo, melhorando a compreensão sobre o mecanismo de reação e, assim, ajudando a projetar materiais de eletrodo mais eficientes. A técnica apresenta potencial para monitoramento *in situ* das reações na superfície do eletrodo até o sistema catalítico real em materiais para conversão eletroquímica de energia, o que ajuda a conduzir pesquisas aprofundadas sobre o mecanismo de reações de interface do eletrodo, orientando assim a melhoria da estrutura do material catalisador e promovendo o desenvolvimento de células a combustível (56).

3.4 CONDUÇÃO ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos podem ser classificados por sua classe de compostos químicos em óxidos, carbetos, nitretos, sulfetos, fluoretos ou classificar conforme suas propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, químicas, etc. (57).

Dentre as cerâmicas avançadas, destacam-se aquelas com estrutura perovskita utilizadas em células a combustível de óxido sólido, uma vez que esses materiais podem apresentar condutividade eletrônica significativa associada à sua estrutura cristalina e à presença de defeitos induzidos por dopagem, sendo amplamente investigados como eletrodos em CaCOS (58).

A corrente elétrica em sólidos cerâmicos está associada ao movimento de portadores de carga em resposta à aplicação de um campo elétrico externo, sendo um fenômeno diretamente relacionado à natureza eletrônica do material. A condutividade eletrônica é um indicativo da facilidade com que um material é capaz de conduzir cargas elétricas de uma posição para outra, que é representado pela relação entre condutividade σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e resistividade ρ , conforme Equação 1 (59).

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

A condutividade eletrônica em materiais cerâmicos é determinada conforme Equação 2: (57).

$$\sigma = nq\mu \quad (2)$$

Onde:

n = número de portadores de carga

q = carga elétrica do portador

μ = mobilidade dos portadores de carga

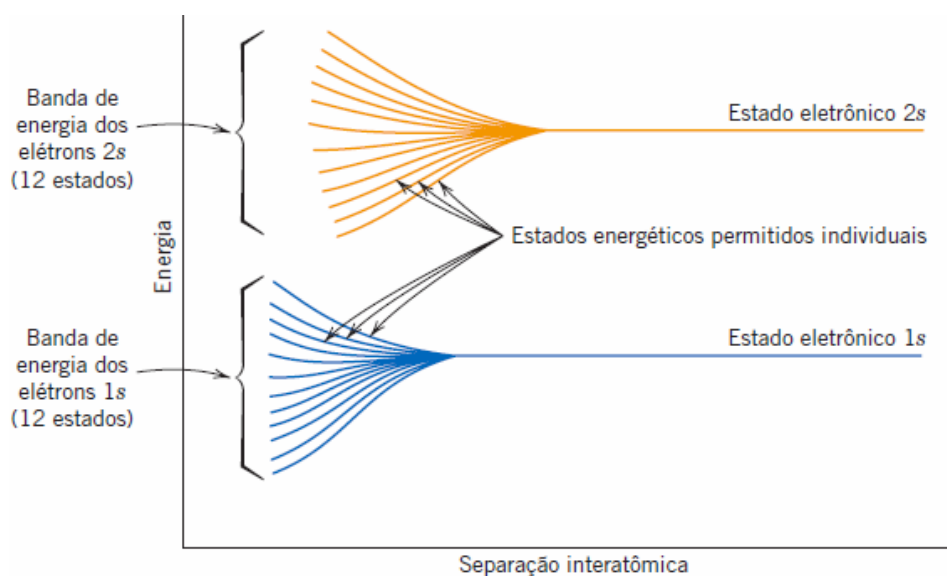
A ocorrência de condutividade em materiais cerâmicos depende do número de portadores de carga presentes e de sua mobilidade. Quanto maior o número de portadores de cargas móveis (elétrons, buracos eletrônicos ou íons), e maior a mobilidade dos portadores, maior será a condutividade.

O que determina a magnitude da condução eletrônica é o número de elétrons disponíveis para participar da condução. Esses elétrons disponíveis para a condução estão relacionados ao arranjo dos estados ou níveis eletrônicos em relação à energia, e a maneira na qual esses estados estão ocupados (59). Na condutividade eletrônica os portadores de carga são elétrons ou buracos eletrônicos. Na condutividade iônica os portadores de carga são os íons. A corrente elétrica é dada pela soma da contribuição de ambos.

A condutividade eletrônica está relacionada à forma como os átomos estão organizados no sólido e à distribuição dos níveis energéticos eletrônicos resultantes da interação entre orbitais atômicos adjacentes (57).

A medida que os átomos ocupam posição em um sólido, os elétrons podem ser afetados ou perturbados pelos elétrons e núcleos de átomos adjacentes, e essa influência é tal que, no sólido, cada estado atômico distinto pode ser dividido em uma série de estados eletrônicos espaçados, mas próximos entre si, e forma o que é chamado de banda de energia eletrônica conforme Figura 2 (60).

Figura 2: Gráfico esquemático da energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos ($N = 12$).



Fonte: CALLISTER (59)

Em perovskitas condutoras utilizadas em CaCOS, como o sistema baseado em $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, a condução eletrônica está fortemente associada à sobreposição dos orbitais d dos cátions de transição no sítio B e à presença de defeitos estruturais

induzidos por dopagem no sítio A. A substituição parcial do lantânio por cátions, como o cálcio, pode alterar a concentração de portadores de carga e o posicionamento do nível de Fermi, influenciando diretamente a condutividade eletrônica do material.

Conforme os átomos se aproximam, cada um dos estados atômicos 1s e 2s se divide para formar uma banda de energia eletrônica consistindo em 12 átomos (Figura 2). Apenas os elétrons com energias próximas ou superiores à energia de Fermi (E_f) podem ser acelerados na presença de um campo elétrico, enquanto lacunas eletrônicas também contribuem para a condução.

Em perovskitas dopadas utilizadas como eletrodos em CaCOS, esses mecanismos são fortemente influenciados pela valência média dos cátions e pela concentração de defeitos estruturais induzidos pela dopagem (58).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS A SEREM UTILIZADOS

Os teores de cálcio foram definidos com base em estudos prévios da literatura, considerando os limites de solubilidade no sítio A da estrutura perovskita, bem como a necessidade de evitar a formação significativa de fases secundárias associadas a elevados níveis de dopagem. As composições com $x = 0,1$; $0,2$ e $0,3$ foram selecionadas por representarem uma faixa progressiva de dopagem heterovalente, permitindo avaliar sistematicamente os efeitos do cálcio sobre a estabilidade de fase, microestrutura e propriedades elétricas.

As composições com dopagem de Ca na composição principal $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, estão apresentados na Tabela 1. As composições foram produzidas por dois processos de síntese: Pechini modificado e mistura de óxidos. A nomenclatura definida foi baseada na quantidade dos elementos presentes na composição.

Tabela 1: Composições estudadas.

Composição	Nome atribuído à composição	Síntese	
		Pechini modificado	Mistura de óxido
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	LNC55	X	X
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	LCNC9155		X
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	LCNC8255		X
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	LCNC7355		X

Fonte: A autora.

A composição LNC55 foi sintetizada por dois métodos distintos, Pechini modificado e mistura de óxidos, com o objetivo de comparar o efeito da rota de síntese sobre a formação de fase, microestrutura e propriedades elétricas do material. A partir dessa avaliação inicial, optou-se por empregar exclusivamente o método de mistura de óxidos para as composições dopadas com cálcio, uma vez que essa rota apresentou resultados comparáveis em termos de formação de fase e desempenho elétrico, além de apresentar menor complexidade experimental, menor consumo de reagentes orgânicos e maior alinhamento com princípios de sustentabilidade do processo.

4.2 SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

O método Pechini baseia-se na formação de uma resina polimérica a partir da complexação dos cátions metálicos com agentes quelantes, seguida de etapas controladas de secagem e calcinação, visando à obtenção de óxidos com elevada homogeneidade química.

Para produzir 10 gramas de pó pela síntese de Pechini modificado, foram utilizados os precursores e reagentes conforme Tabela 2, com quantidades estequiométricas previamente calculadas. Os reagentes utilizados foram o ácido cítrico e etileno glicol para garantir a dissolução dos compostos prevista pela literatura.

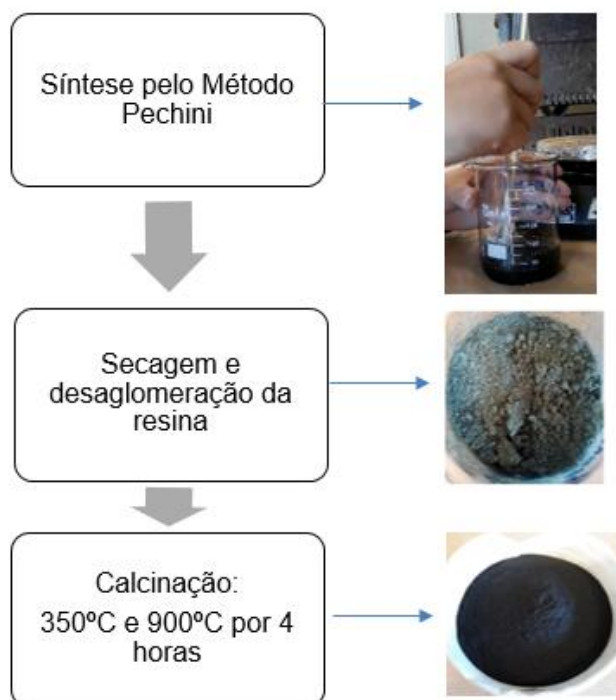
Tabela 2: Precursores usados na produção por Pechini Modificado

Precursor	Fórmula química	Pureza	Marca
Nitrato de lantânio hexa-hidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,0%	Sigma Aldrich
Nitrato de cromo nona-hidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,5%	Sigma Aldrich
Nitrato de níquel hexa-hidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5%	Sigma Aldrich
Etileno Glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,9%	VETEC
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100%	BIOTEC

Fonte: A autora.

Para a síntese dos pós os precursores da Tabela 2, foram dissolvidos um a um no etilenoglicol. A mistura foi mantida a uma temperatura de 80°C, e após a completa dissolução dos nitratos, foi adicionado o ácido cítrico para a formação da resina. O sistema foi mantido sob agitação magnética e aquecimento durante todo este processo (Figura 3).

Figura 3: Fluxograma Síntese pelo método Pechini



Fonte: A autora.

Após a liberação dos nitratos, a resina foi mantida em estufa a 100 °C por 24 h, até a secagem completa, resultando em um material com aspecto quebradiço.

Após a secagem, a resina obtida foi desaglomerada manualmente em almofariz de ágata e submetida a duas etapas sucessivas de calcinação, realizadas em temperaturas distintas. Para esse procedimento, utilizou-se um forno tipo mufla EDG 3P-S, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e resfriamento a 10 °C/min. A primeira calcinação foi realizada a 350 °C, com patamar de 4 h, seguida de uma segunda calcinação a 900 °C, também com patamar de 4 h, visando à formação da fase perovskita.

4.3 SÍNTESE POR MISTURA DE ÓXIDOS

Para produzir 10 gramas de pó, pela síntese de mistura de óxidos, foram utilizados os precursores e reagentes conforme Tabela 3, com quantidades estequiométricas previamente calculadas. Os reagentes utilizados foram o álcool isopropílico e Triton X-100.

Tabela 3: Precursores usados na produção por mistura de óxido

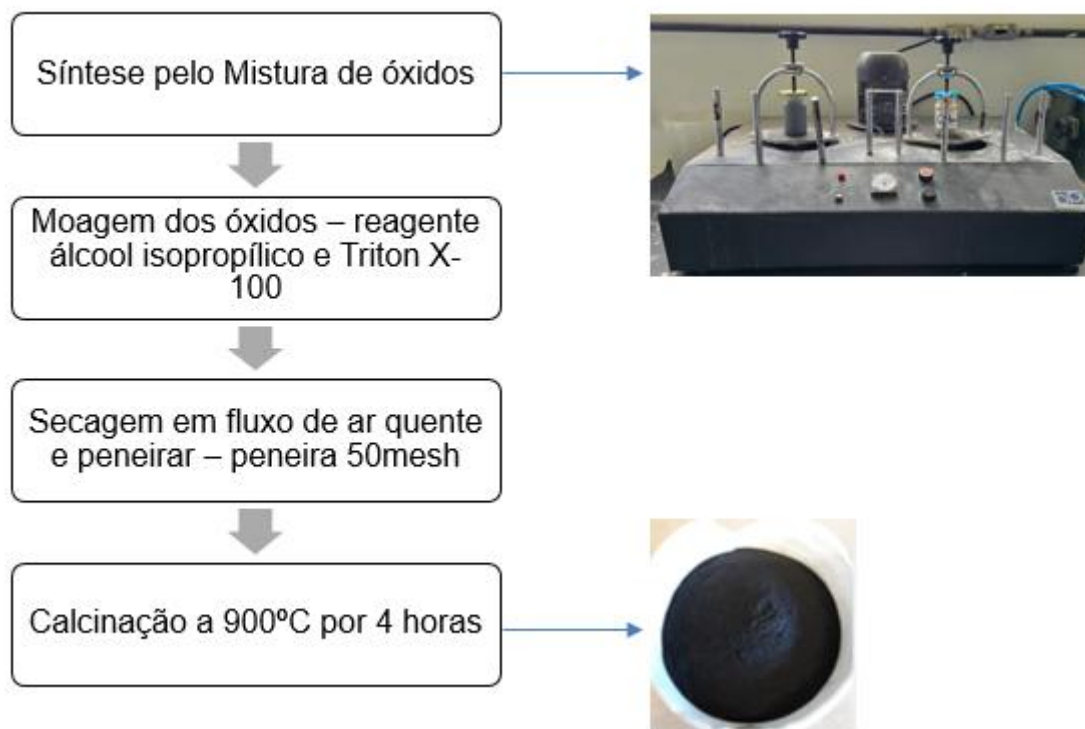
Precursor	Fórmula química	Pureza	Marca
Óxido de Lantânio	La_2O_3	99,9%	Sigma Aldrich
Óxido de Níquel	NiO	99,9%	Sigma Aldrich
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	99,9%	Sigma Aldrich
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	99,9%	Dinâmica
Triton X100	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$		
Álcool Isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$		

Fonte: A autora.

Os reagentes foram adicionados em um recipiente com esferas de zircônia, foi preenchido com álcool isopropílico e 0,5% de Triton X-100 em relação a massa dos pós atuando como dispersante; as composições foram colocadas em moinho excêntrico durante 6h consecutivas.

Após a moagem as composições foram secas sob fluxo de ar quente e peneiradas em uma peneira de 50mesh. Os pós foram calcinados a uma temperatura de 900°C durante 4h, para isso, foi utilizado um forno tipo mufla *EDG 3P-S* com taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento a 10°C/min. Posteriormente foi repetida a moagem, adicionando 1% do ligante PVB. Depois foi realizada novamente a calcinação a 900°C durante 4h, a secagem novamente e os pós foram peneirados em uma peneira de 50mesh (Figura 4).

Figura 4: Fluxograma síntese por mistura de óxido



Fonte: A autora.

4.3.1 Preparo do eletrólito para célula simétrica – BCZY

Para produzir o pó pela síntese de mistura de óxidos, foram utilizados os precursores e reagentes conforme Tabela 4, com quantidades estequiométricas previamente calculadas. Os reagentes utilizados foram o álcool isopropílico e Triton X-100.

Tabela 4: Precursores usados na produção por mistura de óxido BCZY

Precursor	Fórmula química	Pureza	Marca
Carbonato de bário	BaCO ₃	99,9%	Sigma Aldrich
Óxido de Cério	CeO ₂	99,9%	Sigma Aldrich
Óxido de zircônio	ZrO ₂	99,9%	Sigma Aldrich
Óxido de ítrio	Y ₂ O ₃	99,9%	Sigma Aldrich
Triton X100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		
Álcool Isopropílico	C ₃ H ₈ O		

Fonte: A autora.

As quantidades necessárias foram previamente pesadas com o auxílio de uma balança analítica, e para a realização da mistura de óxidos se acrescentou em um recipiente as quantidades necessárias dos óxidos de bário, céria, zircônia e itria juntamente com as esferas de zircônia em meio líquido de álcool isopropílico até cobrir as esferas de zircônia e dos óxidos e como dispersante utilizou-se de Triton X-100.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Os pós de LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 foram caracterizados por difração de raios X (DRX), pois esta análise permite a identificação da amostra através da caracterização de sua estrutura cristalina para avaliar as fases formadas. Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro *Rigaku*, com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° , e velocidade de varredura $2^\circ/\text{minuto}$.

4.5 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS PÓS

Os pós foram compactados por prensagem uniaxial com a pressão de 300 MPa à uma velocidade de 1 mm/min. A máquina de compressão utilizada foi *Shimadzu AG-I 300KN*. Para a confecção de corpos de prova compactados foi utilizado um molde de aço com diâmetro interno de 6,50 mm contendo uma fina camada de lubrificante ácido oleico. Em uma balança analítica, foi colocado aproximadamente 0,3 gramas de pó para cada pastilha a ser prensada.

A sinterização das amostras foi feita em um forno box *LINDBERG BLUE M*, e a temperatura de sinterização foi entre 1200°C - 1500°C para obter os corpos de prova.

4.5.1 Sinterização BCZY

Os pós foram compactados por prensagem uniaxial com a pressão de 300 MPa à uma velocidade de 1 mm/min. A máquina de compressão utilizada foi *Shimadzu AG-I 300KN*. Para a confecção de corpos de prova compactados foi utilizado um molde de aço com diâmetro interno de 8 mm contendo uma fina camada de lubrificante

ácido oleico. Em uma balança analítica, foi colocado aproximadamente 0,2 gramas de pó para cada pastilha a ser prensada.

A sinterização das amostras foi feita em um forno box *LINDBERG BLUE M*, e a temperatura de sinterização foi entre 1600°C com patamar de 600°C/30 min para obter os corpos de prova.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras de LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355, foram caracterizadas por densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância (EI), e espectroscopia de Raman.

4.6.1 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes (Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA))

As medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção da água foram realizadas para avaliar a densificação das amostras após a sinterização.

A DA considera o volume total da amostra, inclusive o espaço vazio entre os grãos que a compõem. A PA foi definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta.

Para os cálculos de densidade aparente e porosidade aparente foram efetuadas as seguintes medidas:

- a) Peso seco (P_s): determinado após as amostras permanecerem durante 24 horas em estufa em 110°C.
- b) Peso imerso (P_i): determinado após as amostras permanecerem durante 24 horas imersas em água destilada. O valor foi obtido com o auxílio de uma balança hidrostática.
- c) Peso úmido (P_u): As amostras foram levemente secas com papel umedecido após estarem imersas.

A densidade da água (ρ_{H_2O}) foi medida em temperatura ambiente. Foram feitas análises em todas as amostras sinterizadas. Para calcular a DA foi utilizada a Equação 3, sendo o resultado obtido em g/cm³:

$$DA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (3)$$

Para calcular a PA foi utilizada a 4, sendo o resultado obtido em porcentagem:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (4)$$

4.6.2 Difração de Raios X (DRX)

As amostras sinterizadas de LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 e foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro *Rigaku*, com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° , e velocidade de varredura $2^\circ/\text{minuto}$.

O refinamento de Rietveld foi aplicado aos difratogramas das amostras sinterizadas com o objetivo de confirmar as fases cristalinas formadas e obter parâmetros estruturais quantitativos. Esse método baseia-se no ajuste de um padrão de difração calculado a partir de um modelo cristalográfico conhecido, permitindo refinar simultaneamente fatores instrumentais e parâmetros estruturais, como parâmetros de rede, posições atômicas, anisotropia e termos de alargamento associados a tensões de rede e tamanho de cristalitos.

As análises foram realizadas utilizando o software *FullProf Suite*, a partir dos dados coletados por DRX. A função de perfil adotada foi do tipo Pseudo-Voigt, e o background foi modelado por função polinomial. Foram refinados os fatores escalares, parâmetros de rede, largura e forma dos picos, deslocamento zero e parâmetros microestruturais. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelos fatores R_p , R_{wp} e pelo parâmetro estatístico χ^2 , considerando valores reduzidos como indicativos de boa correlação entre os dados observados (Y_{obs}) e calculados (Y_{calc}).

O método permitiu identificar e quantificar a fase perovskita predominante nas principais composições, além de detectar pequenas quantidades de fases secundárias, quando presentes. Os parâmetros de rede obtidos forneceram suporte para a avaliação das distorções estruturais associadas à dopagem com Ca^{2+} e sua relação com a estabilidade estrutural das amostras.

O refinamento de Rietveld complementou a análise qualitativa dos difratogramas, reforçando a interpretação estrutural e garantindo maior confiabilidade na identificação das fases e na determinação dos parâmetros cristalográficos.

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a análise da microestrutura, morfologia dos grãos e distribuição de poros das amostras cerâmicas sinterizadas.

Para a realização das análises, os corpos de prova sinterizados foram fraturados mecanicamente, de modo a expor a seção transversal representativa da microestrutura interna do material. As superfícies fraturadas foram utilizadas diretamente para observação em MEV, sem a necessidade de polimento prévio, procedimento comumente adotado para materiais cerâmicos quando o objetivo é a avaliação qualitativa da morfologia e da porosidade.

As amostras fraturadas foram então encaminhadas para análise em microscópio eletrônico de varredura, sendo obtidas imagens em diferentes ampliações, permitindo a caracterização da microestrutura, tamanho e forma dos grãos, bem como da distribuição e conectividade dos poros.

4.6.4 Espectroscopia de Impedância (EI)

A condutividade eletrônica das amostras foi calculada a partir dos valores de resistência resultantes da EI, a qual foi realizada por meio de um Potenciostato *Autolab*, modelo *PGSTAT30*. Antes da medição as amostras foram preparadas separadamente.

Os corpos de provas, de todas as composições, foram preparados superficialmente com lixa d'água 600 mesh, depois pintadas com tinta platina marca *Fuelcellmaterials*, e então aquecidas com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e queimadas a 1100°C durante 30 minutos em um forno box *LINDBERG BLUE M*. para a fixação do eletrodo.

Todas as amostras foram medidas entre os eletrodos com uma tensão de

300mV, medindo as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência entre de 1 Hz até 1MHz. A realização das medidas em temperaturas de 300°C a 700°C, sendo feita a leitura a cada 50°C. A tensão alternada utilizada foi de 300mV e frequência de 1 Hz até 1MHz.

Os dados gerados pelo potenciostato foram enviados para o software FRA (Frequency Response Analyser), esses dados foram inseridos no software Zplot Zview, onde os resultados puderam ser analisados e determinada a resistividade do material. Os resultados fornecidos pelo software, pela interseção da curva de ensaio com o eixo real Z' , e foi possível converter os valores de resistividade e condutividade. Os resultados das análises foram interpretados por meio do software Frequency Resnponse Analyzer (FRA), o qual irá obter os resultados diretamente do potenciostato/galvanostato e transmitirá para o Zplot Zview2, utilizado para avaliar dos resultados obtidos e determinar a resistência do material. A resistência foi convertida para resistividade por meio da Equação 5:

$$\rho = \frac{R \cdot e}{A} \quad (5)$$

Onde:

ρ : resistividade ($\Omega \cdot m$)

R : resistência elétrica (Ω)

e : espessura da amostra (m)

A : área de seção da amostra (m^2)

A partir da resistividade foi possível encontrar o valor de condutividade (σ) do material, conforme é mostrado na Equação 6, e com o valor de σ foi possível calcular a energia de ativação (E_a) por meio da equação de Arrhenius, mostrada na Equação 6

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (6)$$

Sendo que:

T = a temperatura absoluta (K)

E_a = energia de ativação

k = constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

A espectroscopia de impedância é uma técnica não invasiva que permite analisar a resposta elétrica da célula em uma ampla faixa de frequências, revelando detalhes sobre os processos de transporte iônico e eletrônico nas células a combustível de óxido sólido.

4.6.4.1 Espectroscopia de Impedância (EI) – Célula simétrica LCNC9155 | BCZY | LCNC9155

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EI) foi empregada para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos, com ênfase na resposta elétrica associada aos processos de polarização por meio de medições em célula simétrica do tipo eletrodo | eletrólito | eletrodo, operando em sistema aberto, sem controle da composição gasosa, conforme descrito no procedimento experimental.

O corpo de prova utilizado para montar a célula simétrica foi preparado com uma pastilha de BCZY (eletrólito) pintada com tinta da mistura de 0,1gr de terpineol com 0,005gr de PVB e 0,1gr do pó da composição LCNC9155 calcinada, e levada para secar a uma temperatura de 90°C. Depois o corpo de prova foi pintado com tinta platina marca *Fuelcellmaterials*, e então aquecida com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e queimadas a 1100°C durante 30 minutos em um forno box *LINDBERG BLUE M.* para a fixação.

Para a preparação das células simétricas, pastilhas do eletrólito foram previamente sinterizadas, sobre as quais os eletrodos foram depositados em ambas as faces, garantindo geometrias simétricas. As dimensões geométricas das amostras, incluindo diâmetro do eletrodo, espessura da amostra e área efetiva de contato eletrodo–eletrólito, foram utilizadas para o cálculo dos parâmetros elétricos.

Os dados experimentais obtidos foram analisados por meio do software ZView, a partir da interseção do arco de impedância com o eixo real Z' , permitindo a determinação da resistência total do sistema. A resistência de polarização (RP) foi extraída dos ajustes dos espectros de impedância, enquanto a resistência específica de área (ASR) foi calculada a partir da relação conforme Equação 7

$$ASR = RP.A \quad (7)$$

Onde RP corresponde à resistência de polarização obtida experimentalmente (Ω) e A representa a área geométrica do eletrodo (cm^2).

A condutividade elétrica foi então determinada a partir dos valores de resistência total e das dimensões geométricas da amostra, possibilitando a análise do comportamento de condução em função da temperatura. Os resultados foram posteriormente utilizados para a construção dos diagramas de Arrhenius e para a avaliação da energia de ativação associada aos mecanismos de transporte de carga nas células simétricas analisadas.

4.6.5 Espectroscopia de Raman

A análise por espectroscopia de Raman foi utilizada para complementar as informações geradas pela Difração de Raios-X (DRX). O procedimento foi realizado com o espectrômetro Raman da Bruker, disponível no LABMU.

O laser verde determinado foi utilizado para realizar a agitação e a escolha desse laser tem como objetivo reduzir ao máximo o risco de danos térmicos ou fotoquímicos às amostras.

O intervalo determinado foi de 0 a 1800 cm^{-1} , que é ideal para capturar as bandas vibracionais características das composições analisadas.

A análise por espectroscopia de Raman permitiu levantar informações sobre a microestrutura das amostras, complementando os resultados já obtidos pela DRX, permitindo avaliar a desordem e os defeitos nas estruturas cristalinas, o que é importante para entender as propriedades eletrônicas e químicas dos materiais que estão sendo analisados para utilização em eletrodos de células a combustível de óxido sólido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados deste trabalho são apresentados, sendo divididos em tópicos referentes aos resultados do processo de calcinação, compactação, sinterização, propriedades físicas, DRX, MEV, medida elétrica de $\text{LaCaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS

Após síntese dos pós conforme descritas na Seção 4.2 e 4.3. as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) com o objetivo de avaliar a formação de fase e a influência da rota de síntese na estrutura.

5.1.1 Difratometria de Raios X – DRX

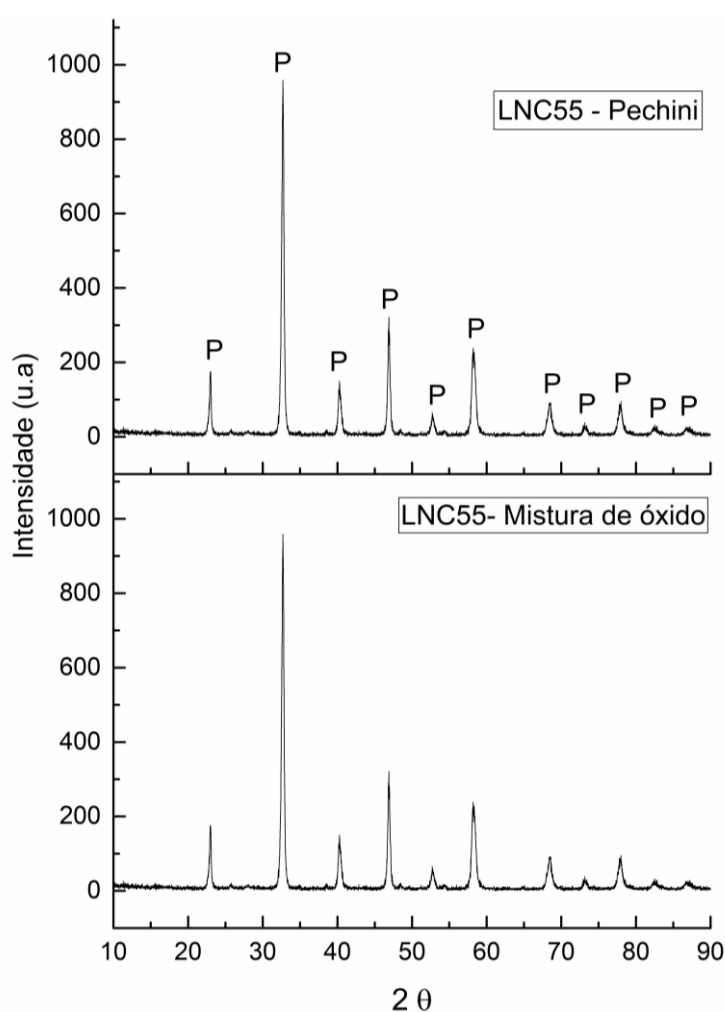
A Figura 5 apresenta o difratograma das amostras da composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LNC55) obtidas por dois métodos de síntese distintos: Pechini modificado e mistura de óxidos, ambas calcinadas a 900°C por 4 horas. Em ambas as rotas de síntese, observou-se a formação predominante da fase perovskita, sem indícios de picos adicionais que indicassem a presença de fases secundárias, como NiO ou Cr_2O_3 .

A coincidência dos picos experimentais com os padrões de referência (PDF 83-1327 - *Lanthanum Chromium Oxide* – Ortorrômico - Pnma) e a ausência de pico de fases secundárias, evidencia que a substituição parcial de Cr por Ni foi incorporada à estrutura perovskita. Os perfis de difração obtidos pelas duas rotas apresentaram boa qualidade estrutural, sem variações significativas na posição ou intensidade dos picos principais, indicando que a escolha do método de síntese não comprometeu a formação estrutural da fase LNC55.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que ambas as rotas de síntese avaliadas – Pechini modificado e mistura de óxidos – foram eficazes na obtenção da estrutura perovskita desejada para a composição LNC55, não havendo formação de fases secundárias após a calcinação a 900°C. O método Pechini modificado, embora promissor do ponto de vista químico, envolve o uso de precursores orgânicos e ácidos que, durante o processo de polimerização e calcinação, liberam volumes de gases, incluindo compostos nitrogenados e voláteis orgânicos. Além do impacto ambiental,

esse processo demanda cuidados adicionais com ventilação e segurança. Por outro lado, a rota por mistura de óxidos não gera efluentes líquidos nem emissão significativa de gases durante a calcinação, sendo, portanto, uma alternativa mais limpa e sustentável, alinhada aos princípios da química verde. Importante ressaltar que a composição LNC55 manteve estabilidade estrutural em ambas as rotas. Esses resultados indicam que ambas as rotas de síntese foram eficazes na obtenção da fase perovskita desejada para a composição LNC55, sem formação de fases secundárias detectáveis após a calcinação a 900 °C, evidenciando a estabilidade estrutural da composição frente às diferentes rotas de processamento.

Figura 5: Difratograma de raios X contínuo da composição LNC55 (Pechini modificado) e LNC55 (Mistura de óxido) – Calcinadas a 350°C e 900°C por 4 hr. P:Perovskita

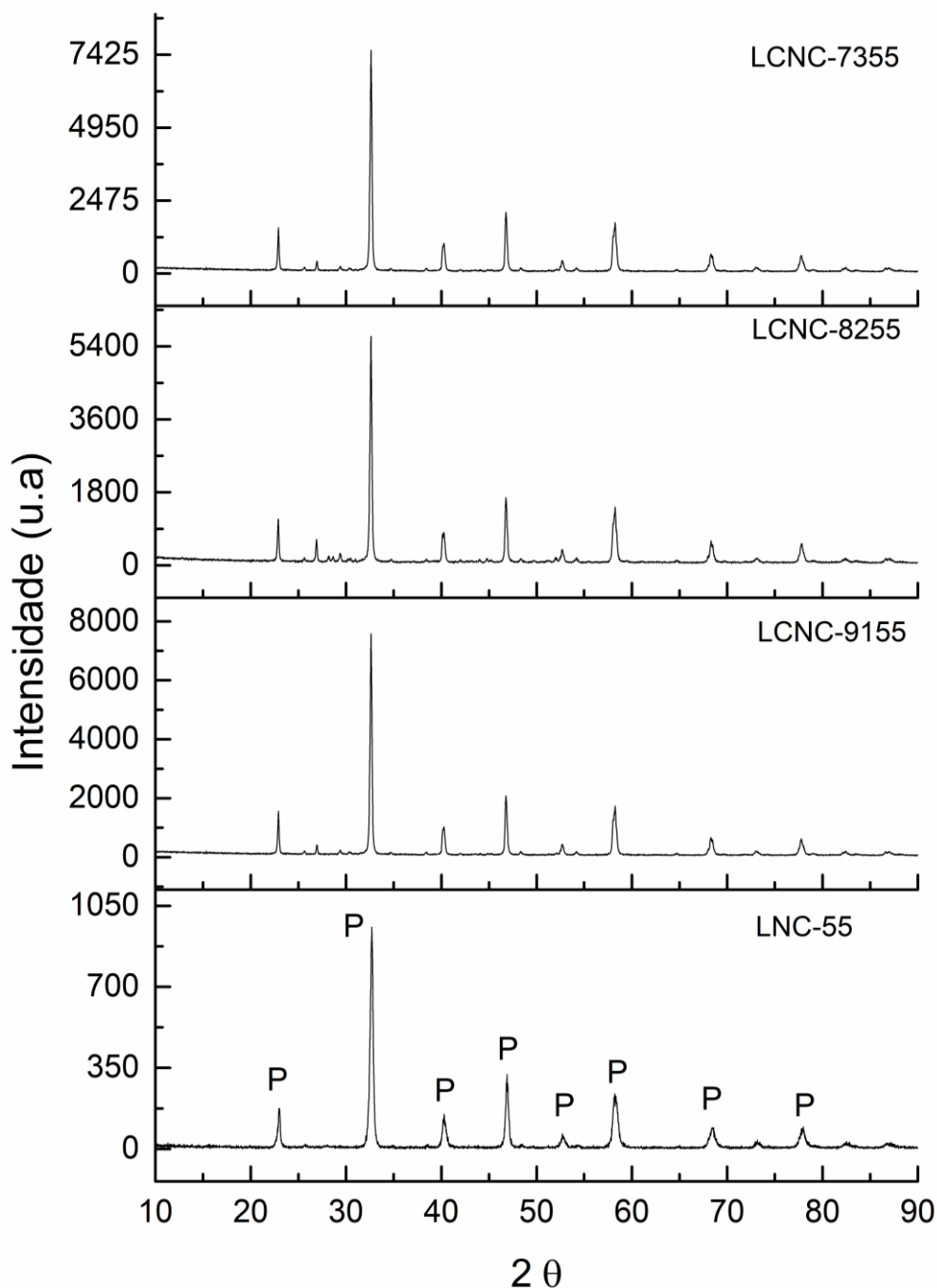


Fonte: A autora.

A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas obtidas por mistura de óxidos, referentes às composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355. Os padrões experimentais foram analisados com base na ficha de referência PDF 83-1327. Em todas as amostras foram observados picos característicos da estrutura perovskita, bem definidos e compatíveis com os padrões cristalográficos da fase desejada.

A análise comparativa entre os difratogramas evidencia que a adição progressiva de cálcio não alterou a formação da fase perovskita no processo de calcinação. A posição dos picos sugere que os íons de cálcio foram incorporados com sucesso na rede cristalina, sem causar distorções estruturais consideráveis.

Figura 6: Difratoograma de raios X contínuo das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255, LCNC7355 – Calcinadas a 350°C e 900°C por 4 hr.



Fonte: A autora.

Diante dos resultados obtidos para as amostras calcinadas, observa-se que todas as composições analisadas apresentaram formação da fase perovskita ortorrômbica, compatível com o padrão da ficha PDF 83-1327. A incorporação do cálcio nas diferentes proporções não ocasionou alterações estruturais significativas, evidenciando a formação das composições após a etapa de calcinação. Esses

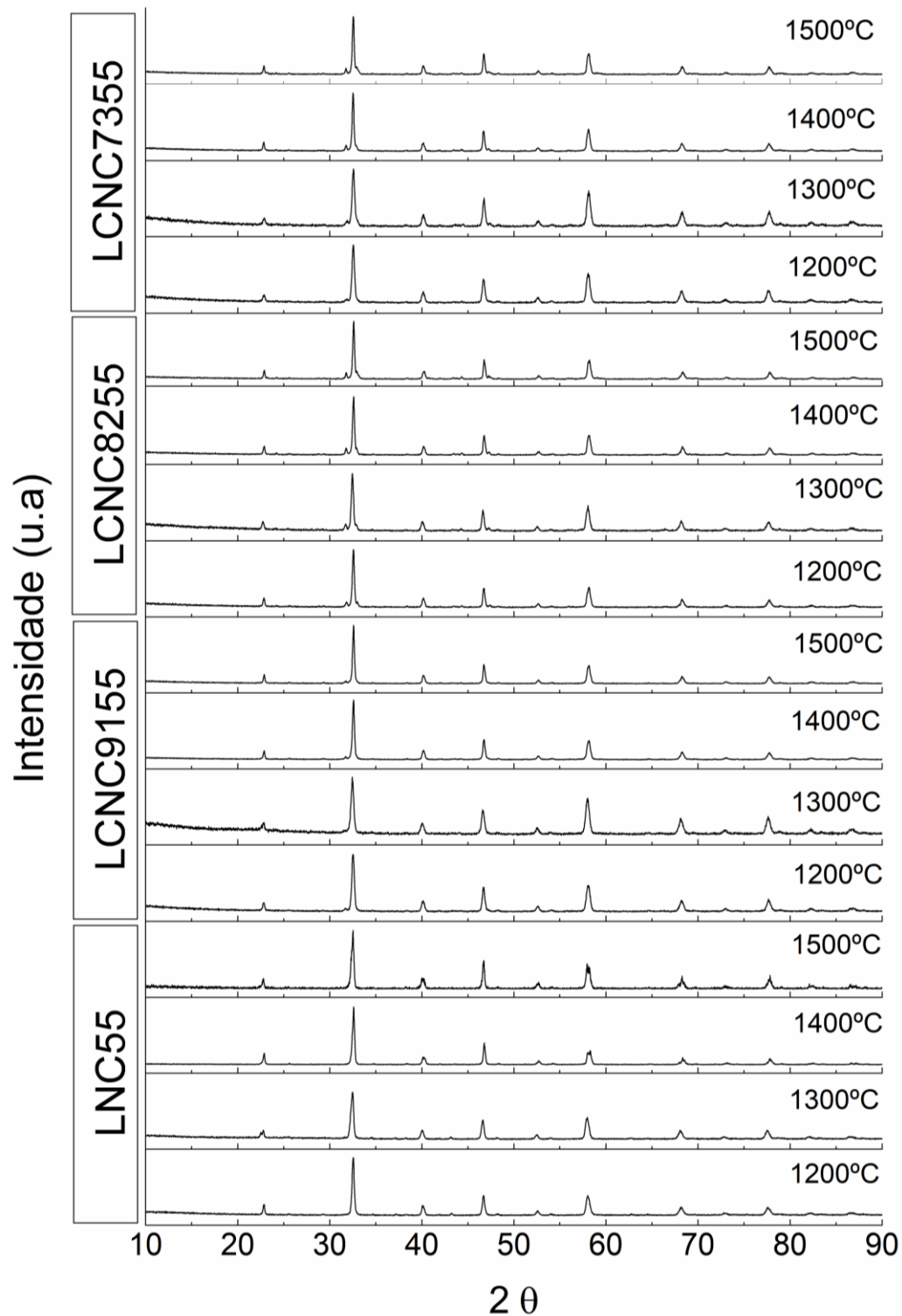
resultados reforçam a eficácia dos métodos de síntese aplicados e a viabilidade das formulações propostas.

Para as composições dopadas com cálcio (LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355), foi observada a presença de picos de baixa intensidade na faixa de 20° a 30° (2θ), ausentes na composição sem dopagem (LNC55). Esses picos adicionais podem estar relacionados a presença de pequenas quantidades de fase secundária, possivelmente formadas pelas matérias primas que não terminaram de reagir para formar a fase perovskita desejada.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

A Figura 7 apresenta os difratogramas das amostras sinterizadas das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355, sinterizadas em temperaturas entre 1200°C e 1500°C . Em todas as amostras foi observada a formação da estrutura perovskita, com picos bem definidos e compatíveis com os padrões cristalográficos da ficha PDF 83-1327, demonstrando que as fases formadas nas etapas de calcinação permaneceram estáveis após a sinterização em temperaturas de até 1500°C .

Figura 7: Difratoformas de raios X das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas entre 1200°C e 1500°C

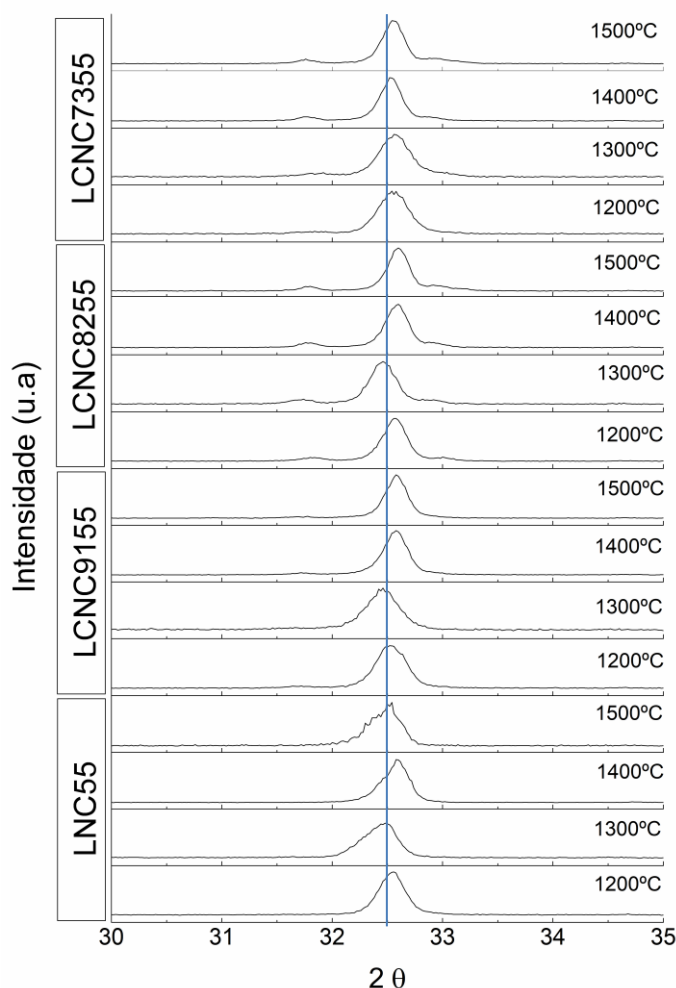


Fonte: A autora.

A Figura 8 apresenta a ampliação da região entre 30° e 35° (2θ) dos difratogramas das amostras sinterizadas, permitindo uma análise mais detalhada do

pico principal de difração, característico do plano (110) da estrutura perovskita ortorrômbica. Observa-se que, para as composições dopadas (LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355), em especial nas amostras sinterizadas em temperaturas mais elevadas, foi identificado um deslocamento para maiores ângulos do pico principal ($\sim 32,5^\circ 2\theta$). Esse comportamento está relacionado a distorções locais na rede cristalina, atribuídas à substituição de íons $\text{La}^{3+}=1,36\text{\AA}$ por $\text{Ca}^{2+}=1,34\text{\AA}$ no sítio A da estrutura perovskita (61). Este resultado evidencia a formação de solução sólida do Ca^{2+} em substituição aos íons La^{3+} na estrutura do LNC55.

Figura 8: Ampliação da região de 30° a 35° (2θ) dos difratogramas das amostras sinterizadas



Fonte: A autora.

Com o objetivo de aprofundar a análise da estabilidade estrutural, procedeu-se ao refinamento por Rietveld com foco nas composições LNC55 e LCNC9155 sinterizadas a 1300°C , selecionadas por apresentarem simultaneamente maior estabilidade de fase, melhores resultados elétricos e porosidade funcional adequada.

Esse refinamento permitiu a obtenção de parâmetros de rede, volume da célula unitária e fatores de ajuste, complementando de forma quantitativa a análise qualitativa dos difratogramas.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras LNC55 e LCNC9155 sinterizadas a 1300°C. Observa-se que ambas as amostras exibem bom grau de qualidade estrutural e boa qualidade de ajuste, com valores de χ^2 e fatores R (R_p e R_{wp}) dentro de limites adequados. Em ambas as composições, foi identificada predominância da fase perovskita, com quantificação superior a 98%. A amostra LNC55 apresentou traços da fase NiO (1,1% em peso) não reagido, enquanto a LCNC9155 apresentou vestígios da formação da fase La_2NiO_4 , também com uma quantidade 1,1% em peso.

A substituição parcial de La^{3+} por Ca^{2+} resultou em uma leve expansão dos parâmetros “a” e “b” da célula unitária da amostra LCNC9155, enquanto o parâmetro “c” apresentou uma pequena redução, levando a um aumento sutil do volume da célula de 235,34 Å³ (LNC55) para 235,47 Å³ (LCNC9155) (Tabela 5). Essa variação foi atribuída à diferença nos raios iônicos entre os cátions substituintes, que tende a causar distorções locais e reorientações nos octaedros NiO_6 . Resultados em perovskitas à base de lantânio sugerem que a dopagem com Ca^{2+} pode favorecer a sinterização e promover pequenas alterações estruturais sem comprometer a estabilidade da fase perovskita (62). Ao mesmo tempo, níveis mais elevados de dopagem têm sido associados à introdução de distorções na rede e defeitos cristalinos, com alteração nos parâmetros de rede (63). Além disso, estudos em sistemas similares mostram que alterações sutis dos parâmetros de rede, como deslocamento de pico, alargamento e redução de volume, são consistentes com a introdução de tensões de rede e microdeformações (64).

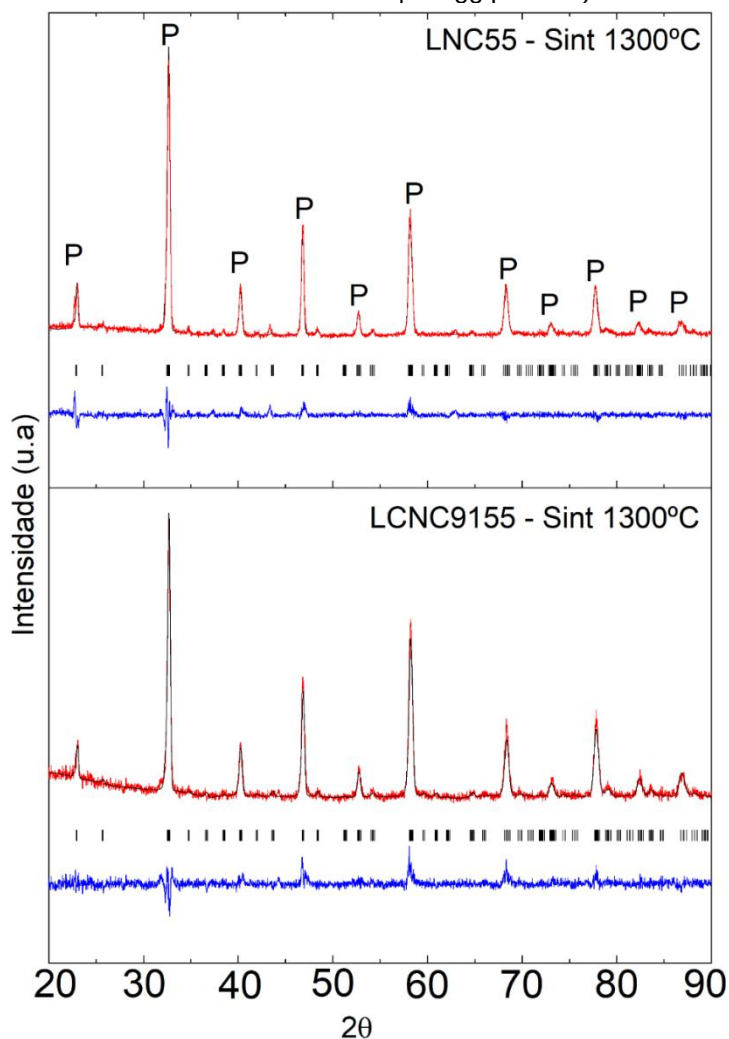
Complementarmente, o refinamento de Rietveld (Figura 9) corrobora o resultado observado de maneira qualitativa nos difratogramas a respeito da boa qualidade estrutural das composições analisadas. O difratograma gerado pelo refinamento (Y_{calc}) coincide com o gerado experimentalmente (Y_{obs}) e o traçado residual (linha azul) apresenta baixa dispersão, o que confirma a qualidade dos ajustes e a confiabilidade dos dados estruturais. A ausência de picos de difração relevantes relacionados a outras fases reforça a estabilidade da fase perovskita, mesmo após a modificação química promovida pela dopagem com cálcio.

Tabela 5: Parâmetros estruturais e fatores de qualidade obtidos por refinamento de Rietveld da composição LNC55 sinterizada a 1300°C

Parâmetros de amostra	LNC55		LCNC9155	
	LNC55	NiO	LCNC9155	La ₂ NiO ₄
Quantificação	98,9%	1,1%	98.9%	1.1%
Grupo espacial	P n m a	R-3m	P n m a	P 42/ncm
Nº do grupo espacial	62	166	62	138
Chi ²	1.12	1.12	1.29	1.29
Parâmetros da célula (Å)				
a	5.4863(2)	2.9545(5)	5.4903(4)	5.4950(6)
b	7.7755(4)	2.9545(5)	7.7792(3)	5.4950(6)
c	5.5168(2)	7.221(3)	5.5132(5)	12.41(1)
Vol. (UMA)	235.34(2)	54.59(3)	235.47(3)	374.8(4)
Fatores R (%)				
R _p	7.77	7.77	10.62	10.62
R _{wp}	10.07	10.07	14.19	14.19

Fonte: A autora.

Figura 9: Difratograma de raios X da composição LNC55 e LCNC9155 sinterizadas a 1300°C (• Yobs —Ycalc —Yobs-Ycalc | Bragg position)



Fonte: A autora.

Com base nesses resultados, é possível concluir que para a composição LNC55 a fase secundária identificada é oriunda da matéria prima que não reagiu. Já para a composição LCNC9155, a fase secundária é oriunda da formação de uma nova fase cuja origem ocorre pela decomposição de uma pequena quantidade da fase perovskita.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

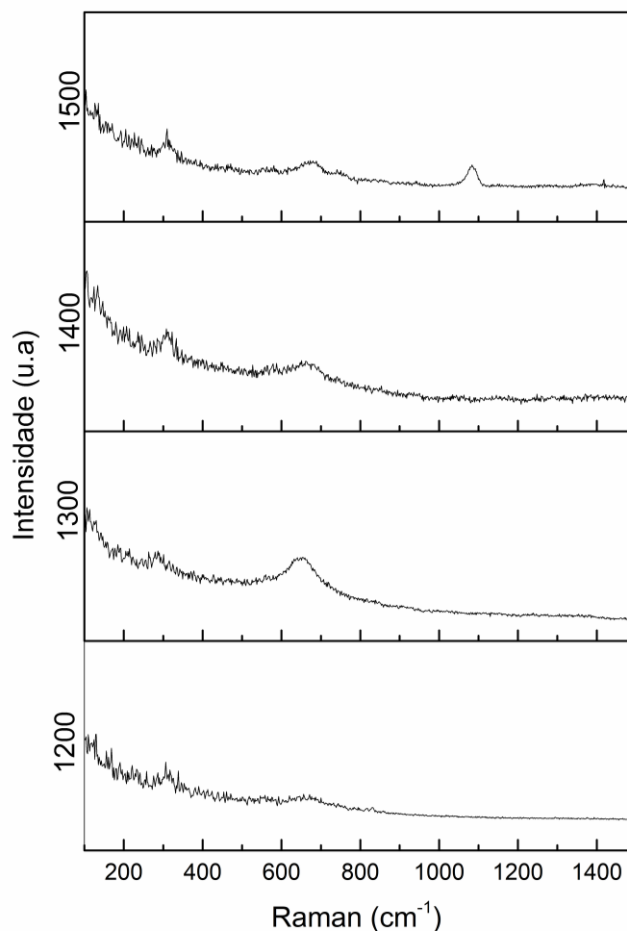
A espectroscopia Raman foi empregada neste trabalho como ferramenta complementar para investigação das composições cerâmicas com estrutura perovskita, com o objetivo de investigar distorções locais da rede cristalina, variações

de simetria local e efeitos da dopagem, que não são diretamente acessíveis por técnicas de caracterização estrutural como o DRX. Trata-se de uma técnica óptica baseada no espalhamento inelástico da luz, sensível a vibrações moleculares e modos de rede, sendo especialmente eficaz para detecção de distorções locais, alterações na simetria e identificação de fases secundárias mesmo em baixa concentração.

A análise Raman se mostra particularmente relevante no estudo de materiais com estrutura perovskita do tipo ABO_3 , uma vez que as vibrações dos octaedros BO_6 podem ser influenciadas por variações na composição química, dopagem iônica e grau de sinterização (65). Dessa forma, a técnica permite observar alterações estruturais sutis que não resultam necessariamente em mudanças na célula unitária, mas que podem afetar diretamente o desempenho eletroquímico dos materiais.

A Figura 10 apresenta os espectros Raman da composição LNC55 sinterizada nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C. Essa técnica foi utilizada com o objetivo de investigar possíveis alterações estruturais promovidas pela variação da temperatura de sinterização.

Figura 11: Espectros Raman da composição LNC55 sinterizada entre 1200°C e 1500°C



Fonte: A autora.

Os espectros exibem bandas características na faixa de 400 a 800 cm^{-1} , atribuídas às vibrações internas da estrutura perovskita do tipo ABO_3 , mais especificamente às vibrações dos octaedros BO_6 , formados por átomos de oxigênio ao redor dos cátions de sítio B (Ni e Cr). Essas vibrações refletem diretamente o grau de organização e a simetria da estrutura cristalina, sendo bastante sensíveis a mudanças microestruturais induzidas por sinterização.

As bandas observadas na região entre 400 e 800 cm^{-1} são atribuídas predominantemente aos modos de estiramento e flexão dos octaedros $(\text{Ni/Cr})\text{O}_6$, característicos de estruturas perovskitas do tipo ABO_3 . A banda em torno de 620 cm^{-1} está associada principalmente aos modos de estiramento simétrico dos octaedros BO_6 , sendo sensível ao grau de ordenamento estrutural e à presença de distorções locais induzidas por dopagem e sinterização. As bandas abaixo de 400 cm^{-1} estão

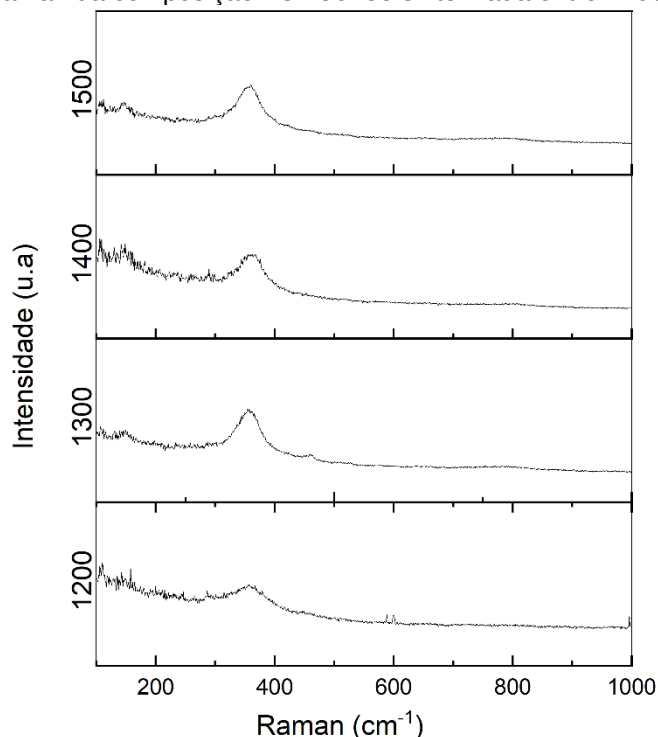
relacionadas a modos externos da rede, envolvendo deslocamentos dos cátions do sítio A (La/Ca) e rotações dos octaedros.

Com o aumento da temperatura, observa-se uma maior definição dos picos, especialmente para as amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C. Esse comportamento indica um aumento da boa qualidade estrutural e uma diminuição da desordem estrutural, corroborando os resultados obtidos por difração de raios X.

Já a amostra a 1500°C mantém a intensidade, possivelmente relacionado à formação de regiões com microestruturas distintas, como indicam também os dados de MEV e porosidade. Esses resultados indicam que, apesar do aumento da temperatura ajudar a organizar melhor a estrutura do material, temperaturas muito altas podem causar pequenas irregularidades que influenciam o comportamento observado no espectro.

A Figura 12 apresenta os espectros Raman da composição LCNC9155 sinterizada nas temperaturas de 1200 °C a 1500 °C. As bandas observadas entre aproximadamente 400 e 800 cm^{-1} são atribuídas predominantemente às vibrações internas dos octaedros $(\text{Ni/Cr})\text{O}_6$. As bandas abaixo de 400 cm^{-1} estão associadas a modos externos da rede, envolvendo deslocamentos dos cátions do sítio A (La/Ca) e rotações dos octaedros, sendo particularmente sensíveis a distorções estruturais e substituições catiônicas. Essas bandas são particularmente sensíveis a distorções locais, ao grau de ordenamento estrutural e à presença de substituições catiônicas — fatores que afetam a simetria e a rigidez dos octaedros e, portanto, a resposta vibracional detectada por Raman.

Figura 13: Espectros Raman da composição LCNC9155 sinterizada entre 1200°C e 1500°C



Fonte: A autora.

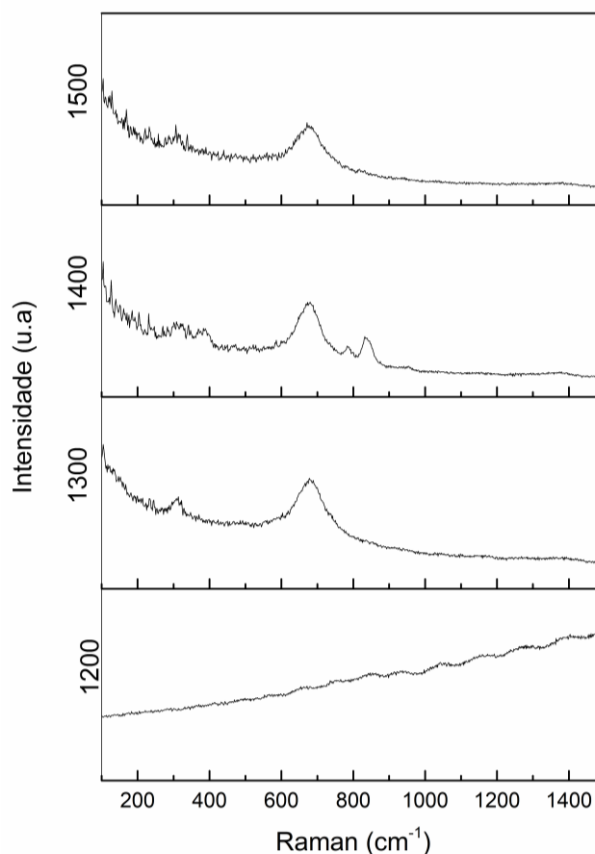
Com o aumento da temperatura de sinterização, observa-se uma definição mais clara dos picos, comportamento mais evidente para as amostras sinterizadas a 1300 °C e 1500 °C. Esse aprimoramento do sinal indica boa qualidade estrutural e redução da desordem estrutural, em concordância com os resultados obtidos por difração de raios X, que já apontavam para uma estrutura perovskita estável nessa faixa de temperatura. A amostra sinterizada a 1300 °C apresenta um espectro mais definido, com bandas mais estreitas e intensas, sugerindo que essa condição favorece o equilíbrio entre densificação e preservação da estrutura perovskita.

A amostra sinterizada a 1500 °C mantém a presença das principais bandas, o que pode estar relacionado à formação de diferentes níveis de densificação ou heterogeneidades locais, como indicado pelas análises de porosidade e MEV. Apesar de a alta temperatura contribuir para maior organização estrutural, valores muito elevados podem induzir pequenas irregularidades microestruturais que refletem no comportamento vibracional registrado nos espectros Raman.

A Figura 14 apresenta os espectros Raman da composição LCNC8255 sinterizada nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C. Observa-se, de forma geral, a presença de uma banda larga com máximo de intensidade entre 350 e

400 cm^{-1} , região associada às vibrações características da estrutura perovskita do tipo ABO_3 , com possíveis modos de deformação e estiramento de octaedros $(\text{Ni/Cr})\text{O}_6$.

Figura 15: Espectros Raman da composição LNC8255 sinterizada entre 1200°C e 1500°C



Fonte: A autora.

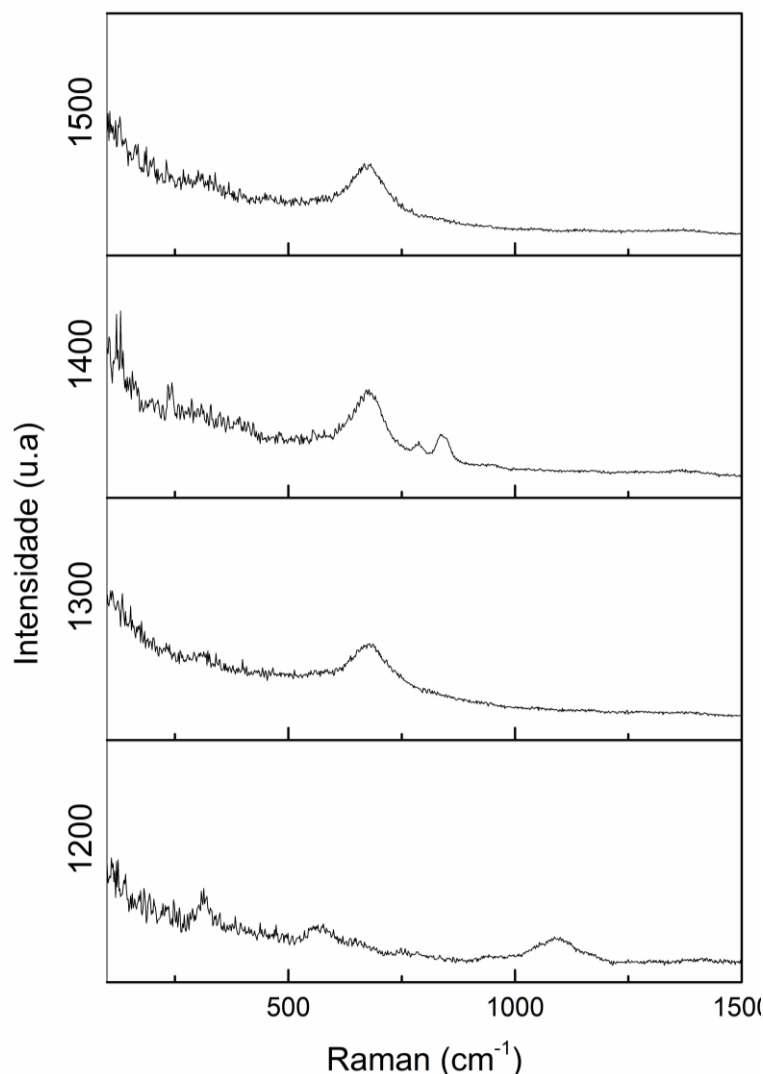
Na amostra sinterizada a 1200°C, nota-se uma banda menos intensa e de contorno difuso, indicando que a estrutura ainda se apresenta com baixo grau de ordenamento e elevada porosidade. Com o aumento da temperatura para 1300°C, o espectro revela um ganho em intensidade e uma leve definição da banda principal, sugerindo melhora na qualidade e uniformidade.

A 1400°C, apesar da densificação acentuada observada por outras técnicas, não se nota um ganho proporcional na definição espectral, o que pode indicar que, mesmo com a redução da porosidade, há limitação no desenvolvimento da ordenação estrutural. Já na temperatura de 1500°C, há uma leve perda na intensidade e um alargamento da banda, possivelmente devido a tensões internas ou surgimento de domínios estruturais distintos, resultado de uma densificação excessiva ou redistribuição local dos íons na rede.

Assim, os resultados de espectroscopia Raman para a composição LCNC8255 confirmam que a temperatura de 1300°C oferece melhores condições para estabilização da estrutura cristalina, sem provocar os efeitos colaterais que podem surgir em temperaturas mais elevadas. Estes achados são coerentes com os dados discutidos nos resultados de MEV, Espectroscopia de impedância e DRX, reforçando a importância do controle térmico para otimização da microestrutura e das propriedades funcionais dos eletrodos cerâmicos.

A Figura 16 apresenta os espectros Raman da composição LCNC7355 sinterizada nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C. Em todas as amostras, observa-se uma banda larga centrada entre 350 e 400 cm^{-1} , atribuída às vibrações de modos Raman típicos de estruturas perovskitas com distorções na rede relacionadas aos octaedros $(\text{Ni/Cr})\text{O}_6$.

Figura 17: Espectros Raman da composição LNC7355 sinterizada entre 1200°C e 1500°C



Fonte: A autora.

A amostra sinterizada a 1200°C apresenta sinal mais fraco e alargado, indicando menor ordenamento estrutural, compatível com uma microestrutura porosa e com baixa densificação. A 1300°C e 1400°C, a banda principal torna-se mais intensa e definida, sugerindo maior qualidade estrutural e uma melhor organização da estrutura cristalina — resultado condizente com os valores intermediários de porosidade e maior densidade observados nesses patamares térmicos. Já a amostra sinterizada a 1500°C exibe um leve alargamento e redução da intensidade da banda, o que pode estar relacionado ao surgimento de regiões com diferentes tensões internas ou até mesmo ao aparecimento de heterogeneidades locais, conforme observado em outras análises.

Esses dados reforçam os resultados obtidos na Difractometria de Raios X - DRX, Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia de Impedância - EI, demonstrando que a sinterização a 1300°C proporciona uma microestrutura equilibrada, com boa densificação, porosidade funcional e desempenho elétrico satisfatório. A análise Raman, portanto, indica estabilidade estrutural local dentro da resolução da técnica Raman da composição dopada com altos teores de cálcio, mesmo em faixas de temperatura elevadas. Esta técnica apresenta potencial para monitoramento in situ das reações na superfície do eletrodo (66).

Os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman contribuíram de forma complementar para a caracterização estrutural das composições analisadas. A presença de bandas vibracionais típicas de estruturas do tipo perovskita foi observada em todas as amostras, com variações na intensidade e na largura de banda associadas à dopagem com cálcio e à temperatura de sinterização. A comparação com o estudo de Chaban et al. (2010), que investigou filmes finos de LaNiO_3 , reforça a interpretação dos espectros obtidos, uma vez que os modos vibracionais observados, como o A_{1g} relacionado à rotação dos octaedros $[\text{NiO}_6]$, também foram identificados em nossas amostras sinterizadas (67). Embora o trabalho citado tenha sido conduzido em filmes finos, as similaridades entre os espectros sugerem que os mecanismos de distorção estrutural e relaxamento térmico descritos também podem estar presentes nas amostras volumétricas analisadas neste estudo.

Assim, a técnica Raman revelou-se uma ferramenta sensível para indicar alterações na ordem estrutural local, fortalecendo as evidências previamente obtidas por DRX, MEV, densidade e impedância elétrica, e reafirmando a estabilidade estrutural das fases perovskitas formadas, mesmo diante da substituição iônica promovida pela dopagem.

5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS

A Tabela 6 apresenta os dados de porosidade aparente, densidade aparente e porcentagem da densidade teórica das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355, sinterizadas entre 1200°C e 1500°C. A avaliação dessas propriedades

permite compreender a influência que a dopagem com cálcio e a temperatura de sinterização geram no comportamento de sinterabilidade das amostras.

De forma geral, observou-se que o aumento da temperatura promove uma redução significativa da porosidade aparente e um aumento progressivo da densidade aparente, indicando maior grau de sinterização e fechamento dos poros. As composições dopadas apresentaram comportamento diferenciado em relação à composição base LNC55, sendo que a incorporação de cálcio favoreceu a densificação em temperaturas mais baixas. Essa tendência é visível a partir de 1300°C, especialmente para LCNC8255 e LCNC7355, cujos valores de porosidade caíram para um valor abaixo de 5% já a partir de 1400°C, evidenciando alta densificação.

A faixa ideal de porosidade para aplicação em eletrodos é entre 20% e 40%, garantindo porosidade interconectada para transporte de gases sem comprometer a integridade mecânica dos corpos de prova (68). Dentro desse intervalo, destacam-se as seguintes condições experimentais: LNC55 a 1300 e 1400°C, LCNC9155 a 1300°C, LCNC8255 a 1300°C (ligeiramente abaixo do limite inferior, com 19,21%) e LCNC7355 a 1300°C. Para estas composições estudadas, essas condições de processamento são as mais adequadas para aplicação como eletrodos em CaCOS.

As densidades aparentes alcançadas refletem diretamente essa evolução, com valores máximos de 6,3 g/cm³, próximos à densidade teórica estimada. O aumento expressivo da densidade teórica relativa (até 93,9%) reforça a eficiência do processo de sinterização, especialmente para a composição LCNC9155.

A sinterização a 1500°C, apresenta a mais alta densidade e a mais baixa porosidade. Esta condição apesar de ser uma condição desejada para a maior parte das aplicações de materiais cerâmicos, se afasta do intervalo ideal de porosidade funcional para aplicação como eletrodo. Para eletrodo uma densificação excessiva pode dificultar o fornecimento dos gases, e prejudicar o desempenho eletroquímico durante a operação de uma célula a combustível.

Tabela 6: Propriedades físicas das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas entre 1200°C e 1500°C, determinadas pelo princípio de Arquimedes

		LNC55	LCNC9155	LCNC8255	LCNC7355
Porosidade Aparente (%)	1200°C	45,4	38,5	37,2	24,5
	1300°C	36,1	28,2	19,2	21,6
	1400°C	41,9	6,5	6,6	4,3
	1500°C	29,2	4,9	2,3	2,9
Densidade (g/cm³)	1200°C	3,7	4,0	4,0	3,6
	1300°C	4,3	4,8	4,1	5,1
	1400°C	3,9	6,1	5,2	5,7
	1500°C	4,8	6,8	6,3	6,1
Densidade Teórica (%)	1200°C	54,2	55,6	52,0	42,2
	1300°C	63,3	66,7	--	--
	1400°C	57,9	84,5	--	--
	1500°C	70,4	93,9	--	--

Fonte: A autora.

Portanto, os dados obtidos indicam que a temperatura de 1300°C é a mais adequada para alcançar microestruturas adequadas para utilização como eletrodos em todas as composições estudadas. Já a temperatura de sinterização de 1200°C também é adequada para as composições dopadas com Ca, demonstrando a maior sinterabilidade destas composições, quando comparadas com a composição não dopada (LNC55).

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355, sinterizadas a 1200°C, 1300°C e 1500°C, são apresentadas nas Figura 19 a Figura 18, respectivamente. As

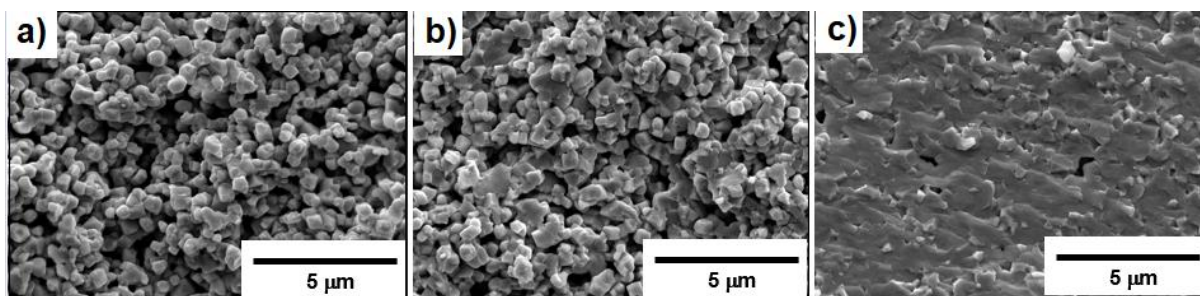
imagens foram obtidas com ampliação que permite a análise da morfologia dos grãos, da distribuição de poros nas amostras em função da temperatura de sinterização.

De modo geral, observa-se que as amostras sinterizadas a 1200°C apresentam maior porosidade superficial, com grãos bem definidos e espaçamento entre partículas visível. Esse comportamento é evidente nas composições LNC55 e LCNC9155, cujas microestruturas indicam baixa coalescência entre os grãos e presença de regiões porosas interconectadas. Essa condição é compatível com os resultados de porosidade aparente obtidos (tópico 5.4), que apontaram valores de 45,4% para LNC55 e 38,5% para LCNC9155 a 1200°C.

A partir de 1300°C, nota-se uma redução significativa da porosidade e maior compactação dos grãos. As composições dopadas com cálcio — LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 — demonstram microestruturas mais densificadas e homogêneas, com poros visivelmente menores e melhor distribuídos. Essa observação é coerente com os valores de porosidade medidos para essas composições a 1300°C: 28,2% para LCNC9155, 19,2% para LCNC8255 e 21,6% para LCNC7355.

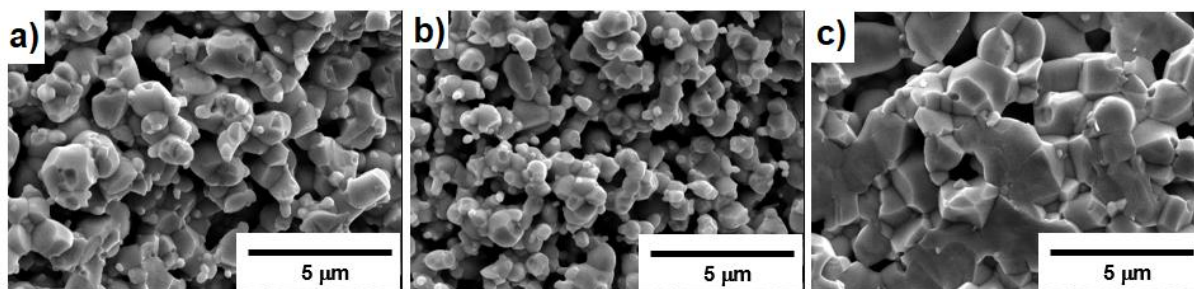
Já as imagens obtidas a 1500°C evidenciam elevada densificação, com contornos de grãos menos definidos, crescimento granular e praticamente ausência de poros visíveis, indicando densificação avançada. As composições LCNC7355 e LCNC8255, neste estágio, exibem microestruturas bastante compactas, com porosidade aparente de apenas 2,9% e 2,3%, respectivamente. Embora estruturalmente consistentes, essas características podem limitar o desempenho das amostras como eletrodos, uma vez que a ausência de poros interconectados dificulta a difusão de gases e compromete a eficiência eletroquímica.

Figura 19: Imagens MEV de fratura para a) LNC55 sinterizado a 1200°C, b) LNC55 sinterizado a 1300°C e c) LNC55 sinterizado a 1500°C



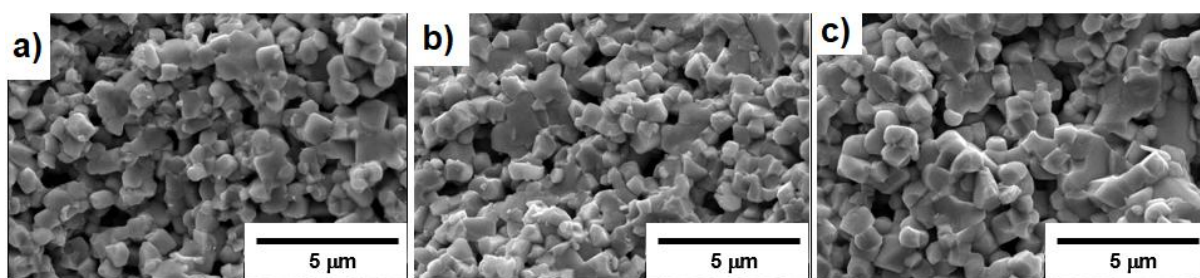
Fonte: A autora.

Figura 20: Imagens MEV de fratura para a) LCNC9155 sinterizado a 1200°C, b) LCNC9155 sinterizado a 1300°C e c) LCNC9155 sinterizado a 1500°C



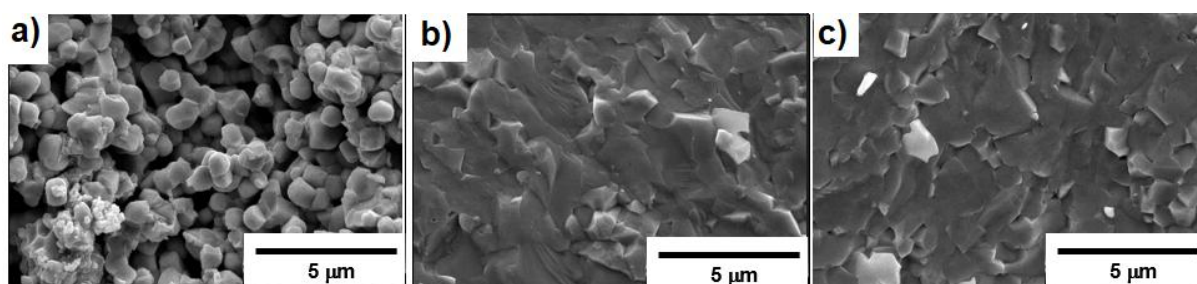
Fonte: A autora.

Figura 21: Imagens MEV de fratura para a) LCNC8255 sinterizado a 1200°C, b) LCNC8255 sinterizado a 1300°C e c) LCNC8255 sinterizado a 1500°C



Fonte: A autora.

Figura 22: Imagens MEV de fratura para a) LCNC7355 sinterizado a 1200°C, b) LCNC7355 sinterizado a 1300°C e c) LCNC7355 sinterizado a 1500°C



Fonte: A autora.

As análises microestruturais obtidas por MEV confirmam os resultados apresentados no tópico 5.4, demonstrando que a temperatura de 1300°C representa uma condição de sinterização equilibrada, com manutenção da porosidade funcional e microestrutura suficientemente coesa — característica de grande importância para aplicações em eletrodos cerâmicos porosos em células a combustível de óxido sólido.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI)

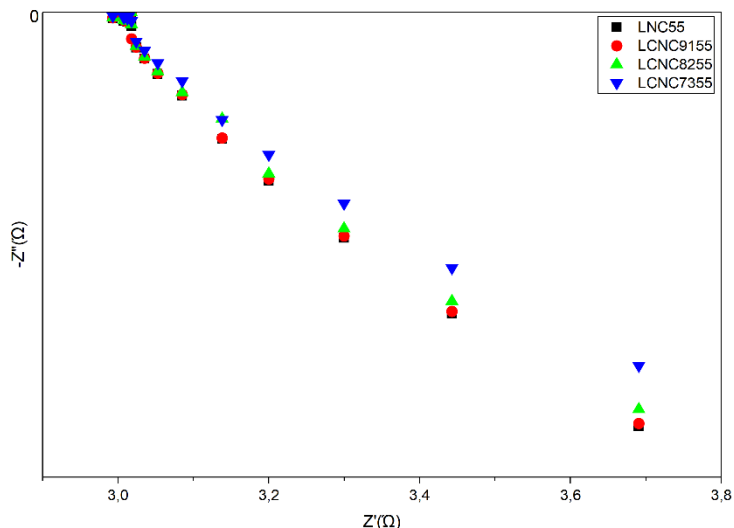
A técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) foi aplicada com o objetivo de investigar o efeito da porosidade, da composição e da atmosfera de gases sobre o comportamento elétrico das amostras cerâmicas. Para garantir a comparabilidade entre os dados e minimizar interferências associadas a diferentes estágios de sinterização, as análises foram concentradas em amostras sinterizadas a 1300°C, temperatura na qual foi observada a melhor faixa de porosidade funcional (entre 20% e 40%), conforme os dados discutidos no tópico 5.4.

Essa faixa de porosidade é considerada ideal para eletrodos de células a combustível de óxido sólido, pois permite o equilíbrio entre condutividade eletrônica e transporte gasoso eficiente. A escolha dessa temperatura também visa reduzir a influência de porosidade excessiva (como ocorre em 1200°C) ou densificação extrema (comum a 1500°C), que poderiam mascarar o efeito real da composição sobre o desempenho elétrico.

Os resultados obtidos pelo potenciostato estão apresentados na Figura 23. Com essa análise foi possível confirmar a alta condutividade das composições visto

que os valores de $-Z''$ são negativos, indicando uma componente indutiva de impedância.

Figura 23: Resultados obtidos pelo potenciostato - LNC55, LCNC9155, LCNC8255, LCNC7355- Sinterizadas a 1300°C – Medidas a 600°C

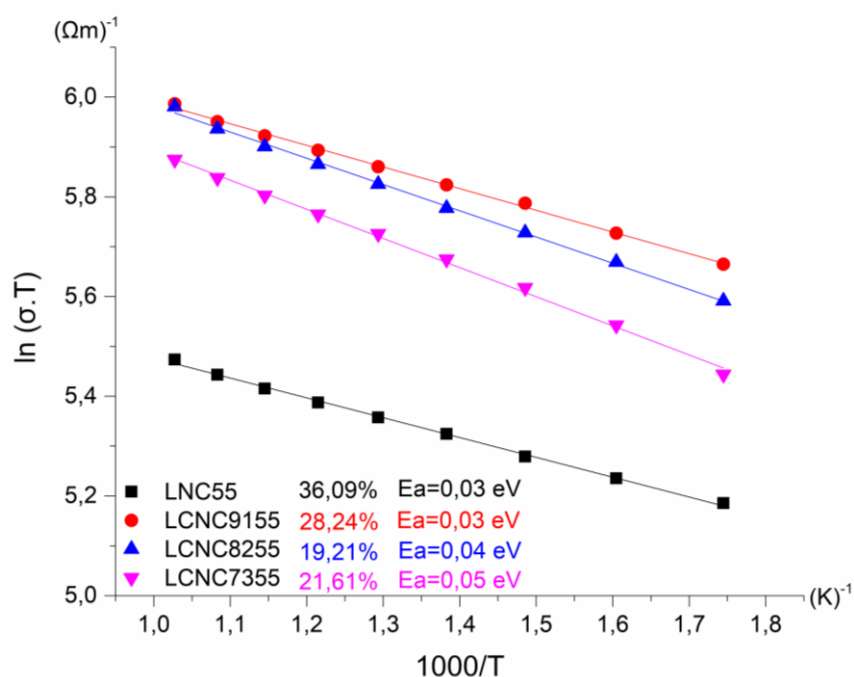


Fonte: A autora.

Os diagramas de Arrhenius obtidos a partir das medidas de condutividade total revelaram comportamento termicamente ativado para todas as composições, com tendência linear em ambas as atmosferas (ar sintético - Figura 24 e nitrogênio - Figura 25).

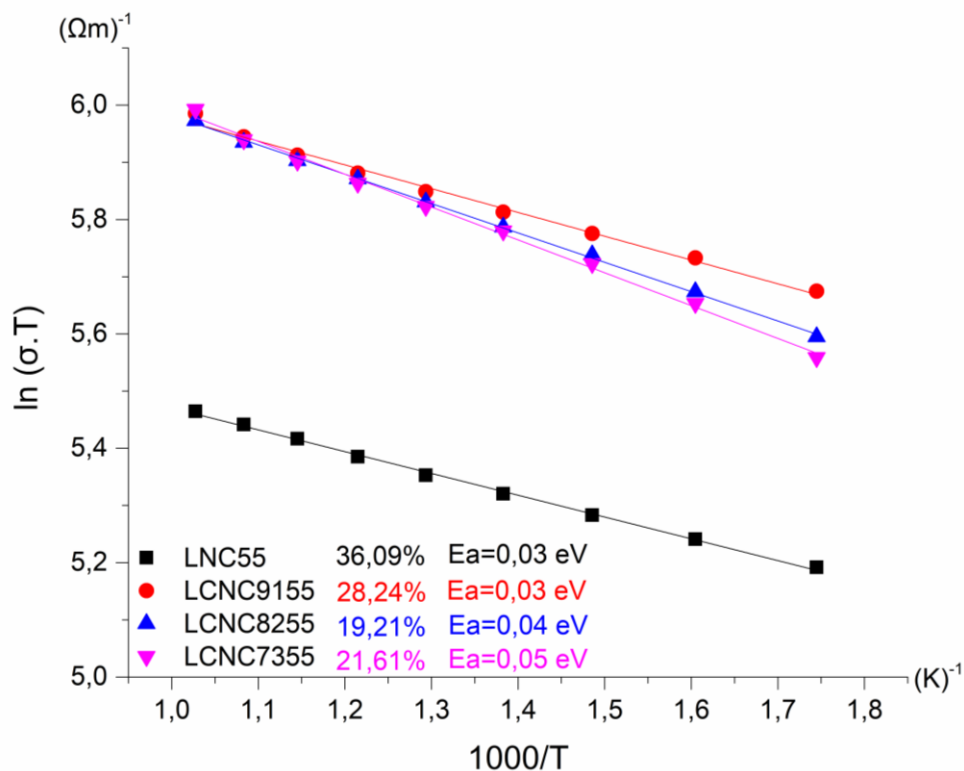
Em geral, as composições dopadas apresentaram condutividade eletrônica superior à composição base (LNC55), evidenciando o efeito positivo da dopagem com cálcio. Destaca-se a composição LCNC9155, que apresentou os maiores valores de condutividade e a menor energia de ativação ($E_a = 0,03$ eV), comportamento também observado nas atmosferas em ar sintético e nitrogênio. As composições LCNC8255 ($E_a = 0,04$ eV) e LCNC7355 ($E_a = 0,05$ eV) mantiveram desempenho satisfatório, embora com leve redução na condutividade total. A LNC55, com porosidade mais elevada (36,09%), apresentou menor condutividade em ambas as atmosferas, o que reforça o impacto da microestrutura no desempenho eletroquímico. Os baixos valores de energia de ativação obtidos (0,03–0,05 eV) são característicos de mecanismos de condução eletrônica por *hopping*, frequentemente observados em perovskitas condutoras à base de lantânio, indicando predominância de transporte eletrônico nas condições avaliadas.

Figura 24: Diagrama de Arrhenius da condutividade total para as composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas a 1300°C medidas em nitrogênio



Fonte: A autora.

Figura 25: Diagrama de Arrhenius da condutividade total para as composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 sinterizadas a 1300°C medidas em ar sintético



Fonte: A autora.

Esses resultados confirmam a eficácia da dopagem com cálcio no aprimoramento das propriedades elétricas dos eletrodos cerâmicos, especialmente quando associada à porosidade funcional controlada.

Conforme Tabela 7, a composição LNC55, que apresentou a maior porosidade (36,1%) obteve o menor valor de condutividade (0,26 S/cm), o que confirma que sua microestrutura mais porosa prejudica a condução efetiva. Em contraste, as composições dopadas com cálcio — LCNC9155 (28,2%), LCNC8255 (19,2%) e LCNC7355 (21,6%) — mostraram condutividades significativamente superior, com 0,42 S/cm, indicando comportamento mais eficiente do ponto de vista elétrico.

Tabela 7: Valores de condutividade composições LNC55, LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355. São apresentados os valores das energias de ativação, os valores de condutividade medidos a 600°C em ar sintético.

Composição	Sinterização (°C)	Porosidade (%)	Ea (eV)	Condutividade (S/cm) em 600°C
LNC55	1300	36,1	0,03	0,26
LCNC9155	1300	28,2	0,03	0,42
LCNC8255	1300	19,2	0,04	0,42
LCNC7355	1300	21,6	0,05	0,42

Fonte: A autora.

A análise dos dados de espectroscopia de impedância revela que as composições dopadas com Ca^{2+} — LCNC9155, LCNC8255 e LCNC7355 — apresentaram condutividade eletrônica superior à composição base LNC55 (todas medidas a 600°C). Enquanto a LNC55 apresentou condutividade de 0,26 S/cm, as amostras dopadas exibiram valor médio de 0,42 S/cm, representando um incremento de aproximadamente 60% na capacidade de condução elétrica.

Essa melhoria está diretamente associada ao mecanismo de dopagem heterovalente (introdução de átomos com uma diferença no número de elétrons de valência), em que a substituição parcial do La^{3+} por Ca^{2+} no sítio A da estrutura perovskita gera lacunas eletrônicas (buracos), promovendo condução do tipo p (por

buracos) (69). A equação de defeitos associada, representada na notação de Kröger-Vink (Equação 7), é dada por:



Esse processo contribui para o aumento do número de portadores de carga, favorecendo a mobilidade elétrica dentro da rede perovskita (70).

Além disso, observa-se que a energia de ativação (E_a) aumentou ligeiramente nas amostras com maior dopagem: de 0,03 eV para LNC55 e LCNC9155, até 0,05 eV para LCNC7355. Esse aumento pode estar relacionado à maior criação de distorções estruturais e defeitos locais na rede cristalina, decorrentes do excesso de dopantes (71). No entanto, mesmo com esse leve incremento em E_a , a condutividade manteve-se alta nas amostras dopadas, o que sugere que os defeitos criados por dopagem são compensados por uma densificação mais eficiente e melhor conectividade entre grãos.

Apesar de a LCNC9155 apresentar porosidade mais alta que LCNC8255 e LCNC7355 (28,24%, 19,21% e 21,61%, respectivamente), todas atingiram a mesma condutividade em 600°C (0,42 S/cm). Isso indica que a melhoria no transporte de cargas está mais relacionada ao tipo e quantidade de defeitos, e não apenas ao grau de densificação da amostra.

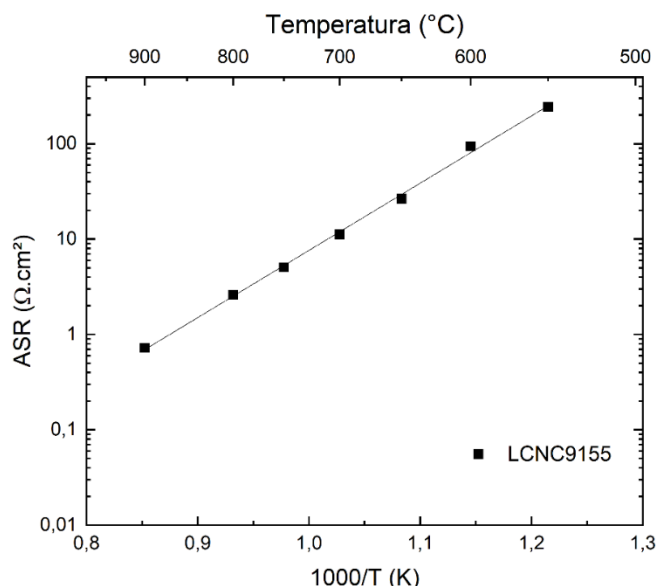
Já a composição LCNC9155 se destaca por apresentar a melhor combinação entre porosidade funcional, estabilidade estrutural e desempenho elétrico, sendo, portanto, a mais promissora para aplicações como eletrodo em células a combustível de óxido sólido, especialmente em temperaturas intermediárias.

5.6.1 Medidas elétricas da CaCOS – LCNC9155 | BCZY | LCNC9155

Os resultados de impedância da célula simétrica LCNC9155 | BCZY | LCNC9155, apresentados na Figura 26, mostram que a resistência de área específica (ASR) diminui à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento é esperado para processos termicamente ativados, nos quais a energia fornecida pelo aquecimento facilita o transporte de carga. A curva de Arrhenius apresentou boa linearidade, indicando que um único mecanismo de condução prevalece em toda a faixa de temperaturas investigada. Em torno de 600 °C, o sistema apresentou ASR

próximo de $0,72 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor que demonstra viabilidade para operação em temperaturas intermediárias (72).

Figura 26: Arrhenius para a célula simétrica LCNC9155 | BCZY | LCNC9155



Fonte: A autora.

A energia de ativação resultou em 1,17 eV, confirmando que a condução no LCNC9155 é controlada por barreira energética típica de perovskitas condutoras. Embora este material seja essencialmente eletrônico, o valor obtido está próximo ao encontrado em outros estudos de células protônicas, porque o resultado não depende apenas da condução intrínseca do eletrodo, mas também dos processos que acontecem na interface com o eletrólito. Etapas como a adsorção e dissociação do oxigênio, seguidas do transporte das espécies até a região de três fases, contribuem para definir a resistência total. Por isso, o valor encontrado coloca o LCNC9155 em um nível comparável ao de outros eletrodos já investigados na literatura (73).

Em comparação com os resultados da literatura, observa-se que valores menores de ASR foram obtidos em eletrodos com modificações superficiais ou com composições triplamente condutoras, capazes de transportar elétrons, íons de oxigênio (O^{2-}) e prótons (H^+). Essas soluções aumentaram os sítios ativos e aceleraram as reações na interface, reduzindo a resistência eletroquímica. Isso mostra que, embora o LCNC9155 apresente desempenho consistente em temperaturas intermediárias, avanços podem ser alcançados por meio de ajustes microestruturais, como controle de espessura e porosidade, ou ainda pela aplicação

de estratégias de engenharia de superfície, seguindo as recomendações mais recentes da literatura (74-76).

A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os valores de resistência de área específica (ASR) obtidos neste trabalho e aqueles reportados na literatura para diferentes eletrodos. Essa síntese permite visualizar o posicionamento do LCNC9155 frente a outros materiais já estudados e destacar o seu potencial de aplicação em temperaturas intermediárias.

Tabela 8: Valores de ASR de diferentes eletrodos em células protônicas

Material / Eletrodo	Eletrólito	Temperatura (°C)	ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
LCNC9155 (este trabalho)	BCZY	600	0,72
BCFN (após modificação superficial)	BZCYYb	650	0,09
SFM-BCZNY (compósito)	BCZNY	600	0,327
		700	0,081
BCFZY (auto-recuperável)	BCZY	—	Estabilidade e recuperação; baixas polarizações
PrNi _{0.7} Co _{0.3} O _{3-δ} (TCO)	Protonic SOC	500–650	Baixas polarizações
Revisão eletrodos protônicos	Diversos	500–700	0,05 – 0,5

Fonte: A autora com dados de (72-76).

Os resultados obtidos indicam que o LCNC9155 apresenta potencial para uso em temperaturas intermediárias, embora ainda com desempenho inferior aos melhores valores da literatura. Isso mostra que há espaço para aprimoramentos futuros, especialmente no ajuste microestrutural e de superfície do material.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas cerâmicas da composição $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ dopadas com diferentes concentrações de cálcio, com o objetivo de investigar a influência da dopagem na estrutura, microestrutura e propriedades elétricas de potenciais materiais para aplicação como eletrodo em células a combustível de óxido sólido. A rota de síntese por mistura de óxidos foi adotada como alternativa sustentável à rota via método Pechini modificado, devido à menor geração de resíduos e emissão de gases, além da manutenção da estabilidade estrutural da fase perovskita já comprovada em estudos anteriores.

Os difratogramas de raios X indicaram que, em toda a faixa de temperaturas de sinterização estudada (1200–1500°C), as composições mantiveram predominantemente a estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, compatível com a ficha PDF 83-1327. Esse comportamento foi corroborado pela análise da região em torno do plano (110) e pelo refinamento de Rietveld realizado para as composições LNC55 e LCNC9155 sinterizadas a 1300 °C. A análise mais detalhada evidenciou leves assimetrias e deslocamentos nos picos para as composições com maior teor de Ca, sugerindo distorções locais associadas à substituição iônica no sítio A da rede cristalina. O refinamento de Rietveld corroborou essas observações, indicando variações nos parâmetros de rede e pequenas alterações no volume da célula unitária, compatíveis com a formação de solução sólida. Entre as amostras avaliadas, as composições LNC55 e LCNC9155 sinterizadas a 1300 °C apresentaram os melhores ajustes estruturais, elevada qualidade estrutural e baixa fração de fases secundárias, tornando-se as referências para a análise detalhada. Esses resultados reforçam a estabilidade estrutural dessas composições e sua relevância para aplicação como eletrodo.

A análise pelo princípio de Arquimedes mostrou que a dopagem com cálcio favoreceu a densificação das amostras em temperaturas mais baixas, especialmente para as composições LCNC8255 e LCNC7355, que atingiram porosidades inferiores a 5% a partir de 1400°C. As análises microestruturais por MEV corroboraram os dados de porosidade, evidenciando a formação de microestruturas mais densas com aumento da temperatura, sem comprometer os caminhos necessários ao transporte gasoso nas estruturas porosas.

Os resultados de espectroscopia de impedância indicaram que a condutividade eletrônica das amostras foi favorecida tanto pela composição quanto pela estrutura obtida, destacando-se a composição LCNC9155, que apresentou a maior condutividade (0,42 S/cm), evidenciando a melhora de condutividade com a dopagem da composição principal LNC55 com Cálcio.

Por fim, os espectros de Raman revelaram a preservação da estrutura perovskita ao longo das temperaturas de sinterização e permitiram observar variações nos modos vibracionais que indicam modificações sutis na simetria e distorções locais, associadas ao tipo e à concentração de dopante. A comparação com dados da literatura, reforçou a adequação da técnica de Raman como ferramenta complementar na caracterização estrutural de materiais perovskitas à base de níquel.

Dessa forma, conclui-se que a dopagem com cálcio foi eficaz na modificação microestrutural e funcional das cerâmicas $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, sendo a composição LCNC9155 a que apresentou os melhores resultados de condutividade e estabilidade estrutural, o que a torna uma candidata promissora para futuras aplicações como eletrodo em CaCOS.

REFERÊNCIAS

1. ODS. **Conheça os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Estratégia ODS. Disponível em: <https://www.estrategiaods.org.br/conheca-os-ods>. Acesso em: 31 ago. 2024
2. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Sustainable Development Goals**. Disponível em: <https://sdgs.un.org/goals>. Acesso em: 31 ago. 2024
3. CHUN, Ouyang et al. **Advances in low-temperature solid oxide fuel cells: An explanatory review**. Journal of Power Sources, Amsterdam, v. 610, art. 234719, 2024.
4. QIU, Hao et al. **Thickness-dependent high-performance solid oxide fuel cells with BaO. 5SrO. 5CoO. 8FeO. 2O3-δ cathode**. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, Hoboken, v. 17, n. 4, art. e2769, 2022.
5. DOS SANTOS-GÓMEZ, Lucía et al. **Recent progress in nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis**. Journal of Power Sources, Amsterdam, v. 507, art. 230277, 2021.
6. PIKALOVA, E. et al. **Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate-ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs**. International Journal of Hydrogen Energy, Oxford, v. 46, n. 72, p. 35923-35937, 2021.
7. MO, Boshan et al. **Characterizing performance of electrocatalyst nanoparticles infiltrated into Ni-YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells**. Journal of The Electrochemical Society, Bristol, v. 167, n. 5, art. 054515, 2020.
8. MUZAFFAR, Nazan et al. **Synthesis, characterization, fabrication, and electrochemical performance of transition metal doped LSCTA-as anode candidates for SOFCS**. Materials Chemistry and Physics, Lausanne, v. 270, art. 124875, 2021.
9. ZAKARIA, Zulfirdaus et al. **A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature**. International Journal of Energy Research, Hoboken, v. 44, n. 2, p. 594-611, 2020.
10. FALLAH VOSTAKOLA, Mohsen; AMINI HORRI, Bahman. **Progress in material development for low-temperature solid oxide fuel cells: A review**. Energies, Basel, v. 14, n. 5, art. 1280, 2021.
11. CURI, Marina et al. **Anodes for SOFC: review of material selection, interface and electrochemical phenomena**. Química Nova, São Paulo, v. 44, p. 86-97, 2021.
12. ALI, Rameez et al. **Insight of potentials for perovskite cathode materials for solid oxide fuel cell and semiconductor membrane fuel cells**. Ceramics International, Oxford, v. 51, n. 19, p. 28477-28503, 2025.

13. BORCEZI, Janaina Semanech. **Síntese e caracterização da perovisquita LaNi (1-x) Cr_xO_{3-d} para utilização em ânodo de células a combustível.** 2018.
14. MOMIN, Naeemakhtar et al. **Synthesis and ionic conductivity of calcium-doped ceria relevant to solid oxide fuel cell applications.** Materials Advances, Cambridge, v. 3, n. 23, p. 8780-8791, 2022.
15. DU, Xu et al. **Evaluation of Nd 0.8– x Sr 0.2 Ca x CoO 3– δ (x= 0, 0.05, 0.1, 0.15,0.2) as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.** RSC Advances, Cambridge, v. 12, n. 27, p. 17379-17389, 2022.
16. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Statistics and Balances.** Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/dataproduct/world-energy-statistics-and-balances>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2025.
17. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Matriz energética e elétrica.** Brasília, [s.d.]. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 10 dez. 2025.
18. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Statistics and Balances.** Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/dataproduct/world-energy-statistics-and-balances>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2025.
19. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco Energético Nacional 2025: relatório síntese – ano base 2024.** Rio de Janeiro: EPE, 2025. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2025>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2025.
20. WENDT, H.; GÖTZ, M. **Fuel cell technology.** Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.
21. COHERENT MARKET INSIGHTS. Disponível em: <https://www.coherentmarketinsights.com>. Acesso em: 1 mar. 2024.
22. AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. Disponível em: <https://www.iea.org/>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2025.
23. HOOGERS, G. **Fuel Cell Handbook.** U.S. Depar. Morgantown WV, editor. Vol. 9. 2003; 2006. 1–9 p.
24. WILSON, James R. et al. **Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode.** Nature materials, v. 5, n. 7, p. 541-544, 2006.
25. HUSSAIN, Saddam; YANGPING, Li. **Review of solid oxide fuel cell materials: Cathode, anode, and electrolyte.** Energy Transitions, v. 4, n. 2, p. 113-126, 2020.
26. IRSHAD, Muneeb et al. **A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance.** Applied Sciences, Basel, v. 6, n. 3, p. 75, 2016.

27. SINGH, Prabhakar; MINH, Nguyen Q. **Solid oxide fuel cells: technology status**. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 1, n. 1, p. 5-15, 2004.
28. DE FLORIO, D. Z. et al. **Materiais cerâmicos para células a combustível**. Cerâmica, v. 50, p. 275-290, 2004.
29. NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. **Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells**. Cerâmica, v. 55, p. 46-52, 2009.
30. HAN, M.; ZHANG, Y. Ceramic materials for solid oxide fuel cell. **Kuei Suan Jen Hsueh Pao**, v. 45, n. 11, p. 1548-1554, 2017.
31. WINCEWICZ, Keegan C.; COOPER, Joyce S. **Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives**. Journal of Power Sources, v. 140, n. 2, p. 280-296, 2005.
32. HALL, J. L. **Cell components**. Phytochemistry, v. 26, n. 4, p. 1235-1236, 1987.
33. SINGHAL, Subhash C. **Advances in solid oxide fuel cell technology**. Solid State Ionics, Amsterdam, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, 2000.
34. JIANG, San Ping. **Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review**. Journal of Materials Science, v. 43, n. 21, p. 6799-6833, 2008.
35. STEELE, Brian CH; HEINZEL, Angelika. **Materials for fuel-cell technologies**. Nature, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.
36. KOWADA, Yoshiyuki et al. **Variation of electronic state of AgI-based superionic conductors with movement of Ag ions**. Solid State Ionics, v. 136, p. 393-397, 2000.
37. JIANG, San Ping; CHAN, Siew Hwa. **A review of anode materials development in solid oxide fuel cells**. Journal of Materials Science, v. 39, n. 14, p. 4405-4439, 2004.
38. SIKSTROM, Daniel; THANGADURAI, Venkataraman. **A tutorial review on solid oxide fuel cells: fundamentals, materials, and applications**. Ionics, p. 1-26, 2024.
39. DU, Zhihong et al. **Electrical conductivity and cell performance of La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{1-x}Cr_xO_{3-δ} perovskite oxides used as anode and interconnect material for SOFCs**. International Journal of Hydrogen Energy, Oxford, v. 38, n. 2, p. 1068-1073, 2013.
40. ZHANG, Wei et al. **Recent advances in carbon-resistant anodes for solid oxide fuel cells**. Materials Chemistry Frontiers, v. 7, n. 10, p. 1943-1991, 2023.
41. YAHYAZADEH, Arash. **A Comprehensive Review of the Development of**

Perovskite Oxide Anodes for Fossil Fuel-Based Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): Prospects and Challenges. *Physchem*, v. 5, n. 3, p. 25, 2025.

42. ZAMUDIO-GARCÍA, Javier et al. **LaCrO₃–CeO₂-based nanocomposite electrodes for efficient symmetrical solid oxide fuel cells.** *ACS Applied Energy Materials*, v. 5, n. 4, p. 4536-4546, 2022.

43. FLORES, José Juan Alvarado et al. **Advances in the development of titanates for anodes in SOFC.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 24, p. 12529-12542, 2019.

44. MARINA, Olga A.; CANFIELD, Nathan L.; STEVENSON, Jeff W. **Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate.** *Solid State Ionics*, v. 149, n. 1-2, p. 21-28, 2002.

45. SANNA, Caterina; COSTAMAGNA, Paola; HOLTAPPELS, Peter. **Electrochemical Impedance Spectroscopy of Core-Shell Nanofiber Cathodes, with Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (Core) and Cu-Doped La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ (Shell), for Application in Solid Oxide Fuel Cells.** *ChemElectroChem*, v. 10, n. 14, art. e202300101, 2023.

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

47. MAI, Andreas et al. **Time-dependent performance of mixed-conducting SOFC cathodes.** *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 177, n. 19-25, p. 1965-1968, 2006.

48. ZHANG, Jun et al. **Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures.** *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 22, art. 2111205, 2022.

49. JIANG, San Ping. **Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells—A review.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 14, p. 7448-7493, 2019.

50. NISAR, Jamila et al. **Cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells.** *Fuels*, v. 5, n. 4, p. 805-824, 2024.

51. STANGL, Alexander; MUÑOZ-ROJAS, David; BURRIEL, Monica. **In situ and operando characterisation techniques for solid oxide electrochemical cells: recent advances.** *Journal of Physics: Energy*, v. 3, n. 1, p. 012001, 2021.

52. ANWAR, Mustafa et al. **A review of X-ray photoelectron spectroscopy technique to analyze the stability and degradation mechanism of solid oxide fuel cell cathode materials.** *Materials*, v. 15, n. 7, art. 2540, 2022.

53. LYU, Zewei et al. **Performance degradation analysis of solid oxide fuel cells using dynamic electrochemical impedance spectroscopy.** *Journal of Power Sources*, v. 538, art. 231569, 2022.

54. SHIPP, Dustin W.; SINJAB, Faris; NOTINGHER, Ioan. **Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences**. Advances in Optics and Photonics, v. 9, n. 2, p. 315-428, 2017.
55. LENK, Thorben; SCHRÖDER, Uwe. **An experimental guide to in operando electrochemical Raman spectroscopy**. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 28, n. 3, p. 965-979, 2024.
56. ZHANG, Yue-Jiao; ZHU, Yue-Zhou; LI, Jian-Feng. **Application of raman spectroscopy in fuel cell**. Wuli Huaxue Xuebao/Acta Phys. Chim. Sin, v. 37, n. 9, art. 2004052, 2021.
57. ASKELAND, Donald R. **Ciência e engenharia dos materiais**. Cengage Learning, 2008.
58. NEWELL, James. **Fundamentos da moderna engenharia e ciência dos materiais**. Grupo Gen-LTC, 2000.
59. CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 10th ed. Editora L, editor. Rio de Janeiro; 2021.
60. CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic materials: science and engineering**. Springer., 2007.
61. YIN, Wei et al. **Effect of Ca doping on magnetic properties of lanthanum chromate LaCrO₃**. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v.35, n. 7, p. 1967-1974, 2022.
62. GAJJALA, Sai Ram; SWIFT, Geoffrey A.; KOC, Rasit. **Sintering and electrical conductivity of calcium-doped three-cation perovskite materials**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 19, n. 1, p. 3, 2024.
63. GUO, Xu et al. **Investigation of the Structure and Electrochemical Performance of Perovskite Oxide La_{1-x}Ca_xCrO₃ Utilized as Electrode Materials for Supercapacitors**. Coatings, v. 15, n. 7, p. 837, 2025.
64. SAAD, Islam et al. **LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskites doped with natural Ca²⁺ as bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reactions**. RSC Advances, v. 14, n. 38, p. 27488-27503, 2024.
65. XU, Ruijia et al. **Advancements and prospects of perovskite-based fuel electrodes in solid oxide cells for CO₂ electrolysis to CO**. Chemical Science, v. 15, n. 29, p. 11166-11187, 2024.
66. BAI, Yusi et al. **Analysis of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, H₂, CO, and H₂S by forward Raman scattering with a hollow-core anti-resonant fiber**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 53, n. 5, p. 1023-1031, 2022.
67. CHABAN, N. et al. **Phonon Raman scattering of perovskite LaNiO₃ thin**

films. Applied Physics Letters, v. 97, n. 3, art. 031915, 2010.

68. BELLO, Idris **Temitope et al. Materials development and prospective for protonic ceramic fuel cells**. International Journal of Energy Research, v. 46, n. 3, p. 2212-2240, 2022.

69. LI, Jiarui; RAMANATHAN, Shriram; COMIN, Riccardo. **Carrier doping physics of rare earth perovskite nickelates RENiO₃**. Frontiers in Physics, v. 10, art. 834882, 2022.

70. SWIFT, Geoffrey; GAJJALA, Sai Ram; KOC, Rasit. **Sintering and Electrical Conductivity of Medium-and High-Entropy Calcium-Doped Four B-Site Cation Perovskite Materials**. Crystals, v. 15, n. 6, p. 524, 2025.

71. KOZUKA, Hisashi; OHBAYASHI, Kazushige; KOUMOTO, Kunihiro. **Electronic conduction in La-based perovskite-type oxides**. Science and Technology of Advanced Materials, London, v. 16, n. 2, art. 026001, 2015.

72. PEI, Kai et al. **Surface restructuring of a perovskite-type air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells**. Nature Communications, London, v. 13, n. 1, p. 2207, 2022.

73. KHAN, Kashif et al. **Design of efficient and durable symmetrical protonic ceramic fuel cells at intermediate temperatures via B-site doping of Ni in BaCe_{0.56}Zr_{0.2}Ni_{0.04}Y_{0.2}O_{3-δ}**. Ceramics International, v. 49, n. 11, p. 16826-16835, 2023.

74. WANG, Yuhao et al. **Self-recoverable symmetric protonic ceramic fuel cell with smart reversible exsolution/dissolution electrode**. Advanced Functional Materials, v. 34, n. 39, p. 2404846, 2024.

75. ZHENG, Shuanglin; BIAN, Wenjuan; DING, Hanping. **A robust protonic ceramic fuel cell with a triple conducting oxygen electrode under accelerated stress tests**. Materials Advances, v. 5, n. 6, p. 2296-2305, 2024.

76. OH, Seeun et al. **Recent progress in oxygen electrodes for protonic ceramic electrochemical cells**. Journal of the Korean Ceramic Society, v. 61, n. 2, p. 224-249, 2024.