

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

Welerson de Jesus Lima

**OTIMIZAÇÃO DE ANODOS ELETROCATALÍTICOS PARA REFORMA INTERNA  
DE ETANOL EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

**Belo Horizonte**

**2025**

Welerson de Jesus Lima

**OTIMIZAÇÃO DE ANODOS ELETROCATALÍTICOS PARA REFORMA INTERNA DE  
ETANOL EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências-Química.

Orientador: Prof. Tulio Matencio

Coorientadora: Prof(a). Nelcy Della Santana Mohallem

**Belo Horizonte**

**2025**

Ficha Catalográfica

L732o Lima, Welerson de Jesus.  
2025 Otimização de anodos eletrocatalíticos para reforma interna de etanol em pilhas a  
T combustível de óxido sólido [manuscrito] / Welerson de Jesus Lima. 2025.  
104 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Tulio Matencio.  
Coorientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 95-104.

1. Físico-química – Teses. 2. Células à combustível – Teses. 3. Catalisadores – Teses. 4. Óxidos – Teses. 5. Tungstênio – Teses. 6. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 7. Eletroquímica – Teses. 8. Espectroscopia de impedância – Teses. 9. Voltametria – Teses. 10. Raios X – Difração – Teses. 11. Fluorescência de raio X – Teses. I. Matencio, Tulio, Orientador. II. Mohallem, Nelcy Della Santina, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEx



## **“Otimização de Anodos Eletrocatalíticos Para Reforma Interna de Etanol Em Pilhas A Combustível de Óxido Sólido”**

**Welerson de Jesus Lima**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Tulio Matencio - Orientador  
UFMG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem - Coorientadora  
UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall  
UFMG

Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
UFMG

Prof. Vivian Vazquez Thyssen  
SENAI MS

Prof. Selma Aparecida Venâncio  
COPPE/UFRJ

Belo Horizonte, 30 de maio de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro de comissão**, em 31/05/2025, às 13:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vivian Vazquez Thyssen, Usuária Externa**, em 02/06/2025, às 09:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Selma Aparecida Venancio, Usuária Externa**, em 02/06/2025, às 12:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nelcy Della Santana Mohallem, Professora do Magistério Superior**, em 11/08/2025, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 11/08/2025, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 22/08/2025, às 19:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 4254211 e o código CRC 19C7E0FC.

Este trabalho é dedicado à minha família, minha mãe, meu pai e minha irmã, cujo incentivo e apoio incondicionais foram pilares essenciais nesta trajetória acadêmica.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pela orientação e iluminação que tornaram possível a realização desta conquista.

Meus mais sinceros agradecimentos aos meus pais, Ireni Maria e João Da Glória, cujo apoio, carinho e incentivo foram alicerces fundamentais nesta jornada, tornando-a mais leve e resultando nesta vitória.

À minha irmã, Dayanna Lima, pela inestimável ajuda e amizade, sua presença foi essencial nesta conquista.

Minha gratidão à minha madrinha, Maria Das Dores, por seu constante incentivo e dedicação à minha continuidade nos estudos.

Aos meus orientadores, Tulio Matencio e Nelcy Della Santina Mohallem, agradeço a valiosa orientação na condução deste trabalho.

Ao Gustavo Gomes pela ajuda e suporte no tratamento dos dados de DRX.

À Maria Alice pela dedicada ajuda e suporte na realização dos experimentos.

Ao Antônio Fernandes pela assistência com os equipamentos, montagem do sistema de medida elétrica e tratamento de dados.

Aos membros do grupo LaMPaC – Antônio, Gastón Alvial e Juliano – agradeço o companheirismo e colaboração.

Agradeço ao funcionário da microscopia da UFMG, Breno Barbosa, pelas proveitosas discussões e análises de microscopia eletrônica de varredura.

Minha gratidão às secretárias da pós-graduação – Simone Gomes, Fabiana Moreira, Lilian Brescia, Ana Carolina Moutinho e Natália Dias – pela presteza e eficiente atendimento.

Ao Patrick Amaro pela ajuda nas caracterizações das amostras.

À Ana Paula Gomes pela ajuda nas caracterizações das amostras.

Ao Anderson Perpétuo da oficina mecânica, agradeço pelos reparos realizados.

Por fim, expresso meu reconhecimento ao CNPQ, à FAPEMIG e à UFMG pelo essencial suporte e apoio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho, foram fabricadas e avaliadas pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) com diferentes suportes (anodo NiO/YSZ e eletrólito YSZ), utilizando pós de NiO e YSZ, e pastas de CGO/Co e LSCF para otimizar os filmes de eletrólito e eletrodo. Visando a reforma interna de etanol no anodo, um catalisador de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) foi testado em pilhas planas circulares (50 mm de diâmetro, ~0,23 mm de espessura) constituídas por uma camada catódica, duas camadas de eletrólito e três camadas anódicas (suporte, funcional e catalítica). A caracterização físico-química dos materiais foi realizada por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, e o desempenho eletroquímico foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria linear a 740 °C. A pilha completa com anodo suporte e catalisador de  $\text{WO}_3$  apresentou desempenho superior na reforma direta de etanol (33% v/v em água), demonstrando baixa resistência de polarização (1,05  $\text{ohm.cm}^{-2}$ ), densidade de corrente de 0,66  $\text{A.cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima de 258  $\text{mW.cm}^{-2}$ . Em comparação, a pilha com anodo suporte sem catalisador, utilizando hidrogênio, exibiu resistência de polarização de 1,389  $\text{ohm.cm}^{-2}$ , densidade de corrente de 0,287  $\text{A.cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima de 135  $\text{mW.cm}^{-2}$ . A pilha com suporte de eletrólito, utilizando etanol como combustível e catalisador de  $\text{WO}_3$ , apresentou resistência de polarização de 17,97  $\text{ohm.cm}^{-2}$ , densidade de corrente de 0,29  $\text{A.cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima de 127  $\text{mW.cm}^{-2}$  a 740 °C. Em contraste, a pilha com suporte de eletrólito sem catalisador, operando com hidrogênio, demonstrou resistência de polarização de 7,22  $\text{ohm.cm}^{-2}$ , densidade de corrente de 0,122  $\text{A.cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima de 58  $\text{mW.cm}^{-2}$ . Os resultados apontam um bom desempenho eletroquímico e uma atividade catalítica promissora do  $\text{WO}_3$  para reforma direta do etanol. O desempenho poderá ser melhorado com a otimização da espessura dos filmes e da concentração de tungstênio no anodo.

Palavras-chave: PaCOS; anodo catalítico; catalisador; óxido de tungstênio; reforma do etanol



## Abstract

In this work, solid oxide fuel cells (SOFCs) with different supports (NiO/YSZ anode and YSZ electrolyte) were fabricated and evaluated using NiO and YSZ powders, and CGO/Co and LSCF pastes to optimize the electrolyte and electrode films. Aiming at the internal reforming of ethanol at the anode, a tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) catalyst was tested in circular planar cells (50 mm in diameter,  $\sim 0.23$  mm in thickness) consisting of a cathode layer, two electrolyte layers, and three anode layers (support, functional, and catalytic). The physicochemical characterization of the materials was performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the electrochemical performance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and linear voltammetry at  $740^\circ\text{C}$ . The complete cell with anode support and  $\text{WO}_3$  catalyst showed superior performance in the direct reforming of ethanol (33% v/v in water), demonstrating low polarization resistance ( $1.05\text{ ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), current density of  $0.66\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  and maximum power density of  $258\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . In comparison, the cell with anode support without catalyst, using hydrogen, exhibited polarization resistance of  $1.389\text{ ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$ , current density of  $0.287\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  and maximum power density of  $135\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The electrolyte-supported cell, using ethanol as fuel and  $\text{WO}_3$  catalyst, showed a polarization resistance of  $17.97\text{ ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$ , a current density of  $0.29\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  and a maximum power density of  $127\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  at  $740^\circ\text{C}$ . In contrast, the electrolyte-supported cell without catalyst, operating with hydrogen, demonstrated a polarization resistance of  $7.22\text{ ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$ , a current density of  $0.122\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  and a maximum power density of  $58\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The results indicate good electrochemical performance and a promising catalytic activity of  $\text{WO}_3$  for direct reforming of ethanol. The performance can be improved by optimizing the film thickness and the tungsten concentration in the anode.

Keywords: SOFC; catalytic anode; catalyst; tungsten oxide; ethanol reforming

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de funcionamento da pilha a combustível do tipo óxido sólido (adaptado de Singh et al.,2021 .....	24
Figura 2 - Representação das regiões de contato triplo no anodo e no catodo (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). .....	26
Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da perovskita (adaptado de SUNARSO et al., 2017).....	27
Figura 4 - Evolução do potencial da pilha em função da densidade de corrente. ....	29
Figura 5 - Representações das diferentes configurações de pilhas a combustível de óxido sólido a) com LSM e eletrólito espesso de YSZ, b) com LSM e eletrólito fino de YSZ, c) com LSCF e eletrólito fino de YSZ, d) com LSCF e eletrólito fino de CGO, e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO, f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO.....	31
Figura 6 - Esquema dos formatos das PaCOS (a) cilíndrica (b) planar (adaptado de TIMURKUTLUK et al., 2016). .....	33
Figura 7 - Fluxograma geral do processo de produção de fita fundida (adaptado de NISHIHORA et al.,2018).....	35
Figura 8 - Representação do processo de produção de fita (adaptado de Smith et al.,2021) .....	36
Figura 9 - Representação de técnica de Serigrafia (Altay et al., 2021) .....	37
Figura 10 - Ilustração esquemática da técnica revestimento por imersão (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). .....	38
Figura 11 - Representação do processo de impregnação salina do metal em eletrodos porosos pré-sinterizado ou sinterizado (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). .....	39
Figura 12 - Representação da técnica de Spray (adaptado de Sawanta S. Mali et al., 2018) .....	40
Figura 13 - Representação do processo de prensagem uniaxial adaptado de (Hedayat et al., 2017) .....	40
Figura 14 - Imagem do equipamento de colagem de fita. ....	51
Figura 15 - Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância. ....	58
Figura 16 - Imagens da montagem da pilha no forno de medida. ....	63
Figura 17 - (a) Difrátogramas de XRD do anodo montado, com difratogramas padrão usados como referência. Gráficos de refinamento de Rietveld para a amostra (b) anodo. ....	66
Figura 18 - Imagens da fita à base de solvente orgânico após O anodo suporte está ressecado, com a presença de buracos e rachaduras (a), e a ocorrência de bolhas em sua estrutura (b). ....	67
Figura 19 - Fita de anodo suporte (a) e (b), fita de eletrólito (c), fita de eletrólito e anodo. ....	68

Figura 20 - imagem da superfície do anodo suporte (a) e eletrólito suporte (b).....	69
Figura 21 - Imagens do anodo suporte (a) e eletrólito suporte (b e c) sinterizados...	70
Figura 22 - Imagens das pilhas após a sinterização dos eletrólitos YSZ (esquerda) e CGO/Co (direita) (a), após a sinterização do anodo (b), deposição do catodo por serigrafia (c) e após a sinterização do catodo (d).....	71
Figura 23 - Imagens do anodo catalítico (a) e do catodo (b).....	72
Figura 24 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura de camadas celulares. Pilha completa (a), interface entre o ânodo de suporte, eletrólito e catodo (b) e interface entre o anodo suporte e anodo catalítico NiO/ WOx (c). ....	73
Figura 25 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos da pilha. Superfície do anodo catalítico (a) e superfície do catodo (b). ....	74
Figura 26 - Mapa químico de perfil contendo todas as camadas da pilha.....	75
Figura 27 – Pilha completa com catalisador (a), interface entre anodo suporte, eletrólito e catodo(b) e interface entre anodo suporte e anodo catalítico(c). ....	76
Figura 28 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos da pilha. Superfície do anodo catalítico (a) e superfície do catodo (b). ....	77
Figura 29 - Mapa químico de perfil contendo todas as camadas da pilha sem catalisador.....	78
Figura 30 - Diagrama de impedância no plano Nyquist à 740 °C para pilhas com ânodos de NiO e NiO/WOx (a, b, c) operando com H <sub>2</sub> e operando com C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (d, e, f). ....	81
Figura 31 - Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido à 740 °C para pilhas com ânodos de NiO e NiO/WOx : operando com H <sub>2</sub> (a e b) e operando com C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (c e d). ....	83
Figura 32 - Curva de densidade potência à 740 °C. Pilha sem catalisador usando H <sub>2</sub> (a), pilha com catalisador usando H <sub>2</sub> (b), pilha sem catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (c) e pilha com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (d). ....	86
Figura 33 - Curva de densidade de potência à 740 °C. Pilha sem e com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,05 mL/min (a), Pilha sem e com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,07 mL/min (b), Pilha sem e com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,1 mL/min (c).....	87
Figura 34 - Curva de densidade potência à 740 °C. Pilha sem catalisador usando H <sub>2</sub> (a), pilha com catalisador usando H <sub>2</sub> , pilha sem catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (c) e pilha com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (d). ....	89
Figura 35 - Curva de densidade de potência à 740 °C. Pilha sem e com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,05 mL/min (a), Pilha sem e com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,07 mL/min (b), Pilha sem e com catalisador usando C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,1 mL/min (c).....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo sobre a evolução das pilhas a combustível (adaptado de ABDALLA et al., 201)	22
Tabela 2 - Comparação dos diferentes tipos de pilha a combustível (adaptado de IRSHAD et al, 2016 e Gasparetto & Salau, 2024)	24
Tabela 3 - Comparação das pilhas a combustível planar e tubular (adaptado de Singh et al., 2021)	34
Tabela 4 - Reforma direta de etanol em pilha a combustível de óxido sólido	45
Tabela 5 - Reagentes usados na produção do anodo suporte	47
Tabela 6 - Massa dos reagentes usados na produção da fita de anodo suporte	48
Tabela 7- Reagentes usados na produção da fita de eletrólito suporte	48
Tabela 8 - Massa dos reagentes utilizados na produção da fita de eletrólito suporte	48
Tabela 9 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de YSZ	49
Tabela 10 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO	49
Tabela 11 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO/WOx	50
Tabela 12 - Parâmetros utilizados na colagem de fitas de anodo e de eletrólito	51
Tabela 13 - Etapas de calcinação e sinterização do anodo suporte	52
Tabela 14 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização da camada funcional	53
Tabela 15 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do eletrólito	53
Tabela 16 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do anodo	54
Tabela 17 - Rampa de calcinação do filme de eletrólito	54
Tabela 18 - Rampa de aquecimento da etapa de sinterização do catodo	55
Tabela 19 - Etapas de calcinação e sinterização do eletrólito suporte	55
Tabela 20 - Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes [113]	60
Tabela 21 - Condições de aquecimento para testes eletroquímicos	64
Tabela 22 - Fluxos dos gases e combustíveis	79
Tabela 23 - Parâmetros do circuito equivalentes ajustados e obtidos no programa Z-view para pilha com anodo suporte	82
Tabela 24 - Parâmetros do circuito equivalentes ajustados e obtidos no programa Z-view para pilhas com eletrólito suporte	85

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer Emmett e Teller
C	Capacitância (medida em Faraday)
CC	Camada coletora de corrente do eletrodo
CF	Camada funcional do eletrodo
CGO	Céria dopada com gadolínio
E	Potencial
E°	Potencial padrão
E <sub>o</sub>	Amplitude do potencial
E <sub>Eq</sub>	Potencial de equilíbrio
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LSCF	Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
ES	Elétrons secundários
YSZ	Do inglês <i>Yttria-stabilized zirconia</i>
Z	Impedância
$\eta$	Polarização
$\eta_{at}$	Polarização por ativação
$\eta_{conc}$	Polarização por concentração
$\eta_{\text{ôhmico}}$	Polarização ôhmica
$\Phi$	Ângulo de fase
w	Frequência angular

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>20</b>
2.1	Objetivos principais	20
2.1	Os objetivos específicos	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
3.1	Evolução histórica das pilhas a combustível	21
3.1.1	Evolução das pilhas a combustível no Brasil	23
3.2	Tipos de pilhas a combustível	23
3.3	Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)	24
3.3.1	Componentes das PaCOS	25
3.3.2	Catodo	25
3.3.3	Anodo	27
3.3.4	Anodo suporte	27
3.3.5	Eletrólito	27
3.4	Sobrepotenciais e microestruturas das PaCOS	28
3.4.1	Sobrepotenciais	28
3.4.2	Microestrutura	30
3.5	Configurações geométricas das PaCOS	33
3.6	Métodos de deposição	35
3.6.1	Colagem de fita	35
3.6.2	Serigrafia	37
3.6.3	Revestimento por imersão	38
3.6.4	Impregnação	39
3.6.5	Revestimento por pulverização	39
3.6.6	Prensagem Uniaxial	40
3.7	Reforma de combustíveis em PaCOS	41
3.7.1	Tipos de combustíveis utilizados	41
3.7.2	Etanol	41
3.7.3	Reforma externa	42
3.8	Estado da Arte	43
3.8.1	Catalisadores desenvolvidos para reforma direta de etanol em PaCOS.	43
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA E EXPERIMENTAL</b>	<b>47</b>
4.1	Preparação das suspensões	47

4.1.1 Suspensões de NiO/YSZ para produção de fita de anodo suporte aquosa.....	47
4.1.2 Suspensões de YSZ para produção de fita de eletrólito suporte aquosa 48	
4.1.3 Suspensão de eletrólito CGO/Co.....	48
4.1.4 Suspensão de eletrólito YSZ.....	49
4.1.5 Suspensão de NiO usado no anodo catalítico.....	49
4.1.6 Suspensão de NiO contendo o catalisador WO <sub>3</sub> usado no anodo catalítico.....	49
4.2 Produção de anodo suporte e eletrólito suporte.....	50
4.2.1 Colagem de fita após a produção da suspensão.....	50
4.3 Tratamento térmico do anodo suporte.....	51
4.4 Montagem da pilha suportada pelo anodo e deposição das suspensões de eletrólito e eletrodo sobre o suporte.....	52
4.4.1 Deposição da camada funcional de NiO/8YSZ.....	52
4.4.3 Deposição da suspensão de NiO.....	53
4.4.4 Deposição da suspensão de NiO/WO <sub>3</sub> .....	54
4.4.5 Deposição da suspensão do eletrólito de CGO/Co.....	54
4.4.6 Deposição da suspensão de catodo LSCF.....	54
4.5 Tratamento térmico do eletrólito suporte e montagem da pilha suportada por eletrólito.....	55
4.6 Difração de raios X.....	56
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4.8 Medidas Eletroquímicas.....	56
4.9 Montagem do sistema de medida eletroquímica.....	62
4.10 Testes eletroquímicos na pilha completa.....	64
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
5.1 Resultados de difração de raios-X.....	65
5.2 Resultados das fitas de anodo e eletrólito suporte produzidas.....	66
5.3 Imagens do anodo e eletrólito suporte após as etapas de calcinação....	69
5.3.1 Imagens do anodo suporte após a etapa de sinterização.....	70
5.3.2 Imagens da pilha de anodo suporte durante as etapas de montagem..	71
5.3.3 Imagens da pilha de eletrólito suporte durante as etapas de montagem. 72	
5.4 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pilha suportada pelo anodo72	

5.4.1 Micrografia da pilha contendo o catalisador NiO/WOx .....	72
5.4.2 Micrografia da pilha sem o catalisador a camada anódica .....	75
5.5 Testes eletroquímicos com as pilhas completas contendo o catalisador e sem o catalisador. ....	78
5.5.1 Testes eletroquímicos com as pilhas de anodo suporte.....	78
5.5.2 Testes eletroquímicos com as pilhas de eletrólito suporte.....	82
5.6 Avaliação da reforma interna a partir das medidas de potência das pilhas suportadas por anodo sem e com catalisador. ....	85
5.6.1 Avaliação da reforma interna a partir das medidas de potência das pilhas suportadas por eletrólito sem e com catalisador.....	88
5.7 Avaliação dos resultados .....	91
6 CONCLUSÃO .....	92
7 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	94
REFERÊNCIAS.....	95



## 1 INTRODUÇÃO

Em um cenário de intensificação das mudanças climáticas e crescente escassez de combustíveis fósseis[1][2], a busca por alternativas energéticas sustentáveis tornou-se uma prioridade global. Acordos internacionais, como o Acordo de Paris,[3][4], impulsionam a necessidade de soluções energéticas inovadoras e de baixo impacto ambiental [5][6], como eólica, solar, biomassa [1] e pilhas de combustível[2][7].

Nesse contexto, as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) emergem como uma solução promissora, capaz de promover a reforma interna direta de combustíveis com alta eficiência e baixas emissões. Isso significa que combustíveis como o etanol são convertidos em hidrogênio diretamente no interior do ânodo [8][9], eliminando a necessidade de um reformador externo.

Essa característica permite que as PaCOS utilizem não apenas hidrocarbonetos de cadeia curta, como metano, etano e propano [10], [11], mas também combustíveis de cadeia mais longa, como gasolina [12] e diesel [13]. Todos esses combustíveis podem ser eficientemente reformados diretamente no interior da própria pilha [14].

Operando em altas temperaturas (entre 650°C e 850°C), as PaCOS superam seus pares em termos de eficiência energética e minimizam as emissões de poluentes, tornando-as uma alternativa mais limpa e sustentável aos sistemas energéticos tradicionais [14][15]. Além disso, sua capacidade de reduzir a emissão líquida de CO<sub>2</sub> as torna uma alternativa viável para mitigar impactos ambientais [16][8].

As principais barreiras para a ampla adoção de pilhas a combustível em veículos incluem os elevados custos de mercado e as complexidades tecnológicas associadas ao armazenamento, transporte e distribuição segura e eficiente de hidrogênio. Assim, o uso de combustíveis renováveis como o etanol apresenta uma alternativa para mitigar esses problemas [17][18].

Este trabalho visa a otimização e produção de fitas de anodo e eletrólito suporte para PaCOS, assegurando a ausência de defeitos estruturais que possam comprometer o desempenho. O uso de solventes orgânicos pode gerar custos ambientais e de saúde devido à volatilidade e, em alguns casos, toxicidade. A recuperação e descarte adequados são considerações importantes, mas isso eleva

os custos de produção. O uso de suspensões aquosas representa um avanço significativo, reduzindo o impacto ambiental no processo de produção das PaCOS. Para produzir os suportes das pilhas, foram realizadas modificações nos processos produtivos das fitas orgânicas anteriormente empregados.

As pilhas a combustível produzidas têm formato circular, com diâmetro de 50 mm, e são compostas por diferentes camadas cerâmicas: um catodo de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF), dois eletrólitos: um de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e outro de céria dopada com gadolínio (CGO) contendo 2% de cobalto) e três anodos. O anodo suporte e o anodo funcional é um compósito de níquel e zircônia estabilizada com ítria (Ni/YSZ), enquanto o anodo catalítico, foco principal deste estudo, é constituído por níquel impregnado com óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) e tem como função a reforma direta de etanol.

A fabricação das fitas cerâmicas envolveu a elaboração de suspensões e a aplicação de técnicas de colagem de fita e de deposição de suspensão por serigrafia. As pilhas foram montadas sobre o anodo e eletrodo suporte incorporando um anodo catalítico projetado para a reforma direta do combustível. O anodo suporte e o anodo catalítico são responsáveis pela conversão do etanol em hidrogênio. Os outros objetivos do trabalho e suas justificativas são descritos no capítulo (2).

Com o objetivo de contextualizar o presente trabalho, o capítulo (3) apresenta uma revisão bibliográfica sobre pilhas a combustível de óxido sólido. São abordados temas como: princípios de funcionamento, materiais, técnicas de fabricação e estado da arte da tecnologia. A revisão culmina com uma discussão sobre os catalisadores para reforma direta, tema central deste estudo.

No capítulo (4) estão descritas as técnicas de caracterização que permitiram a avaliação das propriedades dos materiais e o desempenho das pilhas a combustível. São detalhados os procedimentos experimentais utilizados nos preparos dos pós cerâmicos, das suspensões e também na montagem das pilhas. Os tratamentos térmicos foram otimizados para obter materiais com as propriedades desejadas. A montagem das pilhas a combustível foi realizada em uma configuração específica para permitir a avaliação do desempenho eletroquímico sob diferentes condições operacionais.

O capítulo (5) é dedicado à análise e discussão dos resultados experimentais. São apresentados os dados obtidos nas diversas etapas do trabalho, desde a caracterização dos materiais até o desempenho das pilhas a combustível. Os

resultados são interpretados à luz da literatura existente e são discutidas as possíveis causas para as divergências observadas. Além disso, são apresentadas as principais dificuldades encontradas durante a realização do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

No capítulo (6), são apresentadas as conclusões gerais da pesquisa, sintetizando os principais resultados obtidos e discutindo sua relevância para o campo de estudo. No capítulo (7), são propostas de trabalhos futuros.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos principais**

Os objetivos principais deste trabalho são; I) Produzir PaCOS suportadas pelo anodo e pelo eletrólito a partir de suspensões aquosas II) Otimizar um anodo electrocatalítico para pilhas a combustível de óxido sólido para reforma de combustíveis orgânicos de cadeia curta. III) Montar e testar pilhas a combustível de óxido sólido unitárias utilizando os anodos otimizados.

### **2.1 Os objetivos específicos**

- Preparar as suspensões cerâmicas anódicas usando os pós de NiO-YSZ e NiO contendo o catalisador  $WO_3$ .
- Preparar filmes cerâmicos por serigrafia usando as suspensões anódicas.
- Preparar filmes cerâmicos por serigrafia usando as suspensões de eletrólitos.
- Realizar testes electroquímicos e avaliar o desempenho dos anodos utilizando hidrogênio e etanol.

A produção de pilhas em disco com anodos de grande área exigiu a otimização da fabricação da fita de suporte do anodo. Para garantir a qualidade da pilha final, foi fundamental controlar rigorosamente as variáveis do processo, como a composição dos pós e suspensões, as condições de deposição e os tratamentos térmicos.

A obtenção de uma fita homogênea, livre de defeitos, foi crucial para a montagem da pilha. A microestrutura de cada camada da pilha foi controlada por meio da serigrafia, técnica que permite ajustar a espessura da camada depositada ao variar a malha da tela e o número de deposições. Esses ajustes foram essenciais para garantir o desempenho electroquímico desejado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Evolução histórica das pilhas a combustível

A história das pilhas a combustível como uma alternativa aos combustíveis fósseis teve início no século XIX. Em 1838, William Robert Grove desenvolveu a primeira pilha a combustível, um protótipo de bateria úmida. Desde então, as pilhas a combustível têm sido reconhecidas como uma fonte de energia promissora e a pesquisa na área continua buscando aprimorar a tecnologia e expandir suas aplicações [19] [20]. A pilha eletroquímica pioneira criada por William Robert Grove funcionava com base na eletrólise da água, ou seja, usa a energia elétrica para promover a separação entre o hidrogênio e o oxigênio presente na molécula de água. Em 1889, quando Ludwig Mond e Carl Langer desenvolveram um protótipo inovador que utilizava o hidrogênio como combustível em pilhas. Em 1893, o físico-químico Friedrich Wilhelm Ostwald, por meio de seus experimentos, identificou a relação dos componentes de uma pilha a combustível, como eletrodos, eletrólito e agentes oxidantes e redutores. Em 1960, a International Fuel Cells (IFC) inaugurou em Windsor, nos Estados Unidos, uma fábrica dedicada à produção de pilhas a combustível para a espaçonave Apollo. Na década de 1970, a International Fuel Cells (IFC) desenvolveu uma pilha a combustível alcalina para equipar o ônibus espacial da NASA, o Orbiter [21][22]. A **tabela 1** oferece uma visão geral da evolução histórica das pilhas a combustível, desde sua invenção até as tecnologias mais recentes.

**Tabela 1 - Resumo sobre a evolução das pilhas a combustível (adaptado de ABDALLA et al., 2018)**

<b>Cientista</b>	<b>Ano</b>	<b>Realização</b>	<b>Referência</b>
W. Nicolas and A Carlisle	1800	Descreveu a eletrólise da água	[23]
Sir W. Grove	1838	Criou a primeira bateria de gás	[24][25]
L. Monde and C. Langer	1889	Experimentos conduzidos em pilhas de combustível H <sub>2</sub>	[24]
F. W. Ostwald	1893	Desempenho teórico descrito de pilhas de combustível	[24][25]
W. Jacque	1896	Desenvolveu a primeira pilha de combustível	[24]
E. Buar and H. Preis	1921	Experimentado com eletrodos de óxido sólido de alta temperatura	[24]
F. T. Bacon	1939	Pilhas a combustível alcalinas pesquisadas	[24]
DuPont, Parkersburg, West Virginia	1950	Teflon foi usado em membranas	[24][26]
T. Grubb	1955	Desenvolveu um PEMFC sulfonado	[24]
G. H. J. Brores and J. A. Ketelar	1958	Construiu uma pilha de combustível de carbonato fundido	[24]
Central Technical Institute	1959	Pesquisas PaCOS	[24]
IFC, Windsor Connecticut	1960	Desenvolveu uma usina de pilha de combustível para a espaçonave Apollo	[24]
G. V. Elmore and H. A. Tanner	1961	Pilha de combustível de ácido fosfórico	[24]
IFC, Windsor Connecticut	1970	Crise petrolífera e desenvolveu uma pilha de combustível alcalina mais poderosa para o ônibus espacial da NASA Orbiter	[24] [26]
NASA jet propulsion	1990	Primeira pilha a combustível de metanol direta	[24]
Bauch up power	2007	Pilha de combustível sendo comercialmente vendida como APU e geração de energia de equipamentos fixos	[24] [26]
Honda manufacturing	2008	Anunciada a primeira produção em massa de carros de pilha de combustível FCX clareza	[26]
Portable fuel cell charger	2009	Pilha de micro combustível residencial - CHP disponível comercialmente no Japão	[26]
Feng Han et al., institute of energy research Germany	2010	Desenvolvimento de camadas de eletrólito YSZ nanoestruturadas para aplicações de PaCOS	[26]
Masaru Tsuchiya et al., USA	2011	Membranas nanoestruturadas expansíveis para pilhas de combustível de óxido sólido	[27]
NIST centre for neutron research, USA	2012	Nanotecnologia para catalisadores de pilhas de combustível (nanotubos de carbono)	[28]
Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan	2013	Sistema portátil de pilhas de combustível com eletrodos nanoestruturados	[29]
Tatsumi Ishihara, Japan	2016	Nanomateriais para Eletrodo Avançado de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido de Baixa Temperatura ( PaCOS)	[30]
Research Council of Norway, NTNU, SINTEF and the University of Oslo	2017	FOX CET (Óxido Funcional para Tecnologias de Energia Limpa: pilhas de combustível, membranas de separação de gás e eletrolisadores através da implementação de nanomateriais	[31]
Tendência mundial	2017-2024	Aumento da publicação em pesquisa de veículos com pilhas a combustível	[32]

### 3.1.1 Evolução das pilhas a combustível no Brasil

Apesar de um início modesto na década de 1980, o interesse pela pesquisa em pilhas a combustível no Brasil tem se expandido significativamente, com um número crescente de instituições envolvidas nesse campo. O governo brasileiro criou, em 2002, o Programa de Pilhas a Combustível (ProCaC), visando impulsionar a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico no setor energético. O programa tinha como foco principal três eixos de pesquisa: sistemas de pilhas a combustível de óxido sólido, sistemas de pilhas a combustível de eletrólito polimérico e processos de produção de hidrogênio. Em 2005, o programa de pilhas a combustível (ProCaC) passou a ser denominado ProH<sub>2</sub> cujo significado é programa de ciência e tecnologia e inovação para economia do hidrogênio.

O Programa de Pilhas a Combustível conta com o apoio de diversas instituições governamentais, como o Ministério de Minas e Energia (MME), a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) que atuam em parceria com o setor privado e o Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), que atuam na pesquisa e no desenvolvimento nessa área [33].

### 3.2 Tipos de pilhas a combustível

As pilhas a combustível de óxido sólido representam apenas um tipo entre diversos outros, que se distinguem principalmente pelo eletrólito utilizado e pelas condições de operação.

A **tabela 2** descreve uma visão geral dos diferentes tipos de pilhas a combustível, apresentando suas características mais relevantes [34].

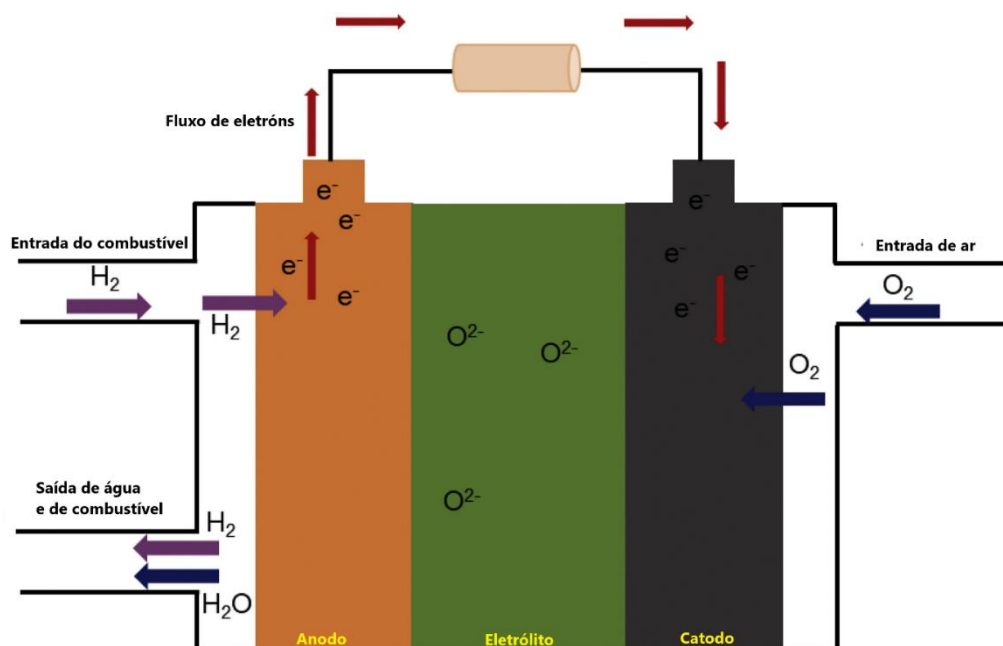
**Tabela 2 - Comparação dos diferentes tipos de pilha a combustível (adaptado de IRSHAD et al, 2016 e Gasparetto & Salau, 2024)**

Pilha a combustível	Temperatura de operação(°C)	Eficiência (%)	Aplicação
Eletrólito de membrana polimérica (PEM)	160-220 20-120	40-60	Portátil, móvel dispositivo com baixa geração de potência.
Alcalina (PAC)	60-120	60	Móvel espacial, militar.
Ácido Fosfórico (PAFC)	160-220 20-120	40	Sistema de geração de calor de média escala.
Carbonato Fundido (MCFC)	600-650	50	Geração de potência em grande escala
Óxido Sólidos (PaCOS)	500-1000	40-72	Unidade auxiliar de potência (APU) geração de potência de média e grande escala
Metanol Direto (DMFC)	70-130	40	Móveis e portáteis.

### 3.3 Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)

A pilha a combustível de óxido sólido é um dispositivo capaz de converter diretamente a energia química dos combustíveis em eletricidade através de um processo eletroquímico altamente eficiente [10] [15] [12]. Operando em temperaturas elevadas (entre 650°C e 850°C), as PaCOS superam seus pares em termos de eficiência energética e minimizam a emissão de poluentes, tornando-se uma alternativa mais limpa e sustentável aos sistemas tradicionais de obtenção de energia[15] [14].

Uma pilha a combustível unitária consiste em pelo menos um eletrólito denso e dois eletrodos porosos, um catodo e um anodo[3] [4]. A **figura 1** ilustra uma pilha unitária de PaCOS.



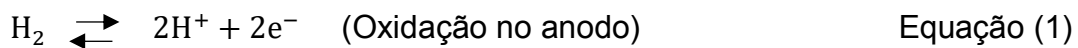
**Figura 1- Esquema de funcionamento da pilha a combustível do tipo óxido sólido (adaptado de Singh et al.,2021)**



As pilhas também podem incluir camadas extra-funcionalizadas destes constituintes básicos, como barreiras de difusão no anodo para reduzir a deposição de carbono, eletrólitos com dopagem otimizada para melhorar a condutividade iônica e camadas catalíticas no catodo para aumentar a eficiência das reações de redução do oxigênio, aprimorando assim o desempenho e a durabilidade da pilha a combustível de óxido sólido.

Estas pilhas podem funcionar com diferentes combustíveis. Seja com hidrogênio ou com combustíveis orgânicos o processo eletroquímico leva os íons  $O^{2-}$  gerados no catodo, através do eletrólito, em direção ao anodo onde reagem com os íons  $H^+$  [5] produzindo água e uma corrente de elétrons[3]. Os elétrons obtidos na oxidação do combustível saem do anodo em direção ao catodo via circuito externo [5]. O fluxo de elétrons no circuito externo gera eletricidade de corrente contínua [35].

As reações envolvidas nestes processos são representadas a seguir (Equações 1 a 3) [36].



### 3.3.1 Componentes das PaCOS

#### 3.3.2 Catodo

O catodo é um componente fundamental das PaCOS constituído por uma camada porosa e delgada que faz contato com o eletrólito em um lado e com o oxigênio no outro [11][12]. Neste eletrodo reações eletroquímicas ocorrem na interface entre o material do catodo, o oxigênio gasoso e os elétrons provenientes do circuito externo, formando íons oxigênio [13] [14]. A redução do oxigênio em  $O^{2-}$  ocorrem em regiões de contato triplo formada pela junção condutor eletrônico, condutor de íons e o gás oxigênio [37] [38] como representado na **figura 2**.

Para serem utilizados como catodos em PaCOS, os materiais devem possuir um conjunto específico de propriedades: alta condutividade eletrônica, garantindo o

transporte eficiente de elétrons; compatibilidade química e térmica com os demais componentes da pilha, assegurando a estabilidade da pilha em operação; alta porosidade, proporcionando uma grande área de contato entre o catodo o eletrólito e, conseqüentemente, facilitando as reações de redução do oxigênio; e alta atividade catalítica para acelerar o processo eletroquímico [16] [17].

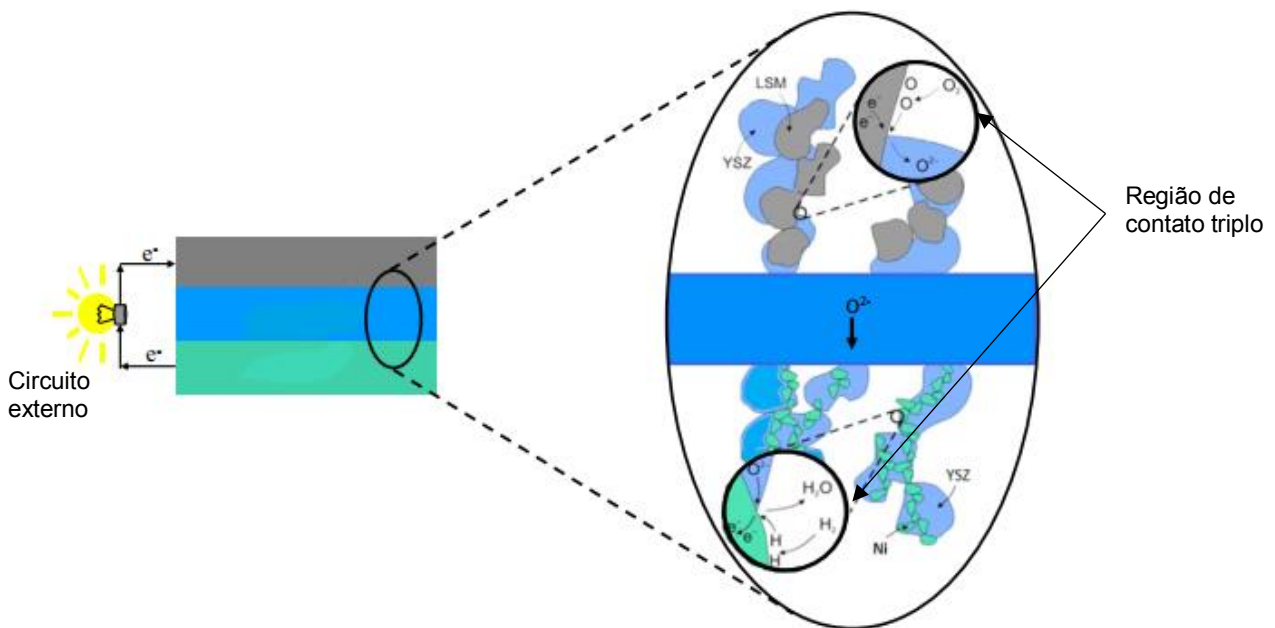
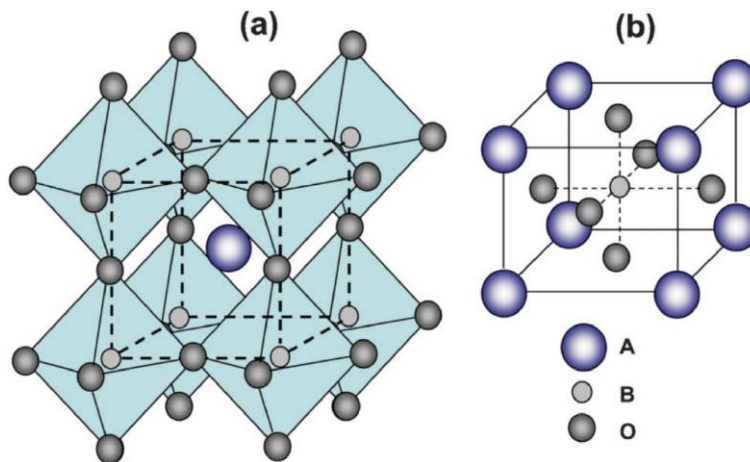


Figura 2 - Representação das regiões de contato triplo no anodo e no catodo (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

A estrutura perovskita é a base para a maioria dos materiais catódicos em pilhas a pilhas a combustível. Essa estrutura cristalina pode ser representada pela fórmula geral  $ABO_3$ , onde A representa um cátion bivalente ou trivalente com raio iônico pequeno. A substituição parcial de A e/ou B por cátions de menor valência leva a formação de vacâncias na estrutura do material [18]. O cátion presente no sítio A apresenta coordenação com doze íons oxigênio já o cátion localizado no sítio B faz coordenação com seis íons oxigênio [39], conforme indicado na **figura 3**. Geralmente, os cátions do sítio A são substituídos por cátions de raio iônico relativamente grande, como lantânio e estrôncio. Entretanto o sítio B, na maioria das vezes, é ocupado por cátions de transição com raio iônico menor, como cobalto, ferro, níquel, manganês e cromo [18].

A perovskita ideal apresenta uma estrutura cristalina altamente ordenada em altas temperaturas. No entanto, ao diminuir a temperatura, podem ocorrer distorções

na rede cristalina levando a alterações nas suas propriedades como condutividade eletrônica e iônica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, etc [40].



**Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da perovskita (adaptado de SUNARSO et al., 2017).**

O NiO é um material anódico amplamente utilizado em PaCOS devido à sua alta atividade catalítica e baixo custo [21]. Sua principal função é catalisar a oxidação do combustível, liberando elétrons para o circuito externo [22][41].

Um material anódico de alta performance em PaCOS deve possuir as seguintes características: alta condutividade eletrônica e iônica, elevada porosidade interconectada, boa compatibilidade química e térmica com os demais componentes da pilha, tamanho de partícula reduzido e estrutura ordenada [23], além de coeficiente de expansão térmica compatível com o eletrólito [24, 25].

### 3.3.4 Anodo suporte

O anodo suporte é um componente fundamental da pilha a combustível, fornecendo suporte mecânico aos demais componentes. No entanto o material utilizado deve apresentar: microestrutura porosa, alta resistência mecânica, boa condutividade elétrica e térmica, além de resistência à polarização ôhmica [26, 27]. O composto Ni/YSZ proporciona excelente estabilidade mecânica à estrutura da pilha [21]. Os anodos cermet oferecem diversas vantagens, como maior estabilidade mecânica e química, entre o anodo e o eletrólito, aumento do número de regiões de contato triplo favorecendo as reações eletroquímicas [28].

### 3.3.5 Eletrólito

O eletrólito é o componente chave das PaCOS, responsável pelo transporte de íons oxigênio entre o anodo e o catodo. Para desempenhar essa função de maneira

eficiente o material deve apresentar alta condutividade iônica de oxigênio, baixa condutividade eletrônica e alta densidade para evitar a mistura de gases. Além disso, é fundamental que o eletrólito seja quimicamente estável e compatível com os demais componentes da pilha [29][42].

Um dos materiais mais utilizado atualmente como eletrólito nas PaCOS é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) [43].

Embora existam outros materiais com potencial para serem utilizados como eletrólitos em PaCOS, a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) se destaca devido à sua combinação de alta condutividade iônica, estabilidade química [29].

O crescimento do grão durante a sinterização da YSZ é fundamental para a obtenção de um eletrólito denso e livre de poros, garantindo alta condutividade iônica e minimizando a difusão gasosa indesejada, o que melhora a eficiência e a estabilidade da pilha a combustível de óxido sólido. Temperaturas de sinterização inferiores a 1300 °C são insuficientes para promover o crescimento do grão até um tamanho capaz de eliminar os poros intergranulares. A presença de poros na microestrutura do eletrólito compromete sua função de barreira entre o anodo e o catodo, permitindo a mistura dos gases reagentes e reduzindo o desempenho da pilha a combustível [30].

### 3.4 Sobrepotenciais e microestruturas das PaCOS

#### 3.4.1 Sobrepotenciais

O potencial de uma pilha a combustível em circuito aberto (sem corrente aplicada) é dado pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo que,  $E$  é potencial de circuito aberto,  $E^0$  é o potencial em condições padrões (para essa reação,  $E^0=1,23V$ ),  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $F$  é a constante de Faraday e  $P_i$  as pressões parciais dos gases. Entretanto, ao entrar em funcionamento, a pilha está sujeita a perdas de potencial causadas por polarização ôhmica ( $\eta_{\text{ohmico}}$ ), polarização por concentração ( $\eta_{\text{conc}}$ ) e polarização por ativação  $\eta_{\text{at}}$  conforme mostrado na **figura 4**.

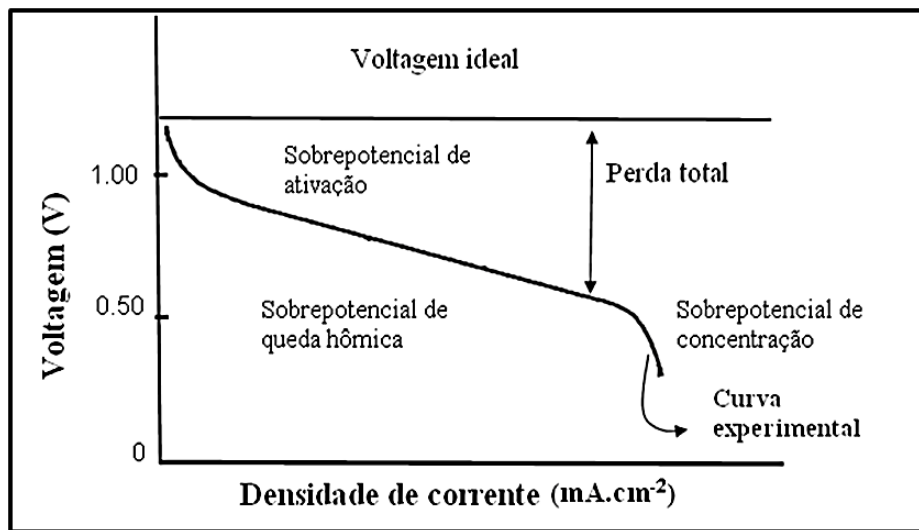


Figura 4 - Evolução do potencial da pilha em função da densidade de

Essas perdas levam a queda do potencial da pilha conforme mostrado na equação 5, em que  $E_{Eq}$  é o potencial de equilíbrio obtido pela equação de Nernst [44].

$$E = E_{Eq} - \eta_{at} - \eta_{\delta hmico} - \eta_{conc} \quad \text{Equação (6)}$$

A polarização ôhmica ( $\eta_{\delta hmico}$ ),  $\eta_{\delta hmico}$ , é a resistência ôhmica ao fluxo de cargas elétricas, proporcional à densidade de corrente e que, portanto, varia conforme a Lei de Ohm. A polarização ôhmica total pode ser dada por:

$$\eta_{\delta hmico} = i(R_{eletrônica} + R_{iônica} + R_{contato}) \quad \text{Equação (7)}$$

Em que  $R_{eletrônica}$  é a resistência elétrica dos eletrodos, do coletor de corrente e dos fios,  $R_{iônica}$  representa a resistência iônica no eletrólito e  $R_{contato}$  está relacionada à resistência elétrica de contato entre eletrodos e eletrólito e entre os coletores de corrente e os eletrodos [45].

A polarização por ativação,  $\eta_{at}$ , relaciona-se à transferência de cargas e, portanto, depende da microestrutura dos eletrodos, da atividade catalítica deles, da temperatura, da atividade dos reagentes e da densidade de corrente.

A polarização por concentração  $\eta_{conc}$  é causada pela limitação do transporte de massa dos reagentes aos sítios reativos. A diferença entre o potencial teórico, calculado pela Equação de Nernst e o potencial real, obtido devido às perdas por polarizações, é denominada sobrepotencial. É desejável que a pilha a combustível

apresente um potencial tão próximo quanto possível do potencial teórico, a fim de maximizar o seu desempenho. Logo, a pesquisa na área de pilhas a combustível está estreitamente relacionada à busca por materiais que permitam minimizar as perdas por polarização, ou seja, buscam-se materiais que apresentem alta condutividade elétrica (reduzindo assim a resistência eletrônica e iônica) e alta atividade catalítica a fim de se reduzir a polarização por ativação). Além disso, deve haver perfeito contato entre os filmes constituintes da PaCOS, visando à redução da resistência de contato [46].

### **3.4.2 Microestrutura**

A escolha adequada dos materiais é fundamental para o desempenho das pilhas a combustível. Os materiais empregados devem apresentar altas condutividades elétrica e iônica, elevada atividade catalítica, coeficientes de dilatação térmica semelhantes e boa estabilidade química e física. Além das propriedades dos materiais, a microestrutura também desempenha um papel crucial. O tamanho e a forma dos poros, o tamanho de grão e a homogeneidade da microestrutura são fatores relevantes [47]. A fabricação de eletrodos e eletrólitos geralmente inicia-se com a dispersão de um pó precursor em um meio líquido, resultando em uma suspensão. A adição de aditivos permite controlar propriedades cruciais da suspensão, como viscosidade e estabilidade, otimizando o processo de formação do filme. Para obter o filme fino final, diversas técnicas são empregadas, incluindo fundição de fita, revestimento por pulverização e serigrafia, cada uma com suas particularidades e aplicações.

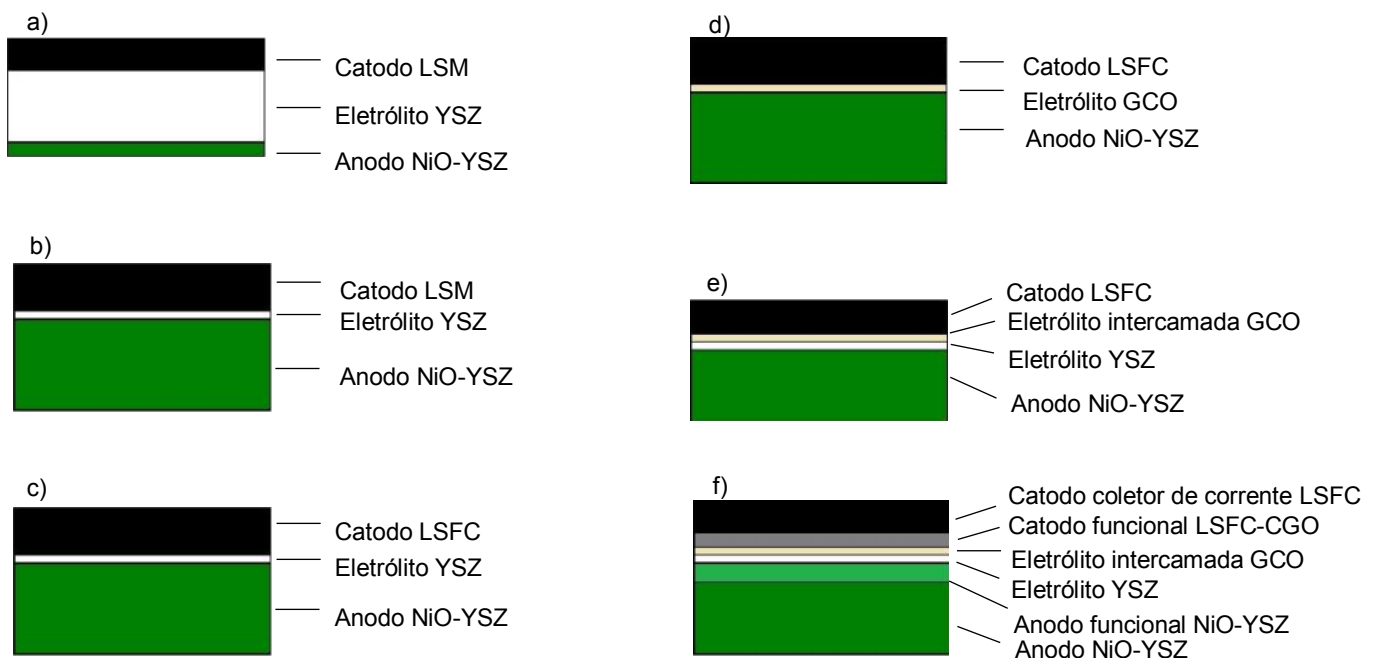
Estudos da granulometria do pó cerâmico [48], da viscosidade da suspensão, da técnica de deposição e dos parâmetros utilizados nesse processo [49], da presença de aditivo de sinterização [50], ou de formação de poros [51] e o tratamento térmico utilizado permitem a obtenção de microestrutura adequada.

A estrutura ideal para uma pilha a combustível deve garantir uma transição suave entre os diferentes componentes, evitando tensões mecânicas e facilitando o transporte de íons e elétrons. Para isso, é comum utilizar uma camada funcional (CF) entre o eletrodo e o eletrólito. A CF possui uma composição intermediária, atuando como uma interface que atenua as diferenças nas propriedades físicas e químicas entre esses componentes. Além de promover a adesão entre as camadas, a CF pode também desempenhar funções catalíticas ou de barreira, dependendo da sua

composição. Avançando na estrutura da pilha, após a otimização da interface pela CF, encontramos a camada coletora de corrente (CC), que desempenha um papel fundamental na coleta e condução dos elétrons.

A camada coletora de corrente (CC), por sua vez, é responsável por coletar os elétrons gerados nas reações eletroquímicas e conduzi-los para o circuito externo. A porosidade da CC é fundamental para facilitar o acesso dos reagentes aos sítios ativos e a remoção dos produtos da reação. Além disso, a CC deve apresentar alta condutividade elétrica para minimizar as perdas ôhmicas [52].

Na **figura 5** são apresentados os modelos das principais PaCOS desenvolvidas ao longo dos anos.



**Figura 5 - Representações das diferentes configurações de pilhas a combustível de óxido sólido a) com LSM e eletrólito espesso de YSZ, b) com LSM e eletrólito fino de YSZ, c) com LSCF e eletrólito fino de YSZ, d) com LSCF e eletrólito fino de CGO, e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO, f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO.**

A **figura (5a)** representa uma pilha suportada por uma camada espessa de eletrólito constituído por YSZ que fornece sustentação mecânica para pilha e pode ser produzido por pastilhamento. O catodo da pilha é constituído por manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), já o anodo é formado por uma camada de NiO-YSZ.

A resistência elétrica do filme de eletrólito é proporcional a sua espessura por isso a utilização de eletrólitos espessos contribui para o aumento da queda ôhmica da pilha. Assim, a utilização de eletrólitos finos e pilhas suportadas mecanicamente pelo anodo tornou-se alvo das pesquisas em PaCOS **figura (5b)**. O material catódico LSCF é um condutor misto, ou seja, eletrônico e iônico e apresenta maior atividade catalítica que o LSM, por isso verifica-se uma tendência de substituição do LSM pelo LSCF **figura (5c)**. Outro argumento que justifica o uso do LSCF é que a polarização é uma das principais causas de perda do desempenho da PaCOS, devido à energia de ativação requerida para a reação de redução do oxigênio [51]. Entretanto, a configuração da **figura (5b)** ainda é muito comum comercialmente devido a boa compatibilidade entre LSM e YSZ. Devido a incompatibilidade entre LSCF e YSZ, tanto no que diz respeito a diferença entre seus coeficientes de expansão térmica, bem como às reações químicas indesejadas entre esses materiais, buscou-se a substituição do eletrólito de YSZ por eletrólitos de céria dopada, principalmente com Gd e Sm, **figura (5d)**. A incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do LSCF e YSZ cresce com o aumento da porcentagem de cobalto no LSCF; no entanto as composições mais ricas em cobalto são as que apresentam maiores condutividades. Além de sua melhor compatibilidade com catodos de LSCF, o CGO apresenta maior condutividade iônica. Por outro lado, o filme de YSZ não pode ser completamente substituído pelo eletrólito de CGO, visto que o mesmo sofre redução na atmosfera do anodo. Logo o filme de YSZ é empregado para bloquear o contato direto entre CGO e a atmosfera de  $H_2$  [53] **figura (5e)**.

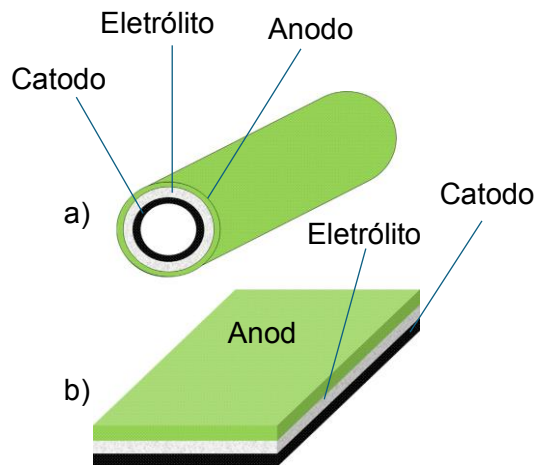
As pesquisas na área de PaCOS têm mostrado a importância da microestrutura e da utilização de camadas funcionais para o bom desempenho dessas pilhas. A **figura (5f)** representa uma pilha com camadas funcionais, sendo que os eletrodos funcionais se apresentam mais densos e possuem maior condutividade iônica quando comparados com os filmes coletores de corrente, os quais se apresentam mais porosos e possuem maior condutividade eletrônica. Além disso, o filme funcional deve ser relativamente menor e apresentar menor tamanho de grão (e conseqüentemente menor tamanho de poros) quando comparado ao filme coletor de corrente. A maior porosidade da camada coletora causa um aumento da região de contato triplo, favorece o transporte do gás e reduz a polarização por concentração. Já a presença de poros menores no catodo funcional, melhora a transferência de carga e diminui a polarização por ativação [48].



### 3.5 Configurações geométricas das PaCOS

Ao longo dos anos, diversas configurações geométricas para as PaCOS foram desenvolvidas, incluindo as formas planares e tubulares. A escolha do formato da pilha depende do modelo de pilha desejado e das propriedades dos componentes utilizados. Fatores como propriedades mecânicas, desempenho eletroquímico e elétrico são cruciais para garantir o bom desempenho da pilha. Os modelos tubulares e planares são os mais comuns devido ao seu menor custo de fabricação [54].

No modelo planar, a pilha é composta por múltiplas camadas sobrepostas de eletrodos e eletrólitos. Já a pilha tubular consiste em tubos concêntricos de eletrólito e eletrodos [42]. A **figura 6** ilustra os formatos dos dois modelos de pilha.



**Figura 6 - Esquema dos formatos das PaCOS (a) cilíndrica (b) planar (adaptado de TIMURKUTLUK et al., 2016).**

Pilhas planares, além de apresentarem maior simplicidade de construção, oferecem densidade de potência superior às pilhas tubulares. Contudo, as pilhas construídas com modelos tubulares facilitam a vedação das pilhas unitárias [55]. Na **tabela 3** estão apresentadas vantagens e desvantagens dos modelos tubular e planar.

**Tabela 3 - Comparação das pilhas a combustível planar e tubular (adaptado de Singh et al., 2021)**

Planar PaCOS		Tubular PaCOS	
Vantagens	Desvantagem	Vantagens	Desvantagem
Alta densidade de potência	Resistência mecânica limitada	Alta resistência mecânica	Baixa densidade de potência
Baixo custo de fabricação	Requer vedação em alta temperatura	Não há necessidade de vedação de alta temperatura	Alto custo de fabricação

A **tabela 3** apresentada compara duas configurações distintas de pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).

As planares se destacam pela alta densidade de potência, o que significa que podem gerar mais energia em um volume menor. Essa característica é particularmente atraente para aplicações onde o espaço é limitado. Além disso, o baixo custo de fabricação associado às geometrias planares as torna economicamente mais viáveis em escala de produção. No entanto, sua principal desvantagem reside na resistência mecânica limitada, o que as torna mais suscetíveis a danos durante a operação ou manuseio. Outro desafio significativo para as PaCOS planares é a necessidade de vedação em alta temperatura.

Por outro lado, as PaCOS tubulares apresentam uma alta resistência mecânica, o que lhes confere maior robustez e durabilidade, reduzindo a preocupação com falhas estruturais. Uma vantagem notável das SOFCs tubulares é a ausência de necessidade de vedação em alta temperatura, simplificando o design e a montagem, além de potencialmente melhorar a confiabilidade a longo prazo. No entanto, essas vantagens vêm com o custo de uma baixa densidade de potência, o que significa que um sistema tubular ocupará um volume maior para gerar a mesma quantidade de energia que um sistema planar.

A escolha entre uma arquitetura Planar PaCOS e Tubular PaCOS depende fundamentalmente dos requisitos específicos da aplicação.

### 3.6 Métodos de deposição

#### 3.6.1 Colagem de fita

Desenvolvido por Glenn Howatt [56], o processo de fundição de fita destaca-se por sua simplicidade e baixo custo, permitindo a produção de camadas planas finas com grande área e espessuras controláveis entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  após o tratamento térmico.

O método apresenta um conjunto de vantagens que o tornam atrativo para a produção de diversos componentes em escala industrial. Entre as principais vantagens, destacam-se: (I) a alta reprodutibilidade, que garante a qualidade e a uniformidade das camadas produzidas; (II) o controle preciso da espessura das camadas de anodos e eletrólitos, permitindo a otimização das propriedades dos materiais; (III) a possibilidade de produzir filmes multicamadas complexos, com diferentes materiais e funcionalidades; e (IV) o potencial para escalonamento da produção através da automação, reduzindo custos e aumentando a eficiência. A preparação da suspensão para a formação de fitas consiste em misturar, no jarro contendo bolas de moagem, uma combinação específica de pós, solventes e aditivos, como dispersantes, ligante, plastificantes e formadores de poros, conforme visualizado na **figura 7**. Esses componentes desempenham papéis cruciais na obtenção das propriedades desejadas na fita final.

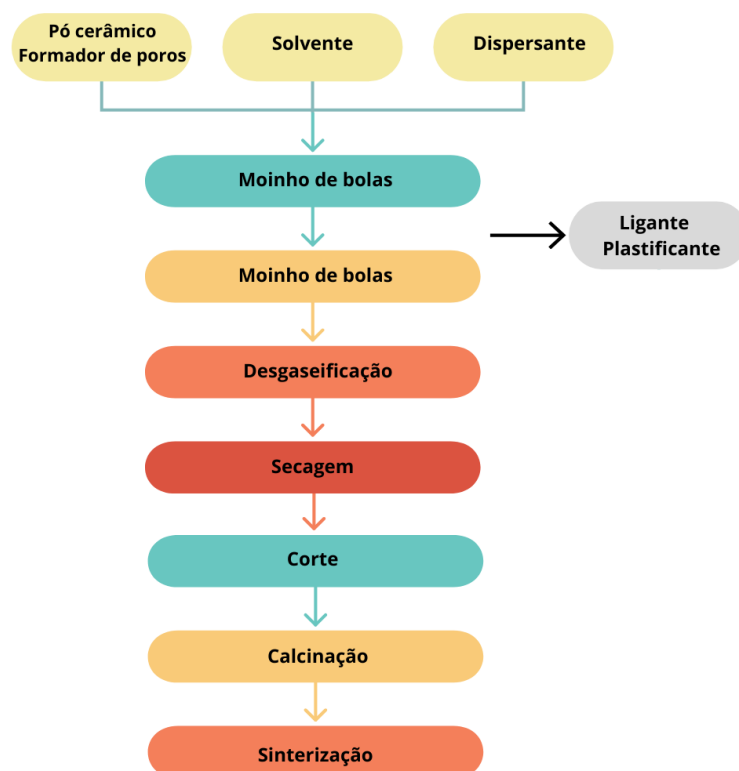
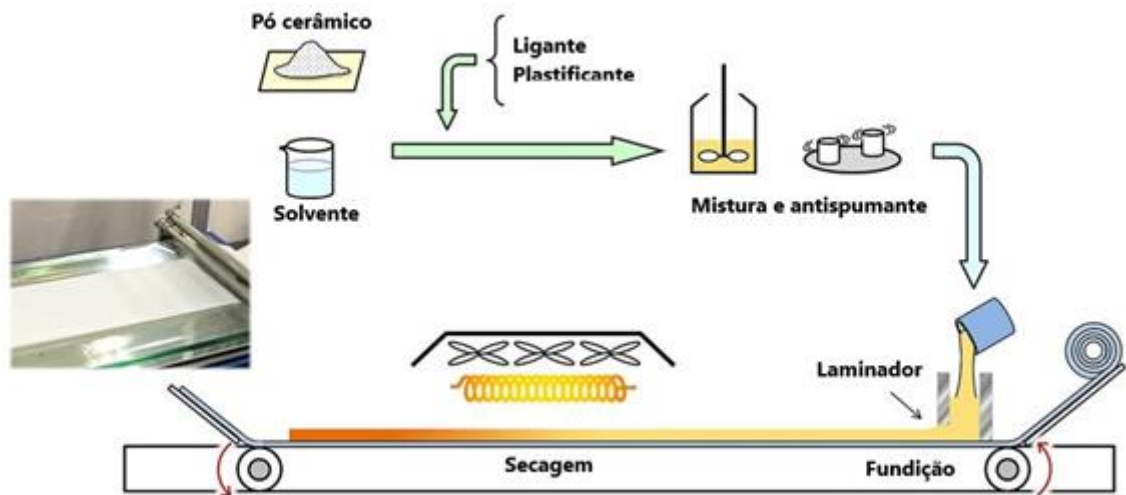


Figura 7 - Fluxograma geral do processo de produção de fita fundida (adaptado de NISHIHORA et al.,2018)

Etapas da produção de fita, **figura 8**, a suspensão obtida é depositada sobre um filme plástico em movimento. A espessura da fita é precisamente controlada pela velocidade de movimentação do filme e pela viscosidade da suspensão, além da altura do laminador [57][58]. Após a secagem a fita é retirada do filme e cortada no formato de interesse e está pronta para ser sinterizada.



**Figura 8 - Representação do processo de produção de fita (adaptado de Smith et al.,2021)**

A viscosidade da suspensão, ajustada pela quantidade de ligante e plastificante, e a velocidade linear do laminador (1 a 100 mm/s) são os principais fatores que influenciam a espessura da fita seca.

A espessura da fita seca pode ser calculada utilizando a equação:

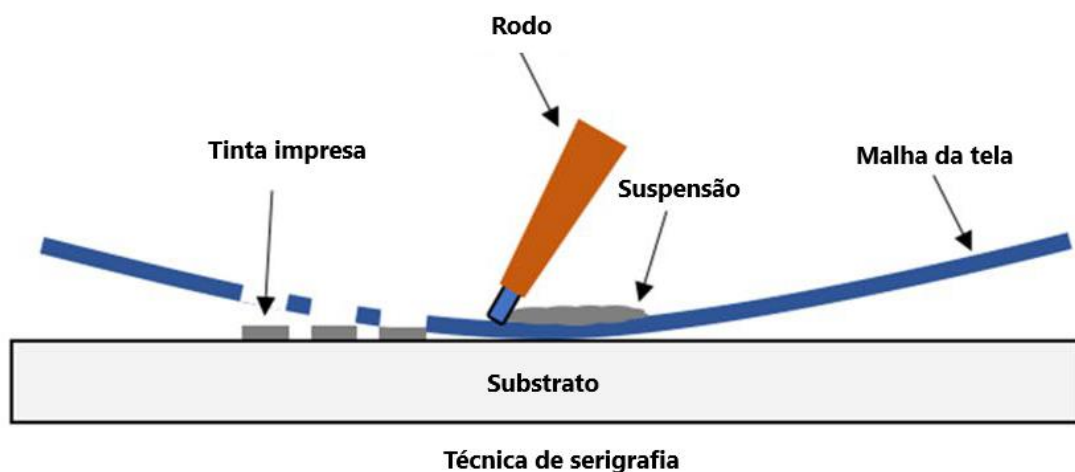
$$d = \frac{1}{2} \left( h \frac{c}{\rho} \right) \quad \text{Equação (8)}$$

onde  $h$  é a altura da lâmina do laminador em centímetros (cm),  $c$  é a concentração da fase sólida na suspensão em gramas por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $\rho$  é a densidade da suspensão, também em gramas por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

A colagem de fita foi a técnica selecionada para a produção das PaCOS neste trabalho, devido à sua capacidade de formar camadas finas, homogêneas e com espessura controlada, além de oferecer um excelente custo-benefício.

### 3.6.2 Serigrafia

Em um processo de serigrafia, uma suspensão reológica, composta por uma matriz sólida dispersa em um veículo líquido (solventes e aglutinantes), é submetida a uma força de cisalhamento exercida por um rodo. Essa força impulsiona a suspensão através de uma tela, depositando-a sobre o substrato. A viscosidade da suspensão, juntamente com a tensão da tela e a velocidade do rodo, influencia diretamente a espessura e a precisão da camada depositada. A remoção do solvente por evaporação leva à consolidação da camada depositada, aumentando sua adesão ao substrato. Os elementos-chave do processo de deposição, conforme a **figura 9**, são a tela porosa que atua como um filtro, o substrato que recebe a deposição, o rodo que exerce uma força de cisalhamento sobre a suspensão e a suspensão reológica, responsável pela formação da camada [59].



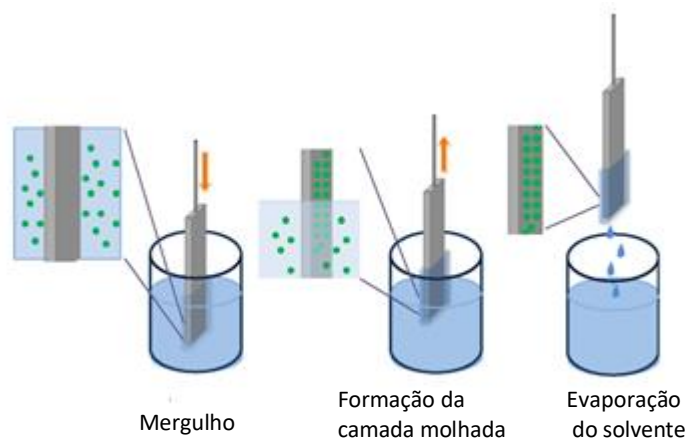
**Figura 9 - Representação de técnica de Serigrafia (Altay et al., 2021)**

A simplicidade operacional e a eficiência no consumo de material são características marcantes deste método. Contudo, a qualidade da camada depositada é fortemente influenciada por parâmetros como a planicidade do substrato, a abertura nominal da malha da tela e a viscosidade da suspensão, que determinam a espessura da camada final. A volatilização rápida do solvente da suspensão pode causar o ressecamento da tinta na tela, prejudicando a transferência uniforme da suspensão para o substrato e resultando em defeitos como falhas e linhas irregulares [60] [61]. A variação da viscosidade da suspensão compromete a precisão do ajuste dos

parâmetros do processo, dificultando a obtenção de resultados consistentes, mesmo em sistemas automatizados. Embora apresente desafios, a serigrafia oferece uma rota simples e eficaz para a produção de eletrodos porosos [62] [63] e eletrólitos densos [64] [65] para PaCOS. A serigrafia foi a técnica escolhida para produzir as PaCOS neste trabalho devido à sua flexibilidade no uso de materiais, controle de processo e escalabilidade.

### 3.6.3 Revestimento por imersão

A produção em larga escala de PaCOs pode ser realizada por meio da imersão do substrato em uma suspensão contendo o precursor do material desejado, ligante, dispersante e solventes é um método eficiente e simples como demonstrado na **figura 10**. Para garantir a uniformidade do revestimento, a suspensão deve ser homogeneizada antes da imersão do substrato. Após cada imersão, é necessário aguardar a secagem completa da camada aplicada antes de repetir o processo [54].



**Figura 10 - Ilustração esquemática da técnica revestimento por imersão (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).**

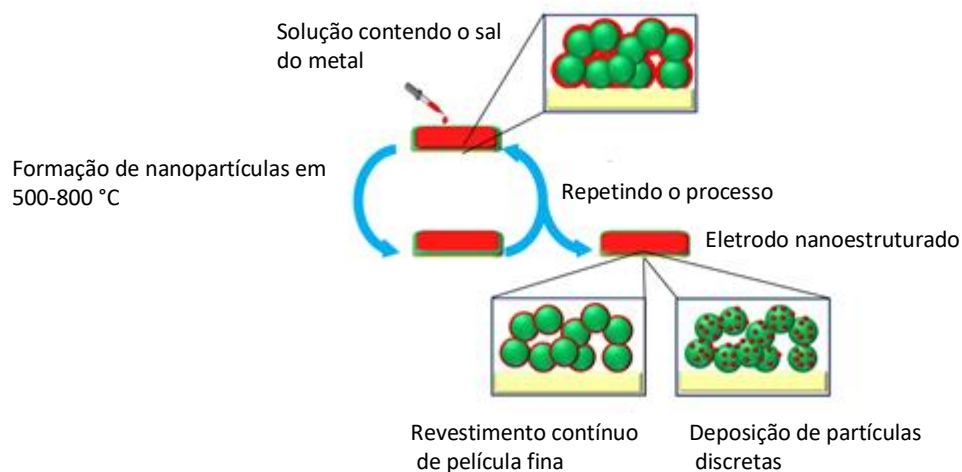
A técnica de deposição por centrifugação permite obter filmes finos de forma simples e eficiente. A rotação do substrato distribui a solução de forma homogênea, garantindo a uniformidade do revestimento [66].

Conforme ilustrado na **figura 11**, a rotação do substrato a velocidades entre 300 e 3000 rpm gera uma força centrífuga que distribui uniformemente a suspensão, formando um filme fino sobre a superfície. A técnica de revestimento por centrifugação garante a produção de filmes finos e homogêneos em grandes áreas, com excelente reprodutibilidade [67].

### 3.6.4 Impregnação

Neste processo, uma solução salina contendo o metal de interesse é decomposta termicamente a 500-800 °C, resultando na formação de um precipitado metálico que se deposita no interior do eletrodo poroso ou na estrutura do eletrólito [68]. A performance das PaCOS pode ser otimizada através da modificação superficial por impregnação, conforme demonstrado em diversos estudos [69] [70].

A modificação de superfícies de eletrodos por impregnação oferece diversas vantagens, como baixo custo, o aumento da atividade eletrocatalítica, a estabilidade do material e a possibilidade de utilizar uma ampla gama de materiais catalíticos que não são compatíveis com os processos convencionais de fabricação de eletrodos [71]. A **figura 11** ilustra o processo.

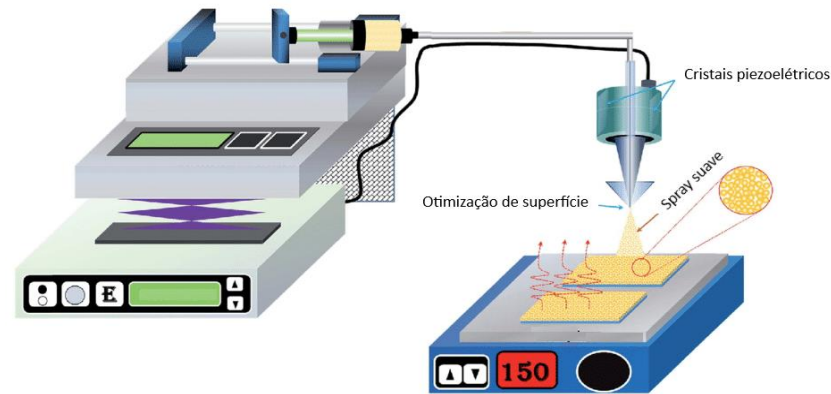


**Figura 11 - Representação do processo de impregnação salina do metal em eletrodos porosos pré-sinterizado ou sinterizado (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).**

### 3.6.5 Revestimento por pulverização

Essa técnica garante a deposição de camadas finas e uniformes sobre substratos de diversas formas e tamanhos [72]. Essa técnica é versátil e permite a deposição de diversas camadas funcionais, como eletrólitos [73], anodos [73] e catodos [72]. A deposição por spray, utilizando uma pistola de ar, requer uma suspensão estável com partículas finas e uniformemente distribuídas para garantir a formação de um filme homogêneo sobre o substrato [90]. A simplicidade e a eficiência da deposição por pulverização tornam essa técnica atrativa para a produção de filmes

finos com espessura controlada. A **figura 12** apresenta um esquema simplificado do processo [74].

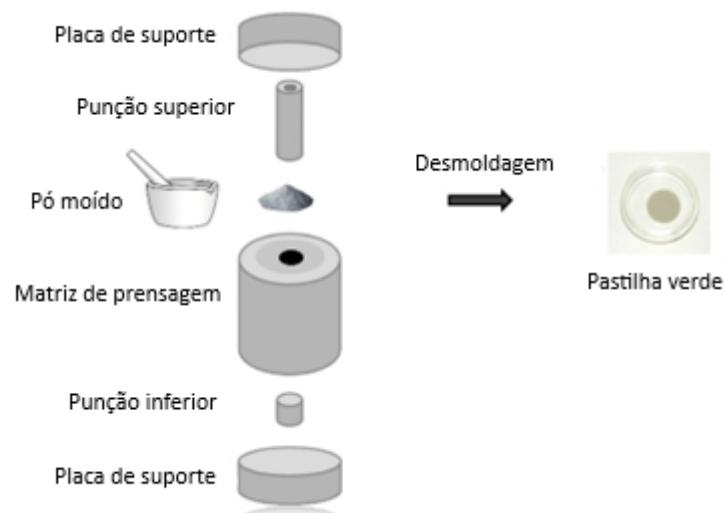


**Figura 12 - Representação da técnica de Spray (adaptado de Sawanta S. Mali et al., 2018)**

### 3.6.6 Prensagem Uniaxial

A prensagem uniaxial é uma técnica eficaz para a produção de filmes cerâmicos com interfaces densas e uniformes entre as camadas, dependendo das propriedades dos materiais utilizados [75].

A prensagem uniaxial, devido à sua simplicidade e baixo custo, é amplamente utilizada na fabricação de componentes para pilhas a combustível, incluindo camadas suporte e as demais camadas [76][77]. A **figura 13** apresenta um esquema ilustrativo do processo de prensagem uniaxial.



**Figura 13 - Representação do processo de prensagem uniaxial adaptado de (Hedayat et al., 2017)**



## **3.7 Reforma de combustíveis em PaCOS**

### **3.7.1 Tipos de combustíveis utilizados**

A principal vantagem das PaCOS em relação a outras pilhas a combustível reside na flexibilidade de utilização diferentes combustíveis [8], [78]. Esses dispositivos são capazes de realizar a reforma direta de combustíveis à base de hidrocarbonetos de cadeia curta como metano[8] [9], propano [10], [11], e/ou álcoois como etanol [8] [9]e até mesmo alguns combustíveis de cadeia longa como a gasolina [12] e o diesel [13], [14] para obter o hidrogênio [78].

### **3.7.2 Etanol**

O hidrogênio verde proveniente de biomassa renovável pode impulsionar o desenvolvimento de energia sustentável. Metanol e etanol destacam-se como os principais candidatos entre os combustíveis oxigenados [79] [80]. O etanol, em particular, apresenta vantagens significativas sobre o metanol, como seu menor custo, não toxicidade e ampla disponibilidade, sendo produzido a partir de biomassa renovável e carboidratos [81] [80].

Essa característica o torna um candidato promissor para uso em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido, onde a escolha do combustível é crucial para o desempenho e a eficiência do sistema.

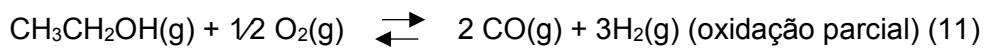
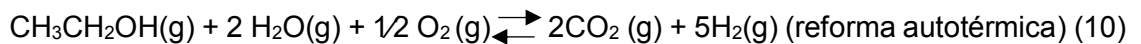
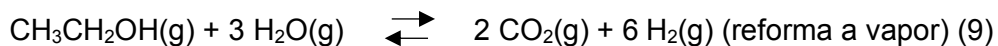
O etanol é um combustível que tem atraído o interesse de diversos setores principalmente na área de pesquisa energética e transporte [82]. Este combustível é atraente porque é renovável [83],[17] e fácil de produzir [83]. O etanol pode ser obtido a partir de diferentes fontes de matérias-primas: cana-de-açúcar, trigo, milho, além de biomassas de baixo teor, as principais são: bagaço de cana, cavacos de madeira e resíduos da agroindústria [17], [33]. Além disso, o etanol tem um preço muito competitivo e está prontamente disponível no mercado brasileiro [33][17][84].

Nos últimos anos, os países que se destacam em relação à produção mundial de etanol são os EUA e o Brasil [83] [17]. Em 2023, a produção global de etanol foi de aproximadamente 112 bilhões de litros, sendo 59,3 bilhões de litros produzidos pelos EUA e 31,3 bilhões de litros produzidos no Brasil, sendo a soma dos dois países responsável por 81% da produção mundial de etanol [18]. Em muitos países, o governo local adotou políticas que permitem a adição de etanol à gasolina pura usada em veículos, incluindo o Brasil [33] [17] e os EUA [83]. Estas medidas reduzem tanto os custos de transporte como os gases poluentes libertados na atmosfera [83]. Assim,

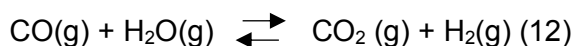
a cadeia de produção de etanol combustível existente poderia ser facilmente modificada, incorporando o mercado de combustíveis para PaCOS que sejam capazes de reformar o etanol [33].

Além dos elevados custos de mercado, as principais dificuldades na comercialização e desenvolvimento de pilhas de combustível, especialmente para os dispositivos utilizados em veículos de transporte, estão relacionadas com a tecnologia de armazenamento, transporte e distribuição de hidrogênio. Assim, o uso de combustíveis renováveis como o bioetanol apresenta-se como uma alternativa para amenizar esses problemas [17] [18].

As possíveis reações do etanol para conversão de hidrogênio no anodo da pilha são reforma a vapor, reforma autotérmica [85] [86], além de oxidação parcial catalítica em altas temperaturas [86]. As reações envolvidas nestes processos são mostradas abaixo (Eq. (9) (10) (11)).



A reforma do combustível pode gerar alta concentração de óxido de carbono, CO, após a reação [87]. O CO produzido pode ser oxidado em uma reação secundária, representada pela Eq. (12), aumentando a eficiência do processo [33], [87] [42].



Um estudo detalhado sobre a cinética da reação de deslocamento água-gás foi descrito na literatura [88] [89] [82].

### 3.7.3 Reforma externa

Na reforma externa, o combustível é reformado em uma unidade separada antes de ser alimentado na SOFC. Isso oferece maior controle sobre as condições de reforma e pode reduzir os problemas de deposição de carbono e estresse térmico na pilha [90], mas geralmente resulta em menor eficiência do sistema devido à necessidade de um reator separado [91].

### 3.7.4 Reforma interna

A reforma interna de combustível em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido é uma tecnologia promissora que permite a conversão de hidrocarbonetos diretamente no ânodo da pilha, eliminando a necessidade de um reformador externo separado. Essa abordagem se baseia na geração de calor pelas reações eletroquímicas que ocorrem na SOFC. O calor exotérmico da oxidação do hidrogênio é aproveitado diretamente para suprir a energia endotérmica necessária para as reações de reforma.

Existem duas configurações principais de reforma interna:

**Reforma Interna Direta:** Neste caso, o processo de reforma e a reação eletroquímica ocorrem simultaneamente e no mesmo local no ânodo da SOFC. O combustível é alimentado diretamente no ânodo, onde os catalisadores presentes promovem a reforma. A principal vantagem é o aumento da eficiência geral do sistema, já que o calor gerado pela pilha é diretamente utilizado para a reforma, otimizando o balanço energético. No entanto, desafios como o controle de gradientes de temperatura, a deposição de carbono (coqueificação) e o estresse mecânico na pilha são considerações críticas.

**Reforma Interna Indireta:** Nesta configuração, o combustível é pré-reformado em um canal adjacente a estrutura do ânodo, mas não na mesma região onde ocorre a eletroquímica principal. O calor para a reforma ainda é fornecido pela pilha, mas os produtos da reforma são direcionados para a superfície eletroquimicamente ativa do ânodo. Essa abordagem oferece um controle um pouco maior sobre as condições de reforma e pode mitigar alguns dos problemas de deposição de carbono associados a reforma interna direta [92].

## 3.8 Estado da Arte

A **tabela 4** apresenta um resumo da revisão bibliográfica sobre a reforma direta de combustível em PaCOS. A maioria dos catalisadores identificados são metais de transição, reconhecidos por sua atividade catalítica tanto homogênea quanto heterogênea, e pela capacidade de apresentar múltiplos estados de oxidação.

### 3.8.1 Catalisadores desenvolvidos para reforma direta de etanol em PaCOS.

O hidrogênio ( $H_2$ ) derivado do etanol ( $C_2H_5OH$ ) oferece significativos benefícios ambientais, como a redução de emissões de gases de efeito estufa e a melhoria da qualidade do ar, contribuindo para a sustentabilidade energética. Na **tabela 4** são

apresentados catalisadores anódicos capazes de promover a reforma direta de etanol na pilha a combustível de óxido sólido.

**Tabela 4 - Reforma direta de etanol em pilha a combustível de óxido sólido**

Catalisador	Combustível	Temperatura / °C	Densidade de potência / mW.cm <sup>-2</sup>	Referência
Sr(Ti <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ru <sub>0,07</sub> )O <sub>3-δ</sub>	Hidrogênio 3% H <sub>2</sub> O	800	400	[93]
	Etanol	800	195	
	Hidrogênio 3% H <sub>2</sub> O	750	250	
	Água/etanol 3:1	750	125	
ZGO/GDC-1% de Ni	Hidrogênio	650	574	[94]
	Etanol	600	100	
CeO <sub>2</sub> - Cu	Hidrogênio	750	43,1	[9]
	Etanol	850	27,7	
CeO <sub>2</sub> - Co	Hidrogênio	750	104,3	
	Etanol	850	190,1	
CeO <sub>2</sub> - Co-Cu	Hidrogênio	750	447,4	
	Etanol	850	395,4	
Ru-GDC Nanofibra	Etanol 6,5%	750	748,9	[95]
LSMN-CGO	Hidrogênio	700	~ 460	[96]
	Bioetanol (90 vol% em H <sub>2</sub> O)	700	~300	
Ni-Al LDH + Pt + CuO	Etanol/vapor 1:1	750	506	[97]
Ni <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Etanol	800	600	[98]
Ni-CGO-FeOx	Hidrogênio	800	820	[99]
	Etanol	800	650	
Rh/CeZrO <sub>2</sub>	Hidrogênio	600	340	[100]
	Etanol/água	600	260	
NiO-YSZ	Etanol 10%	750	713,8	[101]
LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2-δ</sub>	Hidrogênio	550	400	[102]
	Etanol	550	380	
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,7</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	Hidrogênio	750	~810	[103]
	Etanol (60% em N <sub>2</sub> )	750	390	
LSCFN-GDC	Hidrogênio	750	~1500	[104]
	Etanol	750	820	
Sr <sub>0,4</sub> La <sub>0,6</sub> (Fe <sub>0,75</sub> Ti <sub>0,25</sub> ) <sub>0,6</sub> Ni <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub>	Hidrogênio	600	318	[105]
	Etanol	600	147	
Ni <sub>0,6</sub> (Ba <sub>0,3</sub> Ce <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,5</sub> ) <sub>0,4</sub>	Hidrogênio	600	314,84	[106]
	Etanol	600	167,94	
Na <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Cr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,4</sub> Cu <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	Hidrogênio	750	760,9	[107]
	Etanol	750	582	
NiO-YSZ	Hidrogênio (~3%H <sub>2</sub> O)	750	827,8	[108]
	Etanol 60% vapor	750	586,2	
Ni/CeO <sub>2</sub> -LCeCrN	Hidrogênio	750	975	[109]
	Etanol/nitrogênio 5:1 v/v	750	821	
NiGDC-NR	Hidrogênio	700	860	[110]
	Etanol	700	390	
NiCo-CGO	Hidrogênio	800	280	[111]
	Etanol	800	410	
NiCu-CGO	Hidrogênio	800	280	
	Etanol	800	210	
NiFe-CGO	Hidrogênio	800	240	
	Etanol	800	130	

A **Tabela 4** resume as informações cruciais obtidas na revisão da literatura sobre a reforma do etanol em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido. A análise dos dados revela uma variação significativa no desempenho dos catalisadores com relação à densidade máxima de potência.

O catalisador com o menor desempenho registrado foi o  $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ru}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$ , alcançando apenas  $125 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Em contrapartida, o  $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-LCeCrN}$  demonstrou ser o catalisador mais eficiente, atingindo uma impressionante densidade máxima de potência de  $821 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Os três melhores resultados foram obtidos com os ânodos de  $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-LCeCrN}$  ( $821 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $\text{LSCFN-GDC}$  ( $820 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e  $\text{Ru-GDC Nanofibra}$  ( $748.9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), respectivamente. Embora esses três ânodos tenham operado na mesma temperatura ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ), é importante notar que a composição do fluxo variou. Apesar dessa variação na composição do fluxo, os resultados obtidos foram notavelmente semelhantes, sugerindo uma robustez relativa desses catalisadores em diferentes condições de fluxo.

## 4 METOLOGIA E EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparação das suspensões

A preparação de filmes cerâmicos de alta qualidade exige o uso de suspensões com propriedades adequadas. A viscosidade, a homogeneidade e a estabilidade da suspensão influenciam diretamente a morfologia e as propriedades do filme depositado, como espessura, porosidade e presença de defeitos.

#### 4.1.1 Suspensões de NiO/YSZ para produção de fita de anodo suporte aquosa

O anodo suporte foi produzido a partir de uma suspensão contendo pós de NiO e zircônia estabilizada com 3% em mol de itria (3YSZ), (BET área superficial de 7,23 m<sup>2</sup>/g e 8,3 m<sup>2</sup>/g) respectivamente. Os componentes da suspensão, incluindo dispersante (2% m/m em água), ligante (30% m/m em água), agente formador de poros, polimetacrilato de metila (PMMA) e antiespumante, foram adquiridos pela Fiaxell SOFC Technologies. Os reagentes estão detalhados na **tabela 5**.

**Tabela 5 - Reagentes usados na produção do anodo suporte**

Função	Reagente	Marca	Fórmula	MM/ g.mol <sup>-1</sup>
Pó precursor	Óxido de níquel	Fiaxell	NiO	74,69
Pó precursor	Zircônia estabilizada com ítria (3YSZ)	Fiaxell	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> /(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	349,08
Formador de poros	Polimetacrilato de metila	Fiaxell	-----	-----
Dispersante	Dispersante	Fiaxell	-----	-----
Ligante	Ligante	Fiaxell	-----	-----
Antiespumante	Antiespumante	Fiaxell	-----	-----

A preparação da suspensão do anodo foi realizada seguindo as recomendações da Fiaxell e consiste em duas etapas inicialmente, os pós de NiO e YSZ, juntamente com o agente formador de poros e dispersante, foram homogeneizados em moinho de bolas por 24 horas. Em seguida, o ligante e o antiespumante foram adicionados à suspensão e a mistura foi homogeneizada por mais 24 horas. A **tabela 6** apresenta a composição detalhada da suspensão utilizada para a preparação da fita do anodo suporte, incluindo as quantidades dos reagentes utilizado em cada etapa do processo.

**Tabela 6 - Massa dos reagentes usados na produção da fita de anodo suporte**

Etapa	Reagente	Massa(g)
1 <sup>a</sup>	NiO	48,5
	3YSZ	39,5
	Dispersante (2% m/m em água)	75
	Formador de poros (PMMA)	8,8
2 <sup>a</sup>	Ligante (30% m/m em água)	83
	Antiespumante	

#### 4.1.2 Suspensões de YSZ para produção de fita de eletrólito suporte aquosa

O eletrólito suporte foi produzido a partir de uma suspensão contendo pós de 3YSZ (BET área superficial de 8,3 m<sup>2</sup>/g) seguindo o mesmo procedimento utilizado para produção da suspensão de NiO/YSZ. A relação dos reagentes utilizados está indicada na **tabela 7**.

**Tabela 7- Reagentes usados na produção da fita de eletrólito suporte**

Função	Reagente	Marca	Fórmula	MM/ g.mol <sup>-1</sup>
Pó precursor	Zircônia estabilizada com ítria (3YSZ)	Fiaxell	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> /(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	349,08
Dispersante	Dispersante	Fiaxell	-----	-----
Ligante	Ligante	Fiaxell	-----	-----
Antiespumante	Antiespumante	Fiaxell	-----	-----

A **tabela 8** apresenta detalhada as quantidades dos reagentes utilizado em cada etapa do processo de produção da fita de eletrólito suporte aquoso.

**Tabela 8 - Massa dos reagentes utilizados na produção da fita de eletrólito suporte**

Etapa	Reagente	Massa(g)
1 <sup>a</sup>	3YSZ	66
	Dispersante (2% m/m em água)	56,22
2 <sup>a</sup>	Ligante (30% m/m em água)	62,25
	Antiespumante	2,76

#### 4.1.3 Suspensão de eletrólito CGO/Co

A suspensão de CGO utilizada contém 2% em mol de cobalto que funciona como agente densificante e foi adquirida da empresa Fiaxell SOFC Technologies.



#### 4.1.4 Suspensão de eletrólito YSZ

A suspensão de 3YSZ foi preparada utilizando pó de zircônia estabilizada com ítria (Fiaxell SOFC Technologies, área superficial BET de 8,3 m<sup>2</sup>/g). Inicialmente, o etilcelulose e o  $\alpha$ -terpineol foram adicionados e isopropanol, nessa ordem, ao jarro, contendo os meios de moagem e a mistura foi moída por 20 minutos. Na etapa seguinte foi adicionado o pó de 3YSZ e a mistura foi moída durante 4 horas. Os reagentes utilizados e suas respectivas massas estão indicados na **tabela 9**.

**Tabela 9 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de YSZ**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>	Massa (g)
Zircônia dopada com ítria	Fiaxell	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> /(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	349,08	8,5
Etilcelulose	Acros Organics	(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	-----	1,05
Isopropanol	Vetec	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	5,25
$\alpha$ - terpineol	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,25	19,25

#### 4.1.5 Suspensão de NiO usado no anodo catalítico

A suspensão do eletrodo de NiO comercial (Fiaxell, área superficial 8-12 m<sup>2</sup>/g) foi preparada utilizando o mesmo procedimento adotado para a suspensão de YSZ. Os reagentes utilizados e a massa de cada um deles estão indicados na **tabela 10**.

**Tabela 10 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>	Massa (g)
Óxido de níquel	Fiaxell	NiO	74,69	8,5
Etilcelulose	Acros Organics	(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	-----	1,05
Isopropanol	Vetec	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	5,25
$\alpha$ - terpineol	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,25	19,25

#### 4.1.6 Suspensão de NiO contendo o catalisador WO<sub>3</sub> usado no anodo catalítico

A suspensão de anodo catalítico contém 98 % em mol de NiO (Fiaxell SOFC Technologies com área superficial 8-12 m<sup>2</sup>/g) e 2 % em mol de WO<sub>3</sub>. A suspensão de NiO/WO<sub>3</sub> foi preparada seguindo mesmo procedimento utilizado para produção da suspensão de YSZ. A composição detalhada da suspensão, incluindo as massas de cada reagente, está apresentada na **Tabela 11**.

**Tabela 11 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO/WOx**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>	Massa (g)
Óxido de níquel	Fiaxell	NiO	74,69	8,5
Óxido de tungstênio	Sigma-Aldrich	WO <sub>3</sub>	231,84	0,234
Etilcelulose	Acros Organics	(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	-----	1,05
Isopropanol	Vetec	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	5,25
α - terpineol	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,25	19,25

## 4.2 Produção de anodo suporte e eletrólito suporte

As pilhas produzidas neste trabalho são constituídas por um anodo suporte composto por NiO e 3YSZ, e um eletrodo suporte de 3YSZ. A técnica de colagem de fita foi utilizada para a produção do suporte.

Os principais desafios encontrados durante o processo de produção foram a formação de bolhas, especialmente durante as etapas de colagem e secagem, e rachaduras nas fitas durante a secagem. Essas imperfeições levam à fragilização do suporte, que se rompe durante a calcinação, impedindo a deposição dos filmes de eletrólito e eletrodo.

### 4.2.1 Colagem de fita após a produção da suspensão

Após a homogeneização da suspensão, procedeu-se à desaeração a vácuo por 30 minutos para eliminar bolhas de ar e garantir a uniformidade da fita. Em seguida, a suspensão foi depositada sobre uma superfície móvel em uma máquina de tape casting TTC-1200 (**figura 14**), formando uma fita cerâmica. A fita obtida foi então submetida a um processo de secagem em estufa por 48 horas para a remoção do solvente e consolidação da estrutura. Após o processo de secagem, as fitas cerâmicas foram cortadas em formato de discos circulares, utilizando um molde circulares. Em seguida, os discos foram submetidos a uma etapa de calcinação em forno, com o objetivo de eliminar os aditivos orgânicos da peça. Os parâmetros de processamento utilizados na etapa de colagem de fita estão detalhados na **tabela 12**.



Figura 14 - Imagem do equipamento de colagem de fita.

**Tabela 12 - Parâmetros utilizados na colagem de fitas de anodo e de eletrólito**

Parâmetros de colagem	
Velocidade (cm/s)	1,35
Altura do <i>Blade</i> (mm)	1,5
Temperatura durante a colagem	18
Temperatura durante as 8h após a colagem	18
Tempo de secagem (h)	48
Umidade relativa dor ar (%)	~55

As fitas de anodo e eletrólito suportes foram preparadas seguindo as recomendações da Fiaxell. As fitas obtidas apresentaram excelente qualidade, sem a ocorrência de defeitos como bolhas, rachaduras ou descolamentos durante a colagem e secagem. A remoção da fita do filme plástico após a secagem ocorreu sem danos na superfície da fita.

#### 4.3 Tratamento térmico do anodo suporte

Os compostos orgânicos presentes nas fitas de anodo e/ou eletrólito suporte são completamente queimados em um processo que ocorre entre 150 e 600 °C [114] [115]. Porém, os pós de NiO e YSZ iniciam o processo de sinterização em temperaturas mais elevadas, entre 800 e 1100 °C. A sinterização satisfatória do NiO/YSZ é alcançada na faixa de 1300 a 1400 °C [116]. A fita anódica apresenta um encolhimento acelerado quando exposta a temperaturas superiores a 800 °C. A taxa de retração aumenta consideravelmente na faixa entre 1200 e 1450 °C [115]. Com base nos dados disponíveis, o tratamento térmico das pilhas foi realizado em duas etapas sequenciais: calcinação e sinterização em atmosfera de ar. A calcinação, processo de decomposição térmica de compostos orgânicos, requer controle rigoroso

da taxa de remoção de voláteis para prevenir danos à estrutura do substrato. A fim de evitar a ocorrência de problemas estruturais decorrentes da saída dos compostos orgânicos, foi empregada uma taxa de aquecimento controlada de 1,5 °C por minuto, limitando a temperatura máxima a 1200 °C.

Após a calcinação e resfriamento, as pilhas foram sinterizadas sob uma carga uniaxial de 3,5 g/cm<sup>3</sup>, com o objetivo de aumentar a densidade e melhorar a microestrutura. A temperatura máxima alcançada durante o processo foi de 1300 °C. Os parâmetros completos do tratamento térmico estão resumidos na **tabela 13**.

**Tabela 13 - Etapas de calcinação e sinterização do anodo suporte**

1ª Etapa		2ª Etapa	
Calcinação: aquecimento sem peso		Sinterização: aquecimento com peso	
Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
40-1200	12h50min	40-1450	8h30min
1200-40	7h	1450-1450	3h

Discos de anodo com 73 mm de diâmetro foram obtidos por corte da fita cerâmica. Esses discos foram submetidos a um ciclo térmico de calcinação a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, seguido de sinterização a 1300 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. Esse processo resultou na obtenção do anodo suporte da pilha a combustível.

#### **4.4 Montagem da pilha suportada pelo anodo e deposição das suspensões de eletrólito e eletrodo sobre o suporte.**

Para a montagem da PaCOS, é imprescindível um suporte plano que possibilite a deposição precisa de filmes cerâmicos de eletrólito e eletrodo. As camadas de eletrólito devem ser finas, planas e densas para atuar como barreira eficaz contra a permeação de gases, garantindo o desempenho eletroquímico da pilha. A serigrafia foi o método escolhido para a deposição das suspensões, porém, algumas regiões apresentaram falhas de cobertura.

##### **4.4.1 Deposição da camada funcional de NiO/8YSZ**

Utilizando a técnica de serigrafia, três camadas de suspensão de NiO/8YSZ, com concentração de 40 e 60 % respectivamente, foram depositadas sobre o anodo suporte para obter um filme fino. Em seguida o substrato foi calcinado e sinterizado

em duas etapas em atmosfera de ar. A **tabela 15** apresenta as rampas de aquecimentos utilizadas.

**Tabela 14 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização da camada funcional**

Temperatura de calcinação/ °C	Tempo	Temperatura de sinterização	Tempo
40-1200	12h50	40-1300	8h30min
1200-40	7h	1300-40	7h

#### 4.4.2 Deposição do eletrólito 8YSZ

Utilizando a técnica de serigrafia, onze camadas de suspensão de 8YSZ foram depositadas sobre o anodo suporte para obter uma camada de aproximadamente 10 microns de espessura. A peça foi então submetida a um tratamento térmico em duas etapas: calcinação a 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, para a remoção de solventes e sinterização a 1300 °C, com uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, sob carga uniaxial de 3,5 g/cm<sup>2</sup> para densificação e evitar o empenamento da peça. A calcinação e a sinterização foram realizadas em atmosfera de ar. A **Tabela 15** apresenta as rampas de aquecimento utilizadas durante a calcinação e sinterização do eletrólito.

**Tabela 15 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do eletrólito**

Temperatura de calcinação/ °C	Tempo	Temperatura de sinterização	Tempo
40-1200	12h50	40-1300	8h30min
1200-40	7h	1300-40	7h

#### 4.4.3 Deposição da suspensão de NiO

Utilizando a técnica de serigrafia, foram depositadas 11 camadas de NiO puro e NiO contendo 2 % em mol de WO<sub>3</sub> sobre um anodo suporte para obter uma camada de aproximadamente 10 microns de espessura. O filme anódico foi inicialmente calcinado a 1200 °C para a decomposição dos compostos orgânicos presentes na tinta cerâmica. Em seguida, foi submetido a uma etapa de sinterização a 1350 °C, durante a qual foi aplicada uma carga de 3,5 g/cm<sup>2</sup> para evitar a deformação da pilha devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre as camadas cerâmicos.

Após atingir 1350 °C, a temperatura foi mantida constante por 2 horas e, em seguida, o sistema foi resfriado. A calcinação e a sinterização foram realizadas em atmosfera de ar.

#### 4.4.4 Deposição da suspensão de NiO/WO<sub>3</sub>

A deposição da suspensão de NiO/WO<sub>3</sub> e o tratamento térmico foram os mesmos realizados com a suspensão de NiO.

Na **tabela 16** estão indicadas as rampas de aquecimento usadas durante o tratamento térmico tanto para o anodo de NiO quanto para o anodo de NiO/WO<sub>3</sub>.

**Tabela 16 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do anodo**

Temperatura de calcinação/ °C	Tempo	Temperatura de sinterização	Tempo
40-1200	12h50min	40-1350	8h30min
1200-40	7h	1350-1350	2h
		1350-40	7h

#### 4.4.5 Deposição da suspensão do eletrólito de CGO/Co

Sobre o filme de YSZ foram depositadas 3 camadas de suspensão de CGO/Co utilizando a técnica de serigrafia. A peça foi então submetida a um tratamento térmico em atmosfera de ar. A calcinação e sinterização ocorreu de forma simultânea a 1150 °C, com uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, para a remoção de solventes e densificação do filme cerâmico. A **tabela 17** apresenta a rampa de aquecimento durante o tratamento térmico do eletrólito.

**Tabela 17 - Rampa de calcinação do filme de eletrólito**

Temperatura de calcinação	Tempo
40-1150	12h50
1150-40	7h

#### 4.4.6 Deposição da suspensão de catodo LSCF

Sobre a camada de CGO foi delimitada uma área circular de 35 mm de diâmetro, a qual foi recoberta por 4 camadas de uma suspensão de LSCF, utilizando a técnica de serigrafia. A peça foi então submetida a um processo de calcinação e

sinterização simultânea em atmosfera de ar, seguindo as rampas de aquecimento detalhadas na **tabela 18**.

**Tabela 18 - Rampa de aquecimento da etapa de sinterização do catodo**

Temperatura de calcinação/ °C	Tempo
40-120	1h
120-120	1h
120-240	1h
240-240	1h
240-1000	9h30min
1000-1000	2h
1000-40	5h

Após a deposição e sinterização de todas as camadas, a pilha completa apresentou-se, com 50 mm de diâmetro no anodo suporte e 35 mm de diâmetro no catodo.

#### 4.5 Tratamento térmico do eletrólito suporte e montagem da pilha suportada por eletrólito.

Os moldes circulares de eletrólito foram cortados com 73mm e submetidos a um tratamento térmico em duas etapas: a calcinação a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, seguido de sinterização a 1450°C, com taxa de aquecimento 2,5 °C/min. Após a calcinação e resfriamento, as pilhas foram sinterizadas sob uma carga uniaxial de 3,5 g/cm<sup>3</sup>, com o objetivo de aumentar a densidade e melhorar a microestrutura.

Os parâmetros completos do tratamento térmico estão resumidos na **tabela 19**.

**Tabela 19 - Etapas de calcinação e sinterização do eletrólito suporte**

1ª Etapa		2ª Etapa	
Calcinação: aquecimento sem peso		Sinterização: aquecimento com peso	
Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
40-1200	12h50min	40-1450	8h30min
1200-40	7h	1450-1450	3h
		1450-40	7h

O eletrólito suporte pode ser utilizado tanto como base para pilhas a combustível quanto como barreira protetora para substratos durante tratamentos térmicos, impedindo a migração de alumina e a contaminação em altas temperaturas.

A deposição de alumina na superfície do anodo resulta na formação de uma camada isolante, impedindo o fluxo de elétrons e prejudicando o desempenho eletroquímico da pilha.

Na produção das pilhas suportada por eletrólito a deposição das suspensões de NiO, NiO/WO<sub>3</sub>, CGO/Co e LSCF, a calcinação e a sinterização de todas as camadas foram realizadas da mesma forma que nas pilhas suportadas por anodo.

#### **4.6 Difração de raios X**

A análise de XRD foi realizada usando um difratômetro: Malvern PANalytical modelo Empyrean com tubo de Cu ( $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ), 30,0 kV e 30,0 mA. Fenda de divergência e dispersão de 1,000 graus e fenda de recepção de 0,15000 mm. Procedimento de varredura em uma configuração Theta-2Theta, tamanho de passo de 0,02°, tempo de coleta de 2s e intervalo 2 $\theta$  de 10,00° – 90,00°. Após o teste de reforma do etanol, o refinamento Rietveld do anodo foi realizado usando o software Sindarin-Nimloth (<https://nimloth.app>). O refinamento de Rietveld usou os arquivos de informações cristalográficas padrão (CIF) de NiO, Ni e YSZ (Y-ZrO<sub>2</sub>) com as seguintes informações: rede cúbica (Fm-3m), grupo espacial 225 e entrada ICSD #112324, #238375 e #53807 para os materiais NiO, YSZ e Ni, respectivamente. O procedimento de refinamento usou um perfil de função Pseudo-Voigt (convolução de Lorentziana e Gaussiana) com um fundo de Chebyshev empregando 8 termos. O refinamento forneceu informações sobre parâmetros de rede e frações de fase.

#### **4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio FEI Quanta 200-FEG equipado com detectores de elétrons secundários e retroespalhados e EDS. As micrografias foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG.

#### **4.8 Medidas Eletroquímicas**

A espectroscopia de impedância é uma técnica versátil utilizada para caracterizar as propriedades elétricas de uma ampla variedade de materiais, incluindo sólidos, líquidos e interfaces. A técnica consiste em aplicar uma tensão elétrica contínua a um material de interesse, posicionado entre dois eletrodos. A partir da corrente elétrica resultante, é possível determinar a resistência elétrica do material.



Em pequenas amplitudes, a relação entre tensão e corrente é linear, obedecendo à Lei de Ohm (equação 13), e não há defasagem entre as duas grandezas.

$$E = i \times R \quad \text{Equação (13)}$$

Para que a Lei de Ohm seja válida, é necessário que o material se comporte como um resistor ideal, ou seja:

- deve obedecer a lei de Ohm para todos os valores de corrente e voltagem;
- os valores de resistência devem ser independentes da frequência;
- corrente e a voltagem devem estar em fase um com o outro

Os resistores não ideais possuem elementos complexos e para avaliá-los e necessários uma propriedade denominada impedância ( $Z$ ) que está relacionada com a habilidade do circuito em resistir à passagem de corrente elétrica alternada.

Em medidas de impedância, a aplicação de uma tensão senoidal induz uma corrente alternada de mesma frequência. A relação entre a amplitude e a fase dessas grandezas permite determinar a impedância do sistema. Nas medidas de impedância, um potencial oscilatório senoidal é aplicado na pilha, provocando uma corrente oscilatória. Quando a variação de amplitude do sistema é baixa, respostas lineares são observadas, ou seja, a corrente induzida apresentará comportamento também senoidal de mesma frequência, porém com deslocamento de fase.

A função que expressa o potencial de excitação é expressa por:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação (14)}$$

Em que  $E_t$  é o potencial o tempo  $t$ ,  $E_0$  é a amplitude do sinal e  $\omega$  é a frequência angular.

A corrente em função do tempo pode ser expressa por:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Equação (15)}$$

Em que  $\Phi$  é a defasagem, também conhecida como ângulo de fase. A impedância é geralmente expressa em termo de  $Z$  e do ângulo de fase  $\Phi$ . Segundo a relação de Eulers:

$$\exp(i\phi) = \cos\phi + i\sin\phi \quad \text{Equação (16)}$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa em que o potencial e a corrente serão dados por:

$$E_t = E_0 \exp(i\omega t) \quad \text{Equação (17)}$$

$$I_t = I_0 \exp(i\omega t - \phi) \quad \text{Equação (18)}$$

A impedância é representada como o número complexo:

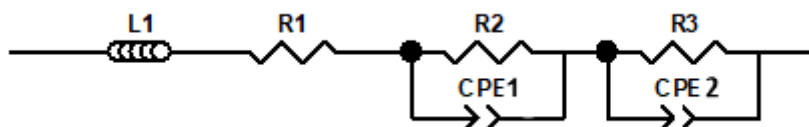
$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi) \quad \text{Equação (19)}$$

Assim, a impedância é constituída por duas partes, uma real e a outra imaginária. Graficamente a parte real da impedância é representada no eixo das abscissas e a parte imaginária no eixo das ordenadas. O gráfico de  $Z_i$  em função de  $Z_r$ , a impedância pode ser escrita como um vetor de comprimento  $|Z|$ . O ângulo entre este vetor e o eixo das abscissas é o ângulo de fase  $\Phi$ , dado por:

$$\Phi = \arctg Z_i/Z_r \quad \text{Equação (20)}$$

A forma gráfica mais comum de se representar um diagrama de impedância é o diagrama de Nyquist. Neste diagrama o negativo da parte imaginária da impedância é plotado no eixo das ordenadas e a parte real é plotada nas abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência, sendo que os maiores valores das abscissas estão associados os menores valores de frequência. A **figura 14** apresenta um diagrama de impedância no plano Nyquist [112].

Outro tipo de representação bastante usual é o diagrama de Bode, no qual o logaritmo da frequência é plotado no eixo x enquanto no eixo y são plotados o  $\log Z$  e o ângulo de fase ( $\phi$ ). O número de inflexões no diagrama  $\log Z$  x  $\log \omega$  bem como o número de picos no diagrama  $\phi$  x  $\log \omega$  indicam o número de semicírculos presentes no diagrama de Nyquist. Cada medida de impedância pode ser convertida em um circuito equivalente. Este circuito apresenta elementos que podem ser quantificados e fornecem informações sobre cada etapa das reações que ocorrem durante o funcionamento da pilha. A **figura 15** apresenta um circuito equivalente obtido para um diagrama de impedância com 3 semicírculos:



**Figura 15** - Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância.

Neste circuito L1 representa a indutância que está associada a problemas de contato elétrico ao longo do processo de medição. R1 está relacionado a resistência do eletrólito em altas frequências (> 5000 Hz), R2, CPE1, R3 e CPE2 são as resistências e elementos de fase constante dos semicírculos em altas (> 5000 Hz), médias e baixas frequências, respectivamente. Cada resistência R em paralelo com um CPE (elemento de fase constante) representa um semicírculo e está associando a uma contribuição capacitiva que corresponde a uma etapa física ou química limitante no interior da pilha. O CPE é determinado por dois parâmetros n e T.

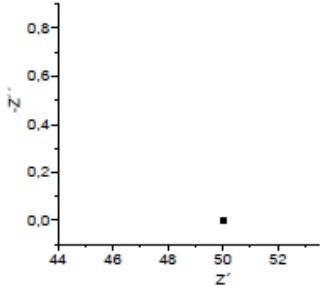

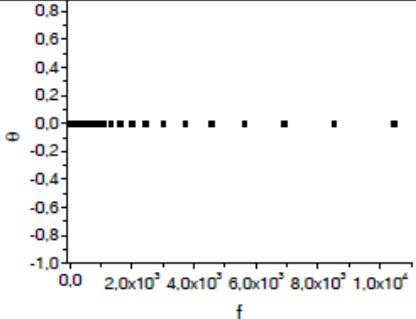
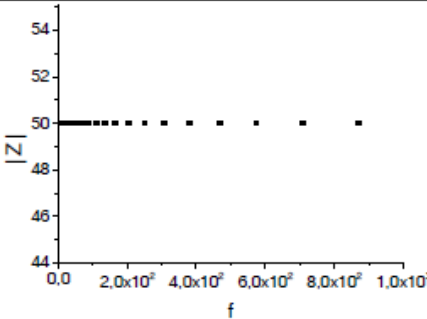
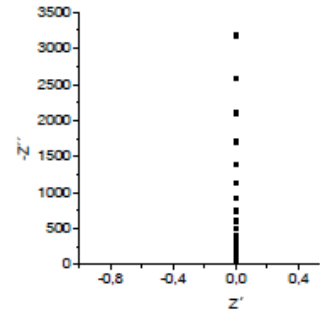

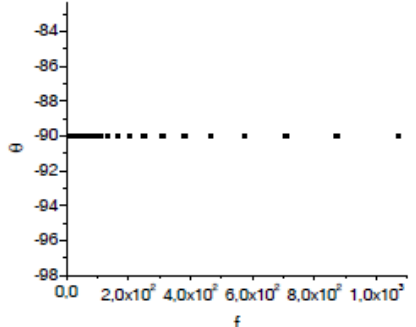
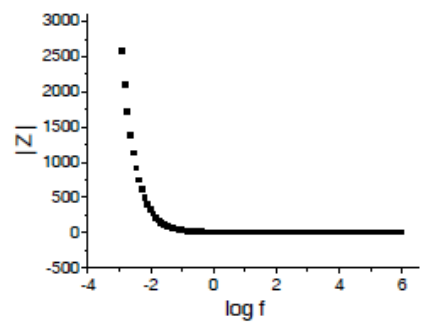
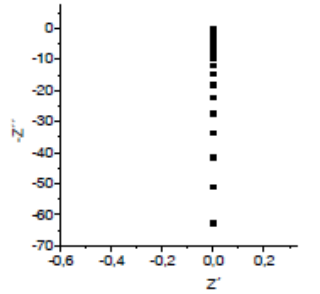

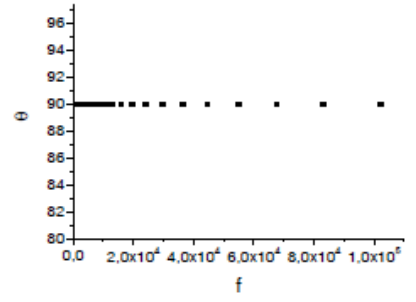
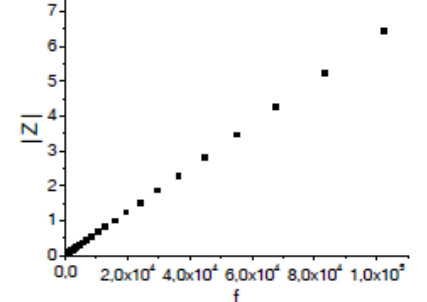
Uma forma de determinar a potência de uma pilha é através de medidas das correntes obtidas como resposta à aplicação de diferentes potenciais, ou vice-versa. A densidade de corrente é obtida dividindo os valores de corrente pela área coletora de corrente da pilha. Já a densidade de potência é determinada multiplicando o potencial pela densidade de corrente, de acordo com a equação 21 em que P/A é a razão entre a potência e a área (densidade de potência), E é o potencial e i/A é a densidade de corrente.

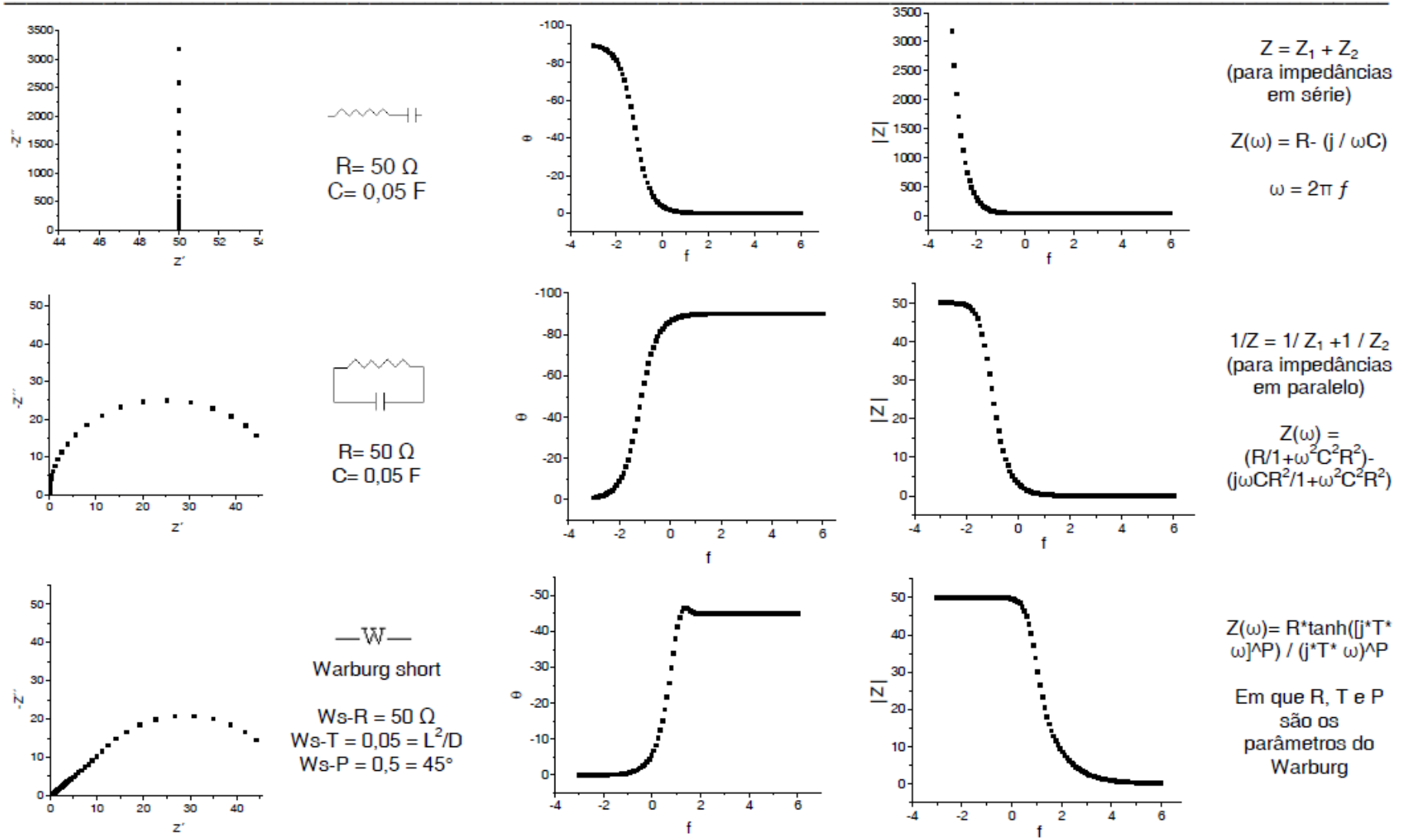
$$P/A = E (i/A)$$

Equação (21)

A **tabela 20** apresenta os circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas de impedância.

Tabela 20 - Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes [113]

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente e parâmetros da simulação	$\theta$ em função de $f$	$ Z $ em função de $f$	Impedância (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005)
	<p>R</p>  <p>Resistor</p> <p><math>R = 50 \Omega</math></p>			$Z(\omega) = R + 0j$
	<p>C</p>  <p>Capacitor</p> <p><math>C = 0,05 \text{ F}</math></p>			$Z(\omega) = 0 - (j / \omega C)$ $\omega = 2\pi f$
	<p>L</p>  <p>Indutor</p> <p><math>L = 10^{-5} \text{ H}</math></p>			$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$ $\omega = 2\pi f$



#### 4.9 Montagem do sistema de medida eletroquímica

Uma espuma de níquel foi posicionada sobre o flange inferior e fixada com fita adesiva 3M, conforme ilustrado nas **figuras 16(a e b)**. Essa fita visa garantir a estabilidade da espuma durante as medidas eletroquímicas. A pilha eletroquímica foi cuidadosamente posicionada sobre a espuma de níquel, com o objetivo de assegurar uma distribuição homogênea do combustível em toda a área do anodo. Para garantir a estabilidade da pilha durante as medidas, esta foi fixada ao suporte utilizando fita adesiva 3M, conforme ilustrado nas **figuras 16(c e d)**.

Para assegurar a estanqueidade da pilha durante a operação, utilizou-se uma espuma de alumina com um orifício central preciso, adaptado às dimensões do catodo. Essa espuma foi posicionada entre os flanges da pilha. Posteriormente, um coletor de corrente confeccionado com tela de ouro foi cuidadosamente posicionado sobre a superfície do catodo da pilha eletroquímica **figura 16(e)**. Para garantir a vedação da pilha, uma espuma de alumina circular, com diâmetro compatível com o coletor de ouro **figura 16(f)**, foi colocada sobre a tela. Adicionou-se mais uma camada de espuma de alumina sobre a montagem anterior, visando garantir a vedação e a distribuição uniforme da pressão. Em seguida, o flange superior foi posicionado e apertado com torque adequado, conforme ilustrado nas **figuras 16(g e h)**.

A montagem da pilha foi finalizada com a colocação da parte superior do forno, que foi cuidadosamente encaixada na parte inferior, conforme ilustrado na **figura 16(i)**.

As caracterizações eletroquímicas foram conduzidas em um forno de alta temperatura modelo KITTEC SQUADRO SQ 11, projetado para operar com até duas atmosferas. Esse equipamento proporcionou o ambiente controlado necessário para os testes.

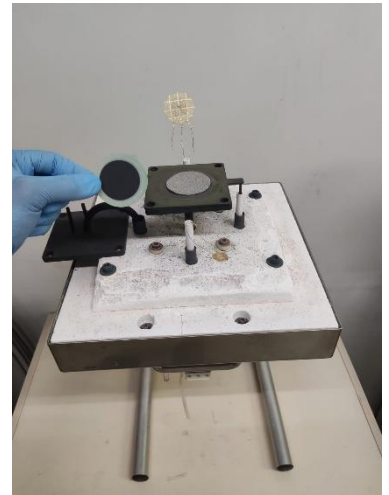
a)



b)



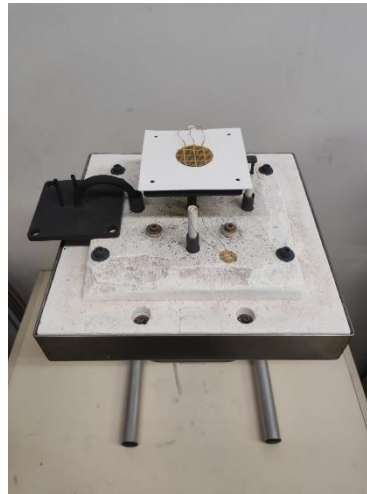
c)



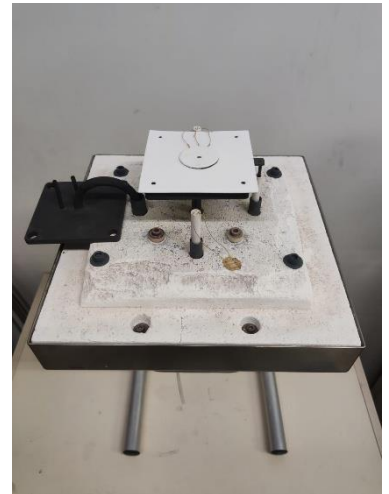
d)



e)



f)



g)



h)



i)



Figura 16 - Imagens da montagem da pilha no forno de medida.

As rampas de aquecimento e os fluxos de gases utilizados no tratamento térmico antes dos testes estão detalhados na **tabela 21**.

**Tabela 21 - Condições de aquecimento para testes eletroquímicos**

Etapa	Temperatura °C	Tempo (h)	Fluxo (mL/min)		Gás
1 <sup>a</sup>	25 - 740	2	400	catodo e anodo	Ar
2 <sup>a</sup>	740	0,5	400	catodo	Ar
			200	anodo	H <sub>2</sub>

A primeira etapa do aquecimento tem como objetivo promover a queima da fita adesiva em atmosfera de oxigênio e isso é importante para eliminar os resíduos dos eletrodos. Uma queima incompleta da fita adesiva resultaria na deposição de carbono sobre a superfície do anodo, fenômeno conhecido como envenenamento, provocando a diminuição do desempenho eletroquímico da pilha. Na segunda etapa, um fluxo de hidrogênio foi aplicado para reduzir a camada anódica promovendo a sua ativação. A redução do anodo em altas temperaturas durante o processo de sinterização promove o aumento da porosidade, proporcionando uma maior área superficial específica para as reações eletroquímicas e, conseqüentemente, melhorando o desempenho da pilha a combustível.

#### 4.10 Testes eletroquímicos na pilha completa

Foram realizados testes eletroquímicos na pilha completa, empregando etanol, metano e hidrogênio como combustíveis para avaliar o desempenho em diferentes condições de operação.

O desempenho das pilhas foi avaliado através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), para determinar o circuito equivalente e seus elementos, e voltametria linear galvanostática para determinação da potência máxima do dispositivo. As caracterizações eletroquímicas foram conduzidas em um sistema AUTOLAB PGSTAT30, equipado com um módulo de impedância FRA. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi empregada na faixa de frequência de 10 mHz a 10 kHz, aplicando uma perturbação sinusoidal de 10 mV sobre o potencial de circuito aberto.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Resultados de difração de raios-X

A **figura 17(a)** mostra os difratogramas experimentais do anodo contendo o catalisador, juntamente com os padrões correspondentes. O anodo mostrou a presença de três fases cristalinas, incluindo NiO, Ni e Y-ZrO<sub>2</sub> (YSZ), e todas as fases apresentam rede cúbica (#225). A **figura 17(b)** mostra o gráfico de refinamento de Rietveld obtido para anodo. O gráfico de refinamento de Rietveld apresenta boa coerência entre os difratogramas experimentais e calculados, levando a uma linha de diferença quase plana, o que é crucial para obter um refinamento confiável [117]. As análises apresentaram bons valores para os dados estatísticos, onde anodo apresentou  $\chi^2 = 2,603$ . O refinamento do anodo teve como objetivo quantificar a fração de fase presente na amostra, onde o NiO, Ni e YSZ apresentaram uma fração de 52, 44 e 4%, respectivamente.

Provavelmente devido à baixa fração de WO<sub>3</sub>, não foi possível caracterizar a sua presença.

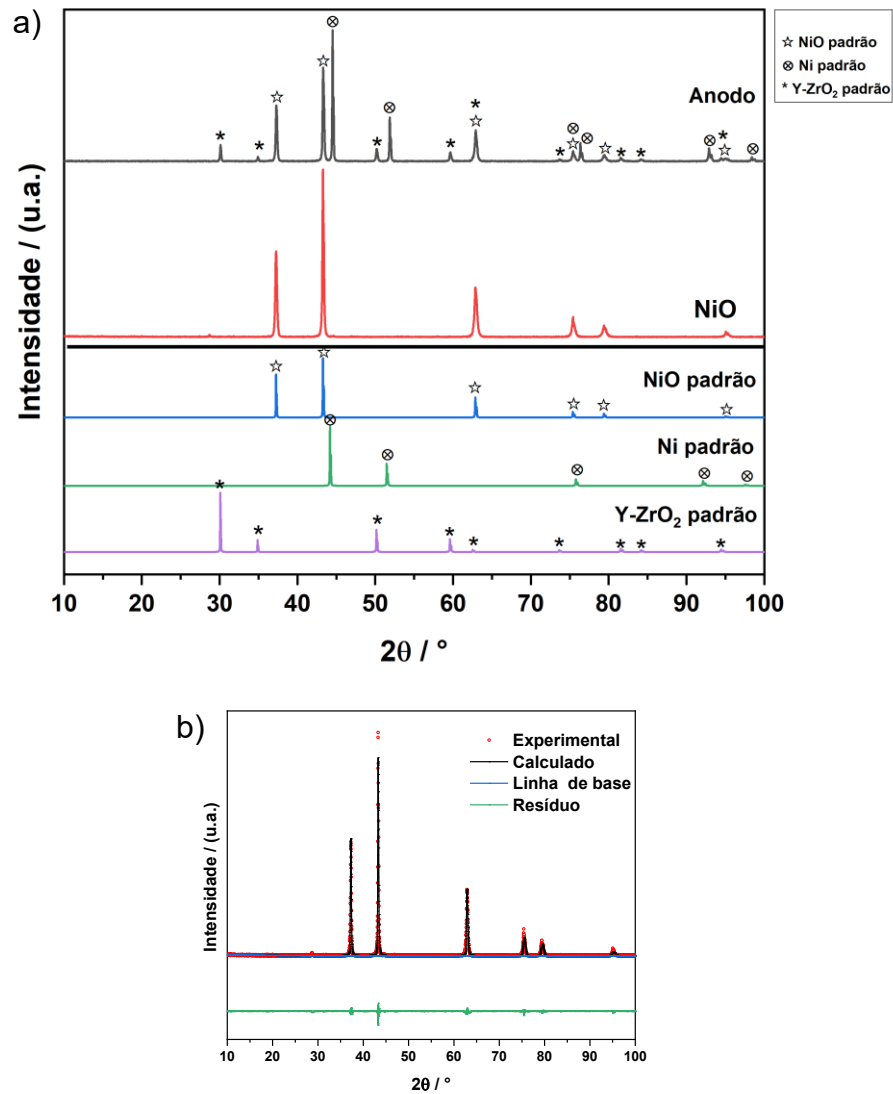
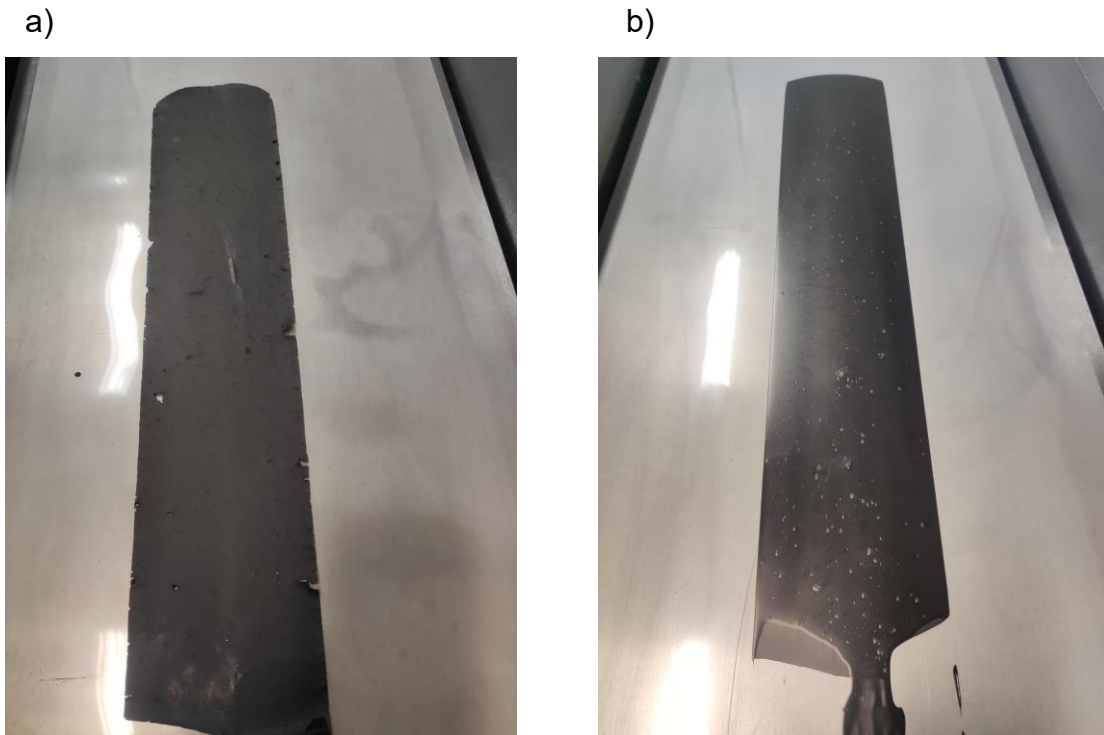


Figura 17 - (a) Difratogramas de XRD do anodo montado, com difratogramas padrão usados como referência. Gráficos de refinamento de Rietveld para a amostra (b) anodo.

## 5.2 Resultados das fitas de anodo e eletrólito suporte produzidas

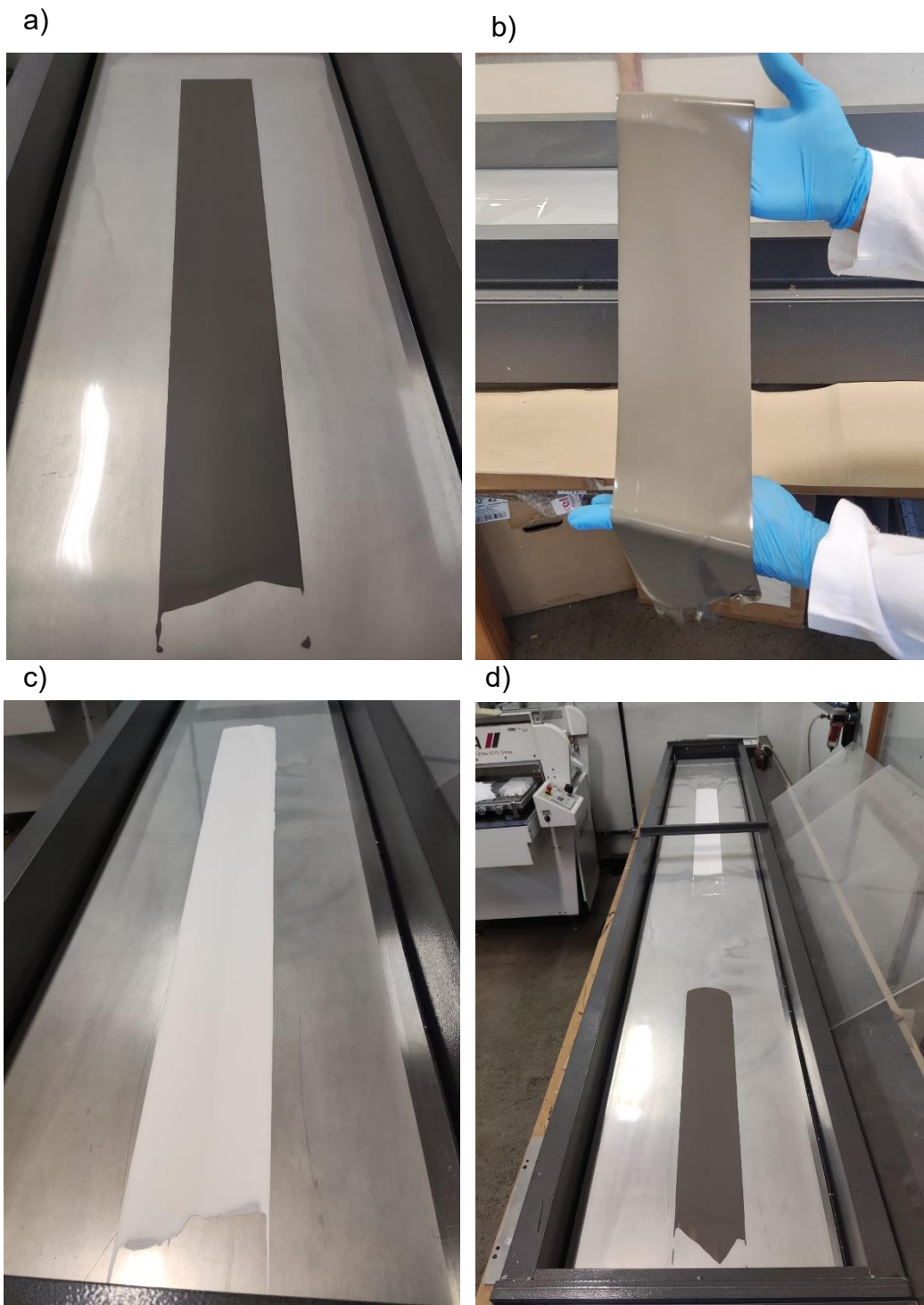
Ao contrário das fitas aquosas, as fitas à base de solventes orgânicos apresentaram danos macroscópicos na superfície durante as etapas de colagem e secagem. Essa fragilidade motivou o desenvolvimento de um processo de produção alternativo, com foco em maior eficiência e menor impacto ambiental. Na **figura 18(a e b)** e apresentada a imagem da fita de orgânica de anodo.



**Figura 18** - Imagens da fita à base de solvente orgânico após O anodo suporte está ressecado, com a presença de buracos e rachaduras (a), e a ocorrência de bolhas em sua estrutura (b).

A análise das imagens obtidas após a secagem da suspensão evidenciou a presença de falhas estruturais significativas, incluindo trincas e formação de bolhas. Essas imperfeições comprometem a integridade do material, tornando inviáveis as etapas subsequentes de produção da pilha.

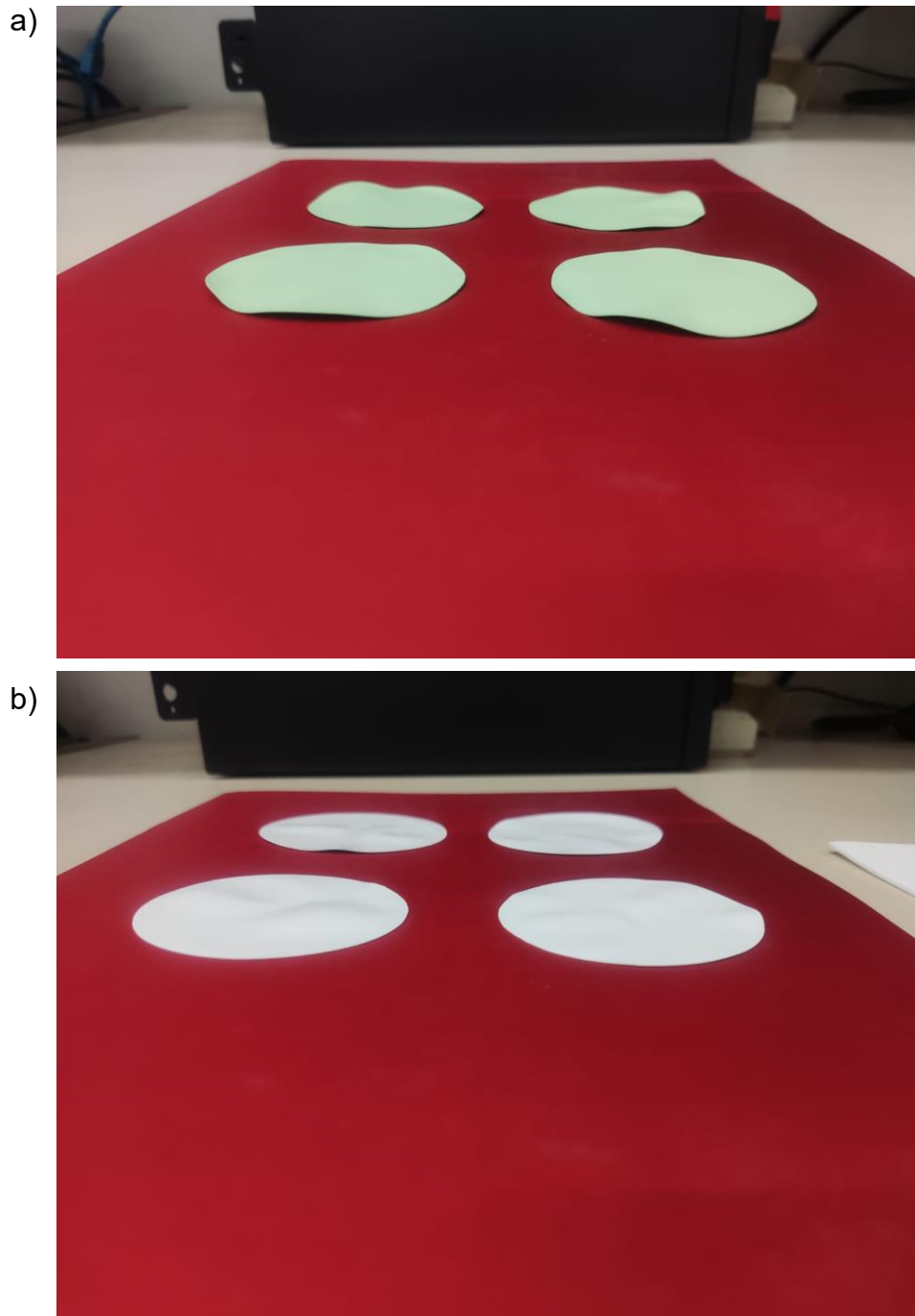
As fitas cerâmicas de anodo e eletrólito suporte, produzidas seguindo o procedimento descrito na seção 5.3 deste manuscrito, aderiram adequadamente ao filme plástico durante a secagem. As fitas não apresentaram danos na superfície e foram facilmente removidas após a secagem. Na **figura 19** são apresentadas imagens das fitas de anodo e eletrólito suporte após a secagem.



**Figura 19 - Fita de anodo suporte (a) e (b), fita de eletrólito (c), fita de eletrólito e anodo.**

### 5.3 Imagens do anodo e eletrólito suporte após as etapas de calcinação.

As imagens de superfície do anodo e eletrólito estão representadas na **figura 20**.



**Figura 20 - imagem da superfície do anodo suporte (a) e eletrólito suporte (b).**

A análise das imagens dos substratos de anodo e eletrólito, obtidas após a etapa de calcinação, evidenciou uma deformação superficial mais pronunciada no anodo. Essa disparidade é explicada pela diferença nos

coeficientes de expansão térmica: o óxido de níquel apresenta um coeficiente de expansão térmica maior que o YSZ em temperaturas inferiores a 1300 °C.

Considerando que ambos os substratos foram submetidos à calcinação a 1200 °C, a maior deformação do anodo torna-se compreensível.

### 5.3.1 Imagens do anodo suporte após a etapa de sinterização

As imagens de superfície e perfil do anodo suporte estão representadas na figura 21.

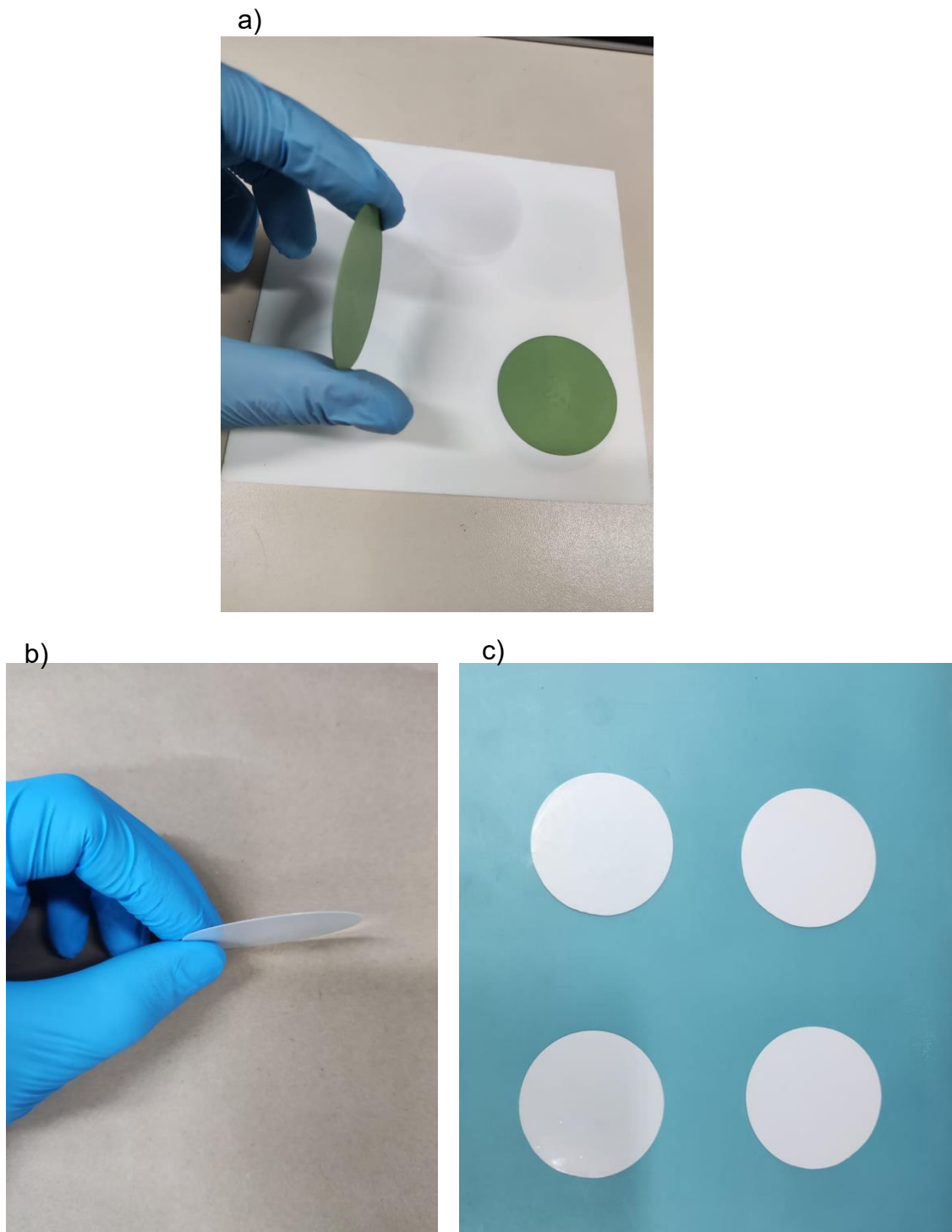
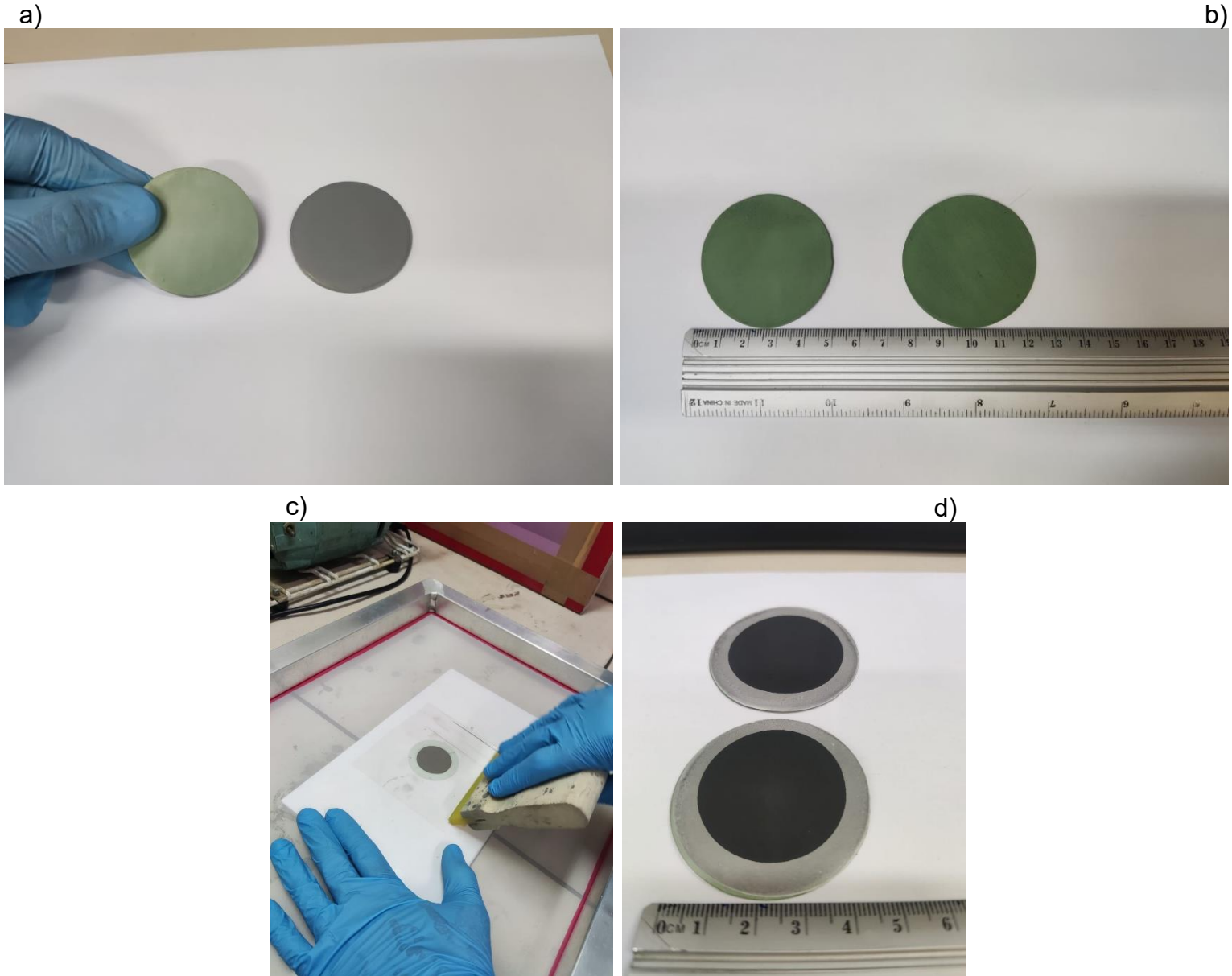


Figura 21 - Imagens do anodo suporte (a) e eletrólito suporte (b e c) sinterizados.

A análise das imagens obtidas, depois da sinterização, demonstrou que tanto o anodo quanto o eletrólito suporte apresentaram superfícies planas e íntegras, sem evidências de defeitos estruturais.

### 5.3.2 Imagens da pilha de anodo suporte durante as etapas de montagem.

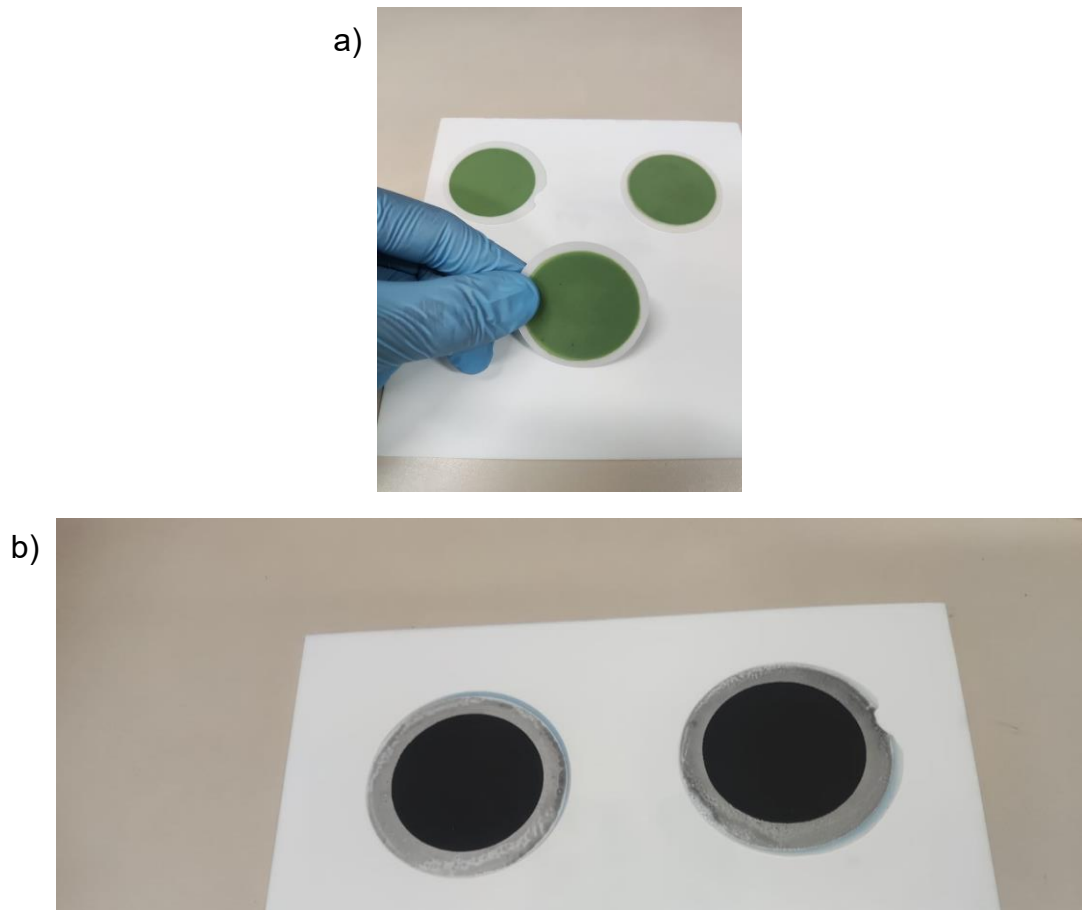
Na **figura 22**, são exibidas as imagens das pilhas obtidas após o processo de sinterização dos filmes depositados de eletrólito e eletrodo.



**Figura 22 -** Imagens das pilhas após a sinterização dos eletrólitos YSZ (esquerda) e CGO/Co (direita) (a), após a sinterização do anodo (b), deposição do catodo por serigrafia (c) e após a sinterização do catodo (d).

### 5.3.3 Imagens da pilha de eletrólito suporte durante as etapas de montagem.

Na **figura 23**, são exibidas as imagens das pilhas obtidas após o processo de sinterização dos filmes depositados de eletrólito e eletrodo.



**Figura 23 - Imagens do anodo catalítico (a) e do catodo (b)**

As imagens demonstram que, após a sinterização, tanto as pilhas com eletrólito suporte, quanto as de anodo suporte apresentaram boa planicidade nas camadas de eletrodo e eletrólito. As camadas depositadas são regulares, consistentes e livres de falhas estruturais, o que contribui para o bom desempenho elétrico das pilhas.

## 5.4 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pilha suportada pelo anodo

### 5.4.1 Micrografia da pilha contendo o catalisador NiO/WOx

A **figura 24** apresenta as imagens de perfil das pilhas contendo o catalisador NiO/WOx após a realização dos testes eletroquímicos envolvendo a reforma do etanol.





significativo das regiões de contato triplo, que são os locais onde ocorrem reações eletroquímicas.

Na **figura 24(b)**, observa-se que o eletrólito de YSZ demonstra uma densificação elevada, o que garante a separação efetiva dos gases combustível e oxigênio e, conseqüentemente, impede que a reação de combustão aconteça, aumentando a eficiência e bom desempenho da pilha.

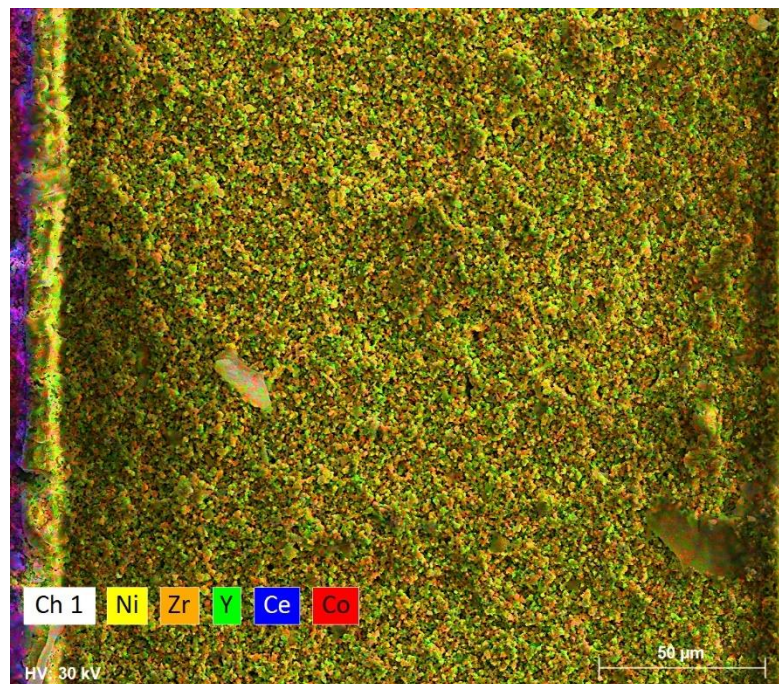
Na **figura 25**, são apresentadas micrografias das superfícies do anodo **(a)** e catodo **(b)**.

a)

b)

Através dessas imagens, nota-se que tanto o catodo quanto o anodo exibem alta porosidade, característica essencial para permitir o fluxo eficiente de gases e maximizar as regiões de contato triplo.

A micrografia de perfil da pilha contendo o catalisador NiO/WO<sub>x</sub> está apresentada na **figura 26**.



**Figura 26 - Mapa químico de perfil contendo todas as camadas da pilha.**

Na **figura 27** exibe o mapa químico da pilha, onde se observa a inexistência de migração de elementos entre as diferentes camadas. Essa característica é fundamental para assegurar o desempenho do material durante o funcionamento da pilha.

#### **5.4.2 Micrografia da pilha sem o catalisador a camada anódica**

A **figura 27** apresenta as imagens da de perfil da pilha sem catalisador, após a realização dos testes eletroquímicos envolvendo a reforma do etanol.

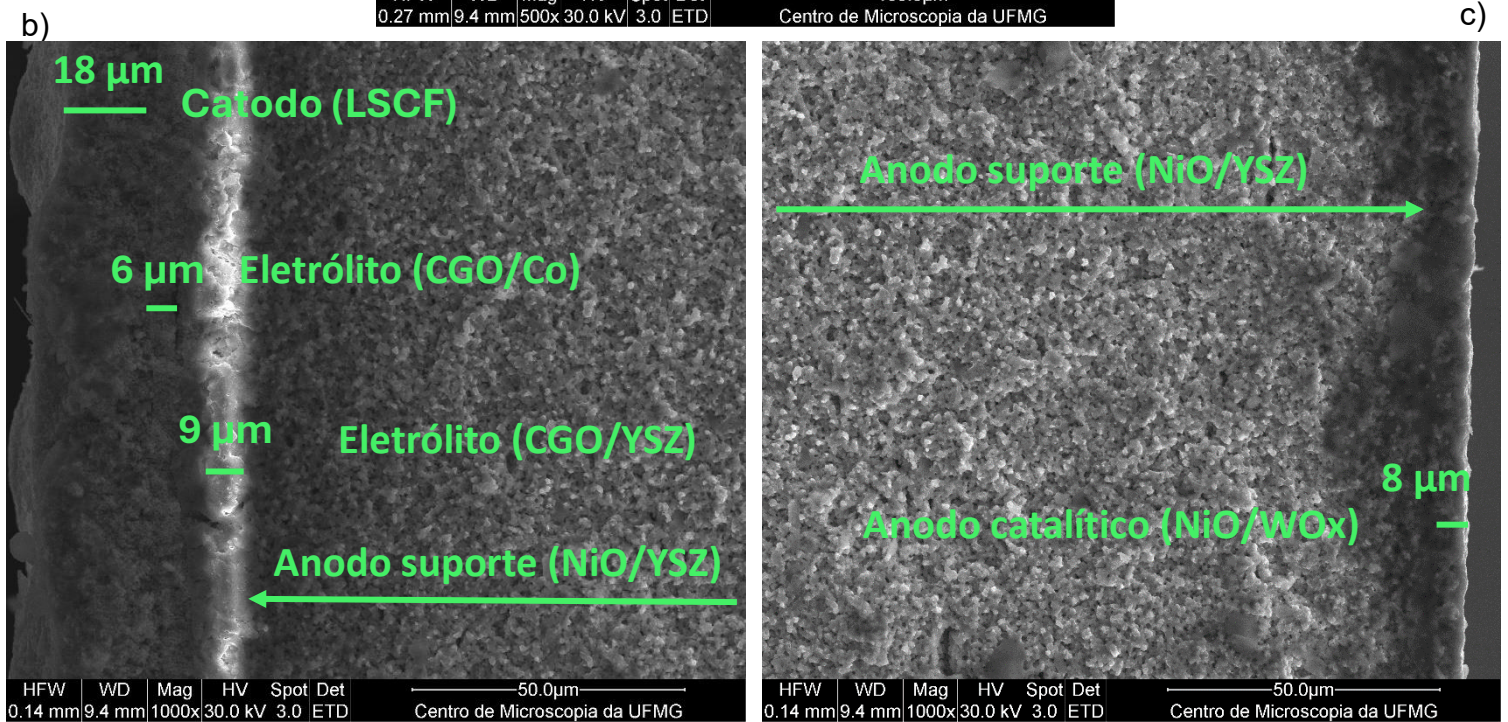
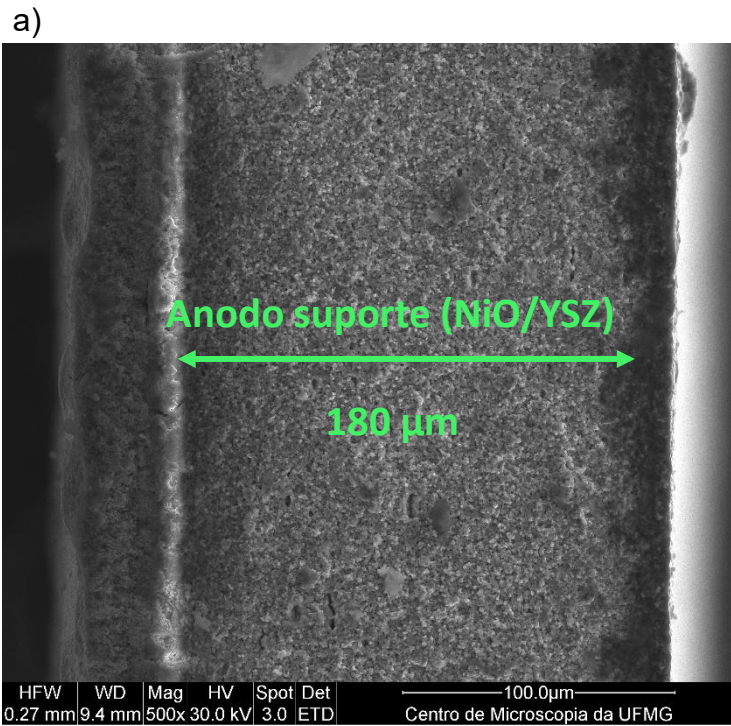


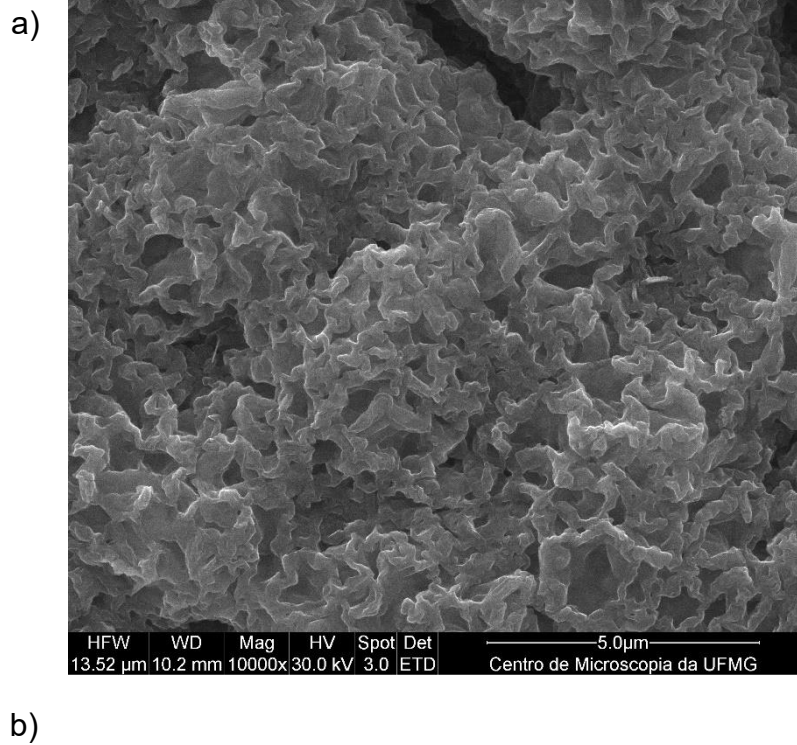
Figura 27 – Pilha completa com catalisador (a), interface entre anodo suporte, eletrólito e catodo(b) e interface entre anodo suporte e anodo catalítico(c).

Através da microscopia eletrônica de varredura **figura 28(a, b e c)** observa-se, assim como na pilha contendo o catalisador NiO, que as distintas camadas da pilha exibem uma aderência satisfatória, o que contribui para um aumento das regiões de contato triplo, onde ocorrem as reações eletroquímicas contribuindo para bom funcionamento da pilha.

A **figura 27(b)** revela que o eletrólito de YSZ apresenta alta densificação, garantindo a separação eficaz dos gases combustível e oxigênio, prevenindo a

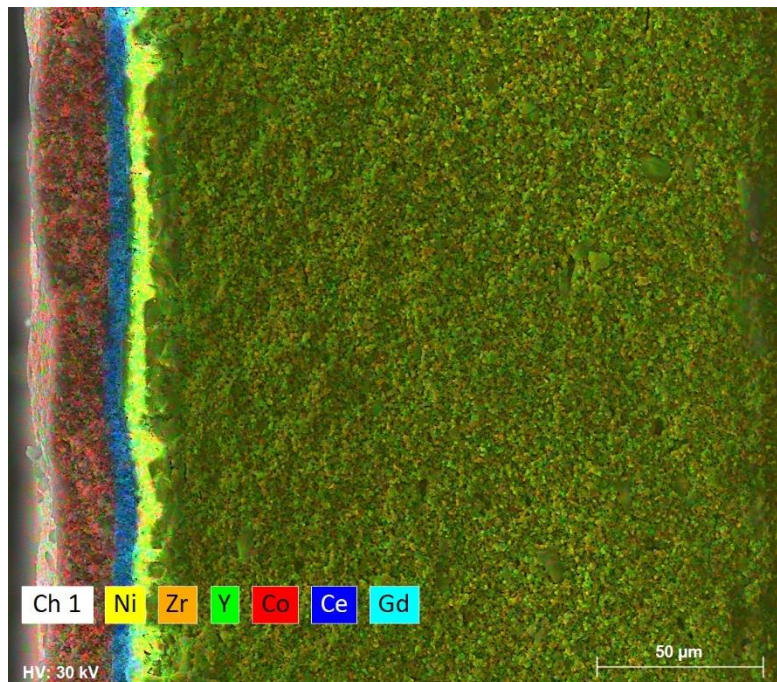
combustão e otimizando a eficiência da pilha. Na **figura 27(c)** é possível perceber que a camada de NiO não apresenta falhas de adesão com o anodo suporte contribuindo para bom funcionamento da pilha.

Na **figura 28**, são apresentadas micrografias das superfícies do anodo (**a**) e catodo (**b**).



**Figura 28 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos da pilha. Superfície do anodo catalítico (a) e superfície do catodo (b).**

A micrografia de perfil da pilha contendo o NiO está apresentada na **figura 29**.



**Figura 29 - Mapa químico de perfil contendo todas as camadas da pilha sem catalisador.**

A **figura 29** exibe o mapa químico da pilha e, assim como na pilha contendo o catalisador, observa-se a inexistência de migração de elementos entre as diferentes camadas. Essa característica é fundamental para assegurar o desempenho do material durante o funcionamento da pilha.

## **5.5 Testes eletroquímicos com as pilhas completas contendo o catalisador e sem o catalisador.**

### **5.5.1 Testes eletroquímicos com as pilhas de anodo suporte.**

A avaliação do desempenho eletroquímico e da capacidade de reforma das pilhas foram realizadas utilizando hidrogênio e uma mistura etanol/água como combustíveis. O efeito da vazão dos combustíveis e do catalisador foi investigado.

Inicialmente, testes preliminares foram conduzidos para determinar as vazões ideais para os testes principais. Para o hidrogênio, a vazão no anodo foi variada entre 100 e 200 mL/min, enquanto no catodo foi mantida constante o fluxo de ar em 400 mL/min. Para a mistura etanol/água, a variação inicial foi de 0,05 a 0,1 mL/min no anodo e do lado do catodo foi mantido um fluxo constante de ar em 400 mL/min. A partir desses testes preliminares, três vazões específicas foram selecionadas para cada combustível, visando uma análise mais aprofundada do desempenho das pilhas.

As pilhas foram avaliadas sob as seguintes condições usando o hidrogênio como combustível: (I) fluxo de 100 mL/min, (II) fluxo de 140 mL/min, (III) fluxo de 180 mL/min. Para a mistura de etanol/água na proporção de 1:3 usando como combustível, as condições foram: (I) fluxo de 0,05 mL/min, (II) fluxo de 0,07 mL/min e (III) e fluxo de 0,1 mL/min.

A proporção de 1:3 (etanol/água) é utilizada para otimizar a cinética da oxidação eletroquímica do etanol ( $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$ ), prevenindo a formação da ligação C-C [17]. Além disso, uma razão carbono/água próxima da estequiometria reduz a formação de coque [76].

Os valores das vazões dos combustíveis utilizados nos testes I, II e III, para pilhas sem e com catalisador na camada anódica, estão detalhados na **tabela 22**. A bomba peristáltica utilizada para injeção dos fluxos da mistura de etanol e água na pilha durante as medidas elétricas foi a Lead Fluid (BT101L). Todos os testes foram realizados na temperatura de 740 °C.

**Tabela 22 - Fluxos dos gases e combustíveis**

Combustível: H <sub>2</sub>					
Medida I		Medida II		Medida III	
Fluxo (mL/min)		Fluxo(mL/min)		Fluxo(mL/min)	
H <sub>2</sub>	100	H <sub>2</sub>	140	H <sub>2</sub>	180
Ar	400	Ar	400	Ar	400
Combustível: etanol/água na proporção 1:3					
Medida I		Medida II		Medida III	
Fluxo (mL/min)		Fluxo(mL/min)		Fluxo(mL/min)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> O	0,05	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> O	0,07	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> O	0,10
Ar	400	Ar	400	Ar	400

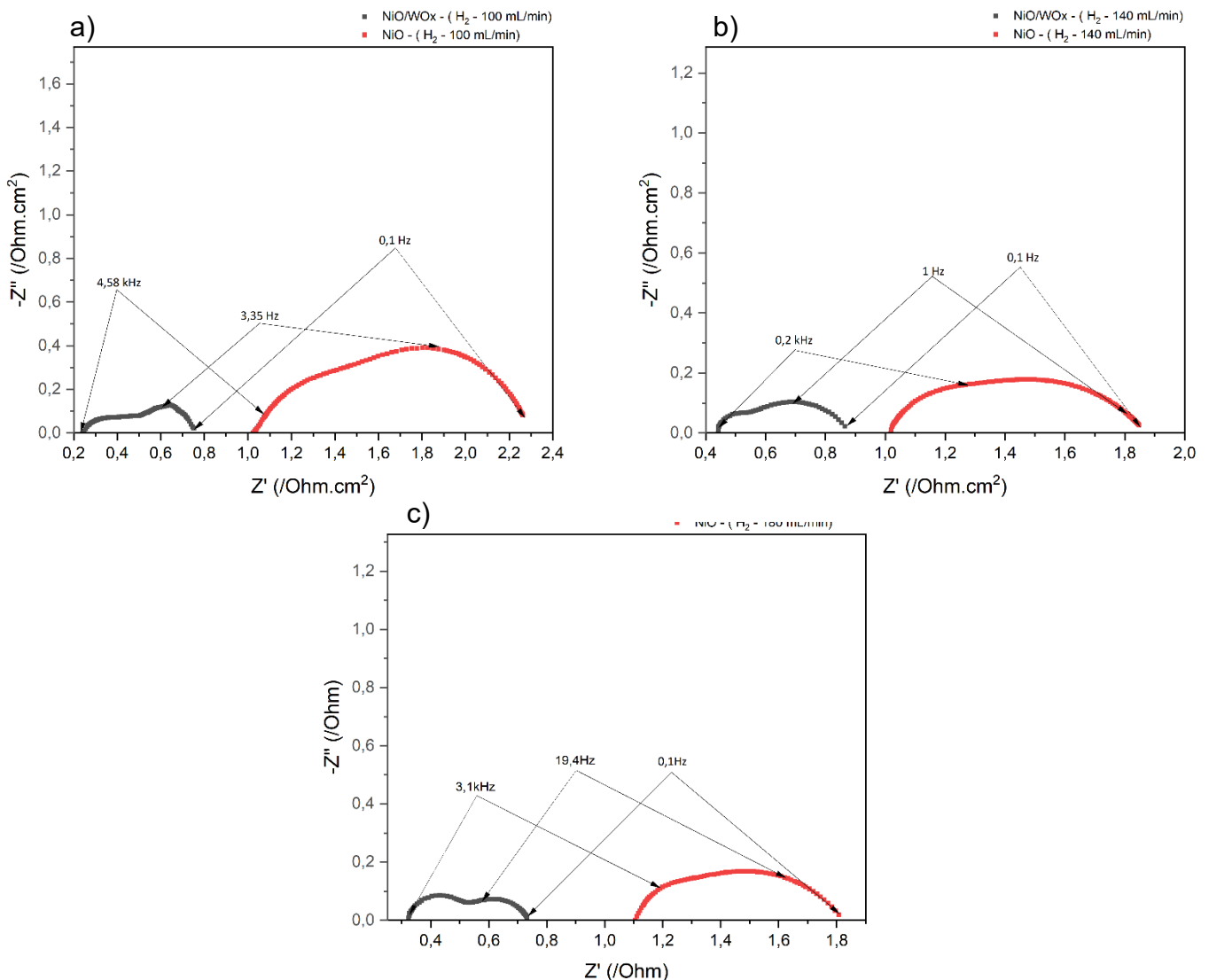
O objetivo das medidas eletroquímicas, realizadas nas pilhas, sem e com catalisador, operando com hidrogênio e a mistura etanol/água, foi avaliar o desempenho de potência e a resistência elétrica da pilha.

Na **figura 30** estão representados os diagramas de impedância no plano Nyquist para as pilhas I (anodo de NiO) e II (anodo de NiO/WOx), alimentadas com os combustíveis hidrogênio como padrão (1º teste) e etanol/água para avaliação de reforma (2º teste) referentes as medidas I, II e III.

A análise dos espectros de impedância **tabela 22** revelou que, ao utilizar hidrogênio como combustível, a pilha com anodo de NiO apresentou maior resistência em alta frequência em comparação com o anodo de NiO/WOx. Este resultado sugere

que a adição de WOx promove melhor aderência da camada anódica, otimizando o contato triplo e, conseqüentemente, reduzindo a resistência interfacial.

Observou-se, nos testes com etanol/água como combustível, uma redução significativa da resistência da pilha, o que, em conjunto com os testes de hidrogênio, indica que o NiO/WOx atua como catalisador na reação anódica e como agente de reforma promissor para PaCOS com anodo de NiO. Ao aumentar em 40% a vazão de etanol (medida II) e, aproximadamente 43% (medida III), observou-se uma diminuição na resistência de polarização, tanto na pilha sem e com catalisador. Este comportamento pode ser atribuído a maior disponibilidade de reagentes que alcançam os sítios ativos por unidade de tempo facilitando as reações eletroquímicas. A polarização de ativação está relacionada à energia necessária para iniciar as reações eletroquímicas. Ao aumentar a vazão de etanol, a maior disponibilidade de reagentes pode diminuir essa barreira energética, reduzindo a resistência de polarização.





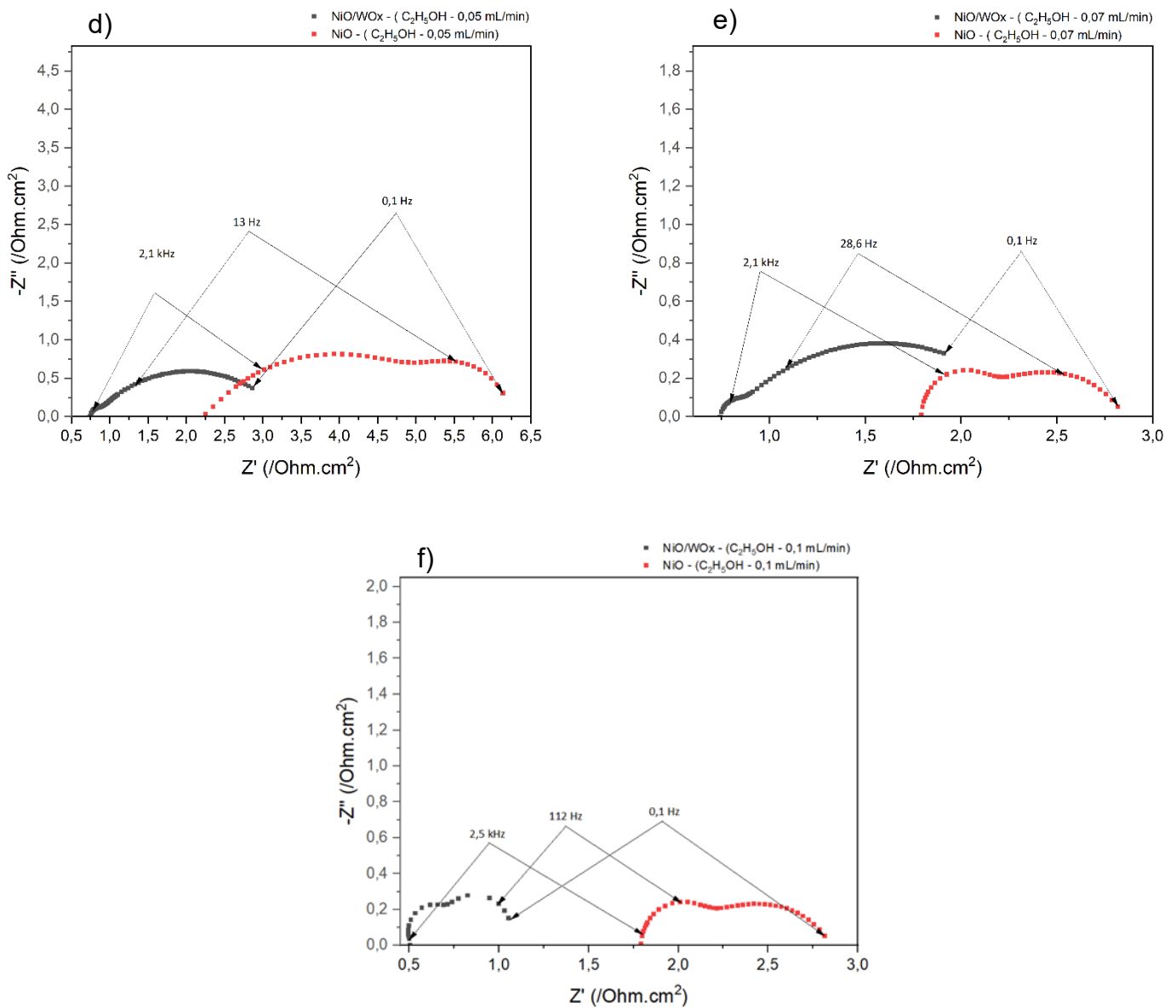
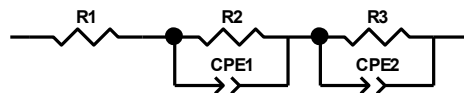


Figura 30 - Diagrama de impedância no plano Nyquist à 740 °C para pilhas com ânodos de NiO e NiO/WOx (a, b, c) operando com  $H_2$  e operando com  $C_2H_5OH$  (d, e, f).

As simulações de impedância forneceram dados para ajustar o circuito equivalente e determinar parâmetros das pilhas sem e com o catalisador, testadas com diferentes combustíveis. Esses resultados estão apresentados na **tabela 23**.

**Tabela 23 - Parâmetros do circuito equivalentes ajustados e obtidos no programa Z-view para pilha com anodo suporte**

1º Teste: combustível hidrogênio						
Fluxo (mL/min)	Pilha	Símbolo da curva	R <sub>1</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> /Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>3</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>total</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>
Ar 400 H <sub>2</sub> 100	NiO	●	1,03	0,46	0,80	2,29
	NiO/WOx	■	0,24	0,21	0,29	0,74
Ar 400 H <sub>2</sub> 140	NiO	●	1,00	0,18	0,67	1,85
	NiO/WOx	■	0,43	0,08	0,36	0,87
Ar 400 H <sub>2</sub> 180	NiO	●	1,10	0,09	0,20	1,39
	NiO/WOx	■	0,32	0,2	0,22	0,74
2º Teste: Combustível etanol/água proporção 1:3						
Fluxo (mL/min)	Pilha	Símbolo da curva	R <sub>1</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>3</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>total</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>
Ar 400 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,05	NiO	●	2,25	3,21	0,82	6,28
	NiO/WOx	■	0,73	0,07	2,49	3,29
Ar 400 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,07	NiO	●	1,79	0,45	0,58	2,82
	NiO/WOx	■	0,74	0,07	1,57	2,38
Ar 400 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,1	NiO	●	1,61	0,44	0,36	2,41
	NiO/WOx	■	0,50	0,33	0,22	1,05
Circuito proposto						



### 5.5.2 Testes eletroquímicos com as pilhas de eletrólito suporte.

A avaliação do desempenho eletroquímico e da capacidade de reforma das pilhas suportadas por eletrólito de YSZ foram realizadas utilizando hidrogênio e uma mistura etanol/água como combustíveis.

As condições dos testes das pilhas suportadas por eletrólito foram os mesmos das pilhas suportada por anodos.

Na **figura 31**, são exibidos os diagramas de impedância no plano Nyquist para as pilhas I (anodo de NiO) e II (anodo de NiO/WOx), alimentadas com os combustíveis hidrogênio como padrão (1º teste), e etanol/água para avaliação de reforma (2º teste) referentes as medidas I, II e III.

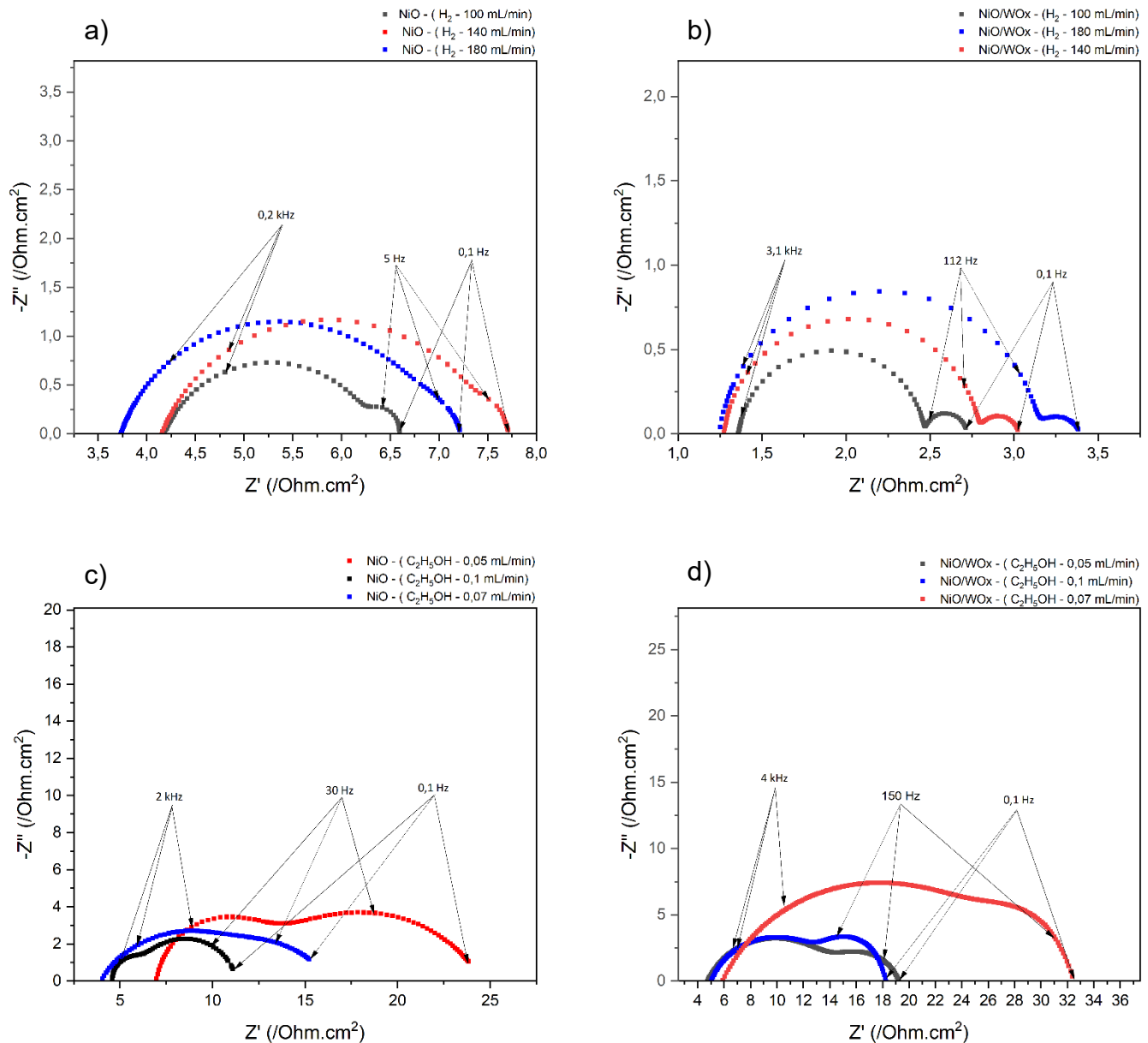


Figura 31 - Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido à 740 °C para pilhas com anodos de NiO e NiO/WOx : operando com H<sub>2</sub> (a e b) e operando com C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (c e d).

Na figura 31 (a e b) as pilhas sem e com catalisador tiveram um comportamento parecido, ao aumentar o fluxo de hidrogênio, observou-se que a resistência de polarização também aumenta. Esse comportamento semelhante sugere que o fator limitante não está relacionado à atividade catalítica em si, mas sim a um fenômeno mais geral, como problemas de transporte de massa, alterações na microestrutura ou efeitos de umidificação/temperatura. Na figura 31 (c) a pilha sem o catalisador teve uma redução da resistência de polarização ao aumentar o fluxo da mistura de etanol com água. Este comportamento pode ser atribuído a maior

disponibilidade de reagentes que alcançam os sítios ativos por unidade de tempo facilitando as reações eletroquímicas. Conforme pode ser observado na **figura 31(d)**, a resistência de polarização da pilha com o catalisador reagiu de forma distinta a variações no fluxo da mistura de etanol e água. Quando o fluxo subiu de 0,05 para 0,07 mL/min, a resistência de polarização aumentou. Em contrapartida, um posterior aumento do fluxo de 0,07 para 0,1 mL/min causou uma redução na resistência de polarização.

O comportamento observado na **figura 31(d)** da pilha com catalisador, onde a resistência de polarização primeiramente aumenta e depois diminui com o incremento do fluxo da mistura de etanol e água, pode ser explicado por uma combinação de fatores relacionados à otimização da reação, transporte de massa e efeitos de envenenamento. É possível que, com o aumento do fluxo de 0,05 para 0,07 mL/min a remoção dos produtos da reação não seja tão eficiente, gerando um acúmulo que contribui para o aumento da resistência. Além disso, pode haver um início de formação de coque ou deposição de carbono que começa a inibir a atividade catalítica à medida que a concentração de reagentes orgânicos aumenta.

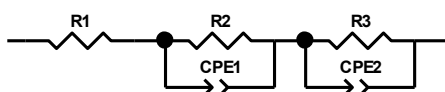
Em contrapartida, a redução na resistência de polarização ao aumentar o fluxo de 0,07 para 0,1 mL/min sugere que, nesse ponto, o sistema alcança uma otimização na entrega de reagentes e/ou remoção de produtos. Com um fluxo maior, há uma maior taxa de difusão dos reagentes para a superfície do catalisador e uma remoção mais eficiente dos produtos da reação, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou do próprio hidrogênio formado. Isso acelera a cinética das reações no eletrodo e reduz as perdas de polarização. Além disso, um fluxo mais elevado pode ajudar a mitigar a formação de coque ou a remover o coque já formado, mantendo a superfície do catalisador mais ativa.

Através de simulações de impedância, foram obtidos os dados para ajuste dos circuitos equivalentes e determinação dos parâmetros das pilhas I e II, suportadas por eletrólito, testadas com diferentes combustíveis. Esses resultados estão apresentados na **tabela 24**.

**Tabela 24 - Parâmetros do circuito equivalentes ajustados e obtidos no programa Z-view para pilhas com eletrólito suporte**

1º Teste: combustível de hidrogênio						
Fluxo (mL/min)	Pilha	Símbolo da curva	R <sub>1</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>3</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>total</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>
Ar 400	NiO	-----	4,18	2,17	0,24	6,59
H <sub>2</sub> 100	NiO/WOx	-----	1,36	1,10	0,25	2,71
Ar 400	NiO	-----	4,15	3,41	0,16	7,72
H <sub>2</sub> 140	NiO/WOx	-----	1,28	1,52	0,22	3,02
O <sub>2</sub> 400	NiO	-----	3,73	3,20	0,33	7,26
H <sub>2</sub> 180	NiO/WOx	-----	1,24	1,90	0,25	3,39
2º Teste: combustível: etanol/água proporção 1:3						
Fluxo (mL/min)	Pilha	Símbolo da curva	R <sub>1</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>3</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>total</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>
Ar 400	NiO	-----	6,94	5,34	12,28	24,56
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,05	NiO/WOx	-----	4,73	9,59	4,90	19,22
Ar 400	NiO	-----	3,98	5,64	6,74	16,36
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,07	NiO/WOx	-----	5,86	22,57	3,86	32,29
Ar 400	NiO	-----	4,58	1,44	5,28	11,30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,10	NiO/WOx	-----	5,01	9,19	3,77	17,97

**Circuito proposto**



## 5.6 Avaliação da reforma interna a partir das medidas de potência das pilhas suportadas por anodo sem e com catalisador.

A capacidade de reforma interna do etanol pelo anodo catalítico foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos com a pilha sem e com o catalisador WOx.

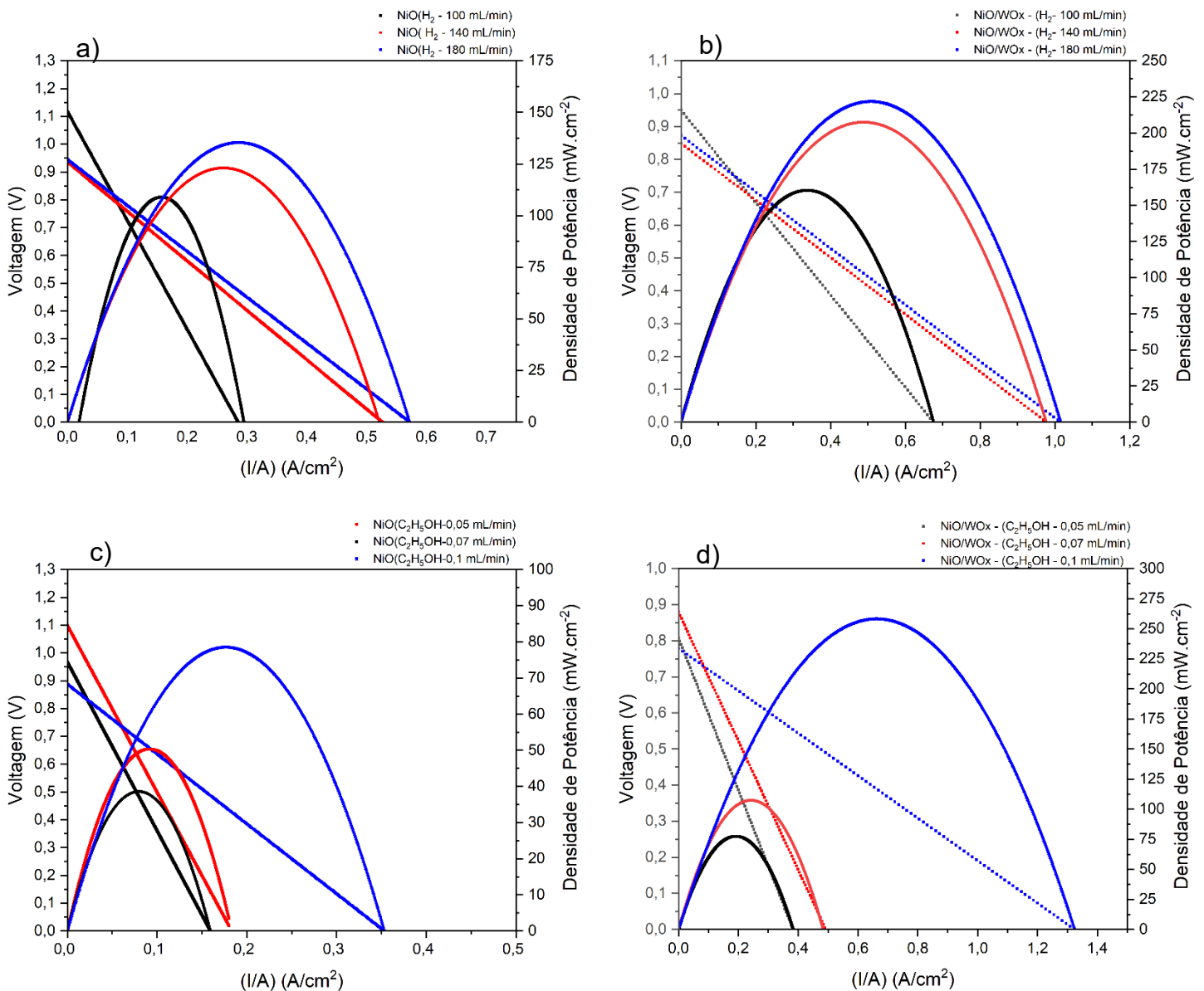
O primeiro teste, realizado com hidrogênio em ambas as pilhas, NiO (I) e NiO/WOx (II), revelou que o desempenho da pilha II, com catalisador, foi superior ao da pilha I, sem catalisador. Esses resultados podem ser observados na **figura 32(a e b)**. Esse comportamento sugere que o WOx atua como catalisador, acelerando as reações de oxidação do hidrogênio no anodo. Isso significa que, para uma determinada quantidade de hidrogênio, a pilha com catalisador produzirá mais elétrons, resultando em maior corrente elétrica e, conseqüentemente, maior potência.

O segundo teste foi realizado com as duas pilhas usando o etanol como combustível e em ambos os fluxos de 0,05; 0,07 e 0,1 mL/min o desempenho da pilha

contendo o catalisador foi superior ao da pilha sem catalisador, **figura 32(c e d)**. O desempenho superior da pilha catalisada em todos os fluxos de etanol indica que o catalisador está efetivamente melhorando a cinética da reação de oxidação do etanol.

O aumento de 200% na densidade de potência máxima na (medida III) demonstra o impacto significativo do catalisador na capacidade da pilha de converter a energia química do etanol em energia elétrica.

A **figura 32** apresenta os valores máximos de densidade de potência das pilhas com anodo suportado, sem e com catalisador NiO/WOx, utilizando hidrogênio e etanol/água como combustíveis.



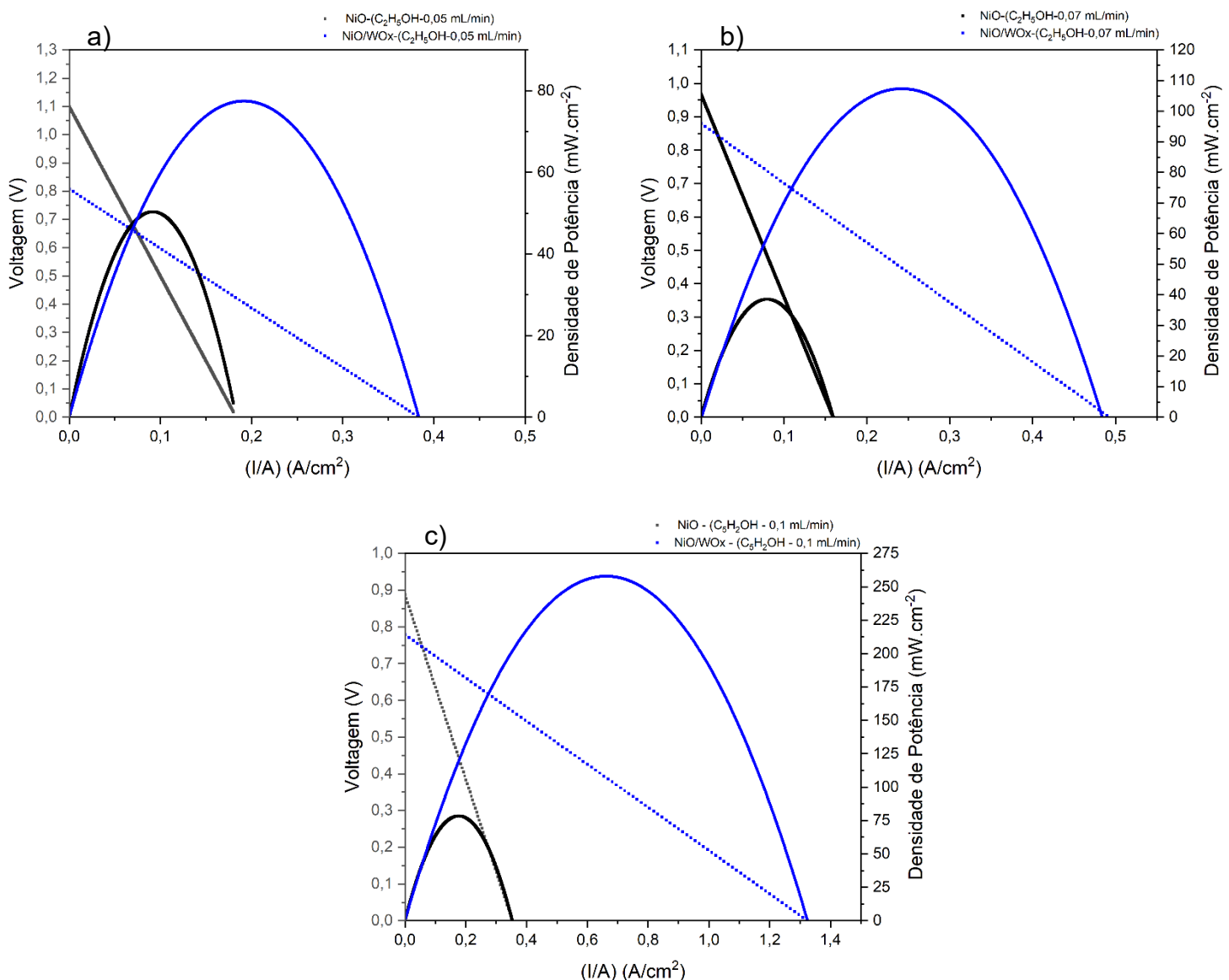
**Figura 32 - Curva de densidade potência à 740 °C. Pilha sem catalisador usando  $H_2$  (a), pilha com catalisador usando  $H_2$ (b), pilha sem catalisador usando  $C_2H_5OH$  (c) e pilha com catalisador usando  $C_2H_5OH$  (d).**

As pilhas com anodos de NiO e NiO/WOx, alimentadas com hidrogênio, apresentaram densidade de potências de  $137 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $218 \text{ mW cm}^{-2}$ , respectivamente. Isso indica que a introdução de WOx no anodo de NiO melhora o desempenho da pilha.

Nos testes com etanol, o anodo de NiO/WOx (pilha II) demonstrou boa capacidade de reforma, atingindo uma potência de  $258 \text{ mW cm}^{-2}$  na medição III. Essa potência superou os  $220 \text{ mW cm}^{-2}$  obtidos com a mesma

pilha usando injeção direta de hidrogênio. Em todos os testes com etanol, a pilha com catalisador apresentou potência superior à pilha sem catalisador.

A **figura 33** apresenta os valores máximos de densidade de potência de pilha com anodo suportado, sem e com catalisador NiO/WOx, utilizando hidrogênio e etanol/água como combustíveis.



**Figura 33 - Curva de densidade de potência à 740 °C. Pilha sem e com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,05 mL/min (a), Pilha sem e com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,07 mL/min (b), Pilha sem e com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,1 mL/min (c).**

No segundo teste com etanol, um aumento de 40% no combustível resultou em uma redução de mais de 20% na potência da pilha I (sem catalisador), enquanto a pilha II (com catalisador) apresentou um aumento

de 39%. O aumento do fluxo de etanol, sem um catalisador eficiente, pode levar a um acúmulo de intermediários de reação nas regiões de contato triplo. Esses intermediários podem bloquear os sítios ativos

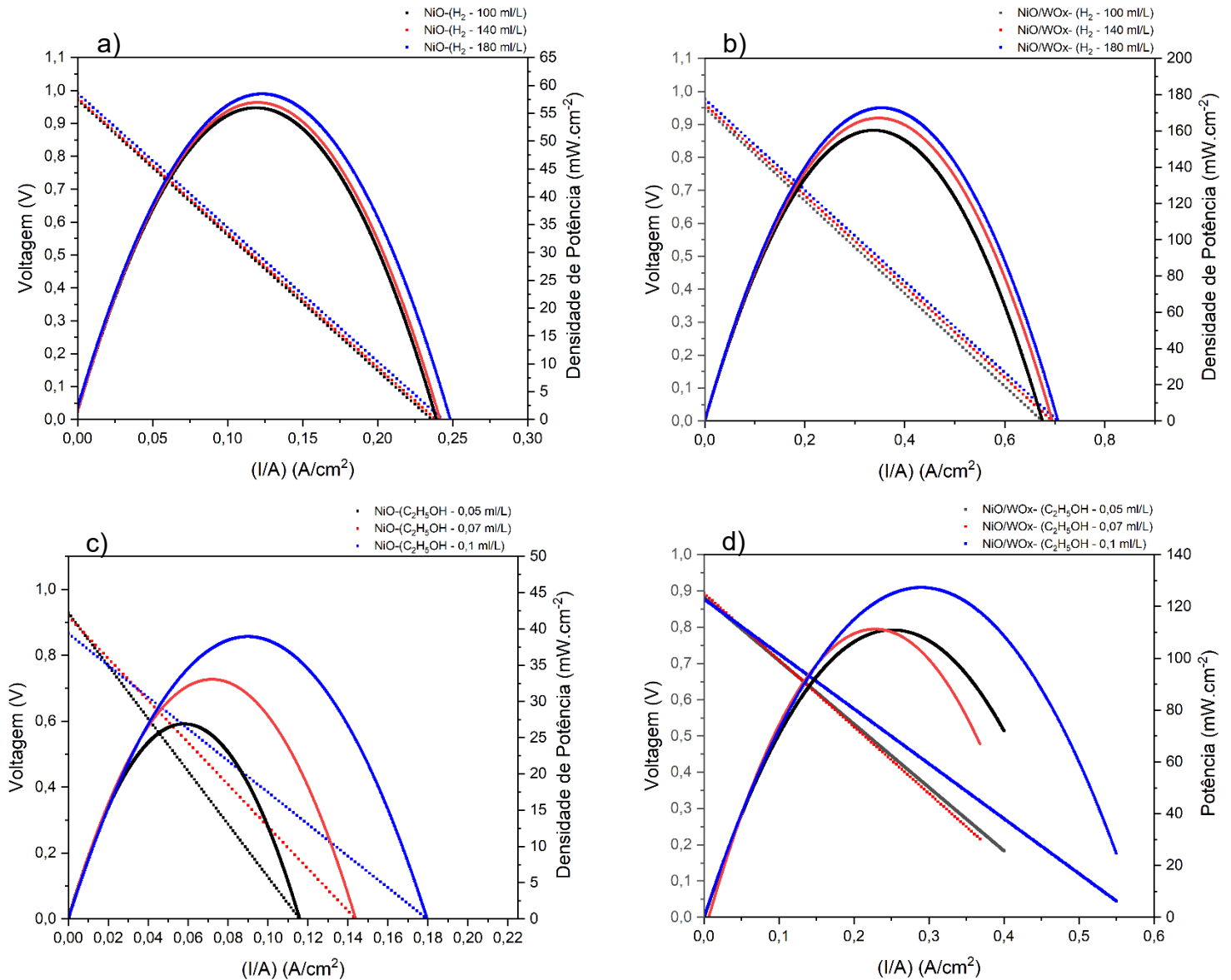
do eletrodo, dificultando a oxidação adicional do etanol e reduzindo a potência da pilha. O catalisador facilita a oxidação completa do etanol nas regiões de contato triplo, mesmo com o aumento do fluxo de combustível. Isso garante que o etanol seja utilizado de forma eficiente para gerar eletricidade, resultando em um aumento significativo na potência da pilha.

O aumento do fluxo de 0,07 mL/min para 0,1 mL/min resultou em um aumento na densidade de potência de 87,5% na pilha sem o catalisador e um aumento de 139% na pilha com o catalisador. O aumento do fluxo de reagentes melhora o transporte de massa, garantindo uma maior disponibilidade de reagentes e uma remoção mais eficiente dos subprodutos. Essa melhoria beneficia ambas as pilhas, mas o impacto é muito mais pronunciado na pilha com catalisador. Isso ocorre porque o catalisador já otimiza a cinética da reação, e o aumento do fluxo permite que essa cinética otimizada seja plenamente explorada, superando as limitações por transporte de massa que poderiam ocorrer em fluxos mais baixos.

#### **5.6.1 Avaliação da reforma interna a partir das medidas de potência das pilhas suportadas por eletrólito sem e com catalisador.**

Para avaliar a capacidade de reforma interna do etanol pelo ânodo, foram comparados os resultados de desempenho da pilha com e sem o catalisador WO<sub>x</sub>, conforme ilustrado na **figura 34**.

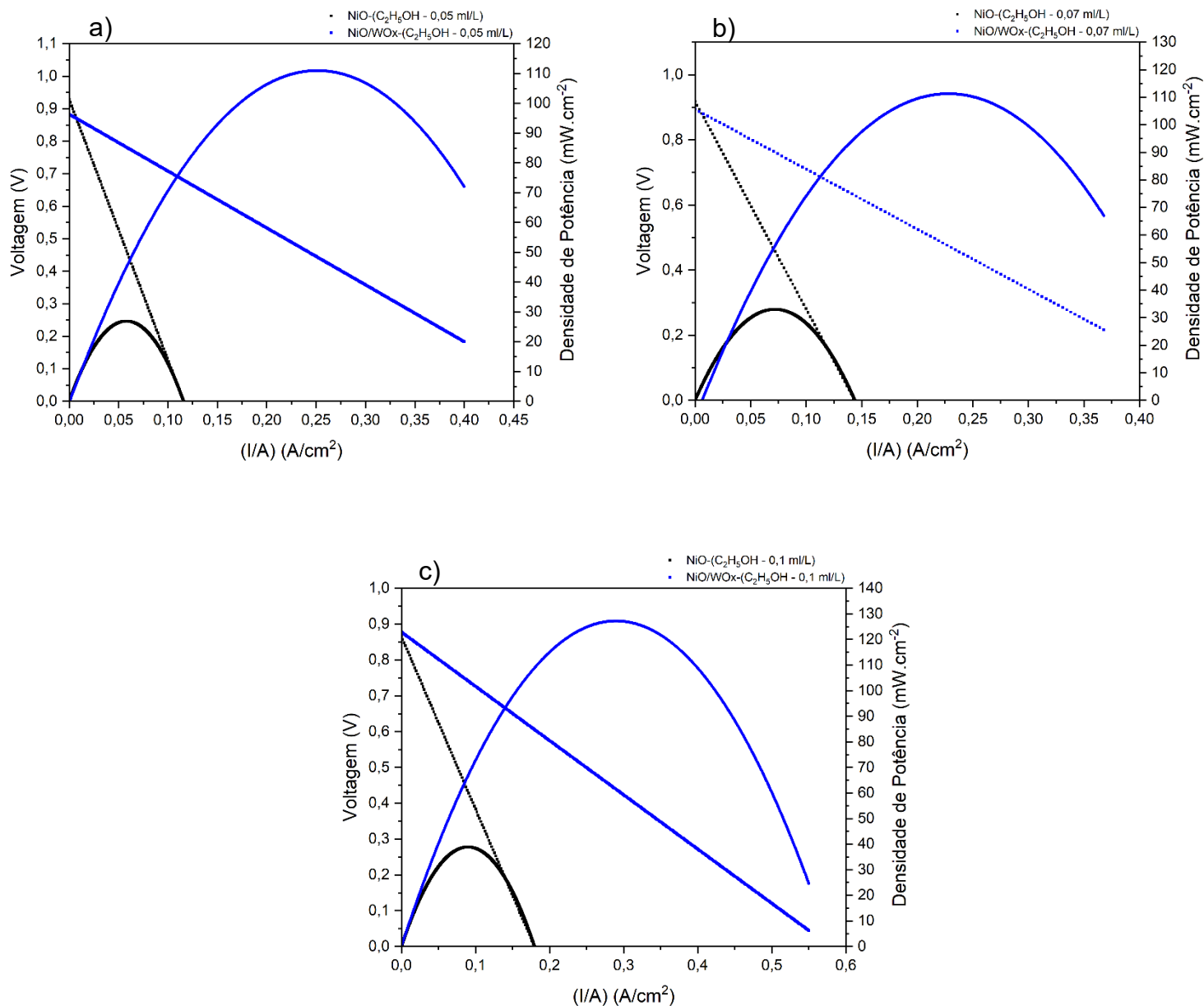




**Figura 34 -** Curva de densidade potência à 740 °C. Pilha sem catalisador usando H<sub>2</sub> (a), pilha com catalisador usando H<sub>2</sub>, pilha sem catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (c) e pilha com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (d).

Observou-se um aumento de aproximadamente 200% na potência da pilha com catalisador em relação à pilha sem catalisador nos testes com hidrogênio, em todos os fluxos. Com a mistura etanol/água, o mesmo comportamento foi observado. A presença do catalisador WO<sub>x</sub> pode promover um melhor contato entre eletrodo e eletrólito, aumentando as regiões de contato triplo, favorecendo o desempenho do dispositivo.

A **figura 35** apresenta os valores máximos de densidade de potência das pilhas suportadas por eletrólito, sem e com catalisador NiO/WO<sub>x</sub>, utilizando hidrogênio e etanol/água como combustíveis.



**Figura 35 - Curva de densidade de potência à 740 °C. Pilha sem e com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,05 mL/min (a), Pilha sem e com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,07 mL/min (b), Pilha sem e com catalisador usando C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,1 mL/min (c).**

No segundo teste com etanol, um aumento de 40% no combustível resultou em um aumento de mais de 32% na potência da pilha sem catalisador, enquanto a pilha com catalisador permaneceu com a mesma densidade de potência. O aumento do combustível pode ter aumentado a disponibilidade de etanol para a reação, resultando em um aumento na potência na pilha sem o catalisador. Entretanto a pilha com catalisador não alterou sua potência, uma possível explicação seria uma redução momentânea da temperatura nas regiões catalíticas estabilizando a potência mesmo aumentando o fluxo do combustível.

O aumento do fluxo de 0,07 mL/min para 0,1 mL/min resultou em um aumento na densidade de potência de 17,5% na pilha sem o catalisador e um aumento de 16,4% na pilha com o catalisador. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de

a pilha com catalisador estar operando perto de sua capacidade máxima de conversão de combustível em energia.

### **5.7 Avaliação dos resultados**

Na pesquisa de catalisadores para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido, presente na introdução desta tese, destaca-se um resultado de densidade de potência de  $821 \text{ mW.cm}^{-2}$  alcançado com o catalisador de  $\text{Ni/CeO}_2\text{-LCeCrN}$ . Esse desempenho foi obtido na reforma de etanol a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando uma mistura de etanol/nitrogênio na proporção de 5:1. É fundamental notar que essa pilha-botão, com uma área ativa de  $0,5 \text{ cm}^2$ , é mais simples de fabricar devido à menor propensão a problemas estruturais em áreas reduzidas.

Em outro estudo, presente na introdução desta tese, a melhor densidade de potência registrada foi de  $125 \text{ mW.cm}^{-2}$ , utilizando um catalisador de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ru}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$  na mesma temperatura de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , porém com uma mistura de etanol e água na proporção de 1:3. A área ativa da pilha testada também era de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

As pilhas desenvolvidas neste trabalho, equipadas com um catalisador de  $\text{NiO/WOx}$ , apresentam uma área ativa consideravelmente maior, de  $9,62 \text{ cm}^2$ . Os resultados demonstram uma densidade máxima de potência de  $258 \text{ mW.cm}^{-2}$  para pilhas suportadas por ânodo e  $135 \text{ mW.cm}^{-2}$  para pilhas suportadas por eletrólito usando uma mistura de etanol e água na proporção de 1:3 à  $740 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Considerando a maior área ativa das pilhas produzidas neste estudo em comparação com os exemplos da literatura, os resultados alcançados com o catalisador  $\text{NiO/WOx}$  representam contribuições valiosas para a tecnologia de SOFCs. Este trabalho apresenta avanços importantes e impulsiona o desenvolvimento dessa área, especialmente ao demonstrar o potencial de catalisadores e configurações de pilhas em escalas maiores.

## 6 CONCLUSÃO

Na realização deste trabalho foi possível alcançar os objetivos iniciais que foram estabelecidos para o desenvolvimento de anodos catalíticos para reforma do combustível etanol. O controle das variáveis do processo de obtenção de fitas eletrólitos e anodos suporte, tais como uso de pó, preparo da suspensão, formadores de poros e tratamento térmico, permitiu a construção de suportes planos sem defeitos.

Outra etapa importante deste trabalho foi o controle da microestrutura dos filmes depositados, por meio das variáveis: granulometria do pó, agentes de densificação, técnica de deposição, espessura do filme depositado e tratamento térmico. Controlando as variáveis mencionadas, foi possível obter camadas de eletrólitos finos tanto de YSZ, quanto de CGO aderentes e com bom nível de densificação. A partir dos controles dos meios de produção foi possível fabricar pilhas de áreas ativas maiores, ao contrário das pilhas-botão mais comumente estudadas, demonstrando a eficácia na obtenção dessa configuração menos explorada. Este avanço fornece insights valiosos para aumentar as tecnologias das PaCOS, mantendo capacidades eficientes de reforma de combustível. A presença de camadas funcionais promove uma melhora tanto na potência, quanto na diminuição da resistência elétrica da pilha.

A otimização do processo de fabricação, incluindo o controle preciso das variáveis de obtenção de fitas eletrólitos e anodos de suporte, resultou na produção de suportes planos e livres de defeitos. A microestrutura otimizada dos filmes depositados é crucial para o desempenho da pilha a combustível, pois influencia diretamente a condutividade iônica e a resistência da pilha.

Além dos objetivos iniciais, este estudo demonstrou a viabilidade de fabricar pilhas de áreas ativas maiores, superando as limitações das pilhas-botão convencionais. Essa conquista representa um avanço significativo na tecnologia de PaCOS, abrindo caminho para aplicações em larga escala.

A hipótese primária da pesquisa, que postulou que o anodo modificado com  $WO_x$  proporcionaria melhor desempenho devido à atividade catalítica e estabilidade térmica aprimoradas, foi validada pelos resultados experimentais. A resistência à polarização foi significativamente reduzida e a densidade de potência aumentou, especialmente em condições de reforma de etanol. Os resultados obtidos demonstram que o

anodo desenvolvido promove a reforma do etanol de forma eficiente, abrindo caminho para o uso de combustíveis renováveis em PaCOS. Essa tecnologia tem o potencial de revolucionar a geração de energia, oferecendo uma alternativa limpa e eficiente aos combustíveis fósseis.

## **7 PERSPECTIVAS FUTURAS**

Para impulsionar a aplicação em larga escala das pilhas a combustível de óxido sólido e otimizar seu desempenho eletroquímico, trabalhos futuros podem investigar como variação da concentração do catalisador e a espessura da camada catalítica influencia diretamente a atividade catalítica, a eficiência da reforma do combustível.

Além disso, a avaliação da estabilidade e durabilidade das PaCOS em condições de operação prolongadas, utilizando combustíveis de cadeia curta como etanol e metano, é fundamental para compreender os mecanismos de degradação e desenvolver estratégias de mitigação eficazes.

Este estudo fornece informações valiosas para o desenvolvimento das PaCOS de alto desempenho, com foco na reforma do etanol e na fabricação de pilhas de áreas ativas maiores. As perspectivas futuras incluem a otimização adicional de materiais e processos de fabricação, bem como a investigação de novas aplicações para essa tecnologia promissora, contribuindo com a transição para uma economia de energia limpa e sustentável.

## REFERÊNCIAS

- [1] E. L. V. Eriksson and E. M. A. Gray, "Optimization and integration of hybrid renewable energy hydrogen fuel cell energy systems – A critical review," **Appl Energy**, vol. 202, pp. 348–364, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.03.132.
- [2] L. H. Diaz-Saldierna, J. Leyva-Ramos, D. Langarica-Cordoba, and M. G. Ortiz-Lopez, "Energy processing from fuel-cell systems using a high-gain power dc-dc converter: Analysis, design, and implementation," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 46, no. 49, pp. 25264–25276, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.046.
- [3] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, and M. R. Somalu, "A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells," **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Jun. 20, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.069.
- [4] M. Saidi, F. Siavashi, and M. R. Rahimpour, "Application of solid oxide fuel cell for flare gas recovery as a new approach; a case study for Asalouyeh gas processing plant, Iran," **J Nat Gas Sci Eng**, vol. 17, pp. 13–25, 2014, doi: 10.1016/j.jngse.2013.12.005.
- [5] T. M. Gür, "Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas," **Prog Energy Combust Sci**, vol. 54, pp. 1–64, May 2016, doi: 10.1016/j.pecs.2015.10.004.
- [6] Y. M. Park and H. Kim, "An additional layer in an anode support for internal reforming of methane for solid oxide fuel cells," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 39, no. 29, pp. 16513–16523, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.143.
- [7] A. Lanzini *et al.*, "Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods," **Prog Energy Combust Sci**, vol. 61, pp. 150–188, 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.04.002.
- [8] M. D. Fernandes *et al.*, "SOFC-APU systems for aircraft: A review," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 43, no. 33, pp. 16311–16333, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.004.
- [9] B. J. M. Sarruf, J. E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, and P. E. V. de Miranda, "Ceria-Co-Cu-based SOFC anode for direct utilisation of methane or ethanol as fuels," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 45, no. 8, pp. 5297–5308, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.075.
- [10] S. Kim, C. Kim, J. H. Lee, J. Shin, T. H. Lim, and G. Kim, "Tailoring Ni-based catalyst by alloying with transition metals (M = Ni, Co, Cu, and Fe) for direct hydrocarbon utilization of energy conversion devices.," **Electrochim Acta**, vol. 225, pp. 399–406, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.178.

- [11] P. Boldrin and N. P. Brandon, "Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications," Jul. 01, 2019, **Nature Publishing Group**. doi: 10.1038/s41929-019-0310-y.
- [12] K. Zhao, X. Hou, Q. Bkour, M. G. Norton, and S. Ha, "NiMo-ceria-zirconia catalytic reforming layer for solid oxide fuel cells running on a gasoline surrogate," **Appl Catal B**, vol. 224, no. June 2017, pp. 500–507, May 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.067.
- [13] B. Wan, C. Ellefson, J. Breit, J. Kim, and M. G. Norton, "Molybdenum dioxide-based anode for solid oxide fuel cell applications," **J Power Sources** vol. 243, pp. 203–210, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.133.
- [14] A. Elleuch, K. Halouani, and Y. Li, "Bio-methanol fueled intermediate temperature solid oxide fuel cell: A future solution as component in auxiliary power unit for eco-transportation," **Mater Des**, vol. 97, pp. 331–340, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.060.
- [15] X. Hou, O. Marin-Flores, B. W. Kwon, J. Kim, M. G. Norton, and S. Ha, "Gasoline-fueled solid oxide fuel cell using MoO<sub>2</sub>-Based Anode," **J Power Sources**, vol.268, Dec. 2014. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.038.
- [16] M. Liu, M. E. Lynch, K. Blinn, F. M. Alamgir, and Y. Choi, "Rational SOFC material design: New advances and tools," **Materials Today**, vol. 14, no. 11, pp. 534–546, 2011, doi: 10.1016/S1369-7021(11)70279-6.
- [17] S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel, and S. Basu, "Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review," **Appl Energy**, vol. 145, pp. 80–103, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.02.002.
- [18] Renewable Fuels Association, 2025. Disponivel em: <<https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>>. Acesso em: 20/08, agosto,2025.
- [19] I. J. Ghosh A, Azad A, "Study of Ga Doped LSCM as an Anode for SOFC," *Transactions, E C S Society, The Electrochemical*, vol. 35, no. 1, pp. 1337–1343, 2011, doi: doi: 10.1149/1.3570120.
- [20] Möbius H-H., *Chapter2 - HistoryHigh Temp Solid Oxide Fuel Cells*. 2003. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-185617387-2/50019-2>.
- [21] B. Cook, "Introduction to fuel cells and hydrogen technology," **Engineering Science & Education Journal**, vol. 11(6), pp. 205–216, 2002, doi: 10.1049/esej:20020601.
- [22] S. C. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology S.C.," **Solid State Ionics**, vol. 135, pp. 305–313, 2000, doi: 10.1017/S0031819100210711.
- [23] J. M. Andújar and F. Segura, "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries," **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 13, no. 9, pp. 2309–2322, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.03.015.



- [24] Fuel Cell Origins, 2025. Disponível em: <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm>>. Acesso em 20 de março, 2025.
- [25] N. Beling Hikosaka, *Fuel cells. Current technology challenges and future research needs*.
- [26] EG & G Technical Services I, *Fuel Cell Handbook. Fuel Cell*. 2004.
- [27] M. Tsuchiya, B. K. Lai, and S. Ramanathan, “Scalable nanostructured membranes for solid-oxide fuel cells,” **Nat Nanotechnol**, vol. 6, no. 5, pp. 282–286, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.43.
- [28] Nanotechnology in Fuel Cells, 2025. Disponível em:< <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3032>>. Acesso em: 20 de março, 2025.
- [29] Development of handy fuel cell system, 2025. Disponível em< <https://phys.org/news/2013-03-handy-fuel-cell.html>>. Acesso em: 20 de março, 2025.
- [30] T. Ishihara, “Nanomaterials for advanced electrode of low temperature solid oxide fuel cells (SOFCs),” **Journal of the Korean Ceramic Society**, vol. 53, no. 5, pp. 469–477, 2016, doi: 10.4191/kcers.2016.53.5.469.
- [31] Next generation fuel cells, 2025. Disponível em:< <https://www.ntnutechzone.no/en/2017/01/next-generation-fuel-cells/>>. Acesso em 20 de março, 2025.
- [32] E. B. Agyekum, F. Odoi-Yorke, A. A. Abbey, and G. K. Ayetor, “A review of the trends, evolution, and future research prospects of hydrogen fuel cells – A focus on vehicles,” **Int J Hydrogen Energy**, vol.72, pp.918-939, Jun. 27, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.480.
- [33] D. Hotza and J. C. Diniz da Costa, “Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil,” **Int J Hydrogen Energy**, vol. 33, no. 19, pp. 4915–4935, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.028.
- [34] M. Irshad *et al.*, “A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell’s Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance,” **Applied Sciences**, vol. 6, no. 3, p. 75, 2016, doi: 10.3390/app6030075.
- [35] M. Song, Y. Zhuang, L. Zhang, W. Li, J. Du, and S. Shen, “Thermodynamic performance assessment of SOFC-RC-KC system for multiple waste heat recovery,” **Energy Convers Manag**, vol. 245, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114579.
- [36] A. M. Abdalla *et al.*, “Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review,” **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 82, no. September 2017, pp. 353–368, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.046.

- [37] N. M. Sammes and B. R. Roy, "Cathode materials for solid oxide fuel cells a review," **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 14 pp. 25–33, Oct. 2009.
- [38] D. Ding, X. Li, Y. Lai, and M. Liu, "Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration," **Energy Environ. Sci**, pp. 552–575, Dec. 2014, doi: 10.1039/c3ee42926a.
- [39] "Low temperature phase transitions of the  $\text{SrMo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Mg}$  and  $\text{Ga}$ ) perovskites," **J Alloys Compd**, vol. 722, pp. 482–488, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.06.026.
- [40] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, and L. J. Gauckler, "Materials design for perovskite SOFC cathodes," **Monatsh Chem**, vol. 140, no. 9, pp. 985–999, 2009, doi: 10.1007/s00706-009-0153-3.
- [41] Z. Zakaria, Z. Awang Mat, S. H. Abu Hassan, and Y. Boon Kar, "A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature," Feb. 01, 2020, **John Wiley and Sons Ltd**. doi: 10.1002/er.4907.
- [42] M. Singh, D. Zappa, and E. Comini, "Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 46, pp. 27643–27674, Aug. 05, 2021. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.020.
- [43] H. Li *et al.*, "Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 38, no. 36, pp. 16498–16517, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.077.
- [44] Y. Patcharavorachot, A. Arpornwichanop, and A. Chuachuensuk, "Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures," **J Power Sources**, vol. 177, no. 2, pp. 254–261, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.079.
- [45] M. Lo Faro, D. La Rosa, V. Antonucci, and A. S. Aricó, "Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes," **J Indian Inst Sci**, vol. 89, no. 4, pp. 363–380, 2009.
- [46] S. RAYMENT, C.; SHERWIN, **Introduction To Fuel Cell Technology**. Department Of Aerospace And Mechanical Engineering University Of Notre Dame, U.S.A, 2003.
- [47] L. Nie, J. Liu, Y. Zhang, and M. Liu, "Effects of pore formers on microstructure and performance of cathode membranes for solid oxide fuel cells," **J Power Sources**, vol. 196, no. 23, pp. 9975–9979, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.036.
- [48] S. Co, O. Fe, Z. Liu, M. Han, and W. Miao, "Preparation and characterization of graded cathode  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ," **J Power Sources**, vol. 173, pp. 837–841, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.076.
- [49] G. J. Wright and J. A. Yeomans, "The influence of screen-printing parameters on the microstructure and gas permeance of a zirconia electrolyte," **J Eur**

- Ceram Soc**, vol. 28, no. 4, pp. 779–785, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.027.
- [50] Z. Wang *et al.*, “Investigation of Co Doped CGO Buffer Layer for Intermediate-temperature SOFC Z. Wang,” **ECS Trans**, vol. 16, no. 51, pp. 203–210, 2009, doi:10.1149/1.3242235
- [51] L. Nie, J. Liu, Y. Zhang, and M. Liu, “Effects of pore formers on microstructure and performance of cathode membranes for solid oxide fuel cells,” **J Power Sources**, vol. 196, no. 23, pp. 9975–9979, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.036.
- [52] D. Marinha, J. Hayd, L. Dessemond, E. Ivers-Tiffée, and E. Djurado, “Performance of (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-x</sub> double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell,” **J Power Sources**, vol. 196, no. 11, pp. 5084–5090, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.063.
- [53] R. S. PHAM, A. Q. ; GLASS, *Method of fabrication of high power density Solid Oxide Fuel Cells*. US. Pat. 7, 4222, 766 B2, 2008.
- [54] L. S. Mahmud, A. Muchtar, and M. R. Somalu, “Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review,” **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 72, no. January, pp. 105–116, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.019.
- [55] M. Z. Khan *et al.*, “Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: a review,” **JAsCerS**, vol. 9 April, 2021,. doi: 10.1080/21870764.2021.1920135.
- [56] “Fabrication of Thin Ceramic S S for Capacitors,” **J Power Sources**, vol. 30, no. 8, pp. 237–242, 1947, doi: doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x.
- [57] F. C. Krebs, “Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques,” **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [58] J. T. S. Irvine, J. Rennie, J. Nairn, P. A. Connor, F. G. E. Jones, and A. J. Feighery, “SOFC Roll Development at St. Andrews Fuel Cells Ltd.,” **J Fuel Cell Sci Technol**, vol. 4, no. 2, p. 138, 2007, doi: 10.1115/1.2713770.
- [59] J. PAN, G. L. TONKAY, and A. QUINTERO, “Screen Printing Process Design of Experiments for Fine Line Printing of Thick Film Ceramic Substrates,” **Journal of Electronics Manufacturing**, vol. 09, no. 03, pp. 203–213, 1999, doi: 10.1142/s096031319900012x.
- [60] F. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjær, M. Biancardo, and J. Alstrup, “Large area plastic solar cell modules,” **Materials Science and Engineering:B**, vol. 138, no. May 2005, pp. 106–111, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2006.06.008.
- [61] F. C. Krebs *et al.*, “A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration,” **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 93, no. 4, pp. 422–441, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.12.001.

- [62] J. Piao, K. Sun, N. Zhang, and S. Xu, "A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing," **J Power Sources**, vol. 175, no. 1, pp. 288–295, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.078.
- [63] M. R. Somalu and N. P. Brandon, "Rheological studies of nickel/scandia-stabilized-zirconia screen printing inks for solid oxide fuel cell anode fabrication," **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 95, no. 4, pp. 1220–1228, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.05014.x.
- [64] P. Ried *et al.*, "Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC," **J Eur Ceram Soc**, vol. 28, no. 9, pp. 1801–1808, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.018.
- [65] R. Hansch, M. R. R. Chowdhury, and N. H. Menzler, "Screen printing of sol-gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application," **Ceram Int**, vol. 35, no. 2, pp. 803–811, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.02.020.
- [66] X. Xu, C. Xia, S. Huang, and D. Peng, "YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs," **Ceram Int**, vol. 31, no. 8, pp. 1061–1064, 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.11.005.
- [67] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, "Studies of spin-coated polymer films," **Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C**, vol. 101, pp. 174–201, 2005, doi: 10.1039/b408857n.
- [68] S. P. Jiang, "Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 37, no. 1, pp. 449–470, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.067.
- [69] B. Kusz, P. Jasinski, J. Karczewski, S. Molin, M. Gazda, and B. Bochentyn, "Solid oxide fuel cells with Ni-infiltrated perovskite anode," **Solid State Ion**, vol. 221, pp. 11–14, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.06.002.
- [70] Z. Liu, D. Ding, B. Liu, W. Guo, W. Wang, and C. Xia, "Effect of impregnation phases on the performance of Ni-based anodes for low temperature solid oxide fuel cells," **J Power Sources**, vol. 196, no. 20, pp. 8561–8567, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.076.
- [71] D. Ding, X. Li, S. Y. Lai, K. Gerdes, and M. Liu, "Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration," **Energy Environ Sci**, vol. 7, no. 2, pp. 552–575, 2014, doi: 10.1039/c3ee42926a.
- [72] H. Shi *et al.*, "High performance tubular solid oxide fuel cells with BSCF cathode," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 37, no. 17, pp. 13022–13029, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.061.

- [73] M. Morales, M. E. Navarro, X. G. Capdevila, J. J. Roa, and M. Segarra, "Processing of graded anode-supported micro-tubular SOFCs based on samaria-doped ceria via gel-casting and spray-coating," **Ceram Int**, vol. 38, no. 5, pp. 3713–3722, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.01.015.
- [74] Y. P. and P. S. Deep Prakasha, Thibaud Delahayeb, Olivier Joubertc, Maria Teresa Caldesd, "Design and Evaluation of SOFC Based on  $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$  Electrolyte and  $\text{Ni/BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$  Cermet Anode," **ECS Transactions**, vol. 7, no. 1, pp. 2343–2350, 2007, doi: 10.1149/1.2729354.
- [75] A. Kaiser and R. Lutz, "Uniaxial hydraulic pressing as shaping technology for advanced ceramic products of larger size," **InterCeram: International Ceramic Review**, vol. 60, no. 3, pp. 230–234, 2011.
- [76] Z. J. Fergus JW, Hui R, Li X, Wilkinson DP, *Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance*. Boca Raton, CRC Press, 2016. doi: doi.org/10.1201/9781420088847.
- [77] H. Choi, G. Y. Cho, and S. Cha, "Fabrication and Characterization of Anode Supported YSZ / GDC Bilayer Electrolyte SOFC Using Dry Press Process," **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, vol. 1, no. 2, pp. 95–99, 2014, doi: 10.1007/s40684-014-0013-4.
- [78] J. Sugimoto *et al.*, "Ru-based SOFC anodes: Preparation, performance, and durability," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 42, no. 10, pp. 6950–6964, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.028.
- [79] Y. Deng *et al.*, "Producing hydrogen by catalytic steam reforming of methanol using non-noble metal catalysts," **J Environ Manage**, vol. 321, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116019.
- [80] Y. Deng *et al.*, "Steam reforming of ethanol by non-noble metal catalysts," **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 175, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113184.
- [81] J. Baeyens, Q. Kang, L. Appels, R. Dewil, Y. Lv, and T. Tan, "Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol," Apr. 01, 2015, **Elsevier Ltd**. doi: 10.1016/j.pecs.2014.10.003.
- [82] G. De Lorenzo and P. Fragiaco, "Electrical and thermal analysis of an intermediate temperature IIR-SOFC system fed by biogas," **Energy Sci Eng**, vol. 6, no. 2, pp. 60–72, Apr. 2018, doi: 10.1002/ese3.187.
- [83] M. A. F. Akhairi and S. K. Kamarudin, "Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 41, no. 7, pp. 4214–4228, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.145.
- [84] P. G. Cordaro, B. L. Braga, D. Corotti, A. G. Gallego, and J. L. Silveira, "Electricity and hydrogen production by cogeneration system applied in a fuel station in Brazil: Energy analysis of a combined SOFC and ethanol steam reforming model," **Fuel**, vol. 356, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129615.

- [85] M. Ni, D. Y. C. Leung, and M. K. H. Leung, "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 32, no. 15 SPEC. ISS., pp. 3238–3247, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.
- [86] M. C. Steil, S. D. Nobrega, S. Georges, P. Gelin, S. Uhlenbruck, and F. C. Fonseca, "Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell," **Appl Energy**, vol. 199, pp. 180–186, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.04.086.
- [87] A. Ideris, E. Croiset, M. Pritzker, and A. Amin, "Direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with Ni-SDC anode-supported cell," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 42, no. 36, pp. 23118–23129, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.117.
- [88] K. Kendall, C. M. Finnerty, G. Saunders, and J. T. Chung, "Effects of dilution on methane entering an SOFC anode," **J Power Sources**, vol. 106, pp. 323–327, April, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01066-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01066-7).
- [89] M. Andersson, J. Yuan, and B. Sundén, "Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells," **Elsevier Ltd**, 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.11.013.
- [90] M. Höber *et al.*, "Experimental identification of the impact of direct internal and external methane reforming on SOFC by detailed online monitoring and supporting measurements," **J Power Sources**, vol. 581, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233449.
- [91] P. Qiu *et al.*, "A review on anode on-cell catalyst reforming layer for direct methane solid oxide fuel cells," Jul. 16, 2021, **Elsevier Ltd**. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.040.
- [92] H. H. Faheem, S. Z. Abbas, A. N. Tabish, L. Fan, and F. Maqbool, "A review on mathematical modelling of Direct Internal Reforming- Solid Oxide Fuel Cells," **J Power Sources**, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230857.
- [93] A. Donazzi, T. A. Schmauss, and S. A. Barnett, "Catalytic and electrocatalytic performance of Sr(Ti<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ru<sub>0.07</sub>)O<sub>3-δ</sub> for applications in solid oxide fuel cells supplied with ethanol steam reforming mixtures," **J Power Sources**, vol. 551, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232215.
- [94] X. Zhang, Y. Zhang, J. Ni, J. T. S. Irvine, and C. Ni, "Transparent conductive oxide type materials as the anode of solid oxide fuel cells at a reduced temperature," **J Mater Chem A Mater**, vol. 10, no. 47, pp. 25249–25261, Nov. 2022, doi: 10.1039/d2ta06915f.
- [95] F. Liu *et al.*, "Direct ethanol solid oxide fuel cells integrated with internal reforming for renewable power generation," **Sep Purif Technol**, vol. 298, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121678.
- [96] Fm. de Oliveira *et al.*, "Journal Pre-proofs Enhancing commercial SOFCs fed directly with ethanol through a modified manganite coating," **Chemical Engineering Journal**, 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.162981.

- [97] H. Dang and E. Wang, "Enhancing protonic ceramic fuel cell performance with catalyst-loaded dendritic porous anode for biomass ethanol internal reforming," **Chemical Engineering Journal**, vol. 510, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.161773.
- [98] M. Rao *et al.*, "Investigation the Ni<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>TiO<sub>3-δ</sub> reforming layer for direct ethanol solid oxide fuel cells," **Int J Hydrogen Energy**, vol. 48, no. 49, pp. 18871–18878, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.359.
- [99] M. Lo Faro *et al.*, "Solid oxide fuel cells fed with dry ethanol: The effect of a perovskite protective anodic layer containing dispersed Ni-alloy @ FeOx core-shell nanoparticles," **Appl Catal B**, vol. 220, pp. 98–110, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.010.
- [100] M. A. Elharati *et al.*, "Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell System Operating under Direct Ethanol Feed Condition," **Energy Technology**, vol. 8, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.1002/ente.202000350.
- [101] Y. Yang *et al.*, "Highly efficient and stable fuel-catalyzed dendritic microchannels for dilute ethanol fueled solid oxide fuel cells," **Appl Energy**, vol. 307, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.118222.
- [102] Y. Lei *et al.*, "Low-temperature direct ethanol solid oxide fuel cells based on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> electrodes," **Int J Hydrogen Energy**, May 21, 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.04.284.
- [103] P. Zhang *et al.*, "Direct power generation from ethanol by solid oxide fuel cells with an integrated catalyst layer," **Fuel**, vol. 333, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126340.
- [104] P. Zhang, Z. Lei, X. Zhang, Z. Yang, Y. Ling, and S. Peng, "High-stable power generation from low concentration ethanol by catalyst layer modified solid oxide fuel cells," **J Alloys Compd**, vol. 916, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165448.
- [105] K. Shaheen *et al.*, "Electrochemical performance of multifuel based nanocomposite for Solid Oxide Fuel Cell," **Ceram Int**, vol. 46, no. 7, pp. 8832–8838, May 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.12.127.
- [106] F. Hussain *et al.*, "Electrochemical investigation of multi-fuel based low temperature nano-composite anode for solid oxide fuel cell," **J Power Sources**, vol. 425, pp. 147–152, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.002.
- [107] M. Li *et al.*, "Excessive Na-Doped La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> Perovskite as an Additional Internal Reforming Catalyst for Direct Carbon Dioxide-Ethanol Solid Oxide Fuel Cells," **Catalysts**, vol. 12, no. 12, Dec. 2022, doi: 10.3390/catal12121600.
- [108] W. Song, Z. Ma, Y. Yang, S. Zhang, X. Ou, and Y. Ling, "Characterization and polarization DRT analysis of direct ethanol solid oxide fuel cells using low fuel

- partial pressures,” **Int J Hydrogen Energy**, vol. 45, no. 28, pp. 14480–14490, May 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.146.
- [109] N. Li *et al.*, “Catalyst with CeO<sub>2</sub> and Ni Nanoparticles on a LaCrO<sub>3</sub>-Based Perovskite Substrate for Bio-Alcohol Steam Reforming and SOFC Power Generation,” **ACS Appl Energy Mater**, vol. 4, no. 11, pp. 12570–12580, Nov. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c02356.
- [110] M. Machado, L. N. Rodrigues, V. B. Vilela, T. S. Moraes, A. S. Ferlauto, and F. C. Fonseca, “Shape Control of Ceria Catalytic Supports for Enhanced Ethanol Reforming in Solid Oxide Fuel Cells,” **ACS Appl Energy Mater**, vol. 7, no. 5, pp. 1766–1776, Mar. 2024, doi: 10.1021/acsaem.3c02757.
- [111] M. Lo Faro, S. Campagna Zignani, S. Vecino-Mantilla, and A. S. Arico’, “A simple approach to make the commercial solid, oxide fuel cells flexible in the use of fuels – CK-3L05,” **Ceram Int**, vol. 49, no. 14, pp. 24469–24474, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.12.168.
- [112] B. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken: Wiley, 2008.
- [113] J. R. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- [114] C. Jin, Y. Mao, N. Zhang, and K. Sun, “Fabrication and characterization of Ni-SSZ/SSZ/LSM-SSZ anode-supported SOFCs by tape casting and single-step co-sintering techniques,” **Ionics**, vol. 22, no. 7, pp. 1145–1152, 2016, doi: 10.1007/s11581-015-1626-5.
- [115] S. Lee, K. Lee, Y. hoon Jang, and J. Bae, “Fabrication of solid oxide fuel cells (SOFCs) by solvent-controlled co-tape casting technique,” **Int J Hydrogen Energy**, vol. 42, no. 3, pp. 1648–1660, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.066.
- [116] S. Le, Y. Mao, X. Zhu, N. Zhang, and K. Sun, “Constrained sintering of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> electrolyte on anode substrate,” **Int J Hydrogen Energy**, vol. 37, no. 23, pp. 18365–18371, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.010.
- [117] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? ,” **Powder Diffr**, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, Mar. 2006, doi: 10.1154/1.2179804.