

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Welerson de Jesus Lima

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

Belo Horizonte  
2019

UFMG/ ICEx/ DQ. 1342<sup>a</sup>

D.731<sup>a</sup>

Welerson de Jesus Lima

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

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do Instituto  
de Ciências Exatas da Universidade  
Federal de Minas Gerais, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

L732a Lima, Welerson de Jesus  
2019 Anodos eletrocatalíticos para reforma interna de  
D etanol em pilhas a combustível de óxido sólido  
[manuscrito] / Welerson de Jesus Lima. 2019.  
[xiv], 93 f. : il.

Orientador: Tulio Matencio.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

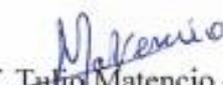
1. Físico-química - Teses 2 Eletroquímica - Teses  
3. Células a combustível - Teses 4. Molibdênio - Teses  
5. Eletrocatalise - Teses 6. Óxidos - Teses 7. Álcool  
- Teses 8. Raios X - Difração - Teses 9. Microscopia  
eletrônica de varredura - Teses I. Matencio, Tulio,  
Orientador II. Título.

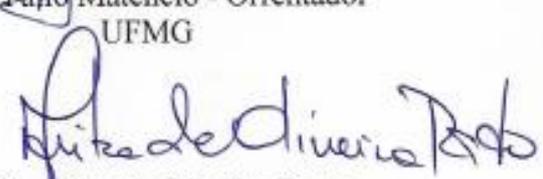
CDU 043

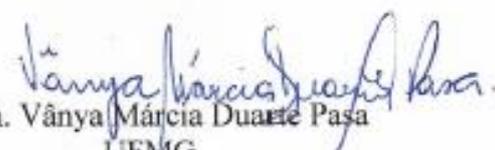
**"Anodos Eletrocatalíticos para Reforma Interna de Etanol em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido"**

**Welerson de Jesus Lima**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Julio Matencio - Orientador  
UFMG

  
Prof. Arilza de Oliveira Porto  
UFMG

  
Prof. Vânia Márcia Duarte Pasa  
UFMG

Belo Horizonte, 29 de abril de 2019.

Dedico este trabalho à minha família, mãe, pai e irmã que sempre me incentivaram e me apoiaram nesta jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado e iluminado na realização deste trabalho, mais uma conquista.

Agradeço aos meus pais, Ireni Maria e João da Glória, pelo apoio, carinho e incentivo, vocês contribuíram enormemente por esta conquista e tornaram esta jornada mais leve.

À minha irmã, Dayanna Lima, pela ajuda e amizade e pelas sessões de fisioterapia, você faz parte desta conquista.

À minha madrinha, Maria Das Dores, por seu incentivo e dedicação para que eu prosseguisse com os estudos.

Aos orientadores Tulio Matencio e a Rosana Domingues pela condução deste trabalho.

À Thais Vasconcelos pela ajuda e suporte na realização dos experimentos, sempre prestativa.

À Karen Nunes pelas conversas nos momentos difíceis de final de curso.

Ao Antônio Fernandes por me ajudar com os equipamentos, montagem do sistema de medida elétrica, tratamento de dados e nas sínteses dos materiais usados.

À Roberta Garcia pela ajuda, companheirismo e amizade.

À Ludmila Oliveira pela ajuda companheirismo e amizade.

Ao professor da Engenharia de Materiais, Eduardo Nunes e o seu doutorando Himad Alcamand pelas análises de BET.

A todos do grupo membros do grupo LaMPaC Roberta, Thais, Antônio, Daniel Mendes, Ludmila, e Sicele Abreu pela ajuda companheirismo e amizade.

Ao Mozart Silvio pela ajuda e companheirismo e amizade.

À Ruth De Souza por sua ajuda voluntária e dedicação na realização dos experimentos.

Aos funcionários da microscopia da UFMG, Breno Barbosa, Priscila Diniz e Marcelo Cruz pelas discussões e análise de microscopia eletrônica de varredura.

Às secretárias da pós-graduação pelo atendimento e prestatividade, principalmente a Alessandra Dinotte e a Fabiana Moreira.

## AGRADECIMENTOS

---

À Juliana Alves e a Luciana Flávia Romani pelas as análises de raio-X.  
Ao Anderson Perpétuo da oficina mecânica pelos reparos realizados.  
Ao Vitor Daniel pelo suporte com os equipamentos de medidas elétricas.  
Ao CNPQ, FAPEMIG e a UFMG pelo suporte e apoio financeiro.

### RESUMO

Empregando a rota Pechini foram sintetizados pós de NiO e de CGO para produção e otimização de suspensões de eletrodo e eletrólito de pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS). Visando a reforma interna de etanol no anodo das PaCOS, catalisadores de óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) foram testados em células de PaCOS planas circulares (50 mm de diâmetro e ~ 0,4 mm de espessura), constituídas por uma camada catódica, 2 camadas eletrolíticas e 2 camadas anódicas. A caracterização físico química dos materiais foi realizada empregando as técnicas de análises de BET, de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura. O desempenho eletroquímico da célula de PaCOS foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria linear. A célula de PaCOS completa na presença do catalisador à base de  $\text{MoO}_2$  apresentou baixa resistência de polarização de 0,51  $\text{ohm.cm}^{-2}$ , densidade de corrente de 0,98  $\text{A.cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima de 404  $\text{mW cm}^{-2}$ , usando como combustível uma mistura de 33 % (v/v) de etanol em água alimentada diretamente no anodo na temperatura de 740 °C. Os resultados com a célula sem o catalisador usando o hidrogênio como combustível foram: resistência de polarização 0,88  $\text{ohm.cm}^{-2}$ , densidade de corrente 0,65  $\text{A.cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima 339  $\text{mW cm}^{-2}$ . Os resultados apontam um bom desempenho eletroquímico e uma atividade catalítica promissora do  $\text{MoO}_2$  para reforma direta do etanol. O desempenho poderá ser melhorado com a otimização da espessura dos filmes e da concentração de molibdênio no anodo.

Palavras chave: SOFC, anodo catalítico, catalisador, óxido de molibdênio, reforma do etanol

### ABSTRACT

Using the Pechini route, NiO and CGO powders were synthesized for the production and optimization of electrode and electrolyte suspensions of solid oxide fuel cell (SOFC). Aiming at the internal reform of ethanol in the SOFC anode, molybdenum oxides ( $\text{MoO}_2$ ) catalysts were tested in circular flat (50 mm diameter and ~ 0.4 mm thick) SOFC cells consisting of a cathodic layer, 2 electrolytic layers and 2 anodic layers. The physical chemistry characterization of the materials was performed using BET, X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The electrochemical performance of the SOFC cell was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and linear voltammetry. The complete SOFC cell in the presence of the  $\text{MoO}_2$ -based catalyst showed low polarization strength of  $0.51 \text{ ohm.cm}^{-2}$ , current density of  $0.98 \text{ A.cm}^{-2}$  and maximum power density of  $404 \text{ mW cm}^{-2}$ , using as fuel a mixture of 33% (v / v) ethanol in water fed directly into the anode at  $740^\circ \text{ C}$ . The results with the cell without the catalyst using hydrogen as fuel were; polarization resistance  $0.88 \text{ ohm.cm}^{-2}$ , current density  $0.65 \text{ A.cm}^{-2}$  maximum power density  $334 \text{ mW cm}^{-2}$ . The results point to a good electrochemical performance and a promising catalytic activity of  $\text{MoO}_2$  for direct ethanol reform. Performance can be improved by optimizing film thickness and molybdenum concentration in the anode.

Keywords: SOFC, catalytic anode, catalytic converter, molybdenum oxide, ethanol reform

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1- Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo óxido sólido.4

Figura 2 – Representação da região de contato triplo (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). .....6

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da perovskita (adaptado de SUNARSO et al., 2017). .....7

Figura 4 – Representações das configurações de células 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. .... 12

Figura 5 - Número de publicações de periódicos sobre o desenvolvimento de PaCOS planares e tubulares (em <http://www.sciencedirect.com>, Julho 2016. .... 16

Figura 6 – Esquema dos formatos das PaCOS (a) cilíndrica (b) planar (adaptado de TIMURKUTLUK et al., 2016). .... 16

Figura 7 – Fluxograma geral do processo de produção de fita fundida (adaptado de NISHIHORA et al.,2018)..... 18

Figura 8 - Representação do equipamento para colagem de fita (adaptado de (NISHIHORA et. al.,2018). .... 18

Figura 9 – Representação do processo de serigrafia (adaptado de PAN; TONKAY; QUINTERO, 1999). ....20

Figura 10 – Ilustração esquemática da técnica revestimento por imersão ( adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). ....20

Figura 11 – Representação da técnica spin-coating (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). .....21

Figura 12 – Representação do processo de impregnação salina do metal em eletrodos porosos pré-sinterizado ou sinterizado (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). ..... 22

Figura 13 – Representação da aplicação da técnica spray coating (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). .....22

Figura 14 - Representação do processo de prensagem uniaxial a seco adaptado de MAHMUD; MUCHTAR; SOMALU, 2017). .....23

Figura 15 - Combustíveis usados na PaCOS. ....	24
Figura 16 - Principais tipos de isoterma de adsorção – dessorção (TEIXEIRA, 2001). .....	34
Figura 17 - Diagrama de impedância no plano Nyquist (ORAZEM, 2008) .....	39
Figura 18 - Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância. ....	39
Figura 19 - Imagem do equipamento de colagem de fita.....	52
Figura 20 - Imagens da montagem da célula no forno de medida. ....	58
Figura 21- Difratoograma de raios – X para o pó de YSZ.....	61
Figura 22- Difratoograma de raios – X para o pó de CGO sintetizado .....	62
Figura 23 – Difratoograma de raios – X para os pós de NiO sintetizado, NiO comercial ( 8 – 12 m <sup>2</sup> /g) e NiO (7,23 m <sup>2</sup> /g).....	63
Figura 24 - Imagem da fita obtida após a secagem.....	65
Figura 25 - Imagens (a) fita de anodo suporte, (b) fita de eletrólito e (c) fita de anodo e eletrólito.....	66
Figura 26 - Imagem do anodo suporte sinterizado a) superfície, b) perfil e superfície. .....	67
Figura 27- Imagens das células (a) após a sinterização dos eletrólitos, (b) após a sinterização do anodo e (c) após a sinterização do catodo.....	68
Figura 28 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura de camadas celulares. a) célula completa sem MoO <sub>2</sub> , b) interface entre o ânodo de suporte e a camada catalítica, sem a presença de MoO <sub>2</sub> , c) mapa químico da célula sem MoO <sub>2</sub> , d) interface entre o ânodo de suporte e a camada catalítica, com a presença de MoO <sub>2</sub> , e) mapa químico da célula com NiO. ....	70
Figura 29 – Caracterização por microscopia eletrônica de varredura da superfície anódica da célula contendo o catalisador à base de MoO <sub>2</sub> . a) superfície do anodo da célula, (b e c) mapa químico da superfície do anodo da célula.....	71
Figura 30 - Difratoograma de raios – X da camada anódica contendo o MoO <sub>2</sub> .....	72
Figura 31 – Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido a 740 °C para células com ânodos de NiO e NiO/Mo (a) operando com H <sub>2</sub> (b e c) operando com C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. .....	75
Figura 32- Curvas de densidade de potência a 740°C. (a) H <sub>2</sub> (100 mL / min) (b) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (0,03 mL / min) e (c) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (0,06 mL / min). ....	78

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Resumo sobre a evolução das células a combustível (adaptado de ABDALLA et al., 2018).....	14
Tabela 2 - Comparação dos diferentes tipos de célula a combustível (adaptado de IRSHAD et al, 2016).....	15
Tabela 3 - Comparação das células a combustível planar e tubular (adaptado (MAHMUD; MUCHTAR; SOMALU, 2017)......	17
Tabela 4 - Reforma direta de combustíveis em PaCOS: informação resumida.....	32
Tabela 5 - Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalente.....	41
Tabela 6 – Reagente usados na síntese do pó de NiO .....	43
Tabela 7- Reagentes usados na síntese do CGO .....	44
Tabela 8 - Reagentes usados na síntese do CGO/Zn.....	45
Tabela 9 - Tratamento térmico seguido na dopagem do CGO com zinco .....	45
Tabela 10 - Reagentes usados na produção do anodo suporte.....	46
Tabela 11 - Massa dos reagentes usados para produção de fita de anodo suporte. ....	46
Tabela 12 - Reagentes usados na produção da fita de anodo suporte.....	47
Tabela 13 - Massa dos reagentes usados na produção da fita de anodo suporte. ....	48
Tabela 14 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de CGO. ....	48
Tabela 15 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de YSZ.....	48
Tabela 16 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO.....	49
Tabela 17 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO sintetizado com Mo. .....	49
Tabela 18 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO.....	50
Tabela 19 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO/Mo.....	50
Tabela 20 - Reagentes utilizados na produção da fita de YSZ.....	51
Tabela 21 - Reagentes utilizados na produção da fita de YSZ.....	51
Tabela 22 - Parâmetros utilizados na colagem de fitas de anodo e de eletrólito. ....	53
Tabela 23 - Etapas de calcinação e sinterização do anodo suporte.....	54
Tabela 24 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do eletrólito.....	55

Tabela 25 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do anodo.....	56
Tabela 26 - Rampa de aquecimento da etapa de sinterização do catodo.....	56
Tabela 27 - Parâmetros utilizados durante o aquecimento necessário para realização das medidas eletroquímica .....	59
Tabela 28 - Área superficial específica dos pós eletrodo e eletrólito.....	64
Tabela 29 - Fluxos dos gases e combustíveis.....	73
Tabela 30 - Parâmetros do circuito equivalentes ajustados e obtidos no programa Z-view.....	76

**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
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
LSCF	Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFO	Menhaden fish oil
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
PVB	Polivinil butiral
SE	Elétrons secundários
YSZ	Do inglês <i>Yttria-stabilized zirconia</i>
Z	Impedância
$\eta$	Polarização

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

---

$\eta_{at}$	Polarização por ativação
$\eta_{conc}$	Polarização por concentração
$\eta_{\text{ôhmico}}$	Polarização ôhmica
$\Phi$	Ângulo de fase
$w$	Frequência angular

**SUMÁRIO**

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Introdução .....	1
1.2	Objetivo do trabalho .....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1	Célula a combustível .....	4
2.2	COMPONENTES DAS PACOS .....	5
2.2.1	Catodo .....	5
2.2.2	Anodo .....	7
2.2.3	Anodo suporte .....	7
2.2.4	Eletrólito .....	8
2.3	Sobrepotenciais .....	8
2.4	Importância e evolução da microestrutura .....	10
2.5	Evolução das células a combustível .....	12
2.6	Um breve relato sobre a evolução das células a combustível no Brasil .....	15
2.7	Tipos de célula a combustível .....	15
2.8	Diferentes tipos de células a combustíveis PaCOS .....	16
2.9	Diferentes técnicas de deposição .....	17
2.9.1	Colagem de fita .....	17
2.9.2	Serigrafia .....	19
2.9.3	Revestimento por imersão .....	20
2.9.4	Revestimento giratório .....	21
2.9.5	Impregnação .....	21
2.9.6	Revestimento por pulverização .....	22
2.9.7	Prensagem uniaxial .....	23
2.10	Tipos de combustível .....	23
2.11	Estado da arte .....	26
2.11.1	Catalisadores desenvolvidos para reforma direta do metano/gás natural em PaCOS. 26	
2.11.2	Catalisadores desenvolvidos para reforma interna do butano em PaCOS. 27	
2.11.3	Catalisadores desenvolvidos para reforma interna do metanol em PaCOS. 28	
2.11.4	Catalisadores desenvolvidos para reforma interna do etanol em PaCOS. 28	
2.11.5	Catalisadores desenvolvidos para reforma direta da gasolina em PaCOS. 30	

2.11.6	Catalisadores desenvolvidos para reforma direta do biodiesel em PaCOS.	31
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	33
3.1	BET.....	33
3.2	Raios - X.....	35
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
3.4	Medida eletroquímicas .....	36
4	PARTE EXPERIMENTAL .....	43
4.1	Síntese dos pós de NiO.....	43
4.1.1	Síntese dos pós de CGO.....	43
4.1.2	Síntese do pó de CGO impregnado com zinco .....	44
4.2	Preparação das suspensões .....	45
4.2.1	Suspensões de NiO para produção de fita.....	45
4.2.2	Suspensões de NiO com o pó comercial (Fiaxell) para produção de fita de anodo	47
4.2.3	Suspensão de eletrólito de CGO .....	48
4.2.4	Suspensão de eletrólito de YSZ .....	48
4.2.5	Suspensão de NiO com o pó sintetizado usado no anodo catalítico .....	49
4.2.6	Suspensão de NiO sintetizado contendo o catalisador Mo usado no anodo catalítico	49
4.2.7	Suspensão de NiO com o pó fino comercial (Fiaxell) usado no anodo catalítico	49
4.2.8	Suspensão de NiO com o pó fino comercial contendo o catalisador Mo usado no anodo catalítico.....	50
4.2.9	Suspensão de YSZ para produção de fita de eletrólito suporte.....	50
4.3	Produção de anodo suporte.....	51
4.3.1	Colagem de fita após a produção da suspensão .....	52
4.3.2	Tratamento térmico .....	53
4.3.3	Montagem da célula e deposição das suspensões de eletrólito e eletrodo sobre o anodo suporte.....	54
4.3.4	Deposição da suspensão de YSZ.....	55
4.3.5	Deposição da suspensão do eletrólito CGO .....	55
4.3.6	Deposição da suspensão de NiO ou de NiO/Mo .....	55
4.3.7	Deposição da suspensão de LSCF catodo comercial (Fiaxell) .....	56
4.4	Testes eletroquímicos na célula completa .....	56
4.4.1	Montagem do sistema de medida eletroquímica .....	57
4.5	Difração de raios X.....	59
4.6	BET.....	59

4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
5.1	Resultados de difração de raios - X .....	61
5.1.1	Difração do pó de YSZ comercial (Fiaxell).....	61
5.1.2	Difração do pó de CGO sintetizado .....	61
5.1.3	Difração do pó de NiO sintetizado.....	62
5.1.4	Difração do pó de NiO comercial (Fiaxell).....	62
5.1.5	Difração do pó de NiO comercial (Fiaxell).....	63
5.2	Resultados de BET .....	63
5.3	Resultados das fitas de anodo suporte produzidas.....	64
5.4	Imagens do anodo suporte após a etapa de sinterização.....	67
5.4.1	Imagens das células durante as etapas de montagem.....	67
5.5	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da célula .....	68
5.6	Difração do raios X do fragmento da célula contendo o catalisador MoO <sub>2</sub> .....	72
5.7	Testes eletroquímicos com as células completas.....	73
5.8	Avaliação da reforma interna a partir das medidas de potência das células produzidas	76
6	Conclusão.....	80
7	Sugestões de continuidade do trabalho .....	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82

### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Introdução

Devido a uma series de fatores, tais como, diminuição das reservas de combustíveis fósseis, alterações climáticas, gases poluentes lançados na atmosfera, acordos internacionais para limitar o aquecimento global em 2° C [1][2][3] e a crescente demanda por energia renovável [4] há um aumento de pesquisas sobre fontes renovais e menos poluidoras, sendo as principais, eólica, solar, biomassa [1] e as células a combustíveis [5][6] O Brasil possui um dos maiores potenciais de fonte de energia renováveis do mundo. Devido à crise no abastecimento de petróleo na década de 70 o país passou a investir em combustível renovável como o etanol, sendo hoje um dos maiores produtores e exportadores mundial [7]. Outro campo promissor que o país pode explorar é o de produção de hidrogênio para uso em células a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS). O combustível utilizado nesse tipo de célula pode ser obtido por diversos processos menos poluidores como a eletrólise utilizando a energia de hidrelétricas, uma fonte abundante no Brasil [7].

Neste trabalho foram otimizadas e produzidas fitas de anodo suporte de boa qualidade, sem a presença de bolhas e rachaduras, este fator é bastante relevante para produção de célula a combustível de óxido sólido suportada por anodo. Para obter êxito na produção das fitas foram feitas algumas alterações de rotas sintéticas e de etapas dos processos produtivos adotados anteriormente pelo grupo. Foram produzidas células em formato de disco contendo cerca de 50 mm de diâmetro, com camada anódica constituída por NiO, que possui um catalisador á base de MoO<sub>2</sub>. A pilha completa é composta por diferentes filmes (um catódico, dois eletrolíticos e dois anódicos). Os filmes e sua composição são apresentados a seguir: o catodo é um composto constituído por cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF). Os eletrólitos são: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e a céria dopada com gadolínio (CGO). O anodo suporte da célula é uma compósito de níquel e zircônia estabilizada com Ni/YSZ. Já anodo catalítico, alvo maior de trabalho, é constituído por

Ni impregnado com  $\text{MoO}_2$  e tem como objetivo promover a reforma do combustível etanol.

Suspensões para produção de fita de anodo suporte e fita de eletrólito suporte foram elaboradas. As células produzidas foram montadas sobre um anodo suporte, o anodo catalítico foi desenvolvido com objetivo de promover a reforma direta do combustível. Os outros objetivos do trabalho e suas justificativas são descritos na seção 1.2

No capítulo 2 é apresentado uma revisão bibliográfica sobre as células a combustíveis, principalmente, a células a combustível de oxido sólido, seu funcionamento e os diferentes combustíveis utilizados. Apresentação das técnicas utilizadas para deposição de filmes, quais os requisitos que os materiais utilizados como eletrodo e eletrólito devem apresentar. Há um breve relato sobre a evolução das células a combustível no exterior e no Brasil, além de uma revisão sobre os catalisadores para reforma direta em células a combustível de óxido sólido.

No capítulo 3 estão descritas brevemente as técnicas de caracterização utilizadas ao longo do trabalho.

No capítulo 4 são descritos os procedimentos empregados para síntese dos pós cerâmicos e a preparação das suspensões usadas na produção de fitas de anodo e de eletrólito. São também descritos os tratamentos térmicos e as montagens da célula e do sistema de medidas elétricas.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados de cada uma das etapas experimentais bem como as principais dificuldades encontradas durante a realização do trabalho.

O capítulo 6 apresenta a conclusão da pesquisa e o capítulo 7 algumas sugestões de trabalhos futuros para promover a melhora dos resultados.

### **1.2 Objetivo do trabalho**

O objetivo principal deste trabalho é a otimização de um anodo eletrocatalítico para células a combustível de óxido sólido para uso em hidrogênio e etanol. O sistema escolhido contém a seguinte composição anódica, níquel impregnado com um catalisador a base de  $\text{MoO}_2$ . Realizar melhoria das formulações do anodo suporte existente no LaMPaC.

Os objetivos específicos são:

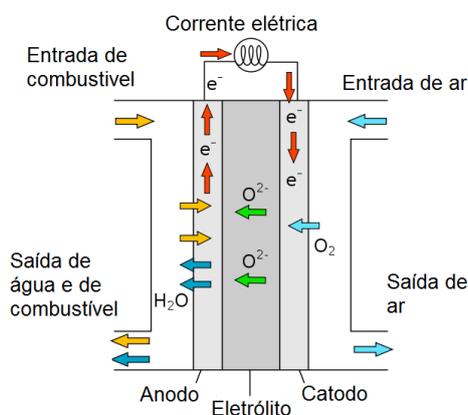
- Preparar e caracterizar pós de NiO e de CGO.
- Preparar e caracterizar suspensões cerâmicas anódicas usando os pós de NiO contendo MoO<sub>2</sub> em diferentes concentrações.
- Preparar filmes cerâmicos por serigrafia usando as suspensões anódicas.
- Realizar testes eletroquímicos e avaliar o desempenho dos anodos utilizando hidrogênio e etanol como combustíveis.

Para produção de células em formato de disco com grandes áreas anódicas foi necessário otimizar a produção de fita de anodo suporte. Por isso fez-se necessário controlar as variáveis do processo de produção da célula, tais como o uso de pós, suspensões, meios de deposição, formadores de poros e tratamentos térmicos adequados. A obtenção da fita homogênea, sem defeitos, foi um fator muito importante no processo de montagem da célula. Além disso procurou-se controlar a microestrutura de cada uma das camadas da célula através da serigrafia que permite um controle da espessura da camada depositada variando a malha da tela de deposição, a velocidade e a pressão do rodo. Entretanto, o processo de serigrafia foi realizado manualmente e a camada depositada não apresentou resultado satisfatório em termos de recobrimento, por isso a serigrafia foi substituída pelo uso do pincel. O uso do pincel é menos reprodutivo do que a serigrafia, mas fornece camadas sem defeitos em termos de recobrimento e o tempo gasto para realizar as deposições da camada é menor.

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

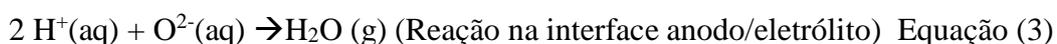
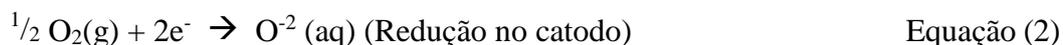
#### 2.1 Célula a combustível

A célula a combustível de oxido sólido, PaCOS, é um dispositivo eletroquímico capaz de converter, diretamente, a energia química dos combustíveis em energia elétrica [8][9]. Este tipo de célula a combustível funciona em altas temperaturas (650°C - 850°C) e apresenta grande eficiência energética e baixa emissão de poluentes quando comparado aos sistemas convencionais para obtenção de energia [9]. Uma célula a combustível unitária é constituída por um eletrólito denso com alta condutividade iônica e dois eletrodos porosos, um catodo e um anodo [5][10]. Esse dispositivo é capaz de converter a energia química do combustível em energia elétrica e calor. A **figura 1** ilustra uma célula unitária de PaCOS.



**Figura 1-** Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo óxido sólido.

O combustível é injetado no anodo, onde é oxidado. Os elétrons gerados são transportados através do circuito externo até o catodo, onde são transferidos ao oxigênio promovendo sua redução. Os íons  $O^{2-}$  formados são transportados pelo eletrólito até a interface do anodo, reagem com os prótons e produzem  $H_2O$ . As equações envolvidas nestes processos são representadas a seguir (Equações 1 a 3) [7].



## 2.2 COMPONENTES DAS PACOS

### 2.2.1 Catodo

Um dos principais componentes presentes nas células combustíveis é o catodo e constituídos por uma camada cerâmica fina com um lado em contato com eletrólito e o outro exposto ao oxigênio [11] [12]. A importância deste eletrodo se deve as reações eletroquímicas que ocorrem entre o oxigênio, catodo e os elétrons do circuito externo formando os íons oxigênio [13] [14]. A reação eletroquímica ocorre na região de contato triplo formada pelo contato entre condutor eletrônico, condutor de íons e o  $\text{O}_2$  [11] [15] como representado na **figura 2**. Os materiais usados como catodos em PaCOS devem também apresentar as seguintes propriedades, serem bom condutores eletrônicos, serem quimicamente compatíveis e termicamente estáveis com os demais componentes da célula, além de apresentar estrutura altamente porosa para permitir que as reações de oxidação ocorram na interface entre o catodo e eletrólito, serem altamente catalíticos a redução de oxigênio [16] [17]

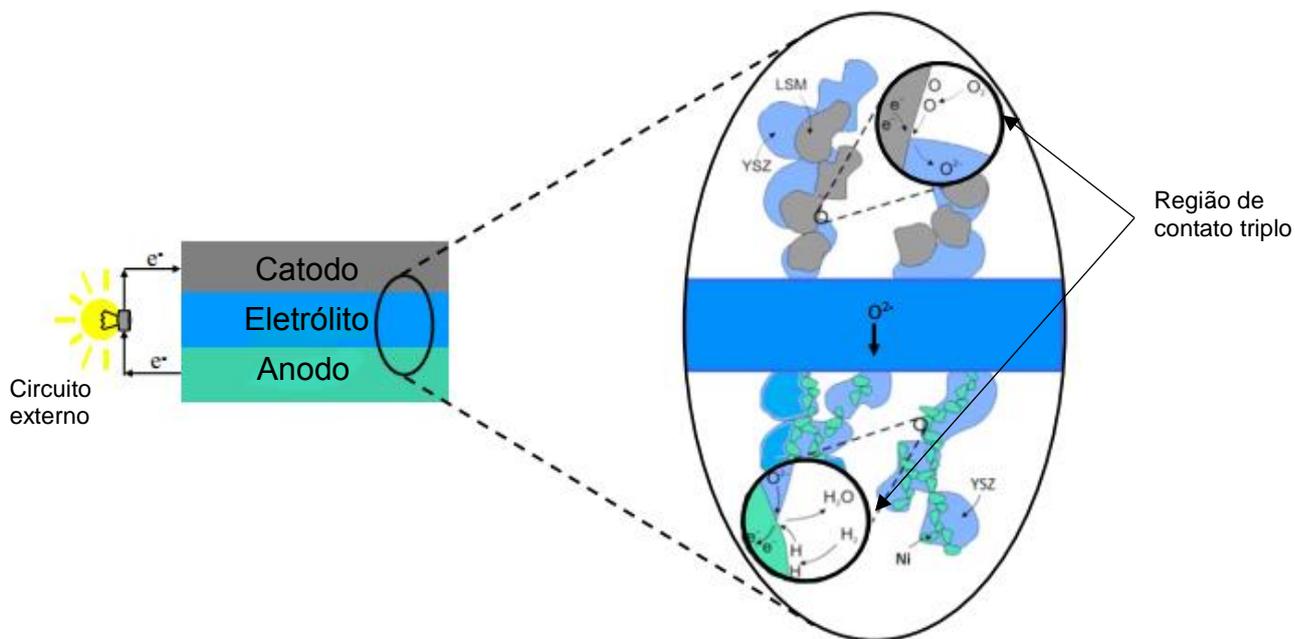


Figura 2 – Representação da região de contato tripla (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

A maioria dos materiais de catodo possuem estrutura do tipo perovskita, geralmente sua estrutura pode ser descrita pela fórmula geral  $ABO_3$ , sendo que A representa um cátion bivalente ou trivalente com raio iônico pequeno. A substituição parcial de A e/ou B por cátion de menor valência promove a formação de vacâncias na estrutura deste 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 [19], conforme indicado na **figura 3**. Preferencialmente os cátions do sítio A são substituídos por cátions de raios iônicos relativamente grandes, por exemplo, (La e Sr). Já o sítio B são ocupados por cátions com raio relativamente pequeno, tais como (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) [18].

A perovskita ideal é altamente cristalina com ordem em temperaturas elevadas, entretanto em temperaturas baixas pode ocorrer distorções na sua estrutura e diminuição da simetria. As distorções das perovskitas são comuns e estão relacionadas à diversidade de características das perovskitas, como condutividade eletrônica e iônica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, etc [20].

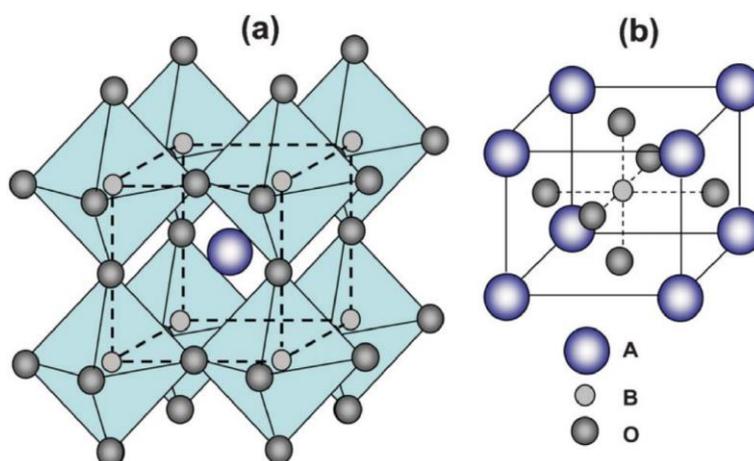


Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da perovskita (adaptado de SUNARSO et al., 2017).

### 2.2.2 Anodo

O NiO é um material anódico bastante utilizados em estudos e aplicações de PaCOS, pois este material apresenta alta atividade catalítica e baixo custo [21]. A principal função do anodo é realizar a reação de oxidação do combustível e, assim, fornecer os elétrons que serão enviados ao coletor de corrente [22]. As propriedades necessárias para que o material anódico apresente alto desempenho são: possuir condutividade elétrica e iônica elevadas, ter alto grau de porosidade, ser quimicamente compatível e termicamente estável, possuir tamanho de partículas pequenas com estruturas organizadas [23], além de coeficiente de expansão térmica compatível com o eletrólito [24][25].

### 2.2.3 Anodo suporte

O anodo suporte é uma camada funcional da célula a combustível e serve como base para montagem dos demais componentes funcionais da célula. Os materiais utilizados como anodo suporte devem apresentar propriedades, tais como, a microestruturas porosa e resistência mecânica, propriedades eletroquímicas, boa condutividade térmica, além de resistência a polarização [26][27]. Os principais materiais usados para produção de anodo suporte para PaCOS na atualidade são Ni

e YSZ o compósito de Ni/YSZ confere boa estabilidade mecânica para estrutura da célula [21]. Algumas das vantagens do anodo cermet (metalo-cerâmico) são: melhora do contato entre o anodo e o eletrólito e melhora da estabilidade, aumento do número de regiões de contato triplo no eletrodo [28].

### 2.2.4 Eletrólito

O eletrólito desempenha uma função importante no funcionamento das PaCOS este material deve apresentar características, tais como, alta condutividade iônica para que ocorra a migração de íons óxido através das vagas de oxigênio. É importante que o material eletrólito seja bastante denso para impedir a passagem de gases do anodo para os catodos e vice-versa. Além de possuir baixa condutividade eletrônica [29]. Um dos materiais mais utilizado atualmente como eletrólito nas PaCOS é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ)[29].

Alguns problemas com relação ao tamanho do grão, após a etapa de calcinação, podem ocorrer. Caso a temperatura utilizada durante a etapa de sinterização seja inferior a 1300 °C o grão de YSZ não cresce o suficiente para que promova a densificação do eletrólito [30]. Os poros presentes na camada de eletrólito permitem a passagem de gases do anodo para o catodo e vice-versa.

### 2.3 Sobrepotenciais

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo que,  $E$  é potencial,  $E^0$  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  $P$  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  $\eta_{\text{at}}$ . Essas perdas

causam a queda do potencial da pilha conforme mostrado na equação 5, em que  $E_{Eq}$  é o potencial obtido pela equação de Nernst [31].

$$E = E_{Eq} - \eta_{at} - \eta_{\text{ohmico}} - \eta_{\text{conc}} \quad \text{Equação (5)}$$

A polarização ôhmica é a resistência 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:

$$\eta_{\text{ohmico}} = i(R_{\text{eletrônica}} + R_{\text{iônica}} + R_{\text{contato}}) \quad \text{Equação (6)}$$

Em que  $R_{\text{eletrônica}}$  é a resistência dos eletrodos, do coletor de corrente e dos fios,  $R_{\text{iônica}}$  representa a resistência à passagem de íons no eletrólito e  $R_{\text{contato}}$  está relacionada à resistência de contato entre eletrodos e eletrólito e entre os coletores de corrente e os eletrodos [32].

A polarização por ativação relaciona-se à cinética reacional e, portanto, depende da microestrutura dos eletrodos, da atividade catalítica dos mesmos, da temperatura, da atividade dos reagentes e da densidade de corrente. A polarização por concentração, por sua vez, 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 [18].

### 2.4 Importância e evolução da microestrutura

A escolha dos materiais empregados na construção das células a combustível deve levar em consideração as seguintes características: altas condutividades, elevadas atividades catalíticas, coeficientes de dilatação térmica compatíveis entre si e suficiente estabilidade química e física. Além de apresentar uma microestrutura adequada no que se refere à espessura, porosidade, tamanho e formato dos poros, tamanho de grão e homogeneidade [33]. Estudos da granulometria do pó cerâmico [34], da viscosidade da suspensão, da técnica de deposição e dos parâmetros utilizados nesse processo [35], da presença de aditivo de sinterização [36], ou de formação de poros [33] e o tratamento térmico utilizado permitem a obtenção de microestrutura adequada.

A estrutura ideal para uma célula a combustível deve apresentar um bom gradiente de composição e de porosidade para evitar incompatibilidade mecânica entre os materiais adjacentes. Para minimizar as modificações bruscas das características físicas e químicas das camadas subsequentes, tem sido aplicada uma camada ou mais entre o eletrodo e o eletrólito com características intermediárias em relação à composição e a densidade. Essa camada é denominada Camada Funcional (CF) e pode ser utilizada nos ânodos bem como nos cátodos. A camada externa e porosa do eletrodo, responsável pelo contato eletroquímico com o circuito externo, é denominada Camada Coletora de Corrente, ou simplesmente Camada Coletora (CC) [37].

Na figura 4 são apresentados os modelos das principais PaCOS desenvolvidas ao longo dos anos. A **figura 4-a** representa uma célula suportada por uma camada espessa de YSZ que fornece sustentação mecânica para a célula e pode ser facilmente produzida por pastilhamento. O cátodo da célula é constituído por manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), já o ânodo é formado por uma camada de NiO-YSZ.

A resistência elétrica do filme de eletrólito é proporcional à sua espessura por isso a utilização de eletrólitos espessos contribuiu para o aumento da queda ôhmica da célula. Assim, a utilização de eletrólitos finos e células suportadas mecanicamente pelo ânodo tornou-se alvo das pesquisas em PaCOS (**figura 4-b**). O material catódico LSCF apresenta maior condutividade elétrica e maior atividade catalítica que o LSM, por isso verifica-se uma tendência de substituição do LSM pelo LSCF (**figura 4-c**).

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 [33]. Entretanto, a configuração da **figura 4-b** 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 4-d**). 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, a céria dopada apresenta maior condutividade iônica. Por outro lado, o filme de YSZ não pode ser simplesmente 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<sub>2</sub> [38] (**figura 4-e**).

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 4-f** representa uma célula com camadas funcionais, sendo que os eletrodos funcionais apresentam-se 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 [34].

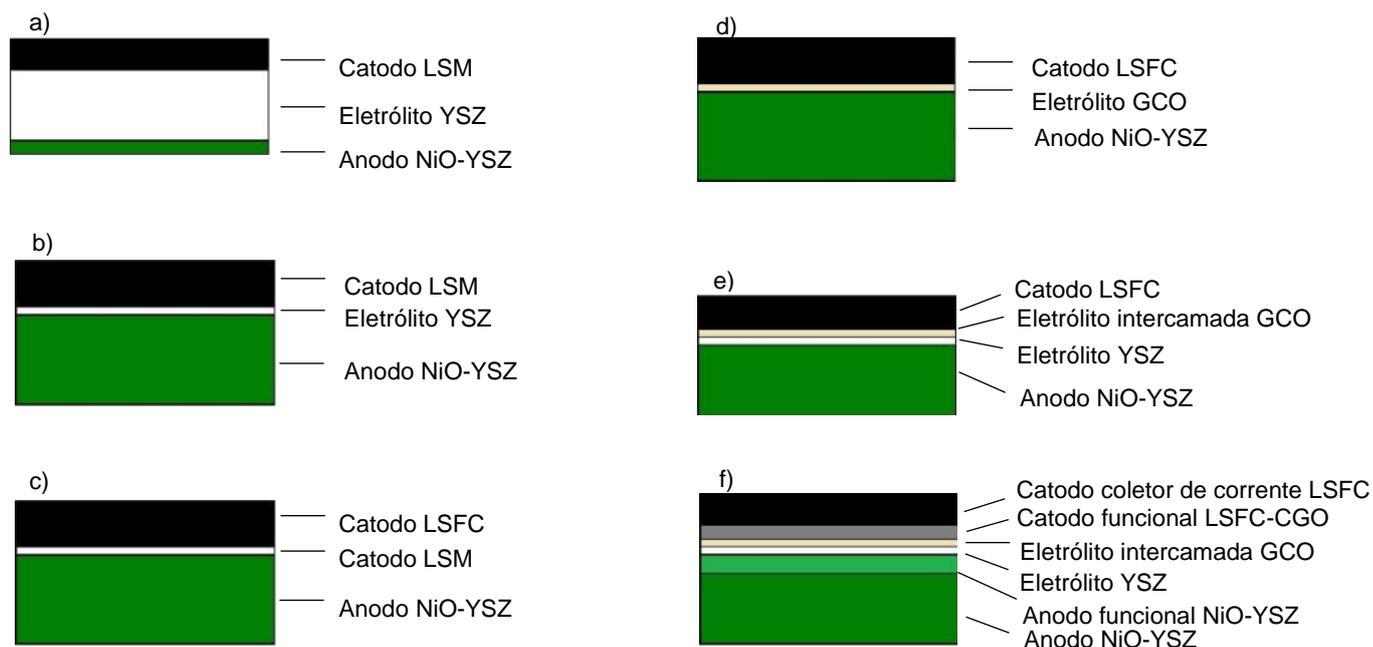


Figura 4 – Representações das configurações de células a combustível de óxido sólido a) com LSM e eletrólito espesso de YSZ, b) com LSM e eletrólito fino de YSZ, c) com LSCF e eletrólito fino de YSZ, d) com LSCF e eletrólito fino de CGO, e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO, f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO.

### 2.5 Evolução das células a combustível

Com uso das células a combustível para se obter energia começou por volta do século XIX como uma alternativa às fontes de combustíveis derivados do petróleo. O desenvolvimento das células combustíveis fez com que este dispositivo se tornasse uma fonte de energia promissora, e assim continua sendo nos tempos atuais. A primeira célula a combustível foi criada em 1838 por William Robert Grove consistindo numa célula de bateria úmida [39][40]. O princípio de funcionamento desse dispositivo estava baseado na eletrólise da água e usava energia elétrica para promover a separação entre hidrogênio e o oxigênio presente na água. Em 1889 Ludwig Mond e Carl Langer desenvolveram uma célula que usava como combustível o hidrogênio. No ano de 1893 físico químico Friedrich Wilhelm Ostwald descobriu em seus experimentos a relação dos diferentes materiais que constituía a célula a combustível como, por exemplo, eletrodo, eletrólito, os agentes redutores e oxidantes (ânions e cátions). Em 1960 em Windsor, nos Estados Unidos, a International Fuel Cells (IFC) criou uma fábrica de células a combustível especialmente para a espaçonave Apollo.

Na década de 1970 a IFC desenvolve uma célula a combustível alcalina para ser usada no Ônibus espacial da NASA conhecido como Orbiter [41] [42]. Na **tabela1** é apresentado um resumo referente à evolução das células a combustível desde a sua criação até a atualidades.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

Cientista	Ano	Realização	Referência
W. Nicolas and A Carlisle	1800	Descreveu a eletrólise da água	[43]
Sir W. Grove	1838	Criou a primeira bateria de gás	[44][45]
L. Monde and C. Langer	1889	Experimentos conduzidos em células de combustível H <sub>2</sub>	[44]
F. W. Ostwald	1893	Desempenho teórico descrito de células de combustível	[44][45]
W. Jacquse	1896	Desenvolveu a primeira célula de combustível	[44]
E. Buar and H. Preis	1921	Experimentado com eletrodos de óxido sólido de alta temperatura	[44]
F. T. Bacon	1939	Células a combustível alcalinas pesquisadas	[44]
DuPont, Parkersburg, West Virginia	1950	Teflon foi usado em membranas	[44][46]
T. Grubb	1955	Desenvolveu um PEMFC sulfonado	[44]
G. H. J. Brores and J. A. Ketelar	1958	Construiu uma célula de combustível de carbonato fundido	[44]
Central Technical Institute	1959	Pesquisas PaCOS	[44]
IFC, Windsor Connecticut	1960	Desenvolveu uma usina de célula de combustível para a espaçonave Apollo	[44]
G. V. Elmore and H. A. Tanner	1961	Célula de combustível de ácido fosfórico	[44]
IFC, Windsor Connecticut	1970	Crise petrolífera e desenvolveu uma célula de combustível alcalina mais poderosa para o ônibus espacial da NASA Orbiter	[44] [46]
NASA jet propulsion	1990	Primeira célula a combustível de metanol direta	[44]
Bauch up power	2007	Célula de combustível sendo comercialmente vendida como APU e geração de energia de equipamentos fixos	[44] [46]
Honda manufacturing	2008	Anunciada a primeira produção em massa de carros de célula de combustível FCX clareza	[46]
Portable fuel cell charger	2009	Célula de micro combustível residencial - CHP disponível comercialmente no Japão	[46]
Feng Han et al., institute of energy research Germany	2010	Desenvolvimento de camadas de eletrólito YSZ nanoestruturadas para aplicações de PaCOS	
Masaru Tsuchiya et al., USA	2011	Membranas nanoestruturadas expansíveis para células de combustível de óxido sólido	[23]
NIST centre for neutron research, USA	2012	Nanotecnologia para catalisadores de células de combustível (nanotubos de carbono)	[47]
Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan	2013	Sistema portátil de células de combustível com eletrodos nanoestruturados	[48]
Tatsumi Ishihara, Japan	2016	Nanomateriais para Eletrodo Avançado de Células a Combustível de Óxido Sólido de Baixa Temperatura ( PaCOS)	[49]
Research Council of Norway, NTNU, SINTEF and the University of Oslo	2017	FOXCET (Óxido Funcional para Tecnologias de Energia Limpa: células de combustível, membranas de separação de gás e eletrolisadores através da implementação de nanomateriais	[50]

### 2.6 Um breve relato sobre a evolução das células a combustível no Brasil

O número de instituições de pesquisa que trabalham com células a combustível no país não é grande, mas esse número vem aumentando desde o início das atividades que ocorreu em 1980. Em 2002 o governo brasileiro implementou um Programa de Células de Combustíveis (Procac) a fim de apoiar e promover o desenvolvimento científico. O programa envolveu basicamente três áreas de pesquisa, são elas: sistemas de células a combustível de óxido sólido, sistema de célula a combustível de eletrólito polimérico e produção de hidrogênio. Em 2005 o Procac teve seu nome alterado para ProH<sub>2</sub> que significa programa de ciência e tecnologia e inovação para economia do hidrogênio. Entre as instituições ligadas ao governo que apoiam o programa de células combustíveis no país estão o Ministério de Minas e Energia (MME) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), que apoia as empresas do setor privado, o Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e a Fundação do Estado de São Paulo (FAPESP) [7].

### 2.7 Tipos de célula a combustível

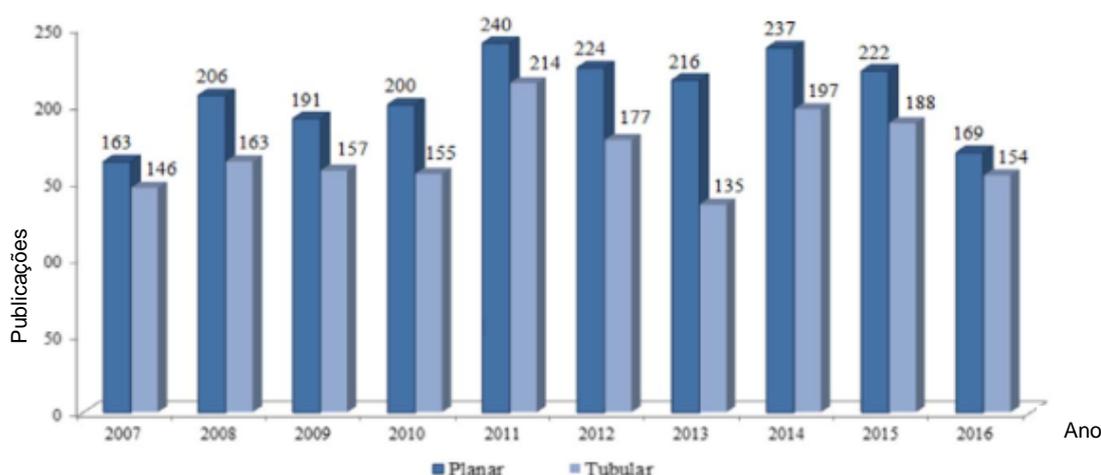
Além da PaCOS existem diversos tipos de célula a combustível que se diferenciam principalmente pelo tipo de eletrólito usado e temperatura de operação. Na **tabela 2** estão apresentados os principais tipos de células a combustível e suas principais características [22].

**Tabela 2 - Comparação dos diferentes tipos de célula a combustível (adaptado de IRSHAD et al, 2016)**

Célula a combustível	Célula a combustível	Eficiência (%)	Aplicação
Eletrólito de membrana polimérica (PEM)	60-110	40-55	Portátil, móvel dispositivo com baixa geração de potência.
Alcalina (PAC)	70-130	50-70	Móvel espacial, militar.
Ácido Fosfórico (PAFC)	175-210	40-45	Sistema de geração de calor de média escala.
Carbonato Fundido (MCFC)	550-650	50-60	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.

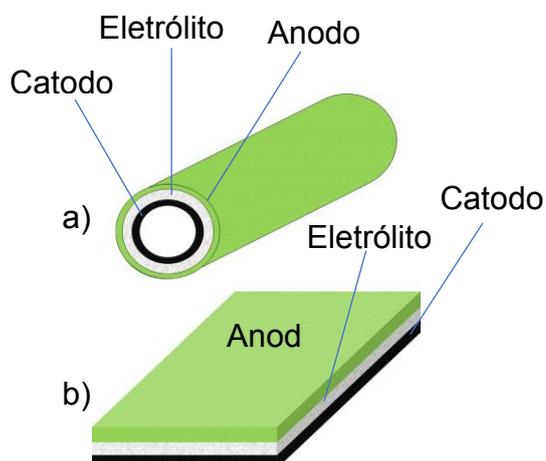
### 2.8 Diferentes tipos de células a combustíveis PaCOS

Várias configurações com relação a geometria das (PaCOS) foram desenvolvidas ao longo dos anos, sendo planar e tubular. O critério para escolha do formato da célula depende do modelo de pilha que se deseja construir e das propriedades dos componentes utilizados. Entretanto, os fatores como, propriedades mecânicas, desempenho eletroquímico e elétricos são importantes para garantir um bom desempenho da célula. Os principais modelos fabricados são os tubulares e os planares, devido ao seu baixo custo [51]. A evolução do número de publicações sobre os principais modelos de (PaCOS) fabricados nos últimos anos é apresentada na **figura 5**.



**Figura 5 - Número de publicações de periódicos sobre o desenvolvimento de PaCOS planares e tubulares (em <http://www.sciencedirect.com>, Julho 2016).**

O modelo planar é constituído por diversas camadas de eletrodos e eletrólitos sobrepostas. A célula tubular é formada por tubos de eletrólitos e eletrodos concêntricos [52]. Na **figura 6** estão representados os formatos dos dois modelos.



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

As células planares além de maior simplicidade de construção apresentam densidade de potência superior às células tubulares. Entretanto, as pilhas produzidas com modelos tubulares facilitam a vedação fácil das células unitárias [53]. Na **tabela 3** estão apresentadas as propriedades dos modelos tubular e planar.

**Tabela 3 - Comparação das células a combustível planar e tubular (adaptado (MAHMUD; MUCHTAR; SOMALU, 2017)).**

Propriedades	Planar PaCOS	Tubular PaCOS	Referência
Potência por unidade de área	Maior	Baixo	[54] [55][56]
Potência por unidade de volume	Maior	Baixo	[57][58] [59]
Simplicidade de fabricação	Sim	Não	[60][61]
Custo de fabricação	Maior	Baixo	[58][60][62][63]
Simplicidade de vedação	Sim	Não	[60]
Estabilidade de longa duração	Razoável	Excelente	[64]
Estabilidade de Ciclagem Térmica	Razoável	Bom	[57]

## 2.9 Diferentes técnicas de deposição

### 2.9.1 Colagem de fita

O processo de fundição de fita criado por Glenn Howatt [65] consiste em uma técnica simples de baixo custo capaz de produzir camadas planas finas com grande áreas cuja a espessura varia entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  após a etapa de tratamento térmico. O método apresenta as seguintes vantagens: (I) boa reprodutibilidade, já que permite um controle da espessura das camadas; (II) controle das camadas dos filmes de anodos e eletrólitos, (III) possibilita a laminação de fitas multicamadas em lotes. (IV) permite a produção em larga escala se o processo for automatizado. O preparo da suspensão para formação de fitas consiste em misturar pós, solventes, dispersantes, ligante, plastificantes e formadores de poros que são colocados em um jarro contendo bolas de moagem, como descrito na **figura 7**.

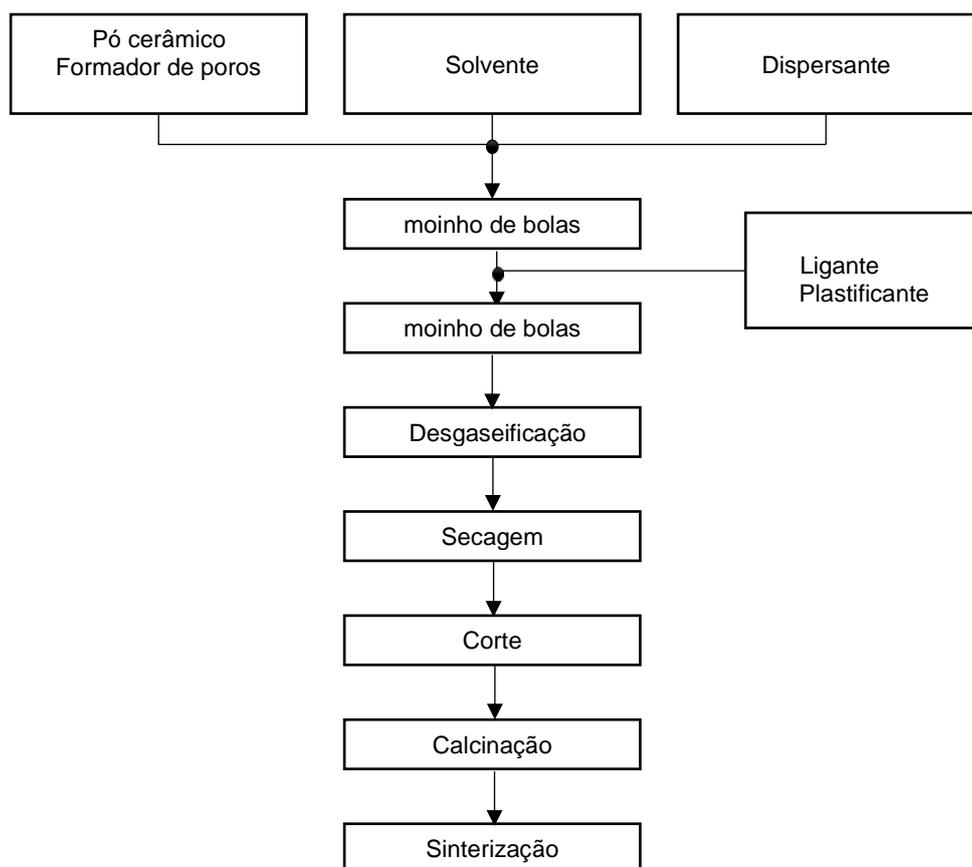


Figura 7 – Fluxograma geral do processo de produção de fita fundida (adaptado de NISHIHORA et al.,2018)

A mistura resultante é colocada no laminador representado na **figura 8**, que contém um filme plástico na sua base, a movimentação do filme plástico e a passagem da suspensão pelo laminador produz a fita com espessura controlada. Após a secagem a fita é retirada do filme e cortada no formato de interesse e está pronta para ser sinterizada.

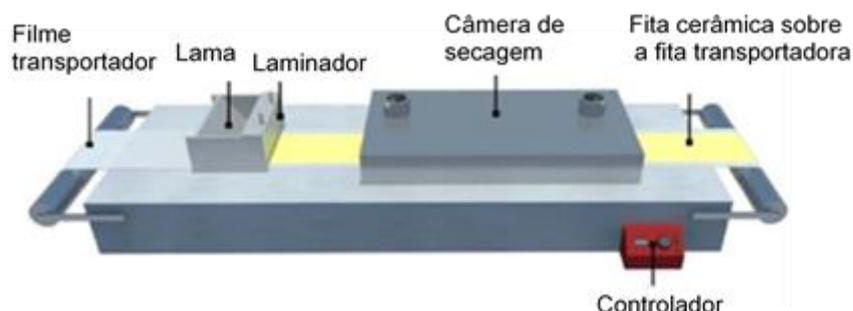


Figura 8 - Representação do equipamento para colagem de fita (adaptado de (NISHIHORA et. al.,2018).

A espessura da fita está relacionada com os seguintes fatores viscosidade da suspensão, altura da lâmina e a velocidade linear [66][67]. A viscosidade da suspensão pode ser controlada por meio da quantidade de ligante e plastificantes adicionados. A velocidade linear é ajustada por meio do controlador no aparelho tape casting e varia de 1 a 100 mm/s. A espessura da fita seca pode ser calculada pela equação a seguir:

$$d = \frac{1}{2} \left( g \frac{c}{\rho} \right) \quad \text{Equação (7)}$$

onde  $g$  é a altura da lâmina do laminador  $c$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) é a concentração do material sólido na suspensão e  $\rho$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) é densidade da suspensão.

### 2.9.2 Serigrafia

A suspensão recebendo uma suspensão mecânica exercida por um rodo atravessa uma tela de serigrafia e é depositada sobre o substrato. A suspensão tem viscosidade elevada e possui aglutinantes e solventes na sua composição. Com a evaporação do solvente a aderência da camada depositada aumenta e a viscosidade é alterada. Os principais constituintes do processo de deposição, representados na **figura 9**, são a tela, o substrato, o rodo e a suspensão [68]. O método apresenta como vantagens a simplicidade de operação e o baixo consumo de material. Os fatores limitantes da técnica são a uniformidade do substrato, a abertura da malha presente na tela e a espessura da camada. Devido a evaporação do solvente a suspensão pode ressecar na tela e provoca irregularidades na impressão [69][70]. Alterações na viscosidade da suspensão dificultam o ajuste dos parâmetros da técnica, por isso a produção em grande escala não seria eficiente mesmo sendo automatizado. Entretanto, a serigrafia é um processo de fácil execução que permite a construção de eletrodos porosos [71] [72] e de eletrólito denso [73] [74].

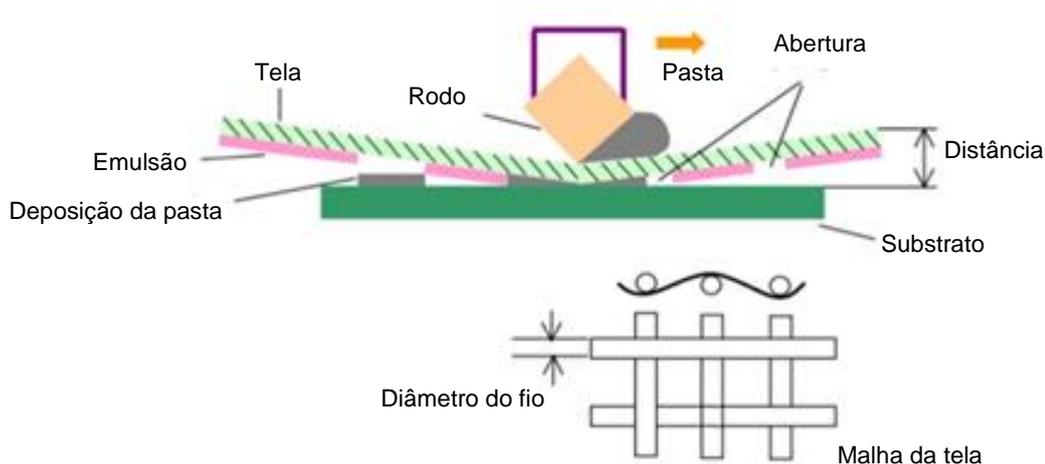


Figura 9 – Representação do processo de serigrafia (adaptado de PAN; TONKAY; QUINTERO, 1999).

### 2.9.3 Revestimento por imersão

O método é bastante comum de simples execução, rápido e econômico usado para produção em larga escala de PaCOS. O método consiste em mergulhar o substrato em uma suspensão que contém o pó do elemento de interesse, além de ligante, dispersante e solventes, como representado na **figura 10**. A mistura deve estar bem homogeneizada antes da aplicação do revestimento. Após mergulhar o substrato na suspensão é necessário esperar a camada aplicada secar para repetir o processo [51].

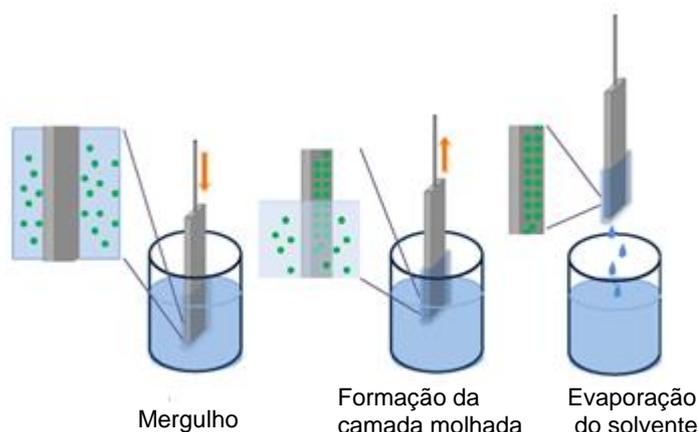


Figura 10 – Ilustração esquemática da técnica revestimento por imersão (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

### 2.9.4 Revestimento giratório

A técnica permite a deposição de uma fina camada regular sobre o substrato. A força centrífuga criada pelo movimento circular faz com que a solução contendo o material de interesse se espalhe uniformemente sobre o substrato [75]. Um esquema que ilustra a técnica está representado na **figura 11**. A velocidade radial entre 300 e 3000 rpm faz com que a suspensão espalhe formando um filme fino sobre o substrato [76]. A técnica de revestimento giratório permite a produção de filmes homogêneos em áreas grandes com resultados reprodutíveis [77].

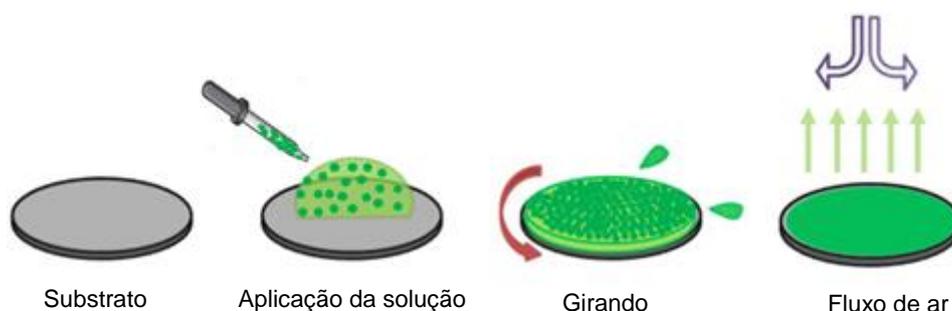


Figura 11 – Representação da técnica spin-coating (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

### 2.9.5 Impregnação

Este processo consiste na precipitação e decomposição de uma solução salina contendo o metal a 500- 800 °C no interior do eletrodo poroso ou na estrutura de um eletrólito [78]. O desempenho da PaCOS é melhorado por meio da modificação da superfícies usando a técnica de impregnação [79],80,[81][82]. As principais vantagens da modificação das superfícies dos eletrodos usando os métodos de impregnação são: melhora da atividade eletrocatalítica, estabilidade com custo baixo, permite o uso de uma grande classe de materiais catalíticos que não poderiam ser usados durante o processo de fabricação de eletrodos [83]. Um esquema que ilustra a técnica está representado na **figura 12**.

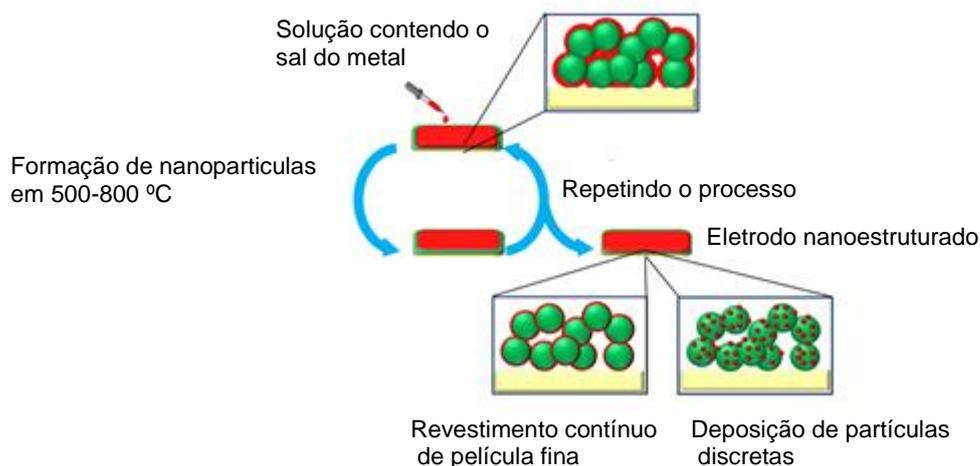


Figura 12 – Representação do processo de impregnação salina do metal em eletrodos porosos pré-sinterizado ou sinterizado (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

### 2.9.6 Revestimento por pulverização

Está técnica permite a deposição de camadas finas e uniformes em grandes áreas mesmo que o substrato possua diferentes formas e tamanhos [84][85]. A técnica pode ser usada para produzir camadas finas de eletrólitos [86][87], filmes de anodos funcionais [88][89] e catodos [88][87]. A aplicação da suspensão de revestimento é feita por spray sobre o substrato usando uma pistola de ar. Para se obter a deposição de uma película uniforme usando a técnica de revestimento por pulverização é necessário que a suspensão seja estável e possua partículas finas homogeneamente distribuídas [90].

Spray coating é uma técnica simples e econômica que permite controlar não apenas a qualidade, mas também a espessura dos filmes produzidos [91]. A **figura 13** representa um esquema da técnica spray coating.

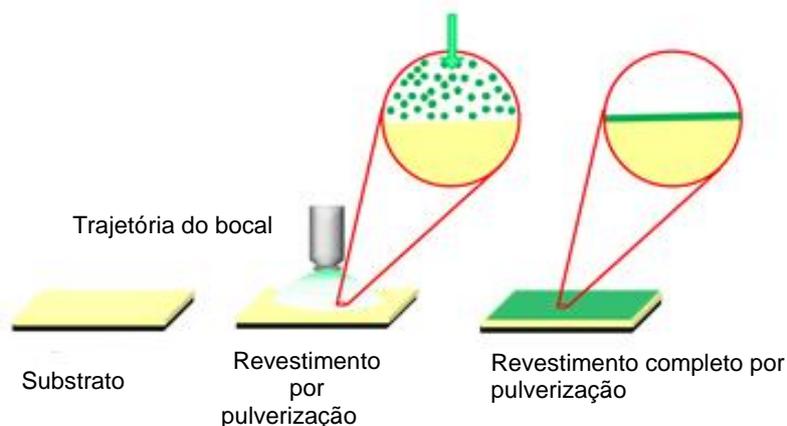


Figura 13 – Representação da aplicação da técnica spray coating (adaptado de HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

### 2.9.7 Prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial é usada para moldar filmes cerâmicos, após o processo a superfície entre as camadas verdes apresentam uma superfície uniforme que pode ter alta densidade de acordo com as propriedades dos materiais usados [92]. Por ser uma técnica bastante simples, rápida e econômica a prensagem uniaxial é bastante utilizada para produção de camadas suportes para PaCOS. As demais camadas presentes nas células a combustível também podem ser fabricadas com o uso desta técnica [93][94][95]. A **figura14** representa o esquema da técnica de prensagem axial.

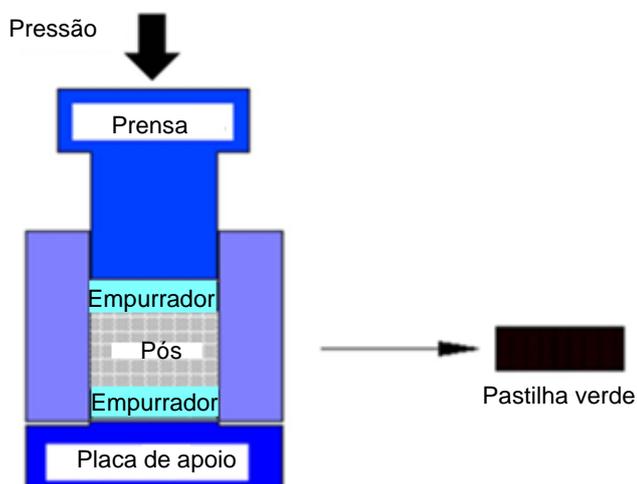


Figura 14 - Representação do processo de prensagem uniaxial a seco adaptado de MAHMUD; MUCHTAR; SOMALU, 2017).

### 2.10 Tipos de combustível

A principal vantagem das PaCOS em relação às demais células a combustível é a sua capacidade de operar com diversos combustíveis a base de hidrocarbonetos. Devido à alta temperatura de operação da PaCOS não é necessário realizar reforma externa dos combustíveis contendo hidrogênio e carbono. A reforma direta do combustível, a oxidação dos gases, hidrogênio e monóxidos de carbono, em  $H_2O$  e dióxido de carbono ocorrem no anodo da célula. O gás natural é um combustível formado por uma mistura de gases, a maior parte é constituída de metano, mas

também apresentam gases de cadeia carbônica superior, além de compostos contendo enxofre na sua estrutura. Estes dois últimos podem causar a deposição de carbono e sulfuração respectivamente o que provoca envenenamento do anodo. O aumento do fluxo de oxigênio ameniza o processo de formação de coque. A utilização de gases engarrafados como butano e propano podem ser usados no lugar do metano, contudo o processo de formação de carbono é agravado. É possível utilizar combustíveis, tais como nafta, diesel, gasolina, querosene, entretanto é necessário efetuar a reformar externa do mesmo ou realizar um processo para remover as impurezas presente no combustível [22]. Uma lista de vários combustíveis que podem ser usados nas PaCOS é apresentada na **figura 15**.

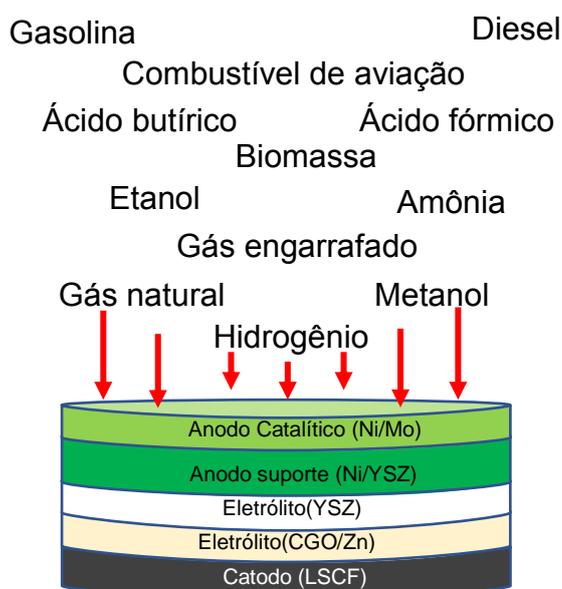
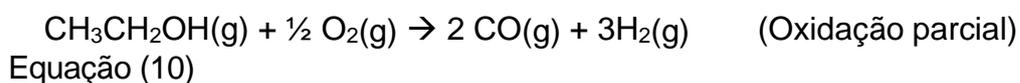
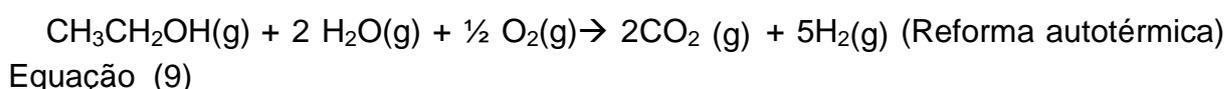
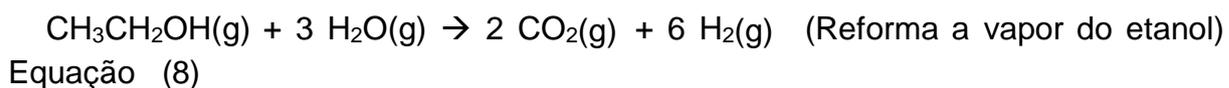


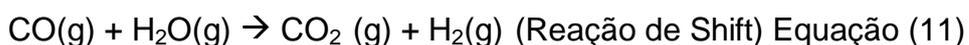
Figura 15 - Combustíveis usados na PaCOS.

A principal vantagem das PaCOS em relação as demais células a combustíveis está na flexibilidade do uso de diferentes combustíveis [96]. Estes dispositivos são capazes de realizar a reforma direta de combustíveis à base de hidrocarboneto de cadeia curta, por exemplo, gás natural, etanol [96] [97] [98] e propano [99] e até mesmo alguns de cadeia longa como a gasolina [100][101] e o diesel [102][103] e, assim, obter o hidrogênio necessário para seu funcionamento [102]. O combustível

é usado diretamente no anodo onde é convertido em hidrogênio [104]. As reações possíveis de conversões do etanol em hidrogênio no anodo da célula são a reforma a vapor, a reforma auto térmica [105] [7], além da oxidação parcial catalítica em altas temperaturas. As reações envolvidas nestes processos em temperatura de 740° C são representadas a seguir equações ((8)(9)(10)).



As PaCOS que operam com reforma de combustível podem apresentar elevada concentração de óxido de carbono, CO, após a reação [106]. O CO produzido pode ser oxidado em uma reação secundária, representada pela equação (11), aumentando a eficiência do processo[106][107].



O etanol é um combustível que tem atraído o interesse de diversos setores principalmente na área de pesquisa em energia e de transporte [106]. Este combustível é atraente por ser renovável [106][107] e de fácil produção[106]. O etanol pode ser obtido de diferentes fontes de matérias primas são elas: cana-de-açúcar, trigo, milho, além das biomassas de baixo teor, as principais são: bagaço de cana, lascas de madeira e resíduos de agroindústrias[107][7]. Além disso, o bioetanol possui preço muito competitivo e está prontamente disponível no mercado brasileiro[107][7]. Nos últimos anos os países que se destacam em relação a produção mundial de etanol são EUA e o Brasil [106][107]. Em 2017 a produção global de etanol foi de aproximadamente 100 bilhões de litros, com 60,3 bilhões de litros produzidos pelos EUA e 26,7 bilhões litros produzidos no Brasil, a soma dos dois países representam 87% da produção mundial de etanol [108]. Em muitos países o governo local tem

adotado políticas que permitem adição de etanol na gasolina pura que são usadas em veículos, incluído o Brasil [107][7] e os EUA [106]. Estas medidas reduzem tanto os custos de transportes, quanto os gases poluentes lançados na atmosfera [106]. Assim, a cadeia produtiva do combustível etanol existente poderia ser facilmente modificada, incorporando, o mercado de combustível destinados as PaCOS que são capazes de realizar a reforma do bioetanol [7]. Além dos custos de mercado elevado, umas das principais dificuldades na comercialização e no desenvolvimento de células a combustível, principalmente os dispositivos usados em veículos de transportes, são com relação a tecnologia de armazenamento, transporte e distribuição do hidrogênio. Assim o de combustíveis renováveis como o bioetanol é uma alternativa para amenizar estes problemas[107].

### 2.11 Estado da arte

Estado da arte a seguir serão relatados diversos trabalhos que têm como objetivo o desenvolvimento de catalisadores anódicos para PaCOS, capazes de promover a reforma de diferentes combustíveis ricos em hidrogênio.

#### 2.11.1 Catalisadores desenvolvidos para reforma direta do metano/gás natural em PaCOS.

Park e Kim relatam o desenvolvimento de uma célula botão de PaCOS com a seguinte composição, um anodo suporte da PaCOS constituído por três camadas, um suporte (NiO-YSZ) com 900  $\mu\text{m}$ , um funcional (NiO-YSZ) com 70  $\mu\text{m}$  e o eletrólito (YSZ) com 20  $\mu\text{m}$ , ambas foram produzidas pelo processo de combustão de fitas. Uma camada de 1 $\mu\text{m}$  de CGO foi depositada sobre o YSZ, usando o método de deposição por aerossol. Um catodo de LSCF que foi depositada por serigrafia sobre o CGO. A área ativa de catodo foi de 1  $\text{cm}^2$ . A suspensão da camada catalítica foi preparada contendo uma proporção de NiO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 5:5 em peso e sua deposição foi feita por serigrafia. Nos testes de medidas elétricas a 750  $^\circ\text{C}$ , realizados com a célula contendo o catalisador, foram obtidos uma densidade de corrente de 0,94  $\text{A cm}^{-2}$  a 0,80 V, densidade potência superior a 1000  $\text{mW cm}^{-2}$  para hidrogênio e 0,85  $\text{A cm}^{-2}$  a 0,80 V, densidade de potência superior a 1000 $\text{mW cm}^{-2}$  para o metano[96].

Takagai et al. relatam a produção de uma micro PaCOS com (200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ ) filme fino suportada em Si com a seguinte composição: uma camada anódica contendo o Ru como catalisador com espessura de 50 nm, um eletrólito de YSZ com espessura de 110 nm [109] e um catodo de platina que possui 70 nm de espessura [109]. No primeiro teste eletroquímico, a célula apresentou a densidade de potência de 410  $\text{mW cm}^{-2}$  e 440  $\text{mW cm}^{-2}$  respectivamente para o gás natural seco e o metano em temperatura de 500  $^{\circ}\text{C}$ . No segundo teste eletroquímico em temperatura de 530  $^{\circ}\text{C}$ , operando com gás natural umidificado, a célula apresentou densidade de potência de 800  $\text{mW cm}^{-2}$  [109].

Chen et al. relataram a produção de uma célula constituída com um anodo Ni/YSZ contendo o catalisador de céria dopado com samária ( $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ , SDC) que foi depositado por infiltração. A camada de eletrólito é composta por YSZ e o catodo da célula é formado por um filme de LSM-YSZ contendo área ativa de 0,33  $\text{cm}^2$ . Na medida eletroquímica a célula apresentou um densidade de potência de 650  $\text{mW cm}^{-2}$  em temperatura de 800  $^{\circ}\text{C}$  operando com metano [110].

Sun et al. relatam a produção de células contendo o eletrólito de YSZ como suporte, com um disco de 100  $\mu\text{m}$  de espessura e 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro, um eletrólito de céria dopada com gadolínio (GDC), um catodo de LSCF e um anodo constituído por uma perovskita dupla dopada com molibdênio (Mo-PBMO) preparado por método sol-gel. No primeiro teste eletroquímico a célula contendo Mo-PBMO apresentou uma densidade de potência de 560  $\text{mW cm}^{-2}$  e 700  $\text{mW cm}^{-2}$  a 800  $^{\circ}\text{C}$  e a 850  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente usando o hidrogênio como combustível. No segundo teste eletroquímico a célula contendo o catalisador Mo-PBMO apresentou uma densidade de potência de 600  $\text{mW cm}^{-2}$  e a célula sem catalisador, PBMO, apresentou uma densidade de potência, cerca de 490  $\text{mW cm}^{-2}$ , ambos os resultados foram obtidos a 850  $^{\circ}\text{C}$  [111].

### **2.11.2 Catalisadores desenvolvidos para reforma interna do butano em PaCOS.**

Kaur e Basu descrevem a produção de uma PaCOS com a seguinte configuração, um anodo (Cu-Co/  $\text{CeO}_2$ -YSZ) com espessura de cerca de 375  $\mu\text{m}$ , um eletrólito (YSZ) com espessura de aproximadamente 75  $\mu\text{m}$  e um catodo (LSM/YSZ) com espessura de cerca de 50  $\mu\text{m}$ . Foram produzidas três células com diferentes concentrações de Cu-Co no anodo com 10%, 15% e 25% em peso. Nos testes

realizados foram obtidos os seguintes dados, densidade de potência 60 mW cm<sup>-2</sup>, 197 mW cm<sup>-2</sup> e 400 mW cm<sup>-2</sup>, usando o hidrogênio como combustível e 190 mW cm<sup>-2</sup>, 225 mW cm<sup>-2</sup>, 275 mW cm<sup>-2</sup>, usando o η-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Todos os testes foram realizados em 800 °C e a ordem dos valores de potência apresentados são referentes a ordem crescente da concentração do Cu-Co no anodo das células [112].

### 2.11.3 Catalisadores desenvolvidos para reforma interna do metanol em PaCOS.

Hou et al. relataram a produção de uma célula unitária constituída por um eletrólito suporte La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) com 300 μm de espessura, um eletrólito de SDC com espessura de (9 – 10) μm, um anodo Sm<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (SBMO) com espessura de (17-18) μm, sintetizado pelo método Pechini, um catodo BSFC com espessura de (20 – 22) μm. Os testes eletroquímicos realizados com uma célula única apresentaram densidade de potência de 415 mW cm<sup>-2</sup> e cerca de 480 mW cm<sup>-2</sup> operando com metanol e hidrogênio respectivamente em temperatura de 850 °C [113].

Elleuch, Halouani e Li, relataram a produção de uma PaCOS, usando a técnica de prensagem a frio, formada por, um eletrólito suporte, constituído por uma mistura de céria dopada com samária (SDC) e carbonato fundido (MC), com espessura de cerca de 650 μm. Um catodo (LN-SDC) formado por uma mistura contendo 30% de material eletrólito em peso e 70% em peso de Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O em pó, com espessura de cerca de 350 μm. Um anodo formado por Ni-SDC com espessura aproximadamente de 4 μm. Foi usado uma pasta de Ag sobre os eletrodos da célula como coletor de corrente. A área ativa dos eletrodos obtida foi de 0,5 cm<sup>2</sup>. Os testes eletroquímicos realizados com a PaCOS descrita apresentaram os valores de OCV de 0,976 V e 1,038 V para o hidrogênio e o metanol, respectivamente, em 750 °C, ambos secos. Os valores de densidade de potência obtidos foram de 325 mW cm<sup>-2</sup> e 350 mW cm<sup>-2</sup> para o hidrogênio e o metanol respectivamente [102].

### 2.11.4 Catalisadores desenvolvidos para reforma interna do etanol em PaCOS.

Steil et al. relataram o desenvolvimento de uma célula unitária, suportada por anodo (Ni-YSZ) com espessura de cerca de 600 μm, um eletrólito de YSZ com espessura de aproximadamente 10 μm e um catodos de LSM com área ativa de 8

cm<sup>2</sup>. O anodo catalítico (Ir/CGO), com espessura de cerca de 25 µm, contém 0,1% em peso do catalisador Ir. Foram realizados testes de longa duração usando o combustível etanol em células contendo catalisador e sem o catalisador. As células sem camada catalítica apresentam problemas de operação após as 5h de funcionamento devido a deposição de carbono. Por outro lado, na célula contendo o catalisador a formação da camada de carbono foi impedida, ou seja, o Ir apresenta um potencial catalítico para realizar reforma interna de biocombustível em PaCOS [114].

Noronha e Fonseca relataram a produção de uma PaCOS com a seguinte configuração, um eletrodo suporte (YSZ), um anodo funcional (Ni/YSZ) e um anodo catalítico (Ni/GDC). Foram realizados testes de desempenho da célula com diferentes configurações. A primeira configuração tinha o (Ni/GDC) com 18% em peso de níquel e apresentou uma densidade de potência de 50 mW cm<sup>-2</sup> e 40 mW cm<sup>-2</sup> com hidrogênio e etanol respectivamente, em 850 °C. A segunda configuração tinha o (Ni/GDC) com 44% em peso de níquel e a densidade de potência obtida foi de cerca de 58 mW cm<sup>-2</sup> e 40 mW cm<sup>-2</sup> com hidrogênio e etanol respectivamente em 850 °C [115].

Silva et al. relatam o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados em CeO<sub>2</sub> dopada com diferentes elementos (Gd, Y, Pr, Zr, Nb) para impedir a formação de carbono durante o processo de reforma interna de etanol em uma PaCOS. Foram realizados testes de longa duração e a menor quantidade de carbono formada foi obtida com o uso do catalisador de Ni/CeNb. A maior deposição de carbono ocorreu com o Ni/CeGd, os demais catalisadores Ni/CeY, Ni/CePr e Ni/CeZr apresentaram as mesmas quantidades de carbono [116].

Lo Faro et al. relatam a produção de uma PaCOS com Ni/YSZ como anodo suporte, com espessura de aproximadamente 150 µm e um bicamada de eletrólito formada por YSZ/YDC (zircônia estabilizada com ítria - Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>)/ ítria dopada com ceria -Y<sub>0.10</sub>Ce<sub>0.90</sub>O<sub>2</sub>) com espessura de cerca de 10 µm, um catodo de LSCFO com espessura de 40 µm. Dois catalisadores foram utilizados NiCu/CGO e o NiCo/CGO, constituídos por uma liga bi metálica NiCu ou NiCo misturados com

CGO. Foram realizados testes de desempenho com a célula usando os diferentes catalisadores. No primeiro teste a célula apresentou uma densidade de potência de  $500 \text{ mW cm}^{-2}$  e cerca de  $370 \text{ mW cm}^{-2}$  para os catalisadores de NiCo e NiCu respectivamente, usando o hidrogênio, em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . No segundo teste a célula apresentou uma densidade de potência de cerca de  $275 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $210 \text{ mW cm}^{-2}$  para os catalisadores NiCu e NiCo respectivamente, operando com uma mistura de etanol e água na proporção de 1:3, em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . No último teste a célula apresentou uma densidade de potência de  $550 \text{ mW cm}^{-2}$  e cerca de  $340 \text{ mW cm}^{-2}$  para os catalisadores de NiCo e NiCu respectivamente, usando o etanol puro, em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [117].

### **2.11.5 Catalisadores desenvolvidos para reforma direta da gasolina em PaCOS.**

Hou et al. relatam a produção de uma célula suportada por eletrólito de YSZ, com  $150 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura, contendo um catodo de LSM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ ) $_{0.95}\text{MnO}_3$  com área superficial de  $1,23 \text{ cm}^2$ . O anodo da célula constituído por  $\text{MoO}_2$  foi pulverizado sobre o eletrólito de YSZ. A célula apresentou uma densidade de potência de  $31 \text{ mW cm}^{-2}$  em  $0,45\text{V}$ , operando com uma mistura de gases contendo (gasolina a 18%,  $\text{CO}_2$  a 45% e ar a 37%), em  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  [100].

Zhao et al. descrevem a produção de uma célula unitária constituída por, um anodo suporte de níquel-íttria estabilizado com zircônia (Ni/YSZ), uma bi camada de eletrólito forma por ítria estabilizada por zircônia (YSZ) e céria dopada com samaria  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC), um catodo de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) e uma camada catalítica formada por NiMo-ceria-zircônia (NiMo-CZ). No primeiro teste a célula contendo a camada catalítica apresentou uma densidade de potência de  $405 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $479 \text{ mW cm}^{-2}$  operando com isooctano/ar e hidrogênio respectivamente, em  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . A resistência de polarização da célula foi de  $0,47 \text{ Ohm.cm}^{-2}$  para o hidrogênio e  $1,36 \text{ Ohm.cm}^{-2}$  com o isooctano/ar. No segundo teste a célula, sem a camada catalítica, apresentou uma densidade de

potência de  $392 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $606 \text{ mW cm}^{-2}$  operando com isooctano/ar e hidrogênio respectivamente, em  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . A resistência de polarização da célula foi de  $0,42 \text{ Ohm.cm}^{-2}$  com hidrogênio e  $1,77 \text{ Ohm.cm}^{-2}$  com isooctano/ar [101].

### 2.11.6 Catalisadores desenvolvidos para reforma direta do biodiesel em PaCOS.

Wan et al. relatam a montagem de uma célula com a seguinte composição, um eletrólito de YSZ com espessura  $150 \text{ }\mu\text{m}$ , (comercial), um catodo de LSM, com espessura de  $50 \text{ }\mu\text{m}$  (comercial), uma camada de anodo a base de  $\text{MoO}_2$ , com espessura de  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ , foi depositada sobre o YSZ por pulverização (ESD), uma segunda camada de  $\text{MoO}_2$  com espessura de cerca de  $40 \text{ }\mu\text{m}$ , usando o método de pintura direta. Nos testes realizados a célula apresentou uma densidade de potência de  $34 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $45 \text{ mW cm}^{-2}$  operando com uma mistura de gases contendo n-dodecano, ar e  $\text{CO}_2$  com as seguintes frações molares (6,32: 31,03: 62,65) e uma outra mistura de gases contendo biodiesel, ar e  $\text{CO}_2$  com as seguintes razões molares (10:30:60), respectivamente, em  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores relatam ter obtido uma densidade de potência de  $2500 \text{ mW cm}^{-2}$ , melhorando a porosidade do anodo a base de  $\text{MoO}_2$ . Entretanto o gráfico contendo o resultado mencionado não foi apresentado [103].

A **tabela 4** fornece um resumo das informações encontradas na revisão da literatura. Avaliando os dados para reforma dos combustíveis de cadeia curta, metano, metanol, etanol e butano em PaCOS, conclui-se que o melhor desempenho, com relação a potência, foi referente ao catalisador de níquel-ferro realizando a reforma do gás metano. O melhor resultado obtido usando o etanol como combustível foi com o catalisador a base de (NiCu). Considerando a reforma dos combustíveis de cadeia longa como a gasolina e o diesel, o melhor desempenho foi referente ao catalisador (NiMo-CZ), usando a gasolina como combustível.

Tendo em vista as questões ambientais atuais apresentadas e a necessidade de meios de produção de energias sustentáveis e considerando a importância do etanol no Brasil e as suas propriedades de combustível limpo, propõe-se neste trabalho a otimização de um anodo eletrocatalítico para PaCOS que utiliza o hidrogênio e etanol como combustível. A célula desenvolvida e suportada por anodo é composta pelos seguintes filmes (1 catódico, 2 eletrolíticos e 2 anódicos) apenas o filme mais externo

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

de anodo contem a composição eletrocatalítica o MoO<sub>2</sub>. Foram preparadas células unitárias de PaCOS na forma de discos contendo entre 50 mm de diâmetro, com área ativa de catodo de cerca de 9,6 cm<sup>2</sup> e os testes eletroquímicos foram realizados.

**Tabela 4 - Reforma direta de combustíveis em PaCOS: informação resumida**

Catalisadores para reforma direta do metano/ gás natural					
Combustível	Catalisador	Densidade de potência (mW cm <sup>-2</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm.cm <sup>-2</sup> )	Temperatura de operação (°C)	Referência
Hidrogênio	Ni-Fe	>1000	~ 0,13	750	[96]
Metano		>1000			
Gás natural seco	Ru	410	-	500	[109]
Metano		440			
Gás natural umidificado		800		530	
Metano	(SDC)/(Ni-YSZ)	650	~ 0,20	800	[110]
Metano	Mo-PBMO	600	~ 0,11	850	[111]
Metano	PBMO	~ 490	~ 0,14		
Catalisador para reforma interna do metanol					
Metanol	SBMO	415	-	850	[113]
Hidrogênio	SBMO	480	-	850	
Hidrogênio	(SDC)	325	-	750	[102]
Metanol		350	0,05		
Catalisador para a reforma interna do etanol em PaCOS					
Etanol	(Ir/CGO)	420	-	850	[114]
Hidrogênio	(Ni/GDC)	58	-	850	[115]
Etanol		40	-		
Etanol	Ni/CeY	Teste de longa duração (50 h)		850	[116]
	Ni/CePr				
	Ni/CeZr				
Hidrogênio	NiCu/ CGO	370	~ 0.45	800	[118]
Hidrogênio	NiCo/CGO	500	~ 0.15		
Etanol	NiCu/ CGO	275	~ 0.70		
Etanol	NiCo/CGO	210	~ 0.55		
Catalisador para reforma direta de gasoline em PaCOS					
Gasolina	MoO <sub>2</sub>	31	-	750	[100]
Isotano/ ar	(SDC)	405	1.36	750	[101]
Hidrogênio		479	0.47		
Isotano/ar	Sem catalisador	392	1.77	750	[101]
Hidrogênio		606	0.42		
Catalisador para reforma direta de biodiesel em PaCOS					
n-dodecano	MoO <sub>2</sub>	34	-	850	[103]
Biodiesel		45	-		
Catalisador para reforma interna do butano em PaCOS					
Butano	Cu-Co	275	0.30	800	[112]
Hidrogênio	Cu-Co	400	0.15		

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 BET

A quantidade adsorvida do gás na amostra depende da temperatura, da pressão de vapor

A temperatura, a pressão de vapor, a natureza do gás e da amostra são fatores que influenciam na quantidade de gás adsorvido no sólido. A temperatura de operação e o gás utilizados na análise são previamente determinados. A quantidade de gás adsorvido e a pressão fornece as chamadas isotermas de adsorção. As isotermas fornecem as informações sobre a distribuição dos tamanhos dos poros e o volume do mesmo, além da área superficial do sólido [119]. A equação de BET fornece a área superficial dos materiais sólidos:

$$\frac{1}{m \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C-1}{m_m C} x \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação (12)}$$

Em que  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  é a pressão relativa do sistema,  $m$  e  $m_m$  são respectivamente a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e  $C$  é a constante de BET, a qual está relacionada à energia de adsorção da primeira camada. A partir desta equação, o gráfico linear de  $\frac{1}{m \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)}$  por  $\frac{P}{P_0}$  pode ser desenhado e o valor de  $m_m$  determinado. Assim, o valor da área superficial pode ser calculado pela equação 13.

$$S = \frac{m_m N A_{cs}}{M} \quad \text{Equação (13)}$$

Em que,  $A_{cs}$  é a área da seleção transversal da molécula do adsorbato (para o nitrogênio igual a  $0,162 \text{ nm}^2$ ),  $N$  é o número de Avogrado e  $M$  é a massa molar do adsorbato [120]

O gráfico da isoterma de adsorção é obtido por meio relação entre o volume do gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa  $p/p^0$  a temperatura constante. Nas isotermas com histerese, a curva inferior representa a adsorção e a superior representa a dessorção. Na **figura 16** estão representadas as principais isotermas de adsorção-dessorção, em que  $p^0$  é a pressão de vapor de saturação [119].

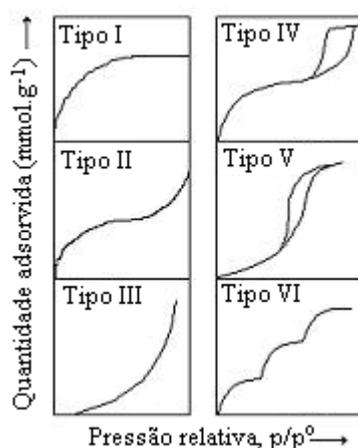


Figura 16 - Principais tipos de isoterma de adsorção – dessorção (TEIXEIRA, 2001).

O formato da isoterma está relacionado com tipo de material e a sua porosidade. Isotermas do tipo I: São comuns em estruturas que possuem predominantemente microporos.

Isotermas do tipo II: É o tipo de isoterma mais comum, característica da adsorção forte de gases por materiais não porosos.

Isotermas do tipo III: é característica de interações fracas entre adsorvente e adsorbato. Pode estar associada tanto a materiais não porosos como microporosos.

Isotermas do tipo IV: Apresentam uma histerese comumente associada à presença de mesoporos.

Isotermas do tipo V: São convexas em relação ao eixo das pressões relativas e são características de forças fracas de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Essas isotermas são indicativas de sólidos micro ou mesoporosos.

Isotermas do tipo VI: Descrevem sistemas extremamente homogêneos e não porosos.

O gráfico de isotermas com histerese, obtido, usando a técnica de adsorção de gases permite avaliar a área superficial, porosidade e o tamanho dos poros. As curvas

de adsorção e dessorção estão relacionadas com as diferenças entre a quantidade de gás adsorvida e dessorvida no interior dos poros do material numa determinada temperatura durante a análise. Assim, com base na isoterma de adsorção e possível mensurar os formatos e os tamanhos dos poros [121].

### 3.2 Raios - X

A técnica de difração de raios X são usadas na elucidação estrutural de sólido cristalino e é bastante eficaz. Por meio da técnica de raios X é possível determinar a posição de átomos ou íons presentes em um composto iônico ou molecular e dessa forma o comprimento de ligação, ângulos e as posições relativas de íons e moléculas em uma célula unitária podem ser determinadas. A estrutura cristalina de um determinado material está relacionada com a suas propriedades, por isso é muito importante saber como os átomos estão dispostos na rede cristalina. Um exemplo de propriedade de depende da sequência como os átomos posicionados na estrutura do material é a condutividade elétrica.

As ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de  $10^{-10}$  m são denominadas de raios X. O comprimento de onda dos raios X são muito pequenos, isso faz, com que eles sejam difratados pela rede do cristal. Quando diferença no percurso entre dois raios refletidos por um cristal corresponder a um número inteiro de comprimento de onda, haverá uma interferência construtiva entre os dois raios. Será observada uma interferência construtiva intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a lei de Bragg, equação 14 a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias entre planos.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação (14)

em que  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância

entre os planos e  $\theta$  é o ângulo de reflexão [122].

### **3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste em irradiar a superfície de um determinado material usando um feixe de elétrons de alta energia. A interação da irradiação com o material resulta em emissões de radiação, tais como, elétrons secundários (SE) elétrons retroespalhados (BSE), raios X e fótons. A análise do sinal resultante da interação com a amostra fornece uma imagem e informações sobre a composição do material o que permite a caracterização da amostra. [122].

Os elétrons secundários emitidos pela amostra são gerados por interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com os elétrons menos energéticos do material. As imagens obtidas com os elétrons secundários têm aparência tridimensional e boa resolução o que contribui para as interpretações das informações da topografia da superfície da amostra.

Os elétrons retroespalhados são originados de interações elásticas entre os elétrons primários e o núcleo atômico. As imagens obtidas por esta radiação estão relacionadas as propriedades da composição da amostra, pois o coeficiente de emissão dos elétrons eletroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico.

Os raios X característicos são originados da captura de um elétron de uma camada de maior energia para preencher a lacuna de uma camada. Uma análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra pode ser obtida usando este tipo de radiação.

### **3.4 Medida eletroquímicas**

Um dos principais métodos utilizados para a caracterização das propriedades elétricas de materiais sólidos, líquidos e de suas interfaces é a espectroscopia de impedância.

A técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos e aplica um estímulo elétrico em potencial ou corrente e observa a sua resposta. Ao receber um potencial contínuo a amostra que se comporta como uma resistência pura, dificulta a passagem do fluxo de elétrons e gera uma corrente resultante e o seu valor está diretamente relacionado com o da resistência. Nas pequenas amplitudes, a tensão e a corrente

### CAPÍTULO 3: TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

---

obedecem à lei de Ohm, equação (15), e não ocorre a defasagem do potencial com a corrente resultante.

$$E = i \times R \qquad \text{Equação (15)}$$

A lei de Ohm só é válida para resistores ideais. Algumas características são necessárias para que o material seja considerado 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. Nas medidas de impedância, um potencial oscilatório senoidal é aplicado na célula, 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:

$$E_t = E_0 \text{ sen}(\omega t) \qquad \text{Equação (16)}$$

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:

$$I_t = I_0 \text{ sen}(\omega t + \phi) \qquad \text{Equação (17)}$$

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:

$$\exp(i\phi) = \cos\phi + i\sin\phi \quad \text{Equação (18)}$$

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

$$E_t = E_0 \exp(\sin(i\omega t)) \quad \text{Equação (19)}$$

$$I_t = I_0 \exp(i\omega t - \phi) \quad \text{Equação (20)}$$

A impedância é representada como o número complexo:

$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi) \quad \text{Equação (21)}$$

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:

$$\Phi = \arctg Z_i/Z_r \quad \text{Equação (22)}$$

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 17** apresenta um diagrama de impedância no plano Nyquist [123].

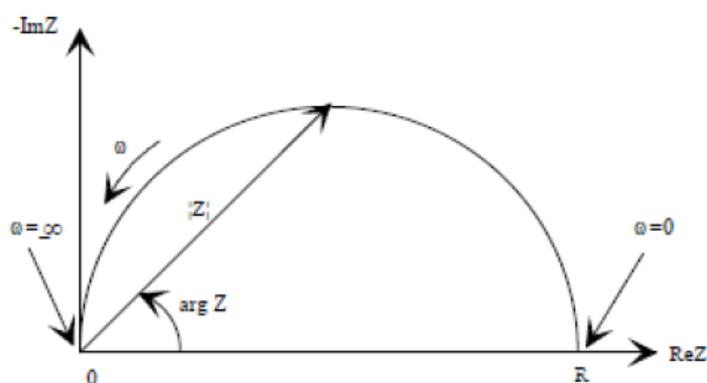


Figura 17 - Diagrama de impedância no plano Nyquist (ORAZEM, 2008)

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 ( $\varphi$ ). O número de inflexões no diagrama  $\log Z \times \log \omega$  bem como o número de picos no diagrama  $\varphi \times \log \omega$  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 célula. A **figura 18** apresenta um circuito equivalente obtido para um diagrama de impedância com 3 semicírculos:

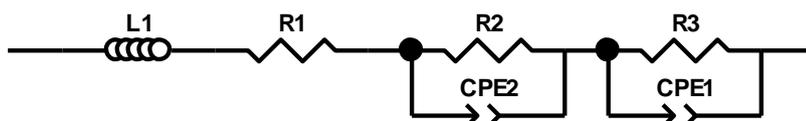


Figura 18 - Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância.

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),  $R2$ ,  $CPE1$ ,  $R3$ ,  $CPE2$ ,  $R4$  e  $CPE3$  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 célula. O CPE é determinado por dois parâmetros  $n$  e  $T$ .

Uma forma de determinar a potência de uma célula 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 célula. Já a densidade de potência é determinada multiplicando o potencial pela densidade de corrente, de acordo com a equação 23 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.

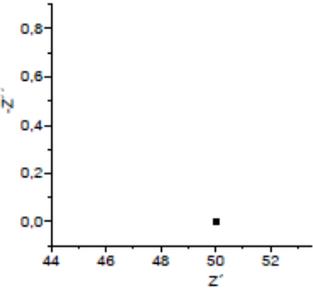
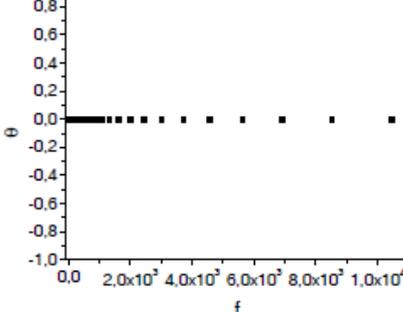
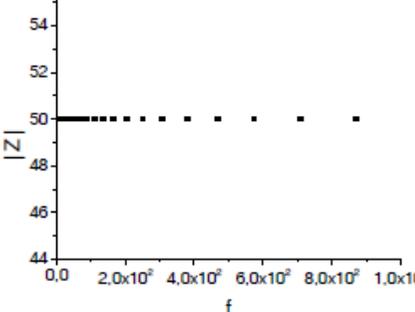
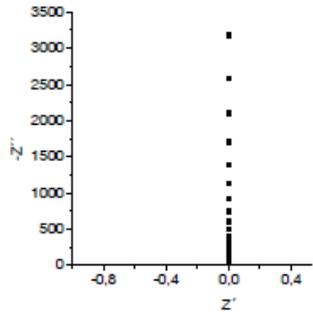
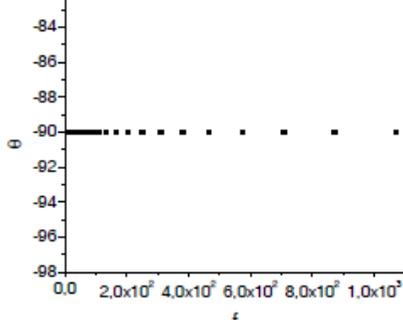
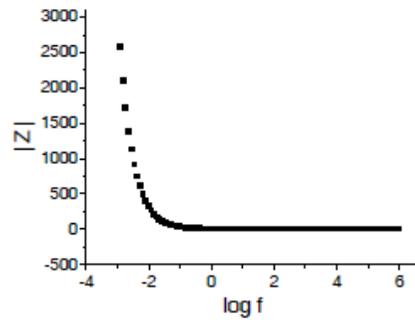
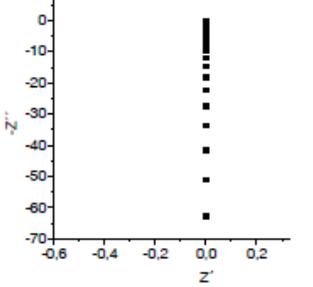
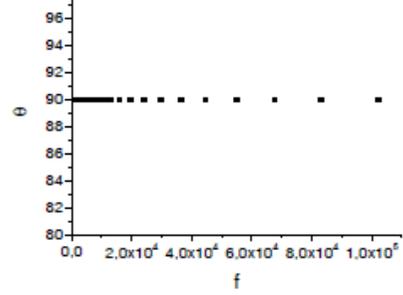
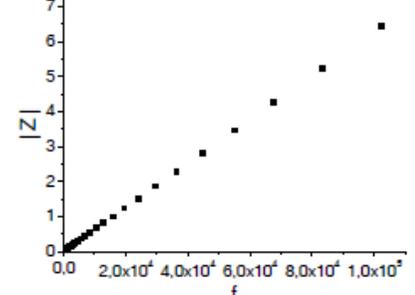
$$P/A = E (i/A)$$

Equação (23)

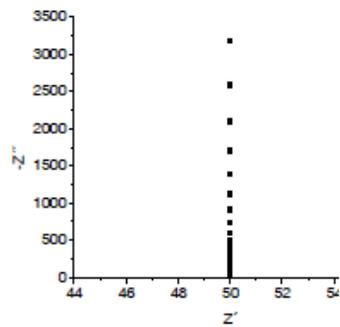
A **tabela 5** apresenta os circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas de impedância.

# CAPÍTULO 3: TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

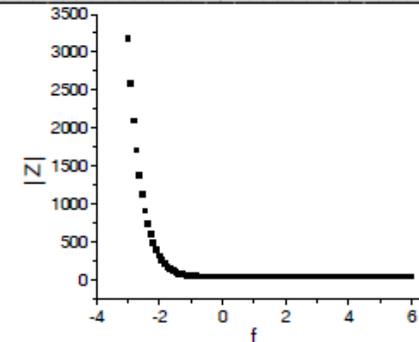
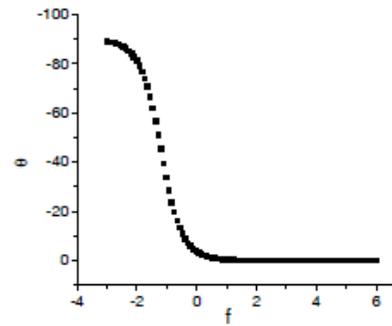
Tabela 5 - Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalente [124]

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>R= 50 <math>\Omega</math></p>			$Z(\omega) = R + 0j$
	<p>C</p>  <p>Capacitor</p> <p>C= 0,05 F</p>			$Z(\omega) = 0 - (j / \omega C)$ $\omega = 2\pi f$
	<p>L</p>  <p>Indutor</p> <p>L= 10<sup>-5</sup> H</p>			$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$ $\omega = 2\pi f$

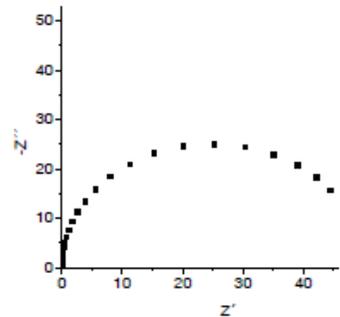
# CAPÍTULO 3: TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

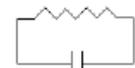


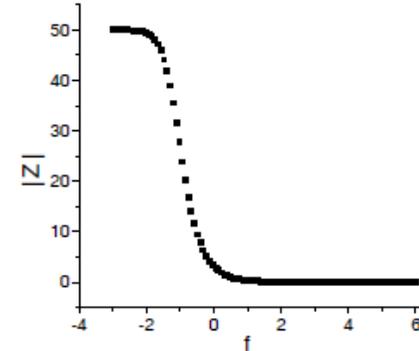
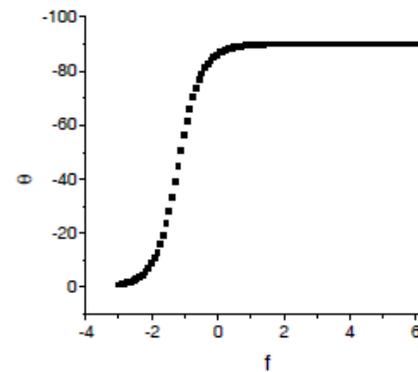
  
 $R = 50 \Omega$   
 $C = 0,05 \text{ F}$



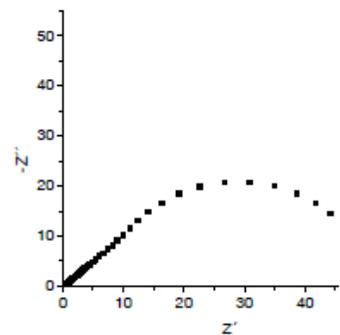
$Z = Z_1 + Z_2$   
 (para impedâncias em série)  
 $Z(\omega) = R - (j / \omega C)$   
 $\omega = 2\pi f$



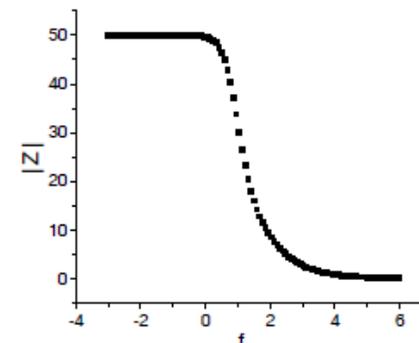
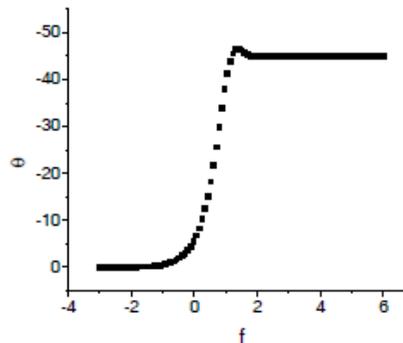
  
 $R = 50 \Omega$   
 $C = 0,05 \text{ F}$



$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$   
 (para impedâncias em paralelo)  
 $Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$



  
 Warburg short  
 $W_s - R = 50 \Omega$   
 $W_s - T = 0,05 = L^2/D$   
 $W_s - P = 0,5 = 45^\circ$



$Z(\omega) = \frac{R \tanh(j\omega T^P)}{\omega^P} / (j\omega T^P \omega)^P$   
 Em que R, T e P são os parâmetros do Warburg

### CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

#### 4 PARTE EXPERIMENTAL

##### 4.1 Síntese dos pós de NiO

Foi dissolvido ácido cítrico em água destilada, e a solução de 0,5 mol/L de ácido cítrico obtida foi aquecida sob agitação até 70 °C. Em seguida foi adicionada a solução 38,9 g de nitrato de níquel e o aquecimento continuou por mais 48 horas entre 70-80 °C. A parte superior do béquer foi envolvida por uma folha de papel alumínio para impedir a perda de água e manter a concentração do ácido na solução em torno de 0,5 mol/L.

Na próxima etapa foi adicionado 23,35 g de polietilenoglicol e a solução foi aquecida por mais seis horas entre 70-80 °C. Em seguida o papel alumínio foi retirado e a temperatura foi elevada a 200 °C, e o aquecimento permaneceu nesta temperatura por aproximadamente 8h, para promover a evaporação de água. O gel obtido foi levado para o forno e aquecido até 200 °C e permaneceu nesta temperatura por 24h.

O material calcinado a 200 °C obtido foi colocado em um jarro junto com meios de moagem e levado ao moinho de bolas (Servitech) por 20 minutos com rotação de 250 rpm. Na próxima etapa o pó moído foi colocado em um cadinho de platina e levando ao forno para ser calcinado a 900 °C por seis horas. Na **tabela 6** estão representados os reagentes usados na síntese do pó de NiO.

**Tabela 6 – Reagente usados na síntese do pó de NiO**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>
Nitrato de Níquel hexahidratado	Êxodo científica	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81
Ácido Cítrico	Synth	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,13
polietilenoglicol	EMFAL	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	400
Água destilada	-----	H <sub>2</sub> O	18,02

##### 4.1.1 Síntese dos pós de CGO

Foi preparado uma solução de ácido cítrico em água destilada, e a solução de 0,5 mol/L obtida foi aquecida sob agitação até 70 °C. Em seguida foi adicionada a solução 22,59 g de nitrato de cério (III) hexahidratado e o aquecimento foi mantido em 70 °C por 48h. Após as 48h de aquecimento foi adicionado 2,61g nitrato de gadolínio

hexahidratado. A relação entre as quantidades molares de cério e gadolínio (cério/gadolínio) foi 9:1, de modo a se obter a composição  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ . A parte superior do béquer foi envolvida por uma folha de papel alumínio para impedir a perda de água e manter a concentração do ácido na solução em torno de 0,5 mol/L. Na próxima etapa foi adicionado 25,91g de polietilenoglicol e a solução foi aquecida por mais seis horas entre 70-80 °C. Em seguida o papel alumínio foi retirado e a temperatura foi elevada a 200 °C, e o aquecimento permaneceu nesta temperatura por aproximadamente 8h, para promover a evaporação de água. O gel obtido foi levado para o forno e aquecido até 200 °C e permaneceu nesta temperatura por 24h. O material calcinado obtido a 200 °C foi colocado em um jarro junto com meios de moagem e levado ao moinho por 20 minutos com rotação de 250 rpm. Na próxima etapa o pó moído foi colocado em um cadinho de platina e levado ao forno para ser calcinado a 900 °C por seis horas. Na **tabela 7** estão representados os reagentes usados no preparo da síntese do pó de CGO.

**Tabela 7- Reagentes usados na síntese do CGO**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Aldrich	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,226
Nitrato de gadolínio hexahidratado	Aldrich	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	451,426
Ácido Cítrico	Synth	$C_6H_8O_7$	192,13
Polietilenoglicol	EMFAL	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	400
Água destilada	-----	$H_2O$	18,02

### 4.1.2 Síntese do pó de CGO impregnado com zinco

O pó de CGO é utilizado para a obtenção de filmes de eletrólito. A obtenção de filmes densos com este material não é uma tarefa fácil. Uma alternativa visando aumentar a densificação do filme de CGO, é efetuar a dopagem do pó cerâmico com zinco [125]. Para isso, 99 % em mol de CGO foram colocados em um jarro de polietileno contendo meios de moagem de zircônia juntamente com 1% em mol de zinco na forma de óxido de zinco solubilizado com uma pequena quantidade de etanol. Os reagentes utilizados estão representados na **tabela 8**.

**Tabela 8 - Reagentes usados na síntese do CGO/Zn**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>
CGO (sintetizado)	Sintetizado	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub>	-----
Óxido de zinco	Synth	ZnO	81,39
Etanol absoluto	Synth	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07

O conjunto foi homogeneizado em moinho de bolas (Servitech) por 2 horas e em seguida o conteúdo do jarro foi exposto ao ar até a completa secagem. Após a secagem efetuou-se o tratamento térmico e a rampa de aquecimento utilizada está representada na **tabela 9**.

**Tabela 9 - Tratamento térmico seguido na dopagem do CGO com zinco**

Temperatura / °C	Tempo / h
40 - 650	3,5
650 - 650	3,0
650 - 40	3,5

### 4.2 Preparação das suspensões

Para a preparação de filmes finos a partir do pó cerâmico é essencial que o mesmo seja previamente disperso na forma de suspensões. As características das suspensões como viscosidade, homogeneidade e estabilidade exercem profunda influência sobre o aspecto final do filme tanto no âmbito macroscópico (presença de trincas, falhas, erupções, abaulamento, aderência) como microscópico (espessura, porosidade, forma e tamanho dos grãos).

#### 4.2.1 Suspensões de NiO para produção de fita

O anodo suporte foi preparado a partir de pós de óxido de níquel sintetizados NiO e zircônia estabilizada com ítria (YSZ, 8YSZ Melox, Fiaxell PaCOS Technologies, BET área superficial de 8,3 m<sup>2</sup>/g). Foram usados como plastificantes o dibutilftalato (DBF, Synth) e polietilenoglicol (PEG, EMFAL), como solventes, etanol e metil etil cetona, como dispersante Triton X e o óleo de peixe (MFO), como antiespumante 1-octanol, como ligante polivinil butiral (PVB, Aldrich Chemistry) e como formador de poros *carbon black*. A suspensão foi preparada em duas etapas, os reagentes utilizados estão apresentados na **tabela 10**.

## CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

**Tabela 10 - Reagentes usados na produção do anodo suporte**

Função	Reagente	Marca	Fórmula	MM/ g.mol <sup>-1</sup>
Pó precursor	Óxido de níquel	-----	NiO	74,69
Pó precursor	Zircônia estabilizada com ítria (8YSZ)	Fiaxell	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O	349,08
Formador de poros	<i>Carbon black</i>	-----	C	-----
Plastificante	Dibutilftalato( DBF)	Synth	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278,35
Plastificante	Polietilenoglicol(PEG)	EMFAL	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	400
Ligante	Polivinil butiral (PVB)	Aldrich Chemistry	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	50.000 - 80.000
Solvente	Metil etil cetona	Synth		72,11
Dispersante	Óleo de peixe (MFO)	Sigma	-----	-----
Dispersante	Triton X	AMRESCO	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	625
Solvente	Etanol absoluto	Synth	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07
Antiespumante	1-octanol	Synth	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130,23

Na primeira etapa, os pós de NiO, YSZ e *carbon black* foram misturados aos solventes e dispersante e homogeneizados em um moinho de roletes por 12h. Na segunda etapa, o polivinil butiral (PVB), o dibutilftalato (DBF) e o polietilenoglicol (PEG) foram adicionados ao jarro contendo a mistura da primeira etapa e, em seguida, homogeneizados por mais 15h em um moinho de roletes. Na **tabela 11** são apresentadas as proporções dos reagentes em cada uma das etapas, usadas.

**Tabela 11 - Massa dos reagentes usados para produção de fita de anodo suporte.**

Etapa	Reagente		Fita-1	Fita-2	Fita-3	Fita-4	Fita-5	Fita-6	Fita-7	Fita-8
1 <sup>a</sup>	NiO		131,71	65,85	65,85	65,85	65,85	65,85	65,85	65,85
	YSZ		103,48	51,74	51,74	51,74	51,74	51,74	51,74	51,74
	<i>Carbon black</i>	(g)	4,8	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	11,76
	Triton X		4,8	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	MFO		4,8	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Metil etil cetona	(mL)	60	30	30	30	22,5	26	25	40
	Etanol		40	20	20	20	15	20	20	30
2 <sup>a</sup>	PVB		11,76	11,76	25,4	12,93	7	7	10	18
	PEG	(g)	13,2	6,6	4 g	16,46	3,5	4	6	6
	DBF		13,2	6,6	6,6	2,4	3,5	4	6	10
	Metil etil cetona		60	30	30	30	15	15	15	30
	Etanol	(mL)	40	20	20	20	15	15	15	20
	1-octanol		2	1	1	1	1	1	1	1

A formulação da fita 1 foi obtida em trabalhos anteriores do grupo LaMPaC e a partir dela foram produzidas diversas suspensões de fita variando a proporção dos materiais, mas usando sempre os mesmos reagentes. Esta medida tinha como objetivo encontrar uma formulação que permitisse a produção de fitas de anodo suporte sem a presença de rachaduras e bolhas.

### 4.2.2 Suspensões de NiO com o pó comercial (Fiaxell) para produção de fita de anodo

O anodo suporte foi preparado a partir de pós de óxido de níquel, comercial (NiO Fiaxell SOFC Technologies, BET, área superficial de 7,23 m<sup>2</sup>/g) e zircônia estabilizada com ítria (YSZ, 8YSZ Melox, Fiaxell PaCOS Technologies, BET área superficial de 8,3 m<sup>2</sup>/g). Foram usados como plastificantes o dibutilftalato (DBF, Synth) e polietilenoglicol (PEG, EMFAL), como solventes, etanol e tolueno, como dispersante triton X, como ligante polivinil butiral (PVB, Aldrich Chemistry) e como formador de poros o carbon black. O procedimento usado para a produção do anodo suporte foi o descrito no trabalho de LEE *et. al* [126]. A suspensão foi preparada em duas etapas, os reagentes utilizados estão apresentados na **tabela 12**.

**Tabela 12 - Reagentes usados na produção da fita de anodo suporte**

Função	Reagente	Marca	Fórmula	MM /g mol <sup>-1</sup>
Pó precursor	Oxido de níquel	Fiaxell	NiO	74,69
Pó precursor	Zircônia estabilizada com ítria (8YSZ)	Fiaxell	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	349,08
Formador de poros	<i>Carbon black</i>	-----	C	-----
Dispersante	Triton X-100	AMRESCO	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	625
Solvente	Tolueno	VE TEC	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	94,14
Solvente	Etanol	Synth	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07
Ligante	Polivinil butiral	Aldrich Chemistry	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	50.000-80.000
Plastificante	Polietilenoglicol	EMFAL	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	400
Plastificante	Dibutilftalato	Synth	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278,35

Na primeira etapa, os pós de NiO, YSZ e *carbon black* foram misturados aos solventes e dispersante e homogeneizados em um moinho de roletes por 24h. Na segunda etapa, o polivinil butiral (PVB), o dibutilftalato (DBF) e o polietilenoglicol (PEG) foram adicionados ao jarro contendo a mistura da primeira etapa e, em seguida, homogeneizados por mais 24h no moinho de roletes. Na **tabela 13** estão indicadas as quantidades dos reagentes usadas no preparo da suspensão para produção de fita de anodo suporte, em cada uma das etapas.

**Tabela 13 - Massa dos reagentes usados na produção da fita de anodo suporte.**

Etapa	Reagente	Massa(g)
1 <sup>a</sup>	NiO	42
	YSZ	25
	<i>Carbon black</i>	6,7
	Triton X	2
	Tolueno	21
	Etanol	33
2 <sup>a</sup>	Polivinilbutiral	8,8
	Polietilenoglicol	2
	Dibutilftalato	6,9

### 4.2.3 Suspensão de eletrólito de CGO

A suspensão do eletrólito de CGO foi preparado usando o pó de CGO sintetizado pela rota de co-precipitação realizada em trabalhos anteriores do grupo LaMPaC [127], usando-se etilcelulose, isopropanol e o  $\alpha$ -terpeniol. Estes materiais foram colocados no jarro, contendo os meios de moagem, na seguinte ordem etilcelulose,  $\alpha$ -terpeniol e o isopropanol. Em seguida o material foi moído por 20 minutos. Na etapa seguinte o pó de CGO foi colocado no jarro e a mistura foi moída durante 4 horas. Os reagentes utilizados e suas respectivas massas estão indicados na **tabela 14**.

**Tabela 14 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de CGO.**

Reagente	Marca	Fórmula	MM /g mol <sup>-1</sup>
Céria dopada com gadolínio	-----	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub>	-----
Etilcelulose	Acros Organics	(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	-----
Isopropanol	Vetec	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10
$\alpha$ - terpeniol	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,25

### 4.2.4 Suspensão de eletrólito de YSZ

A suspensão do eletrólito de YSZ foi preparada seguindo mesmo procedimento utilizado para produção da suspensão do CGO. Os reagentes utilizados e a massa de cada um deles estão indicados na **tabela 15**.

**Tabela 15 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de YSZ.**

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

### 4.2.5 Suspensão de NiO com o pó sintetizado usado no anodo catalítico

A suspensão do eletrodo do foi preparada seguindo o mesmo procedimento utilizado para produção da suspensão do CGO. Os reagentes utilizados e a massa de cada um deles estão indicados na **tabela 16**.

**Tabela 16 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO.**

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

### 4.2.6 Suspensão de NiO sintetizado contendo o catalisador Mo usado no anodo catalítico

A suspensão de NiO contendo o catalisador Mo foi preparada da seguinte forma: foram colocados no jarro contendo os meios de moagem a etilcelulose, isopropanol e o α - terpeniol nesta respectiva ordem e moídos por 20 minutos. Na etapa seguinte foram adicionados ao jarro o NiO sintetizado e o molibdato de amônio e a mistura foi moída por mais 4 h. Os reagentes utilizados e suas respectivas massas estão indicados na **tabela 17**.

**Tabela 17 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO sintetizado com Mo.**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>	Massa (g)
Óxido de níquel	-----	NiO	74,69	8,5
Molibdato de amônio	Synth	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235,86	0,39
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	60,10
α - terpeniol	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,25	154,25

### 4.2.7 Suspensão de NiO com o pó fino comercial (Fiaxell) usado no anodo catalítico

A suspensão do eletrodo de NiO foi preparada usando o pó comercial (Fiaxell) com área superficial 8 -12 m<sup>2</sup>/g, seguindo mesmo procedimento utilizado para

produção da suspensão do NiO sintetizado. Os reagentes utilizados e a massa de cada um deles estão indicados na **tabela 18**.

**Tabela 18 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO.**

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

### 4.2.8 Suspensão de NiO com o pó fino comercial contendo o catalisador Mo usado no anodo catalítico

A suspensão de NiO foi preparada usando o pó comercial (Fiaxell) com área superficial 8-12 m<sup>2</sup>/g contendo o catalisador Mo da seguinte forma: foram colocados no jarro contendo os meios de moagem a etilcelulose, isopropanol e o α-terpeniol nesta respectiva ordem e moídos por 20 minutos. Na etapa seguinte foram adicionados ao jarro o NiO comercial e o molibdato de amônio e a mistura foi moída por mais 4 h. Os reagentes utilizados e suas respectivas massas estão indicados na **tabela 19**.

**Tabela 19 - Reagentes utilizados no preparo da suspensão de NiO/Mo.**

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>	Massa (g)
Óxido de níquel	Fiaxell	NiO	74,69	8,5
Molibdato de amônio	Synth	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235,86	0,39
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-terpeniol	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,25	19,25

### 4.2.9 Suspensão de YSZ para produção de fita de eletrólito suporte.

Suspensão de YSZ foi preparada usando o pó comercial (Fiaxell) (YSZ, 8YSZ Melox, Fiaxell PaCOS Technologies, BET área superficial de 8,3 m<sup>2</sup>/g). Foram usados como plastificantes o dibutilftalato (DBF, Synth) e polietilenoglicol (PEG, EMFAL), como solventes, etanol e tolueno, como dispersante triton X, como ligante polivinil butiral (PVB, Aldrich Chemistry). O procedimento usado para a produção do anodo suporte foi o descrito no trabalho de LEE *et. al* [126]. A suspensão foi preparada em duas etapas e os usados estão apresentadas na **tabela 20**.

**Tabela 20 - Reagentes utilizados na produção da fita de YSZ**

Classificação	Reagente	Marca	Fórmula	MM/g mol <sup>-1</sup>
Pó cerâmico	Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	Fiaxell	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	349,08
Dispersante	Triton X-100	AMRESCO	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	-----
Solvente	Tolueno	VETEC	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	94,14
Solvane	Etanol	Synth	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07
Ligante	Polivinil butiral	Aldrich Chemistry	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	50.000-80.000
Plastificante	Polietilenoglicol400	EMFAL	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	400
Plastificante	Dibutilftalato	Synth	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278,35

Na primeira etapa, o pó de YSZ foi misturado aos solventes e dispersante e homogeneizados em um moinho de roletes por 24h. Na segunda etapa, o polivinil butiral (PVB), o dibutilftalato (DBF) e o polietilenoglicol (PEG) foram adicionados ao jarro contendo a mistura da primeira etapa e, em seguida, moídos por mais 24h no moinho de roletes. Na **tabela 20** estão indicadas as quantidades dos reagentes usados, em cada uma das etapas, no preparo da suspensão de YSZ para produção de fita de eletrólito.

Na **tabela 21** estão indicadas as quantidades dos reagentes usados no preparo da suspensão de YSZ, para produção de fita de eletrólito em cada uma das etapas.

**Tabela 21 - Reagentes utilizados na produção da fita de YSZ**

Etapa	Reagente	Massa(g)
1 <sup>a</sup>	YSZ	67
	Triton X	2
	Tolueno	21
	Etanol	33
2 <sup>a</sup>	PVB	8,8
	PEG	2,0
	DBF	6,9

### 4.3 Produção de anodo suporte

As células produzidas neste trabalho são constituídas por anodo suporte de NiO-YSZ. Um dos principais problemas que geralmente ocorre na produção de fitas é a formação de bolhas e rachaduras durante a etapa de colagem e secagem da fita. Tais problemas provocam a quebra do suporte na etapa de calcinação, o que inviabiliza a deposição de filmes de eletrólito e eletrodo.

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

Após a etapa de homogeneização, foi realizado a desaeração a vácuo, por 30 minutos para remover o ar presente na suspensão. Em seguida, foi feita a colagem da fita, no equipamento Tape Casting Machine TTC – 1200 que está representado na **figura 19** e após esta etapa, a fita ficou secando por 48h. Uma hora antes da colagem da fita foram colocadas placas de petri contendo uma mistura de solventes (etanol e metil etil cetona) na câmara de colagem para saturar o interior da mesma e diminuir a taxa de evaporação do solvente presente na suspensão. Este procedimento é adotado para impedir a formação de bolhas na fita. Outra medida adotada para impedir que o solvente saia rapidamente da suspensão é manter a temperatura baixa no local onde é feita a secagem nas primeiras horas, após colagem da fita. Depois da etapa de secagem, as fitas são cortadas em moldes circulares e levadas ao forno para serem calcinadas. Os parâmetros de colagem de fita utilizados estão representados na **tabela 22**.



Figura 19 - Imagem do equipamento de colagem de fita.

**Tabela 22 - 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

As fitas de anodo suporte e de eletrólito suporte produzidas conforme o procedimento descrito no trabalho de LEE e colaboradores [126], não apresentaram nenhum problema durante a etapa de colagem e nem após a secagem. A fita se descolou facilmente do filme plástico após a secagem.'

### 4.3.2 Tratamento térmico

A queima de compostos orgânicos presentes em fitas de anodo suporte ocorrem entre as temperaturas de 150 - 600 °C [128] [126]. Os pós de NiO e YSZ começam o processo de sinterização entre 800 e 1100 °C e a temperatura adequada para uma sinterização satisfatória do NiO/YSZ está na faixa de 1300 a 1400 °C [129]. Em temperaturas superiores a 800 °C a fita anódica encolhe rapidamente e entre 1200 e 1450 °C a taxa de encolhimento é ainda maior [126].

Diante destas informações o tratamento térmico das células foi realizado em duas etapas: calcinação e sinterização. Durante a etapa de calcinação ocorrem liberação de gases provenientes da decomposição dos compostos orgânicos que podem danificar a estrutura do substrato se a taxa de evaporação for elevada. Para evitar que problemas estruturais ocorram devido a saída dos compostos orgânicos foi utilizada uma taxa de aquecimento baixa de 1 °C.min<sup>-1</sup> e a temperatura máxima de aquecimento foi de 1200 °C. A sinterização foi realizada, após a etapa de calcinação e resfriamento da célula. Durante a etapa de sinterização foi colocada uma placa de zircônia sobre a célula, com de peso 3,5 g.cm, e a temperatura máxima durante o aquecimento foi de 1300 °C. Os parâmetros adotados durante a etapa de calcinação e sinterização do anodo suporte estão representados na **tabela 23**.

**Tabela 23 - 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	40-1200	7h

Com a fita de anodo fina obtida foi possível cortar moldes circulares com 73 mm de diâmetro que foram calcinados a 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. Em seguida, foram sinterizados a 1300 °C com taxa de aquecimento de 3,0 °C/min obtendo, assim, o anodo suporte da célula.

A fita de eletrólito produzido foi também cortada em molde circulares com 73 mm de diâmetro que foram calcinados a 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. Em seguida, foram sinterizados a 1500 °C por 8h, com taxa de aquecimento de 3,0 °C/min obtendo, assim, o eletrólito suporte da célula. A produção do eletrólito suporte é importante porque este substrato, além de suporte celular pode ser usado como uma base onde a fita de anodo suporte é colocado e levado ao forno para ser sinterizado. Além de servir como base o substrato de YSZ impede que a alumina presente no material refratário migre para o anodo suporte da célula durante a etapa de sinterização. Ao migrar para a superfície do anodo da célula a alumina forma uma camada isolante impedindo a condutividade elétrica na superfície da camada anódica.

### **4.3.3 Montagem da célula e deposição das suspensões de eletrólito e eletrodo sobre o anodo suporte.**

Para que seja possível realizar a montagem da PaCOS é necessário que o suporte da célula seja plano para permitir a deposição de filmes de eletrólito e eletrodo. As camadas de eletrólitos precisam ser finas, planas, além de bastante densas para impedir a passagem dos gases que são injetados no catodo e no anodo da célula durante o seu funcionamento. Uma das técnicas mais utilizadas na montagem da célula para fazer a deposição de suspensão é a serigrafia. Inicialmente foi usado esta técnica para deposição das suspensões, entretanto ao usar a serigrafia manual algumas regiões ficaram sem receber a camada de suspensão. Para corrigir estas falhas que surgiram usando a técnica de serigrafia foi utilizado o pincel chato número 4 (Tigre) para preencher as regiões que não tinham sido recobertas. Por isso optou-

se por substituir a técnica de serigrafia pelo uso do pincel, embora a técnica seja menos reprodutível comparada com a serigrafia.

### 4.3.4 Deposição da suspensão de YSZ.

Sobre o anodo suporte foram depositadas 11 camadas de suspensão de YSZ usando pincel chato número 4 (Tigre). O filme de YSZ depositado foi calcinando a 1200 °C. Após o resfriamento a camada de YSZ foi sinterizada a 1300 °C, durante está etapa foi utilizado peso sobre o material, usando uma relação de 10g/cm<sup>2</sup> para evitar o empenamento da célula. Sobre o filme de YSZ. Na **tabela 24** estão as indicadas as rampas de aquecimento usadas durante a etapa de calcinação e sinterização do eletrólito.

**Tabela 24 - Rampas de aquecimentos das etapas de calcinação e sinterização do eletrólito.**

Temperatura de calcinação/ °C	Tempo	Temperatura de sinterização	Tempo
40-1200	13h	40-1300	7h
1200-40	5h	1300-40	5h

### 4.3.5 Deposição da suspensão do eletrólito CGO

Sobre a camada de YSZ foram depositadas 4 camadas de suspensão de CGO usando pincel chato número 4 (Tigre). Os procedimentos e as rampas de aquecimento adotadas nas etapas de calcinação e sinterização foram as mesmas realizadas com o eletrólito de YSZ.

### 4.3.6 Deposição da suspensão de NiO ou de NiO/Mo

Com pincel chato número 4 (Tigre) foram depositadas 10 camadas de NiO ou NiO/Mo sobre o anodo suporte. O filme anódico foi calcinado a 1200 °C. Após o resfriamento o filme de NiO foi sinterizado a 1350 °C, durante está etapa foi utilizado peso sobre a célula, usando uma relação de 10 g/cm<sup>2</sup> para evitar o empenamento da célula. Após atingir 1350 °C está temperatura foi mantida constante por 2 horas e em seguida foi feito o resfriamento do forno. Na **tabela 25** estão as indicadas as rampas de aquecimento usadas durante a etapa de calcinação e sinterização do anodo.

**Tabela 25 - 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	7h20min
1200-40	5h	1350-1350	2h
		1350-40	5h

### 4.3.7 Deposição da suspensão de LSCF catodo comercial (Fiaxell)

Sobre a camada de CGO foi delimitada uma área circular de 35 mm de diâmetro que foi recoberta por 4 camadas com a suspensão de LSCF. A deposição do filme catódico foi feita usando um pincel chato número 4 (Tigre). As rampas de aquecimento usadas durante a sinterização [130] estão indicadas na **tabela 26**.

**Tabela 26 - 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
240-1030	9h30min
1030-1030	2h
1030-40	5h

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

## 4.4 Testes eletroquímicos na célula completa

Após a montagem da célula a combustível de óxido sólido, foram realizadas as medidas eletroquímicas utilizando etanol e hidrogênio como combustíveis nos testes de operação. O desempenho das células produzidas foi averiguado por meio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), para determinar o circuito equivalente da célula e seus elementos, e a voltametria linear galvanostática para determinação da potência da célula. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato PGSTAT AUTOLAB 30 com um módulo de impedância FRA e software FRA e GPES. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

foram realizadas na faixa de frequência de  $10^4$  a  $10^{-1}$  Hz com uma amplitude de 10 mV.

### 4.4.1 Montagem do sistema de medida eletroquímica

Informações sobre a montagem da célula no forno de medida eletroquímica: a espuma de níquel é colocada sobre o flange inferior e estabilizada com fita adesiva (3M) conforme indicado na **figura 20 - (a e b)**. Em seguida a célula é colocada sobre a tela de níquel que permite uma distribuição uniforme do combustível sobre toda área do anodo da célula. A célula é estabilizada nesta posição com a fita adesiva (3M) isso impede que ela se movimente durante a montagem, conforme indicado na **figura 20 - (c e d)**. A espuma de alumina é utilizada para impedir o contato entre os flanges e garantir a estanquidade dos gases durante a operação da célula. Uma espuma de alumina contendo um orifício central do tamanho do catodo da célula é colocada sobre a célula. Em seguida o coletor de corrente constituído por um tela de ouro é posicionado sobre o catodos da célula ver **figura 20 - e**. Sobre a tela de ouro é colocado uma espuma circular de alumina contendo o mesmo diâmetro da tela de ouro (**figura 19 f**). Novamente mais uma espuma de alumina é colocada sobre a célula e o flange superior é colocado sobre a espuma e apertado de forma adequada ver (**figura 20 - (g e h)**). A parte superior do forno contendo a célula é colocada sobre a parte inferior do mesmo ver (**figura 20 - i**). Os testes eletroquímicos foram realizados em forno de duas atmosferas (KITTEC SQUADRO modelo SQ 11).

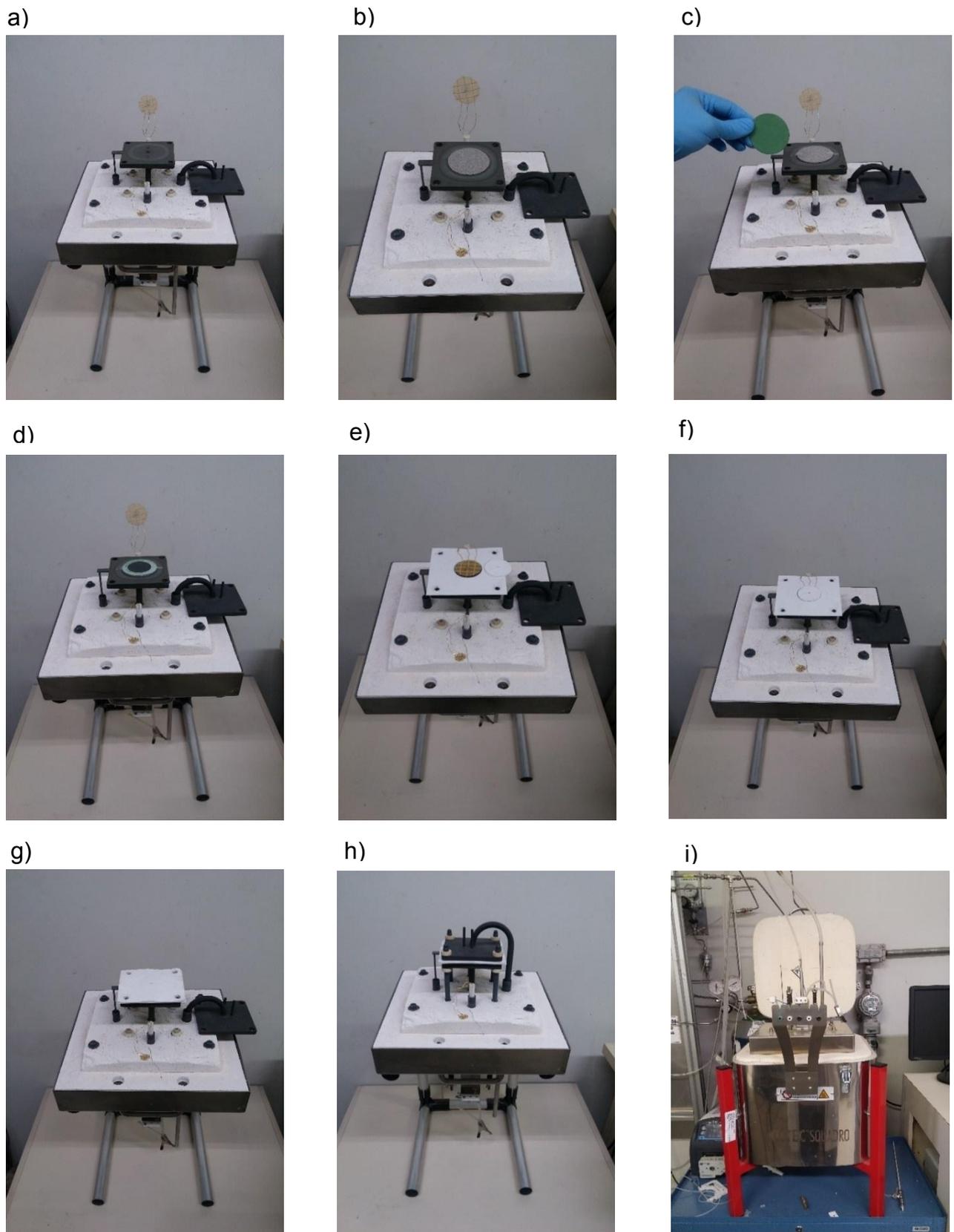


Figura 20 - Imagens da montagem da célula no forno de medida.

## CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

---

A rampa de aquecimento e os fluxos de gases usadas antes de serem realizados os testes estão indicados na **tabela 27**.

**Tabela 27 - Parâmetros utilizados durante o aquecimento necessário para realização das medidas eletroquímica**

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

Na primeira etapa do aquecimento é importante usar apenas o gás oxigênio para promover a queima dos compostos orgânicos presentes na fita adesiva usados para fixar a célula durante a montagem. A queima incompleta da fita pode provocar a deposição de carbono sobre o anodo da célula e isso provocaria seu envenenamento e conseqüentemente diminuiria o desempenho da célula. Na segunda etapa do aquecimento fez-se o uso de um fluxo de H<sub>2</sub> no anodo da célula durante o aquecimento, o que é importante para reduzir a camada anódica. A redução em temperaturas elevadas aumenta a porosidade na estrutura do anodo, ou seja, aumenta a área catalítica o que contribui para a melhora do desempenho da célula.

### 4.5 Difração de raios X

A análise de difração de raios X foi realizada para caracterizar os pós de NiO sintetizado e comercial (Fiaxell), YSZ comercial (Fiaxell), CGO sintetizado. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFMG no difratômetro de marca SHIMADZU, modelo XRD-700, radiação CuK $\alpha$ , com tubo de cobre, tensão de 32,5 kV, corrente 25 mA, sendo a velocidade do goniômetro para o método de rotina de 4° 2 $\theta$ /min.

### 4.6 BET

A determinação da área superficial específica dos pós de NiO sintetizado e comercial (Fiaxell), YSZ comercial (Fiaxell), CGO sintetizado foi feita no equipamento Quantachrome NOVA instruments, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. As amostras foram desgaseificadas por 2 h a 200 °C sob vácuo antes de serem analisadas.

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

As estruturas dos filmes presentes nas células foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDS.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 Resultados de difração de raios - X

##### 5.1.1 Difração do pó de YSZ comercial (Fiaxell)

O difratograma de raios X, **figura 21**, para o pó de YSZ comercial contendo 8% mol de  $Y_2O_3$ , usado como eletrólito, apresenta picos coincidentes com o difratograma padrão da ficha nº 30-1468, obtido do programa *Cristallographica Search Mach*. Este resultado confirma a presença da fase cúbica.

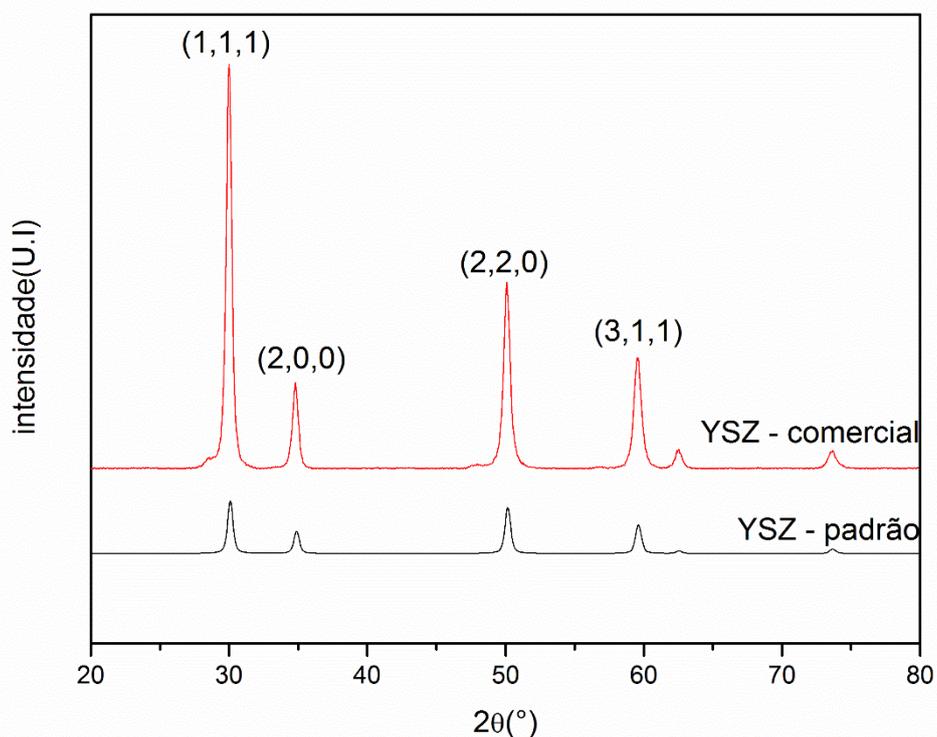


Figura 21- Difratograma de raios – X para o pó de YSZ

##### 5.1.2 Difração do pó de CGO sintetizado

O difratograma de raios X do pó de CGO, sintetizado pela rota de co – precipitação, **figura 22**, apresenta picos coincidentes com a sua ficha nº 46-507 cristalográfica, obtida do programa *Cristallographica Search Mach*. O resultado revela

que a fase do CGO sintetizado é cúbica e demonstra que o método de co-precipitação usado na síntese foi eficiente.

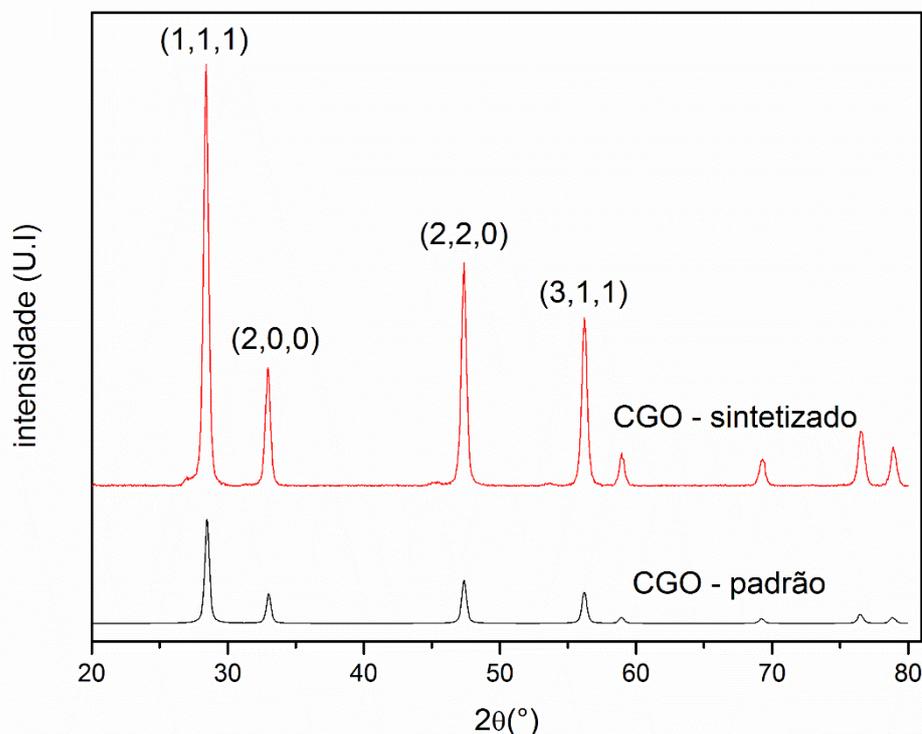


Figura 22- Difratoograma de raios – X para o pó de CGO sintetizado

### 5.1.3 Difração do pó de NiO sintetizado

A partir do difratograma de raios – X, **figura 23**, obtido para o pó de NiO sintetizado pela rota Pechini e de acordo com a ficha cristalográfica nº 47-1049, obtida do programa *Crystallographica Search Mach*, é possível constatar a presença da fase cúbica para o NiO sintetizado.

### 5.1.4 Difração do pó de NiO comercial (Fiaxell)

O NiO comercial (Fiaxell), com área superficial 7,23 m<sup>2</sup>/g, usado para produção de anodo suporte foi caracterizado por difração de raios X. Os picos presentes no difratograma, **figura 23**, coincidem com os picos do difratograma padrão do NiO ficha

nº 47-1049 obtido do programa *Cristallographica Search Mach.* Este resultado confirma a presença da fase cúbica.

### 5.1.5 Difração do pó de NiO comercial (Fiaxell)

O difratograma de raios X, **figura 23**, do pó de NiO comercial (Fiaxell), com área superficial 8-12 m<sup>2</sup>/g, usado na produção do anodo catalítico, apresentou picos coincidentes com o padrão ficha nº 47-507, obtido do programa *Cristallographica Search Mach.* Este resultado confirma a presença da fase cúbica.

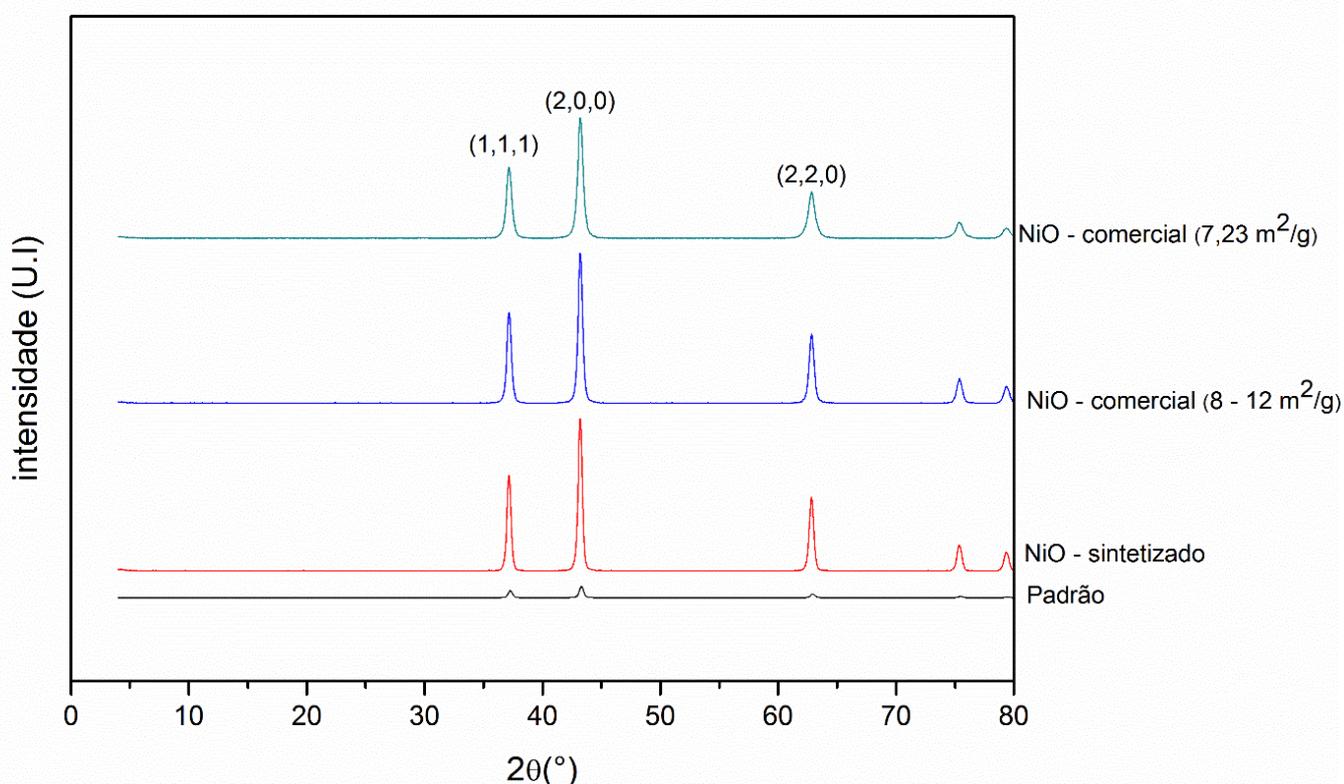


Figura 23 – Difratograma de raios – X para os pós de NiO sintetizado, NiO comercial ( 8 – 12 m<sup>2</sup>/g) e NiO (7,23 m<sup>2</sup>/g)

## 5.2 Resultados de BET

As análises de adsorção de gás nitrogênio nas amostras foram realizadas para determinar a área superficial específica dos pós sintetizados CGO e NiO, além de confirmar os valores das áreas superficial específicas dos pós comerciais YSZ (Fiaxell), NiO grosso (Fiaxell) e NiO fino (Fiaxell). Os resultados estão representados na **tabela 28**.

**Tabela 28 - Área superficial específica dos pós eletrodo e eletrólito.**

Rota de síntese/ comercial	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Composição
Co-precipitação	15,38	CGO
Pechini	1,14	NiO
Comercial (Fiaxell)	5,65	NiO (maior granulometria)
Comercial (Fiaxell)	7,05	NiO (menor granulometria)
Comercial (Fiaxell)	9,13	YSZ

A área do pó de NiO sintetizado foi pequena comparada à do eletrólito de (CGO) sintetizado. A síntese do CGO foi realizada por meio da rota co-precipitação e a rampa de aquecimento da sinterização do pó de CGO foi diferente da rampa utilizada para sinterização do pó de NiO. Estes dois fatores são responsáveis pela diferença nos valores obtidos para áreas superficial específica do NiO e CGO. A rota adotada para obtenção do CGO, permitiu a obtenção de uma área superficial superior à do pó de YSZ comercial (Fiaxell). O valor da área superficial do pó de NiO de maior granulometria usado na produção de fita de anodo e o pó de NiO de menor granulometria usado na produção das suspensões é de 5,65 m<sup>2</sup>/g e 7,05 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Os valores das medidas ficaram abaixo daqueles informado pelo fabricante; 7, 23 m<sup>2</sup>/g para o NiO (com maior granulometria) e 8 - 12 m<sup>2</sup>/g para o NiO, (com menor granulometria).

### 5.3 Resultados das fitas de anodo suporte produzidas

Após a colagem da fita usando as suspensões produzidas indicadas na **tabela 11** os filmes apresentaram diversos problemas tais como:

Fita 1: Imediatamente após a colagem do tape foi observada a formação de bolhas, separação de fase e rachaduras, que se tornaram maiores após as 48h de secagem. Ao ser retirada do filme plástico a fita se fragmentou.

Fita 2: A suspensão não homogênea, formação de bolhas e pequenas rachaduras, ao ser retirada do filme plástico a fita se fragmentou.

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Fita 3: Durante a colagem e após etapa de secagem a fita não apresentou nenhum tipo de defeito, entretanto durante a pré-sinterização o anodo suporte apresentou diversas rachaduras.

Fita 4: Formação de bolhas e rachaduras após a colagem da fita.

Fita 5: A fita apresentou rachaduras e ficou muito ressecada, entretanto se descolou do filme plástico com facilidade.

Fita 6: A fita apresentou diversas rachaduras não foi possível cortar os moldes para produção do suporte como poder ser o visto na **figura 24**.

Fita 7: Após a etapa de secagem, a fita não apresentou bolhas nem rachaduras, mas foi extremamente difícil retirá-lo do filme plástico, a fita ficou quebradiça.

Fita 8: Após a etapa de secagem, o tape não apresentou bolhas nem rachaduras, apresentou um pouco de dificuldade em ser retirado do filme plástico.



**Figura 24** - Imagem da fita obtida após a secagem.

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

As fitas de anodo suporte e de eletrólito, produzidas conforme o procedimento descrito no trabalho de [38], não apresentaram nenhum problema durante a etapa de colagem e descolaram facilmente do filme plástico, após a secagem. As imagens das fitas de anodo suporte e de eletrólito estão mostradas na **figura 25**.

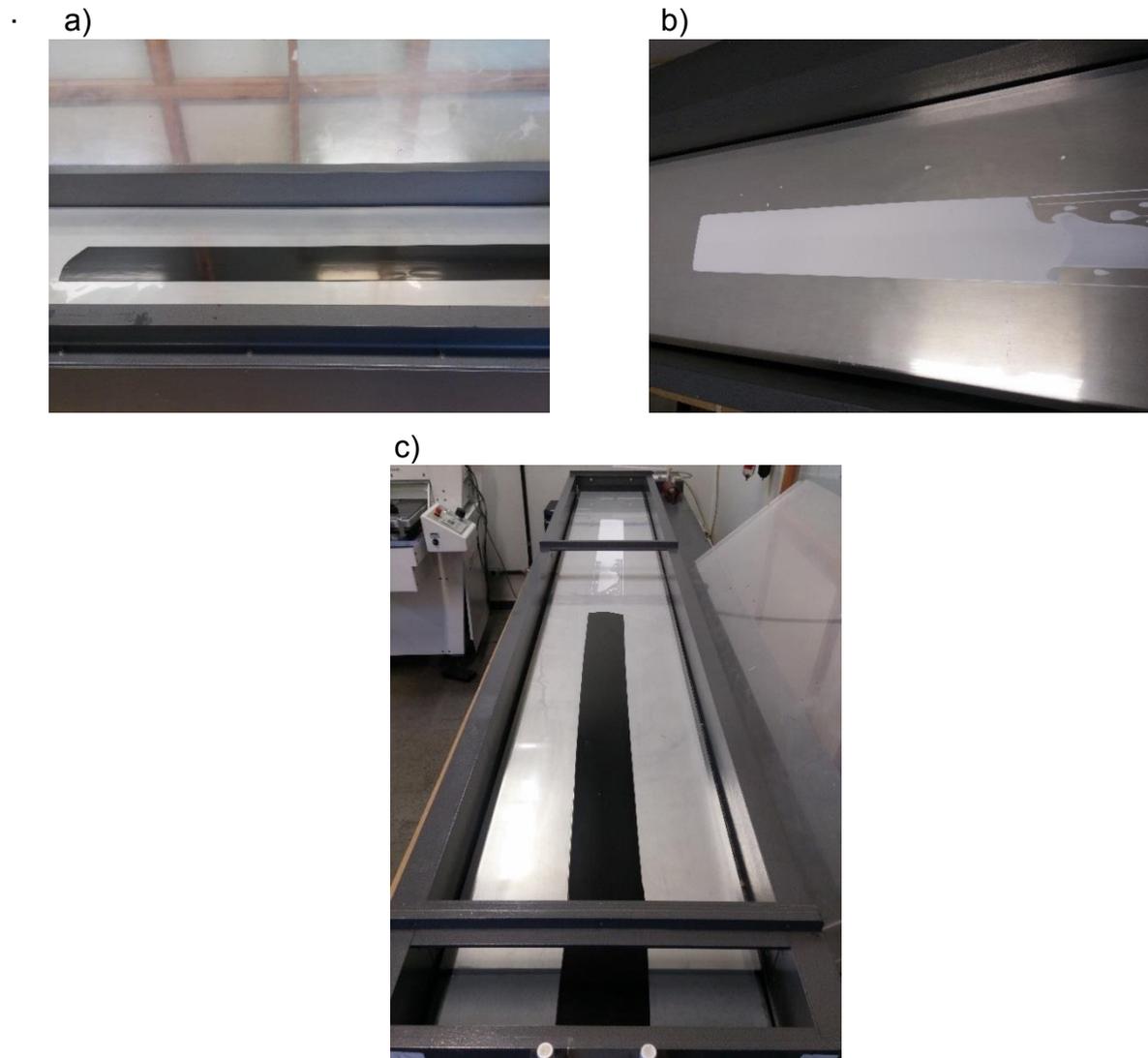


Figura 25 - Imagens (a) fita de anodo suporte, (b) fita de eletrólito e (c) fita de anodo e eletrólito.

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

As imagens de superfície e perfil do anodo suporte estão representadas na **figura 26**.

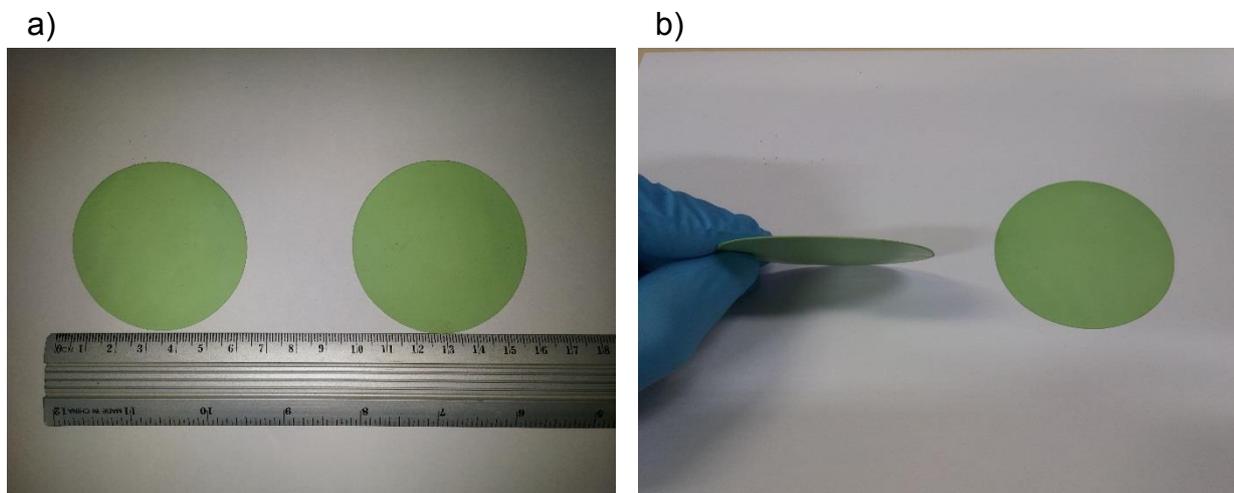
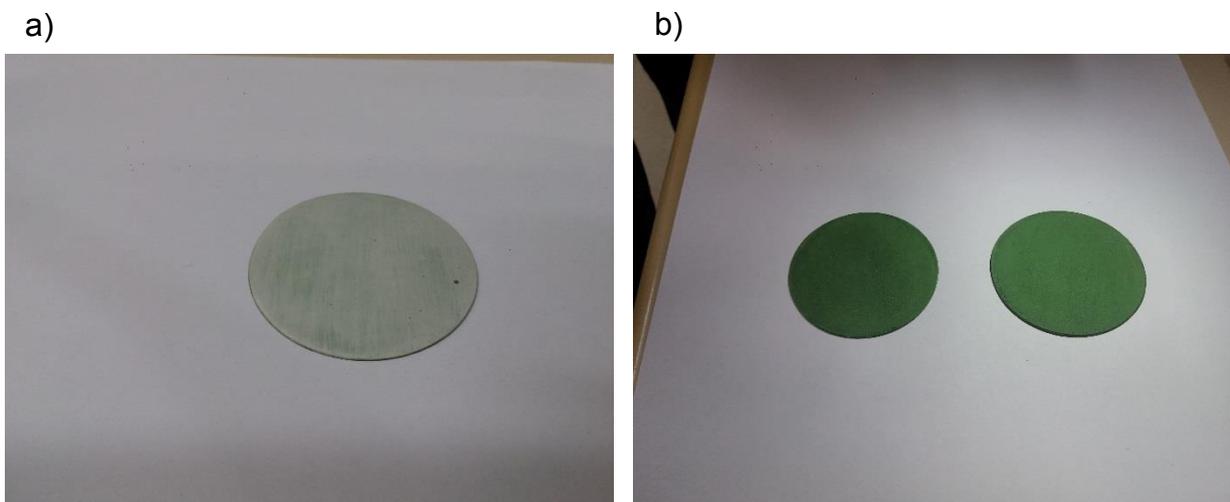


Figura 26 - Imagem do anodo suporte sinterizado a) superfície, b) perfil e superfície.

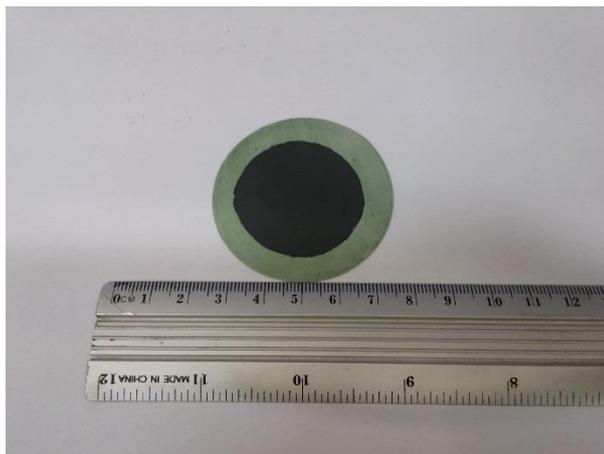
As imagens do anodo suporte, depois da etapa de sinterização, revelam que o substrato é plano e não apresenta defeito estrutural.

#### 5.4.1 Imagens das células durante as etapas de montagem.

As imagens das células, após a sinterização dos filmes depositados (eletrodo e eletrólito) estão representadas na **figura 27**.



c)



**Figura 27-** Imagens das células (a) após a sinterização dos eletrólitos, (b) após a sinterização do anodo e (c) após a sinterização do catodo.

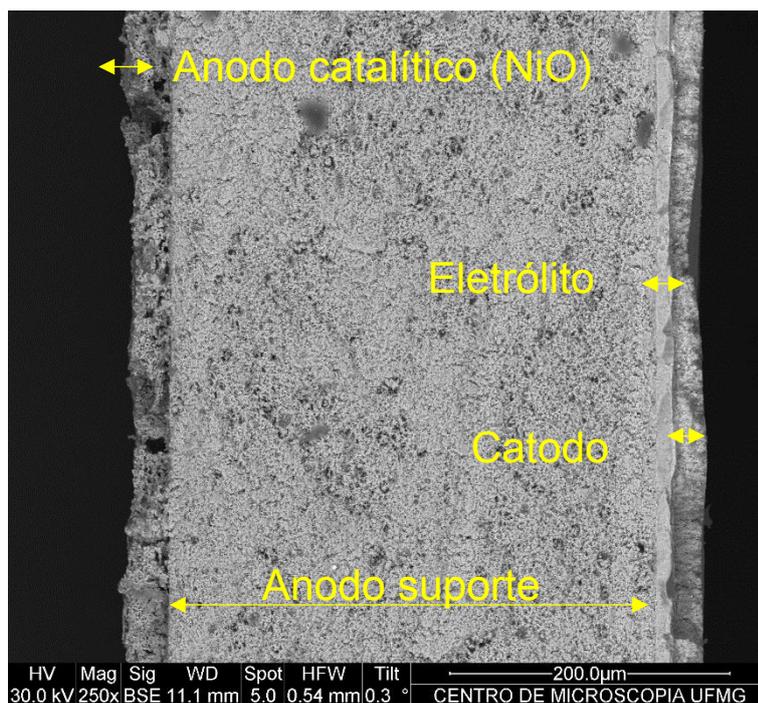
As imagens revelam que após a etapa de sinterização, de cada umas das camadas de eletrodo e eletrólito, as células apresentaram um bom nível de planicidade. As camadas de eletrólitos e eletrodo depositadas sobre anodo suporte são regulares e consistentes não apresentam falhas na sua estrutura. Isto é um fator que contribui para o bom desempenho das células nas medidas elétricas.

### 5.5 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da célula

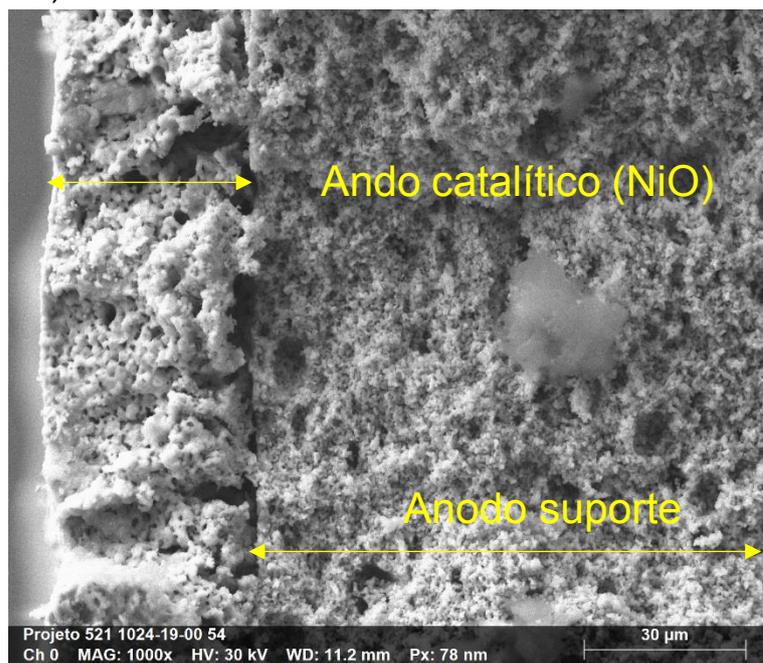
A partir da micrografia apresentada na **figura 28-a**, é possível verificar que todas as camadas constituintes da célula foram depositadas satisfatoriamente, sendo possível sua distinção com clareza. A micrografia apresentada na **figura 28-b**, demonstra a interface entre o anodo suporte e a camada catalítica, sem a presença do  $\text{MoO}_2$ . Observa-se que a camada de  $\text{NiO}$  não apresenta regularidade e sua aderência ao suporte não é satisfatória, tendo como consequência o descolamento e o surgimento de falhas na camada. A micrografia apresentada na **figura 28-c** apresenta o mapa químico da célula sem  $\text{MoO}_2$  e a partir dela pode-se constatar que não houve migração de elementos de uma camada para outra, o que poderia afetar o desempenho do material durante a operação da célula. A **figura 28-d** apresenta a micrografia da interface anodo suporte/anodo catalítico da célula contendo  $\text{MoO}_2$ . É possível observar, com clareza, que a introdução do  $\text{MoO}_2$  favoreceu a aderência da camada, não ocorrendo trincas e descolamentos da mesma. A camada depositada também é bastante regular, possuindo a mesma espessura em toda a sua extensão.

A **figura 28-e** apresenta o mapa químico da célula contendo  $\text{MoO}_2$  e a partir dela é possível constatar a presença do óxido na camada catalítica, com bastante homogeneidade em sua distribuição, evitando assim, pontos de concentração do óxido e favorecendo a reação de catálise em toda a superfície da camada e até mesmo em seu interior uma vez que esta possui alta porosidade.

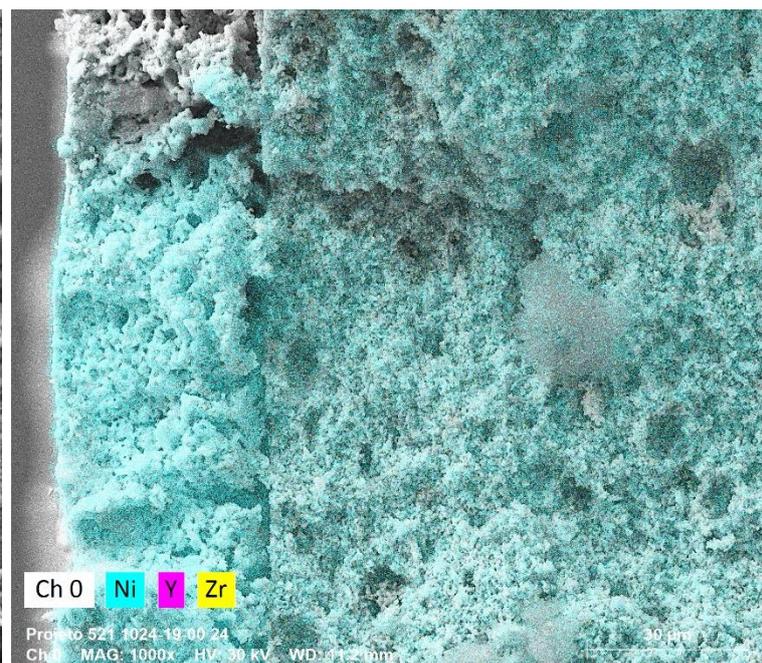
a)



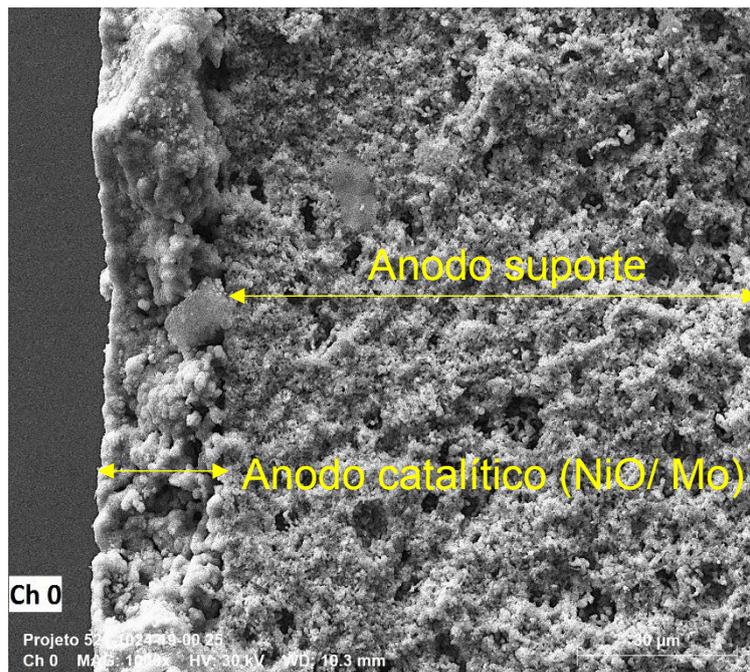
b)



c)



d)



e)

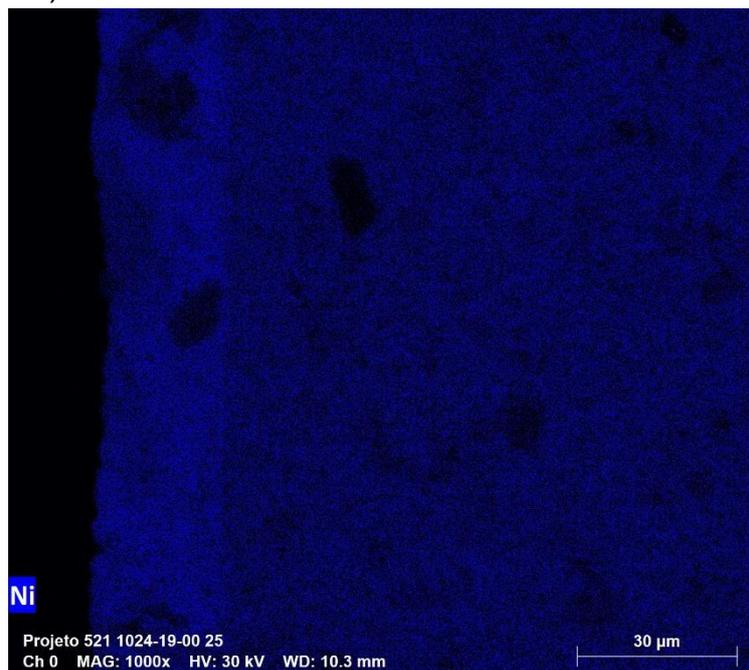


Figura 28 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura de camadas celulares. a) célula completa sem  $\text{MoO}_2$ , b) interface entre o ânodo de suporte e a camada catalítica, sem a presença de  $\text{MoO}_2$ , c) mapa químico da célula sem  $\text{MoO}_2$ , d) interface entre o ânodo de suporte e a camada catalítica, com a presença de  $\text{MoO}_2$ , e) mapa químico da célula com NiO.

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As micrografias da superfície da célula contendo o catalisador  $\text{MoO}_2$  são apresentadas na **figura 29**.

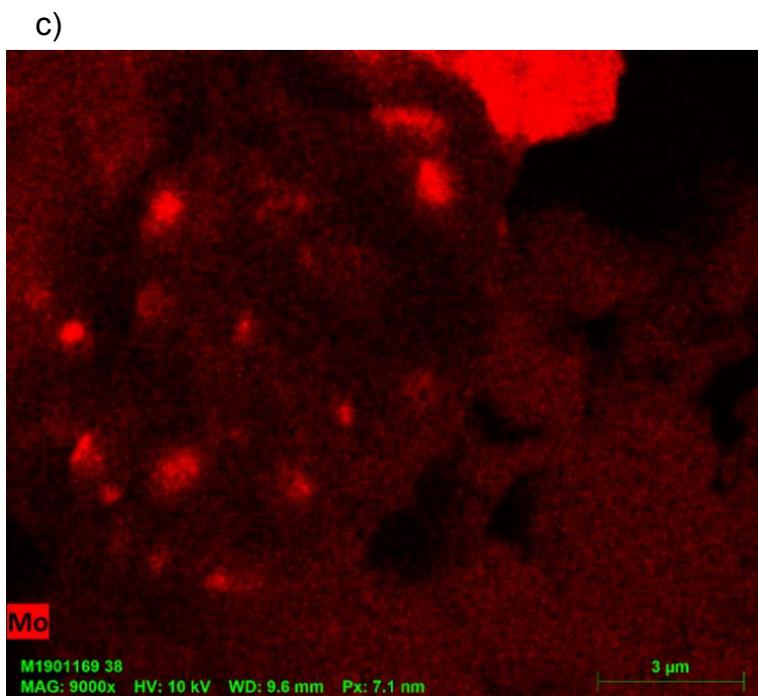
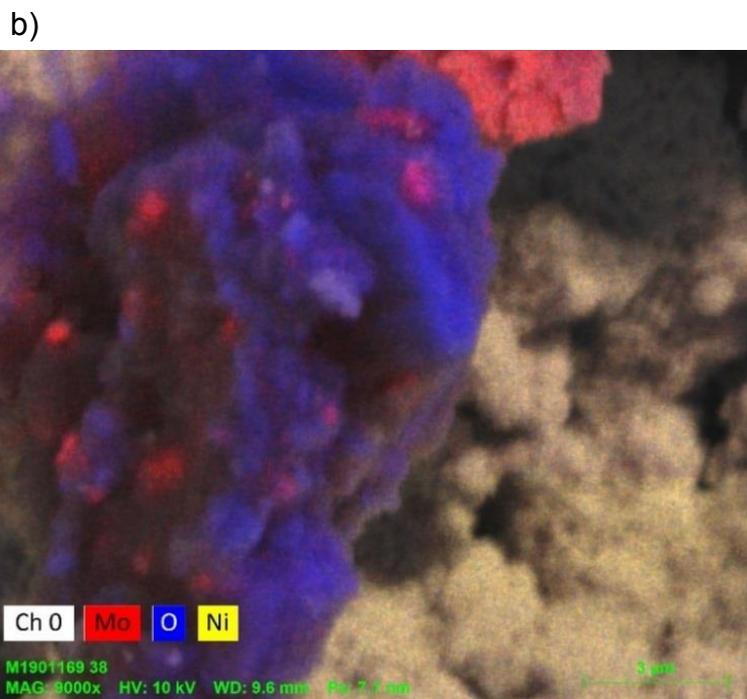
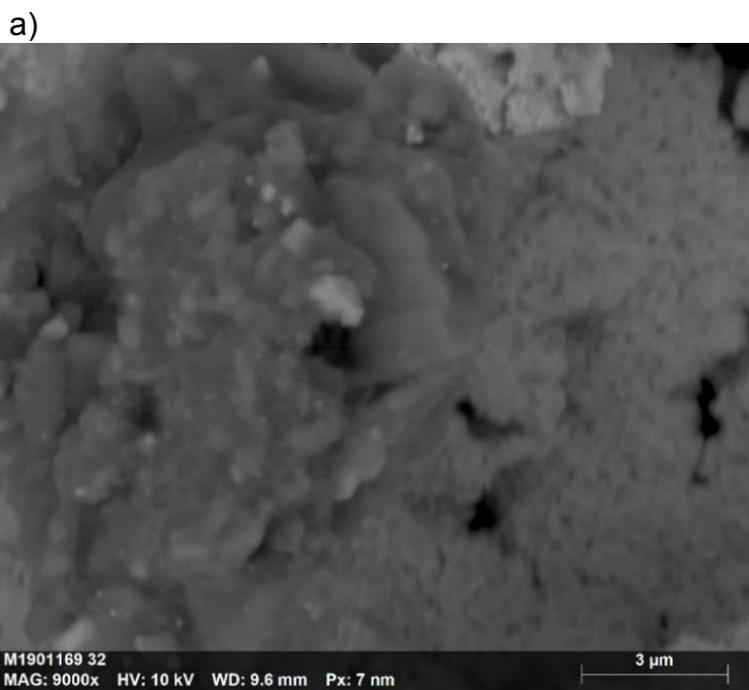


Figura 29 – Caracterização por microscopia eletrônica de varredura da superfície anódica da célula contendo o catalisador à base de  $\text{MoO}_2$ . a) superfície do anodo da célula, (b e c) mapa químico da superfície do anodo da célula.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura, na micrografia contendo o mapa químico na **figura 29 – (b e c)** foi possível confirmar a presença do catalisador  $\text{MoO}_2$  na camada anódica da célula. Várias tentativas de caracterização do catalisador  $\text{MoO}_2$  foram realizadas com fragmentos de diferentes células que continham o catalisador mencionado. Entretanto em apenas uma das tentativas foi possível confirmar a presença do  $\text{MoO}_2$ . Algumas possíveis explicações para esta dificuldade são: a baixa concentração do catalisador Mo, a superfície anódica não ser plana e a resposta atribuída ao Mo ser muito próximo dos elementos ouro e zircônia. A zircônia está presente no anodo suporte e no eletrólito da célula, já o ouro é usado para fazer a metalização e recobrimento da amostra. O fato das concentrações da zircônia e ouro na célula serem maior do que a concentração do  $\text{MoO}_2$ , aliados a proximidades do sinal emitidos pelo Au, Zr e o Mo dificultou a caracterização do Mo por meio da microscopia eletrônica de varredura.

### 5.6 Difração do raios X do fragmento da célula contendo o catalisador $\text{MoO}_2$ .

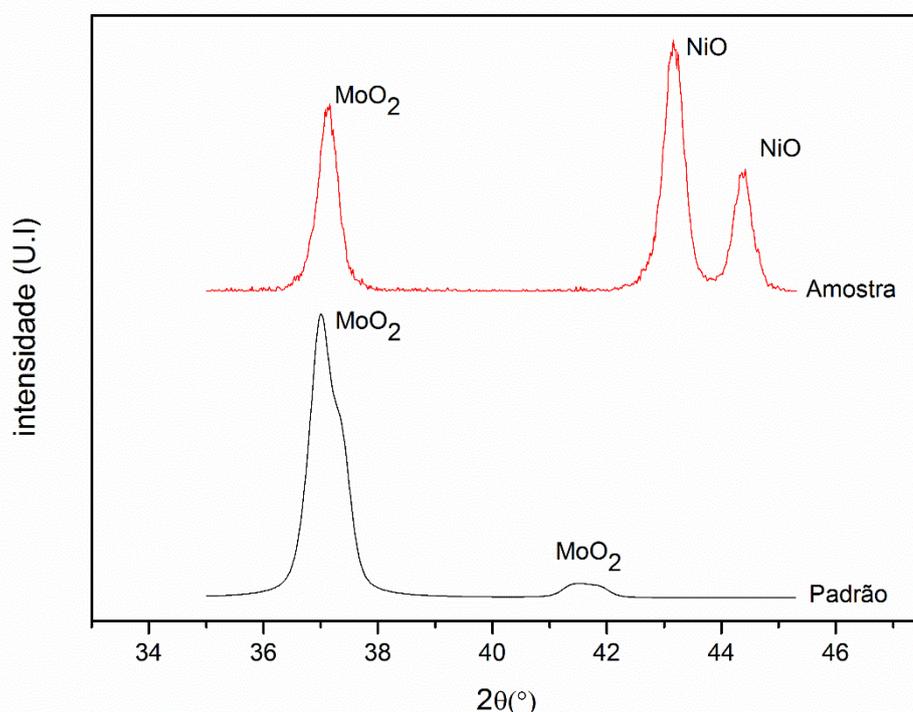


Figura 30 - Difratograma de raios – X da camada anódica contendo o  $\text{MoO}_2$ .

O difratograma de raios X da camada anódica contendo o  $\text{MoO}_2$ , **figura 30**, confirma a presença do catalisador no anodo da célula.

**5.7 Testes eletroquímicos com as células completas**

A avaliação de desempenho da célula bem como a sua capacidade de reforma, foram realizadas por meio das medidas eletroquímicas usando primeiramente o combustível hidrogênio e depois o combustível a ser reformado, o etanol. Variações no fluxo do combustível foram realizadas. Assim as células testadas neste trabalho com e sem catalisador foram avaliadas em três condições, medida I (foi usado o combustível de hidrogênio com o fluxo de 100mL/min), medida II (foi usado uma mistura de (água + etanol) na proporção de 3:1 e o fluxo do combustível foi de 0,03 mL/min) e medida III (foi usado um mistura de (água +etanol) na proporção de 3:1 e o fluxo do combustível foi de 0,06 mL/min).

O uso da proporção de 3 partes de água para uma de etanol está relacionado a cinética da reação de oxidação eletroquímica da molécula de etanol ( $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$ ) para impedir que a ligação C-C seja formada [107] . A proporção de carbono/água próximo da relação estequiométrica dificulta a formação de coque [96].

Na **tabela 30** estão indicados os fluxos dos combustíveis utilizados, nas células sem e com catalisador na camada anódica, nas medidas I, II e III.

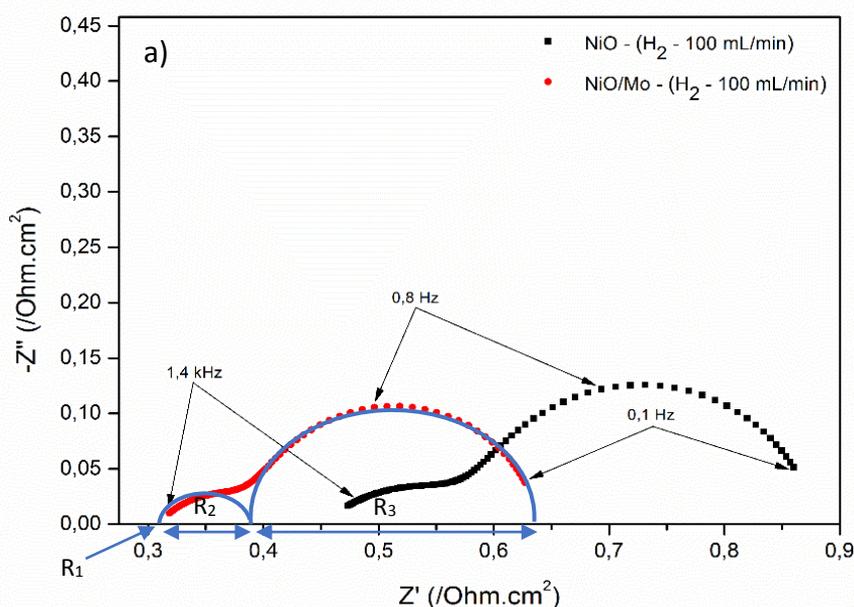
**Tabela 29 - Fluxos dos gases e combustíveis.**

Medida I		Medida II		Medida III	
Fluxo(mL/min)		Fluxo(mL/min)		Fluxo(mL/min)	
H <sub>2</sub>	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,03	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,06
O <sub>2</sub>	400	O <sub>2</sub>	400	O <sub>2</sub>	400

Na medida I foi utilizado o combustível de hidrogênio como padrão para verificar o comportamento da célula em relação ao desempenho de potência e de resistência elétrica. Na medida II (fluxo de 0,03 mL/min) foi utilizado uma mistura de água e etanol na proporção de 3:1 com objetivo de avaliar o desempenho da célula durante a reforma do combustível comparando o resultado com aquele obtido usando o hidrogênio. Já na medida III, foi mantido a mesma proporção entre o etanol e água e o fluxo desta mistura foi dobrado (0,06 mL/min) na tentativa de otimizar o fluxo do combustível de reforma por meio do desempenho de potência e de resistência elétrica da célula.

Na **figura 31 – (a, b e c)** estão representados os diagramas de impedância no plano Nyquist para as células I (anodo de NiO) e II (anodo de NiO/Mo), alimentadas com os combustíveis hidrogênio como padrão e etanol para os testes de reforma, respectivamente, referentes as medidas I, II e III.

Os resultados de impedância presentes na **tabela 30** mostraram que, nas medidas utilizando hidrogênio como combustível, a célula contendo anodo de NiO apresentou resistência elétrica em alta frequência maior em relação a célula contendo o anodo de NiO/Mo. Este comportamento pode ser atribuído à melhora de aderência da camada anódica devido à adição de Mo, favorecendo o contato triplo. O mesmo comportamento foi observado nos testes com etanol. Em relação a resistência elétrica total da célula, a utilização do anodo com Mo promoveu uma redução significativa na resistência elétrica da célula, tanto para as medidas em hidrogênio quanto para as medidas em etanol. Tal fato, leva a concluir que o Mo também atua como catalisador na reação anódica, além de se demonstrar como um promissor agente de reforma para PaCOS com anodo de NiO. Ao dobrar o fluxo de etanol (medida III) observou-se um aumento na resistência de polarização da célula. Este aumento está relacionado com o limite da capacidade de reforma do anodo catalítico, porém a camada foi eficiente considerando que o aumento na resistência elétrica observado foi relativamente pequeno 10% e 25% respectivamente para as medidas usando a célula com Mo e sem catalisador.



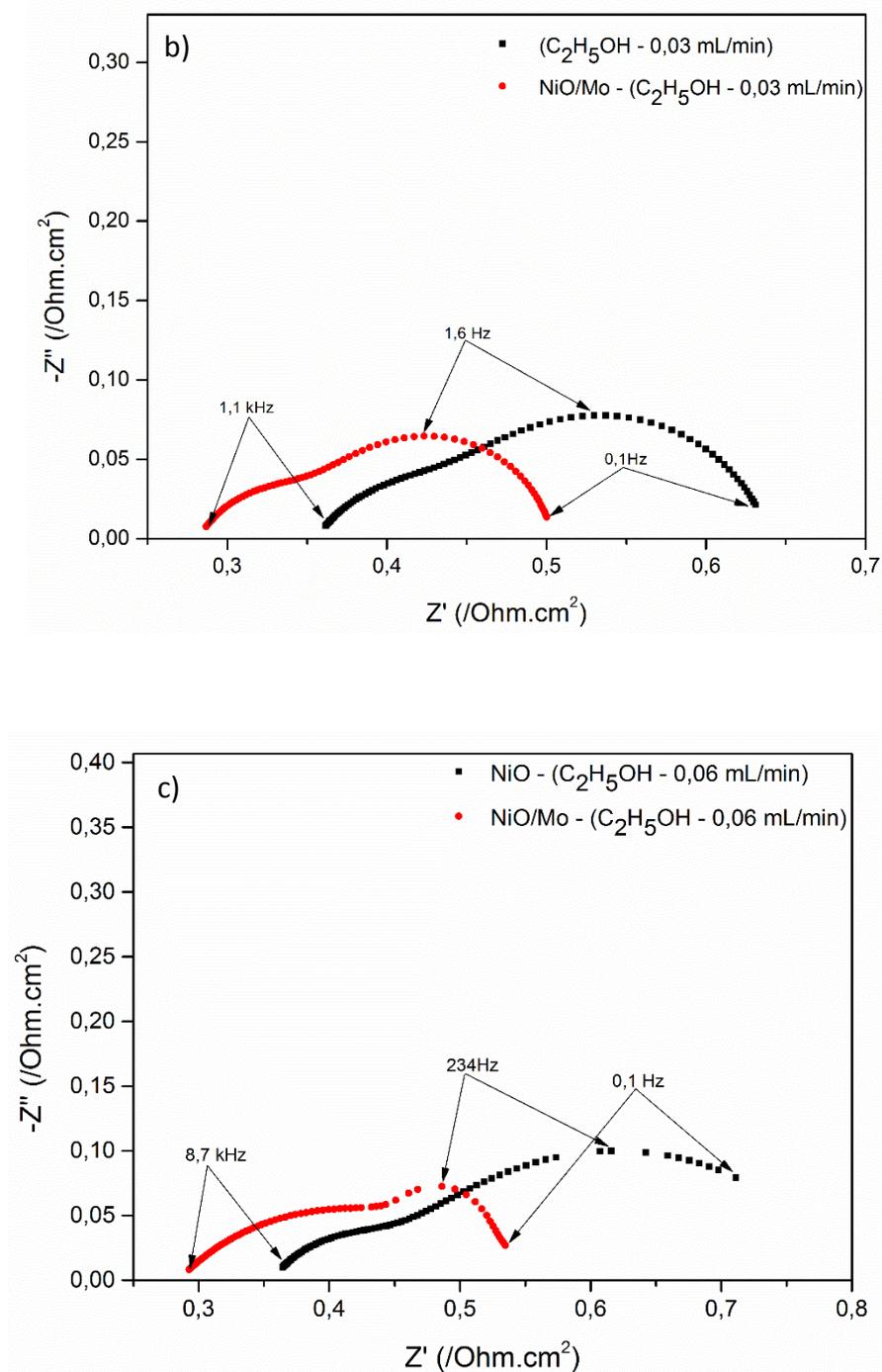


Figura 31 – Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido a 740 °C para células com ânodos de NiO e NiO/Mo (a) operando com H<sub>2</sub> (b e c) operando com C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Na **tabela 30** encontram-se os circuitos equivalentes ajustados para cada uma das células produzidas, bem como, os valores dos parâmetros do circuito referentes

as duas células I e II, completas, testadas com diferentes combustíveis. Os dados foram obtidos a partir das simulações de impedância realizados.

**Tabela 30 - Parâmetros do circuito equivalentes ajustados e obtidos no programa Z-view.**

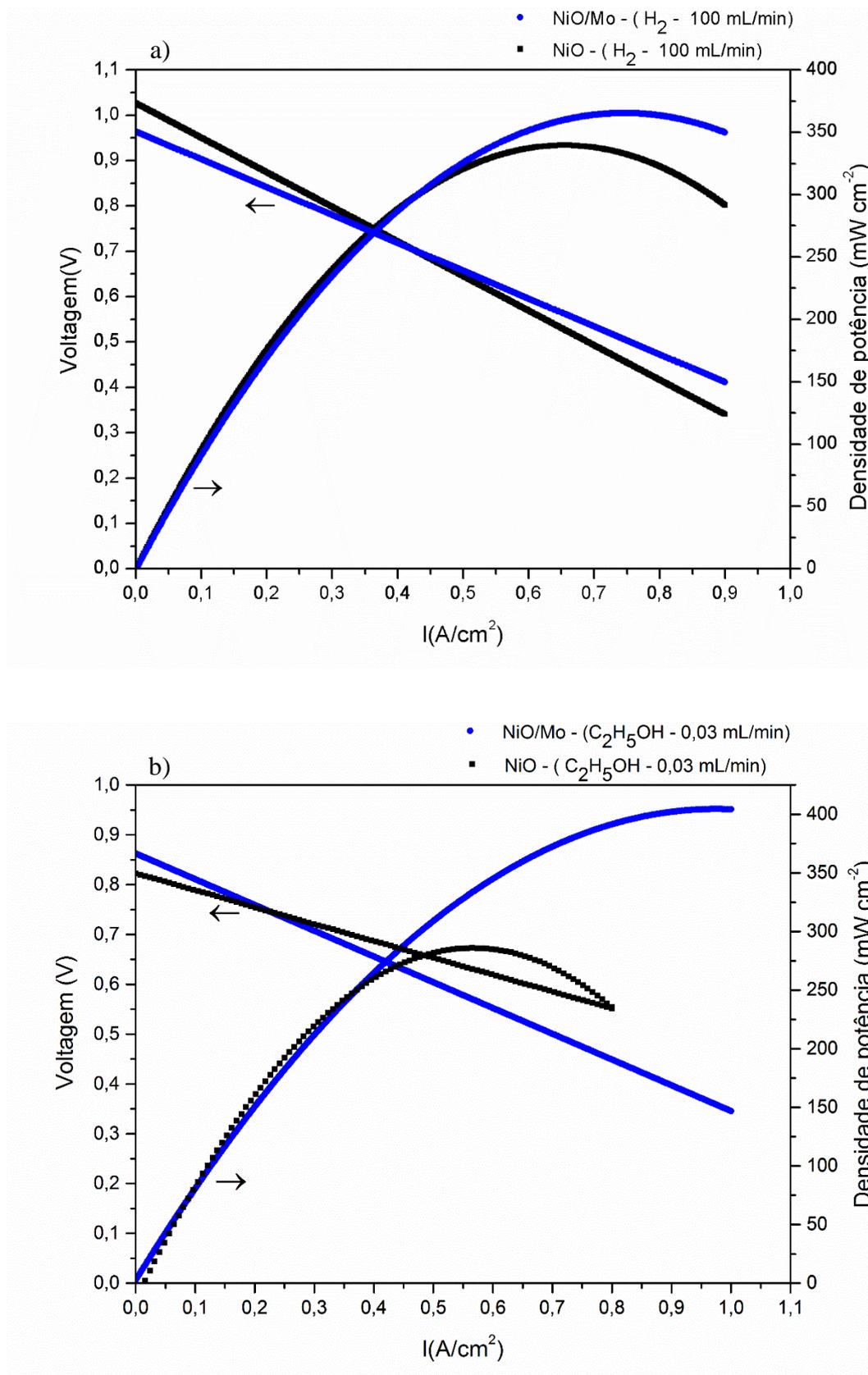
Medida	Célula	Simbolo da curva	R <sub>1</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>3</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	R <sub>total</sub> / Ohm.cm <sup>2</sup>	Circuito proposto
I	I	■	0,45	0,15	0,28	0,88	
	II	●	0,31	0,09	0,24	0,64	
II	I	■	0,36	0,10	0,18	0,64	
	II	●	0,28	0,09	0,14	0,51	
III	I	■	0,36	0,10	0,34	0,80	
	II	●	0,28	0,25	0,04	0,57	

Na medida III, os valores da resistência elétrica total obtido para ambas as células, usando o fluxo de etanol de 0,06 mL/min foi maior do que os valores obtidos para as mesmas células na medida II. Uma possível explicação para o observado neste experimento deve ser a instabilidade de operação da célula, provocada pelo aumento do fluxo de etanol.

### 5.8 Avaliação da reforma interna a partir das medidas de potência das células produzidas

Os testes realizados tiveram como objetivo analisar a capacidade do anodo catalisador em operar com etanol, realizando a reforma interna deste combustível. Os resultados obtidos para reforma do etanol com a célula contendo o Mo, como catalisador, foram comparados com os valores obtidos para a célula sem o catalisador. O primeiro teste foi realizado com combustível hidrogênio em ambas as células (I) NiO e (II) NiO/MoO<sub>2</sub> e os resultados revelaram, **Figura 32 a**, que o desempenho das células operando com hidrogênio são semelhantes. O segundo teste foi realizado com as duas células usando o etanol como combustível com o fluxo de 0,03 mL/min e o desempenho da célula contendo o catalisador foi superior ao da célula sem catalisador, **Figura 32 b**. Na medida II a potência máxima da célula contendo o catalisador foi 35% maior em relação a potência da célula sem o catalisador. O último teste foi realizado usando o etanol com o fluxo de 0,06 mL/min e novamente a célula contendo o catalisador apresentou o melhor desempenho, **Figura 32 c**. Na medida III a potência máxima da célula com catalisador foi superior ao da célula sem catalisador em 22%.

A **figura 32** apresenta os valores máximos de potência fornecidos pelas células (I) anodo de NiO e (II) anodo de NiO/MoO<sub>2</sub>, operando tanto com hidrogênio, quanto com etanol.



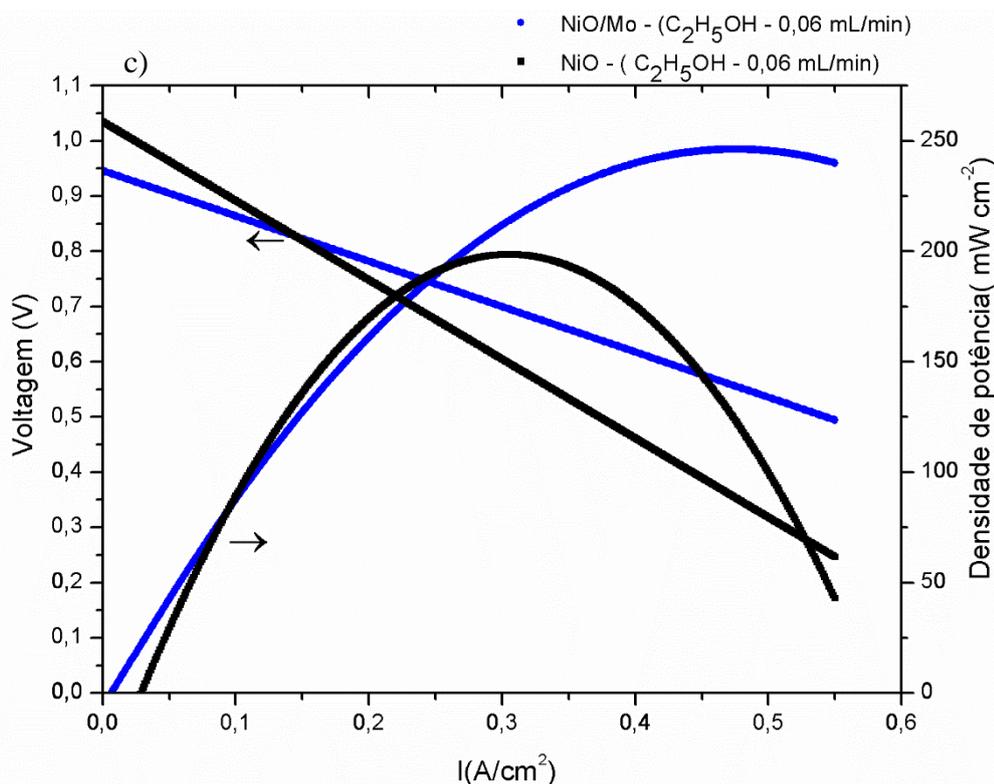


Figura 32- Curvas de densidade de potência a 740°C. (a) H<sub>2</sub> (100 mL / min) (b) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (0,03 mL / min) e (c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (0,06 mL / min).

Nas medidas utilizando hidrogênio como combustível, a potência gerada foi de 339 mW cm<sup>-2</sup> e 365 mW cm<sup>-2</sup> para as células contendo anodo de NiO e anodo de NiO/Mo respectivamente. Este resultado demonstra que a introdução de Mo no anodo de NiO não influencia negativamente na operação da célula.

O melhor resultado obtido na pesquisa referente aos catalisadores de combustíveis em SOFCs, presente na introdução desta dissertação, foi superior a 1000 mW cm<sup>-2</sup>, obtido com o catalisador de níquel-ferro na reforma do metano a 750 °C e a célula possui na sua composição uma camada de anodo funcional. Para os combustíveis de cadeia longa o melhor resultado foi de 405 mW cm<sup>-2</sup>, obtido com o anodo de (NiMo-CZ), contendo o Mo e Ce como catalisadores, além do níquel, na reforma da gasolina a 750 °C. O melhor resultado obtido, usando uma mistura de etanol e água na proporção de 1:3, foi de 275 mW cm<sup>-2</sup>, com o catalisador de (NiCu) a 800 °C. Considerando que a célula apresentada neste trabalho não possui camada funcional e comparando os resultados obtidos usando a mistura de etanol e água na proporção de 1:3, da célula (II) NiO/Mo na medida (II), resistência elétrica: 0,51 ohm.cm<sup>-2</sup> e densidade de potência: 404 mW cm<sup>-2</sup> com os resultados dos trabalhos apresentados na introdução, conclui-se que o molibdênio é um catalisador eficiente e

promissor para reforma de combustíveis de cadeia curta em SOFCs, principalmente na reforma de etanol.

Para as medidas em etanol, observou-se que o anodo de NiO/Mo atuou de forma satisfatória como reformador e a potência de  $404 \text{ mW cm}^{-2}$  atingida pela célula contendo o Mo, na medida II, foi superior a potência de  $339 \text{ mW cm}^{-2}$  obtida com a mesma célula na medida I com injeção direta de hidrogênio. Na medida II utilizando fluxo de  $0,03 \text{ mL/min}$  de etanol, observou-se que a célula sem Mo gerou uma potência de  $285 \text{ mW cm}^{-2}$  menor comparado com aquela de  $404 \text{ mW cm}^{-2}$  obtida com o catalisador no mesmo fluxo. O aumento do fluxo do combustível para  $0,06 \text{ mL/min}$  diminuiu a potência das células sem e com o Mo, entretanto a potência da célula com o catalisador é maior do que a potência da célula sem o Mo. O fato de ambas as células terem a sua potência reduzidas ao dobrar o fluxo de etanol para  $0,06 \text{ mL/min}$  indica que o fluxo utilizado é superior a quantidade de combustível que as células conseguem reformar.

### 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. Além dos objetivos predeterminados foi possível realizar a otimização de fitas de anodo suporte e de eletrólito sem defeitos. O controle das variáveis do processo de obtenção de fitas de anodos, tais como uso de pó, suspensão, formadores de poros e tratamento térmico, permitiu a construção de suporte de anodo circulares de grande diâmetro. 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 do controle dos meios de produção mencionados, foi possível construir células grandes sem problemas estruturais, suportadas por anodo, contendo um anodo de NiO poroso com catalisador à base de MoO<sub>2</sub>. Vale lembrar que está é primeira vez que estes resultados são obtidos no LaMPaC. A presença de camadas funcionais na célula promoveu uma melhora tanto na potência, quanto na diminuição da resistência elétrica da célula. Embora a célula produzida, possua uma configuração simples (sem a presença de camadas funcionais) o desempenho da célula contendo o catalisador na medida I, apresentou um valor de resistência elétrica 27% menor comparado ao resultado sem o catalisador na medida. A potência da célula com Mo foi maior comparado com a potência obtida com a célula sem catalisador na medida I. Já nos testes de reforma do combustível (medida II e medida III) a célula contendo o catalisador apresentou uma resistência elétrica menor e uma potência maior comparados aos valores obtidos pela célula sem o catalisador. A partir destes resultados pode se afirmar que o anodo desenvolvido foi capaz de realizar a reforma do combustível etanol de forma satisfatória.

### **7 Sugestões de continuidade do trabalho**

Otimizar da técnica de serigrafia para deposição das camadas de eletrodo e eletrólito a fim de permitir um maior controle da espessura do filme a ser depositados. O uso desta técnica permitirá maior reprodutibilidade comparada com uso do pincel.

Aumentar a quantidade de agentes formadores de poros utilizados na produção da fita de eletrodo e também nas suspensões de anodo com objetivo de obter uma microestrutura mais porosa.

Otimizar os parâmetros que influenciam a temperatura de sinterização das diferentes camadas da célula tendo como objetivo a sua diminuição.

Testar novas configurações de célula, inserindo camadas funcionais de catodo e/ou anodo para promover melhora da resistência elétrica e potência da célula. O uso de camadas funcionais favorecem o contato entre as camadas e melhora a aderência entre elas, além de aumentar o número de regiões de contato triplo.

Variar a concentração e o tipo de catalisador na camada anódica para otimizar o desempenho eletroquímico da célula.

### 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [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.
- [2] T. L. Frölicher, "Strong warming at high emissions," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 6, no. 9, pp. 823–824, 2016.
- [3] J. Bae, S. Lee, S. Kim, J. Oh, S. Choi, M. Bae, I. Kang, and S. P. Katikaneni, "Liquid fuel processing for hydrogen production: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 44, pp. 19990–20022, 2016.
- [4] N. Radenahmad, A. Ahmed, P. Iskandar, S. M. H. Rahman, S. Eriksson, and A. K. Azad, "Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review," vol. 57, pp. 1347–1358, 2016.
- [5] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, and M. R. Somalu, "A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015.
- [6] A. Lanzini, H. Madi, V. Chiodo, D. Papurello, S. Maisano, M. Santarelli, and J. Van herle, "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.
- [7] 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.
- [8] M. F. Hasanabadi, A. H. Kokabi, A. Nemati, and S. Z. Ajabshir, "ScienceDirect Interactions near the triple-phase boundaries metal / glass / air in planar solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–9, 2017.
- [9] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, and S. Tao, "Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. September 2017, pp. 761–780, 2018.
- [10] 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.
- [11] N. M. Sammes and B. R. Roy, “Cathode materials for solid oxide fuel cells a review,” pp. 25–33, 2009.
- [12] Y. N. Kim, J. H. Kim, A. Huq, M. P. Paranthaman, and A. Manthiram, “(Y<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>)Ba(Co,Zn)<sub>4</sub>O<sub>7</sub> cathodes with superior high-temperature phase stability for solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 214, pp. 7–14, 2012.
- [13] A. M. Abdalla, S. Hossain, A. T. Azad, P. M. I. Petra, F. Begum, S. G. Eriksson, and A. K. Azad, “Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. September 2017, pp. 353–368, 2018.
- [14] N. Hedayat, Y. Du, and H. Ilkhani, “Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, no. April, pp. 1221–1239, 2017.
- [15] D. Ding, X. Li, Y. Lai, and M. Liu, “Environmental Science Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration,” pp. 552–575, 2014.
- [16] J.-H. Lee, J.-H. Lee, B.-K. Kim, K. J. Yoon, J.-W. Son, M. Park, C. Jeong, H. Kim, and J. Hong, “Design and processing parameters of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-based cathode for anode-supported planar solid oxide fuel cells (SOFCs),” *J. Power Sources*, vol. 297, pp. 370–378, 2015.
- [17] Z. Shi, F. Meng, H. Zhao, J. Wang, and T. Xia, “Praseodymium-deficiency Pr<sub>0.94</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> double perovskite: A promising high performance cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 741–750, 2015.
- [18] S. RAYMENT, C.; SHERWIN, *Introduction To Fuel Cell Technology*. Department Of Aerospace And Mechanical Engineering University Of Notre Dame, U.S.A, 2003.
- [19] “Low temperature phase transitions of the SrMo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Mg and Ga) perovskites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 482–488, Oct. 2017.
- [20] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, and L. J. Gauckler, “Materials design for perovskite SOFC cathodes,” *Monatshefte fur Chemie*, vol. 140, no. 9, pp. 985–999, 2009.
- [21] 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, 2016.
- [22] M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, A. Ali, P. Tiwari, B. Zhu, A. Rafique, A. Ali, M. Kaleem Ullah, and A. Usman, “A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell’s Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance,” *Appl. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 75, 2016.
- [23] 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.
- [24] A. J. Jacobson, “Materials for Solid Oxide Fuel Cells,” *Chemis*, vol. 22, pp. 660–674, 2010.
- [25] “Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : A review,” *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 4–16, 2012.
- [26] L. Mingyi, Y. Bo, X. Jingming, and C. Jing, “Influence of pore formers on physical properties and microstructures of supporting cathodes of solid oxide electrolysis cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2670–2674, 2010.
- [27] M. Kim, J. Lee, and J. H. Han, “Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2475–2482, 2011.
- [28] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 141–337, 2015.
- [29] H. Li, L. Jia, C. Xia, J. Yu, Z. Wang, Y. Li, and Y. Zhao, “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.
- [30] F. S. da Silva and T. M. de Souza, “Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 41, pp. 26020–26036, 2017.
- [31] 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.
- [32] 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.

## CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [33] 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.
- [34] S. Co, O. Fe, Z. Liu, M. Han, and W. Miao, "Preparation and characterization of graded cathode  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ," vol. 173, pp. 837–841, 2007.
- [35] 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.
- [36] E. C. S. Transactions and T. E. Society, "Investigation of Co Doped CGO Buffer Layer for Intermediate-temperature SOFC Z. Wang," vol. 16, no. 51, pp. 203–210, 2009.
- [37] D. Marinha, J. Hayd, L. Dessemond, E. Ivers-Tiffée, and E. Djurado, "Performance of  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-x}$  double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5084–5090, 2011.
- [38] R. S. PHAM, A. Q. ; GLASS, *Method of fabrication of high power density Solid Oxide Fuel Cells*. US. Pat. 7, 4222, 766 B2, 2008.
- [39] Möbius H-H., *Chapter2 - HistoryHigh Temp Solid Oxide Fuel Cells*. 2003.
- [40] I. J. Ghosh A, Azad A, "Study of Ga Doped LSCM as an Anode for SOFC," *Trans. E C S Soc. Electrochem.*, vol. 35, no. 1, pp. 1337–1343, 2011.
- [41] B. Cook, "Introduction to fuel cells and hydrogen technology," *Eng. Sci. Educ. J.*, vol. 11(6), pp. 205–216, 2002.
- [42] S. C. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology S.C.," vol. 135, pp. 305–313, 2000.
- [43] J. M. Andújar and F. Segura, "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2309–2322, 2009.
- [44] "Fuel Cell Origins." [Online]. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm>.
- [45] N. Beling Hikosaka, *Fuel cells. Current technology challenges and future research needs*. .
- [46] EG & G Technical Services I, *Fuel Cell Handbook. Fuel Cell*. 2004.
- [47] "Nanotechnology in Fuel Cells." [Online]. Available: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3032>.

- [48] “Development of handy fuel cell system.” [Online]. Available: <https://phys.org/news/2013-03-handy-fuel-cell.html>.
- [49] T. Ishihara, “Nanomaterials for advanced electrode of low temperature solid oxide fuel cells (SOFCs),” *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 5, pp. 469–477, 2016.
- [50] “Next generation fuel cells.” [Online]. Available: <https://www.ntnutechzone.no/en/2017/01/next-generation-fuel-cells/>.
- [51] L. S. Mahmud, A. Muchtar, and M. R. Somalu, “Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. January, pp. 105–116, 2017.
- [52] F. Ramadhani, M. A. Hussain, H. Mokhlis, and S. Hajimolana, “Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. February 2016, pp. 460–484, 2017.
- [53] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, and Y. Kaplan, “A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1101–1121, 2016.
- [54] F. P. Nagel, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz, and A. Wokaun, “Performance comparison of planar, tubular and Delta8 solid oxide fuel cells using a generalized finite volume model,” *J. Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 143–164, 2008.
- [55] K. M. Takashi Ryu, Taku Okamoto, Chunhong Chen, Shigenori Ito and T. K. and T. Ichigi, “Fabrication and Characterization of the Gas Channel Integrated SOFC Cells,” *ECS Trans.*, pp. 735–741, 2007.
- [56] S. Lee, Y. Kwon, S. Hyun, D. H. Yoon, J. Bae, J. Kim, T. ho Kwon, G. Bae, J. Won, K. Park, J. Suh, and S. Lee, “Fabrication and operation of a 6 kWe class interconnector-type anode-supported tubular solid oxide fuel cell stack,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 24, pp. 12884–12893, 2014.
- [57] S.-H. Pi, C.-O. Park, J.-W. Lee, S.-B. Lee, S.-J. Park, R.-H. Song, and T.-H. Lim, “Performance and Durability of Anode-Supported Flat-Tubular Solid Oxide Fuel Cells with Ag-Infiltrated Cathodes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 10, pp. 7668–7673, 2014.
- [58] C. Yang, C. Jin, M. Liu, and F. Chen, “Electrochemistry Communications Intermediate temperature micro-tubular SOFCs with enhanced performance and

- thermal stability,” *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 231–234, 2013.
- [59] E. C. S. Transactions and T. E. Society, “Fabrication and Characterization of Light-weighted Micro Tubular SOFCs T. Suzuki,” vol. 11, no. 33, pp. 107–112, 2008.
- [60] N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, “Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack,” *J. Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 428–434, 2005.
- [61] Y. Du and N. M. Sammes, “Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells,” vol. 136, pp. 66–71, 2004.
- [62] K. Kendall and M. Palin, “A small solid oxide fuel cell demonstrator for microelectronic applications,” vol. 71, pp. 268–270, 1998.
- [63] T. Kato, M. Dokiya, T. L. Nguyen, Y. Iimura, A. Negishi, A. Kobayashi, Z. Cai, K. Nozaki, K. Hosoda, K. Kato, T. Honda, and M. Shiono, “Fabrication and Characterization of Anode-Supported Tubular SOFCs with Zirconia-Based Electrolyte for Reduced Temperature Operation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 8, p. A1230, 2004.
- [64] Y. Yoo, Y. Wang, X. Deng, D. Singh, and J. G. Legoux, “Metal supported tubular solid oxide fuel cells fabricated by suspension plasma spray and suspension high velocity oxy-fuel spray,” *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 307–311, 2012.
- [65] “Fabrication of Thin Ceramic S S for Capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 30, no. 8, pp. 237–242, 1947.
- [66] F. C. Krebs, “Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009.
- [67] 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.
- [68] J. PAN, G. L. TONKAY, and A. QUINTERO, “Screen Printing Process Design of Experiments for Fine Line Printing of Thick Film Ceramic Substrates,” *J. Electron. Manuf.*, vol. 9, no. 3, pp. 203–213, 1999.
- [69] F. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjær, M. Biancardo, and J. Alstrup, “Large area plastic solar cell modules,” vol. 138, no. May 2005, pp. 106–111, 2007.
- [70] F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen,

- J. Fyenbo, K. Larsen, and J. Kristensen, "A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 422–441, 2009.
- [71] 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.
- [72] M. R. Somalu and N. P. Brandon, "Rheological studies of nickel/scandia-stabilized-zirconia screen printing inks for solid oxide fuel cell anode fabrication," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 4, pp. 1220–1228, 2012.
- [73] P. Ried, A. Brönstrup, C. Lorenz, P. Holtappels, W. Sitte, T. Graule, and N. H. Menzler, "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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] W. S. Hsieh, P. Lin, and S. F. Wang, "Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 6, pp. 2859–2867, 2013.
- [77] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, "Studies of spin-coated polymer films," *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, vol. 101, pp. 174–201, 2005.
- [78] 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.
- [79] Y. Liu, "Development of micro-tubular SOFCs with an improved performance via nano-Ag impregnation for intermediate temperature operation," vol. 9, pp. 1918–1923, 2007.
- [80] B. Kusz, P. Jasinski, J. Karczewski, S. Molin, M. Gazda, and B. Bochentyn, "Solid oxide fuel cells with Ni-infiltrated perovskite anode," *Solid State Ionics*, vol. 221, pp. 11–14, 2012.

- [81] 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.
- [82] C. Ozgur Colpan, D. Ibrahim, and H. Feridun, "A review on macro-level modeling of planar solid oxide fuel cells C.," *Int. J. energy Res.*, vol. 32, no. 32, pp. 336–355, 2008.
- [83] 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.
- [84] H. Shi, G. Yang, Z. Liu, G. Zhang, R. Ran, Z. Shao, W. Zhou, and W. Jin, "High performance tubular solid oxide fuel cells with BSCF cathode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 13022–13029, 2012.
- [85] D. Wang, J. Wang, C. He, Y. Tao, C. Xu, and W. G. Wang, "Preparation of a Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> interlayer for intermediate-temperature solid oxide fuel cells by spray coating," *J. Alloys Compd.*, vol. 505, no. 1, pp. 118–124, 2010.
- [86] 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.
- [87] H. Shi, G. Yang, Z. Liu, G. Zhang, R. Ran, Z. Shao, W. Zhou, and W. Jin, "High performance tubular solid oxide fuel cells with BSCF cathode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 13022–13029, 2012.
- [88] 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.
- [89] C. G. Fonseca, R. M. F. Basaglia, M. C. Brant, T. Matencio, and R. Z. Domingues, "Study of the rheological behavior of an anode slurry and the microstructural properties of an anode functional film obtained by spray coating," *Powder Technol.*, vol. 192, no. 3, pp. 352–358, 2009.
- [90] Y. P. and P. S. Deep Prakasha, Thibaud Delahayeb, Olivier Joubertc, Maria Teresa Caldesd, "Design and Evaluation of SOFC Based on BaIn<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2.85</sub> Electrolyte and Ni/BaIn<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2.85</sub> Cermet Anode," vol. 7, no. 1, pp. 2343–2350,

- 2007.
- [91] R. Yan, D. Ding, B. Lin, M. Liu, G. Meng, and X. Liu, "Thin yttria-stabilized zirconia electrolyte and transition layers fabricated by particle suspension spray," *J. Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 567–571, 2007.
- [92] A. Kaiser and R. Lutz, "Uniaxial hydraulic pressing as shaping technology for advanced ceramic products of larger size," *InterCeram Int. Ceram. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 230–234, 2011.
- [93] Z. J. Fergus JW, Hui R, Li X, Wilkinson DP, *Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance*. 2016.
- [94] Q. Liu, X. Dong, C. Yang, S. Ma, and F. Chen, "Self-rising synthesis of Ni – SDC cermets as anodes for solid oxide fuel cells," vol. 195, no. 3, pp. 1543–1550, 2010.
- [95] H. Choi, G. Y. Cho, and S. Cha, "Fabrication and Characterization of Anode Supported YSZ / GDC Bilayer Electrolyte SOFC Using Dry Press Process," vol. 1, no. 2, pp. 95–99, 2014.
- [96] 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.
- [97] M. Liu, M. E. Lynch, K. Blinn, F. M. Alamgir, and Y. Choi, "Rational SOFC material design: New advances and tools," *Mater. Today*, vol. 14, no. 11, pp. 534–546, 2011.
- [98] M. D. Fernandes, S. T. de, V. N. Bistrizki, R. M. Fonseca, L. G. Zacarias, H. N. C. Gonçalves, A. F. de Castro, R. Z. Domingues, and T. Matencio, "SOFC-APU systems for aircraft: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 33, pp. 16311–16333, 2018.
- [99] 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.
- [100] 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," 2014.
- [101] 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 Environ.*, vol. 224, no. June 2017, pp. 500–507, May 2018.
- [102] 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.
- [103] B. Wan, C. Ellefson, J. Breit, J. Kim, and M. G. Norton, “Molybdenum dioxide-based anode for solid oxide fuel cell applications,” vol. 243, pp. 203–210, 2013.
- [104] J. Sugimoto, S. Futamura, T. Kawabata, S. M. Lyth, and Y. Shiratori, “ScienceDirect Ru-based SOFC anodes: Preparation, performance, and durability,” pp. 1–15, 2017.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] R. . Association, “Word Fuel Ethanol Production,” 2018. [Online]. Available: <https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>.
- [109] Y. Takagi, K. Kerman, C. Ko, and S. Ramanathan, “Operational characteristics of thin film solid oxide fuel cells with ruthenium anode in natural gas,” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 1–9, 2013.
- [110] Y. Chen, Y. Zhang, Y. Lin, Z. Yang, D. Su, M. Han, and F. Chen, “Direct-methane solid oxide fuel cells with hierarchically porous Ni-based anode deposited with nanocatalyst layer,” *Nano Energy*, vol. 10, pp. 1–9, 2014.
- [111] Y. F. Sun, Y. Q. Zhang, B. Hua, Y. Behnamian, J. Li, S. H. Cui, J. H. Li, and J. L. Luo, “Molybdenum doped  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  (Mo-PBMO) double perovskite as a potential solid oxide fuel cell anode material,” *J. Power Sources*, vol. 301, pp. 237–241, 2016.
- [112] G. Kaur and S. Basu, “Study of carbon deposition behavior on Cu-Co/CeO<sub>2</sub>-YSZ anodes for direct butane solid oxide fuel cells,” *Fuel Cells*, vol. 14, no. 6, pp.

- 1006–1013, 2014.
- [113] N. Hou, P. Li, T. Lv, T. Yao, X. Yao, T. Gan, L. Fan, P. Mao, Y. Zhao, and Y. Li, “Sm<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> anode for solid oxide fuel cells with hydrogen and methanol as fuels,” *Catal. Today*, vol. 298, no. June, pp. 33–39, 2017.
- [114] 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.
- [115] B. Noronha and F. C. Fonseca, “Nickel / gadolinium-doped ceria anode for direct ethanol solid oxide fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 21, pp. 11196–11209, 2014.
- [116] A. A. A. Silva, N. Bion, F. Epron, S. Baraka, F. C. Fonseca, R. C. Rabelo-neto, L. V Mattos, and F. B. Noronha, “Applied Catalysis B: Environmental Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni / CeO<sub>2</sub> SOFC anode for ethanol internal reforming,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 206, pp. 626–641, 2017.
- [117] M. Lo Faro, R. M. Reis, G. G. A. Saglietti, S. C. Zignani, S. Trocino, P. Frontera, P. L. Antonucci, E. A. Ticianelli, and A. S. Aricò, “Investigation of Ni-based alloy/CGO electro-catalysts as protective layer for a solid oxide fuel cell anode fed with ethanol,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 45, no. 7, pp. 647–656, 2015.
- [118] M. Lo Faro, R. M. R. G. G. A. Saglietti, and S. C. Z. S. Trocino, “Investigation of Ni-based alloy / CGO electro-catalysts as protective layer for a solid oxide fuel cell anode fed with ethanol,” pp. 647–656, 2015.
- [119] G. T. Teixeira, F. M. B. Coutinho, and A. S. Gomes, “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.,” *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, pp. 808–818, 2001.
- [120] P. . D. P. ATKINS, *Físico-Química 2*, 9<sup>o</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2012.
- [121] F. DINIZ, C., “Síntese de aluminas porosas: aplicações em dispositivos de liberação controlada de drogas,” 2003.
- [122] F. J. SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S.; HOLLER, *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre: Bookman editora, 2009.
- [123] B. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: Wiley, 2008.

- [124] J. R. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- [125] Antônio de Pádua Lima Fernandes, “DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO,” Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [126] 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.
- [127] J. A. F. dos Santos, “Otimização da microestrutura de componentes de pilhas a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias,” p. 132, 2014.
- [128] 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 (Kiel)*, vol. 22, no. 7, pp. 1145–1152, 2016.
- [129] S. Le, Y. Mao, X. Zhu, N. Zhang, and K. Sun, “Constrained sintering of  $Y_2O_3$  - stabilized  $ZrO_2$  electrolyte on anode substrate,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18365–18371, 2012.
- [130] J. Amanda, “Elaboração e caracterização de  $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-d}$  para catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido,” 2011.