



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA REFORMA A SECO  
DE METANO E ANODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO**

**GLAGEANE DA SILVA SOUZA**

**Orientador:** Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

João Pessoa - PB  
Maio – 2018

**GLAGEANE DA SILVA SOUZA**

**CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA REFORMA A SECO  
DE METANO E ANODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO**

Tese apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia, área de concentração em desenvolvimento e propriedades de materiais, para a obtenção do título de Doutor.

**Orientador**

**Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo**

**JOÃO PESSOA - PB**

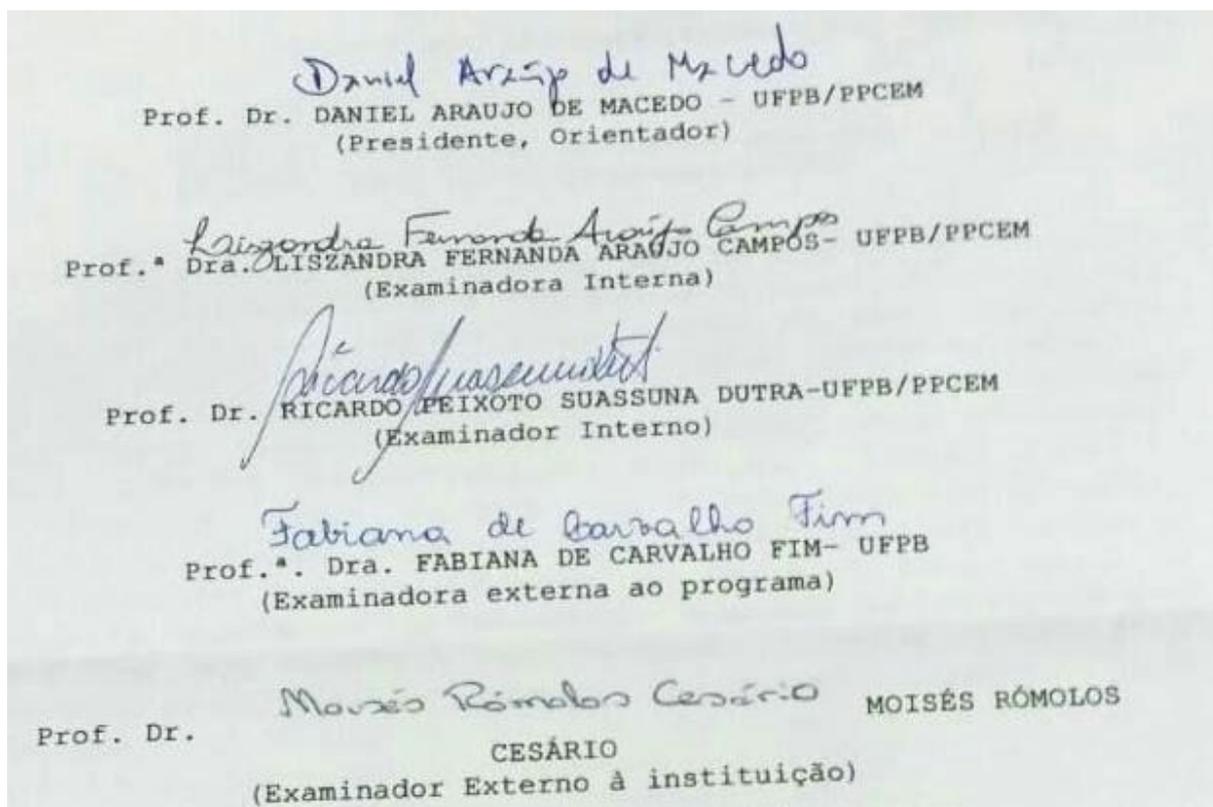
**2018**

# CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA REFORMA A SECO DE METANO E ANODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

GLAGEANE DA SILVA SOUZA

Tese de Doutorado avaliada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## BANCA EXAMINADORA



## **DEDICATÓRIA**

Dedico a Braz, Glagean e Dante.

## AGRADECIMENTOS

A todos amparadores que de alguma forma me ajudaram, me protegeram e propiciaram essa etapa tão construtiva de minha formação profissional. Disponibilizo sempre minha profissão e vida enquanto missão de esclarecimento e auxílio.

Aos incansáveis pais, Maria Glagean e Braz Cavalcante, minha gratidão eterna pelo exemplarismo e convivência familiar. Aos irmãos Gulliver, Givago e Dmercléia pela caminhada nessa vida. A comadre Tania Alice e aos amores de titia, que titia ama de coração: Gabriel, Caliel, Heitor e Cassiel. Muito amor a Família Buscapé.

Ao meu grande amor, que decidiu caminhar comigo mais essa vivência terrena. Dante, obrigada por todos os momentos de extrema aprendizagem ao seu lado.

Aos familiares que residem em Belém do Pará, minha eterna gratidão pela formação cultural e carinho compartilhado.

A Alexandre Otávio por construir comigo um caminho evolutivo. Obrigada pela compreensão, apoio, paciência e cuidado. Obrigada por assumir um papel tão importante em minha vida. Obrigada pelos momentos maravilhosos ao seu lado.

A Morena, Andrea, Camila e Jhonata pelo apoio e convivência. Obrigada pelos maravilhosos momentos juntos. Mesmo longe de nossas famílias encontramos apoio uns nos outros. Obrigada por aceitarem esse desafio junto comigo.

A Iranete Meira e sua família, pelo apoio e carinho em todos os momentos. És uma mulher de luta! Obrigada amiga.

Ao Professor Daniel que aceitou o desafio de orientar uma professora de matemática nos caminhos da ciência e engenharia de materiais. Obrigada pela ajuda e compreensão dos desafios encontrados nessa jornada.

Ao Dr. Moisés Cesário por toda a contribuição científica e empenho na construção desse trabalho.

A João Grilo e Francisco Loureiro, muito obrigada pelas contribuições no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos professores da Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais que muito contribuíram para minha formação. Em particular aos Professores Ricardo e Heber pela ajuda com os fornos. E a Professora Lizandra pelas orientações e atenção durante as disciplinas.

Aos professores que participaram das bancas de qualificação e de defesa.

Aos amigos da pós-graduação, em particular do Grupo de Pesquisa de Células a Combustíveis que sempre participaram ativamente dos momentos de experimentos e pelas excelentes risadas no laboratório.

Ao grupo Vila do Chaves, amo vocês de coração.

As amigas que mesmo longe sempre me apoiaram nessa caminhada: Adriana Barbosa, Adriana Souza, Anamaria B. de Sá, Brenda Soares e Helane F. Costa. É muito amor envolvido.

A família Loureiro e Barbosa por todo carinho e maravilhosos momentos. Amo vocês.

A Unidade de Educação do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande. Agradeço a confiança e incentivo nesse período de afastamento, que eu possa retornar e contribuir na construção do nosso *campus*. Em particular as amigas Márcia, Gisa, Kiara, Nayra e Edna pelo carinho.

Ao Centro de Estudo da Consciência, em particular a Moisés Esagui pelo conhecimento compartilhado que transformou minha vivência. Obrigada pelas respostas que tanto procurei.

Ao meu compadre Jorge Luiz Firmino de Souza, sem palavras para agradecer todo incentivo e orientação que me fez chegar até a ciência e engenharia de materiais. Essa história começou contigo. Infinitamente agradecida.

*“Deus me livre de ser normal.”*

*Professor José Hermogenes*

## RESUMO

Na busca de fontes energéticas renováveis e ambientalmente amigáveis, a produção de hidrogênio e a pesquisa com célula a combustível de óxido sólido (SOFC) tem se destacado. Anodos à base de níquel e céria dopada com gadolínia ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  - CGO) têm apresentado bom desempenho eletroquímico em temperaturas intermediárias (600-800 °C), permitindo a oxidação direta de gases contendo hidrocarbonetos. Este trabalho é o primeiro relato sobre a síntese em uma etapa de precursores de *cermets* (compósitos cerâmica-metal) bimetálicos a base de níquel, cobre e cobalto. Materiais particulados e eletrodos obtidos por serigrafia foram avaliados como catalisadores para a reforma a seco de metano e como anodos de SOFC, respectivamente. Pós de compósitos NiO- $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (NiO-CGO), NiCuO-CGO e NiCoO-CGO tiveram suas atividades catalíticas na reforma a seco de metano, para a produção de hidrogênio, avaliadas na faixa de temperatura de 400 a 800°C. Para o estudo como anodos de SOFC, células simétricas anodo/eletrólito/anodo foram preparadas usando os recursos da serigrafia. A atividade eletroquímica foi realizada em condições de operação típicas de anodos (atmosfera redutora na faixa de temperatura entre 650 e 750 °C), usando hidrogênio e biogás como combustíveis. A análise estrutural por difratometria de raios X (DRX) confirmou que os pós calcinados a 700 °C apresentam as fases cristalinas NiO (estrutura tipo NaCl),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (estrutura tipo espinélio), CuO (estrutura tipo tenorite) e  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (estrutura tipo fluorita). A análise de tamanho do cristalito via refinamento Rietveld dos dados de DRX indicou a obtenção de pós nanométricos. As amostras à base de cobalto apresentaram valores de área específica (avaliada pelo método BET) maiores que as amostras a base de cobre. A redução à temperatura programada (TPR) indicou que a redutibilidade da fase contendo Ni e a sua interação com o suporte de CGO são influenciadas pela presença e quantidade de cobalto e cobre. A amostra  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}$ -CGO ( $\text{NiCo}_{0,8}$ ) exibiu alta capacidade de redução e forte interação metal/suporte. A análise de refinamento Rietveld para os catalisadores reduzidos confirmou a presença da liga Ni-Co. Estes fatores desempenharam um papel fundamental no aprimoramento da atividade catalítica e na supressão da deposição de carbono. Após a reforma a seco de metano os catalisadores foram caracterizados por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC), evidenciando uma melhor resistência à deposição de carbono para os catalisadores NiCo. Estes catalisadores apresentaram maiores conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  do que os catalisadores NiCu e NiCGO. O catalisador  $\text{NiCo}_{0,8}$  apresentou uma conversão de  $\text{CH}_4$  ligeiramente superior, melhor seletividade da reação entre 600 e 750 °C e melhor resistência à deposição de carbono que o catalisador  $\text{NiCo}_{0,4}$ . Os resultados catalíticos indicam que a reação de reforma (a seco) do metano com  $\text{CO}_2$  é mais favorável na presença do catalisador  $\text{NiCo}_{0,8}$ . A caracterização eletroquímica via espectroscopia de impedância mostrou que o mesmo eletrodo apresenta comportamentos eletroquímicos distintos em hidrogênio e biogás. Em termos de comportamento global,  $\text{NiCu}_{0,8}$  é melhor que CuCGO em hidrogênio. O inverso ocorre em biogás, onde o desempenho do anodo CuCGO é duas vezes superior ao do  $\text{NiCu}_{0,8}$ . O cálculo das energias de ativação indica que a complexidade da reforma a seco de metano limita a atividade eletroquímica dos anodos em biogás.

**Palavras-chave:** Reforma a seco de metano, catalisadores bimetálicos, espectroscopia de impedância, célula a combustível de óxido sólido.

## ABSTRACT

In the search for renewable and environmentally friendly energy sources, hydrogen production and solid oxide fuel cell (SOFC) research have been prominent. Nickel and gadolinia doped ceria ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  - CGO) based anodes have presented good electrochemical performance at intermediate temperatures (600-800 °C), allowing the direct oxidation of gases with hydrocarbons. Precursors of nickel, copper and cobalt bimetallic cermets (ceramic-metal composites) were obtained by the one-step synthesis method to evaluate their electrochemical performances as SOFCs anodes and to evaluate their catalytic behavior in dry methane reforming. NiO- $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (NiO-CGO), NiCuO-CGO and NiCoO-CGO composite powders had their catalytic activities in reforming the methane, for hydrogen production, evaluated in the temperature range 400-800 °C. These materials were also studied as solid oxide fuel cell anodes. Symmetrical anode/electrolyte/anode cells were prepared by screen-printing. The electrochemical activity was performed under typical anode operating conditions (reducing atmosphere in the temperature range between 650 and 750°C), using hydrogen and biogas as fuels. X-ray diffraction (XRD) analysis of powders calcined at 700 °C confirmed the attainment of NiO (NaCl-type),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (spinel-type), CuO (tenorite-type) and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (fluorite-type). The crystallite size analysis indicated the obtaining of nanometric powders. The cobalt-based samples presented specific area values (evaluated by the BET method) higher than those of copper-based samples. Temperature programmed reduction (TPR) analysis indicated that the reducibility of the Ni-containing phase and its interaction with the CGO support are influenced by the presence and amount of cobalt and copper. The sample  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}$ -CGO ( $\text{NiCo}_{0.8}$ ) showed high reduction capacity and strong metal/support interaction. The Rietveld refinement analysis for the reduced catalysts confirmed the presence of the Ni-Co alloy. These factors played a key role in enhancing catalytic activity and suppressing carbon deposition. The characterization of the catalysts after reaction by thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC) showed a better resistance to carbon deposition for NiCo catalysts. These catalysts showed higher conversions of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  than NiCu and NiCGO catalysts. The  $\text{NiCo}_{0.8}$  catalyst showed a slightly higher  $\text{CH}_4$  conversion, better reaction selectivity between 600 and 750°C and better resistance to carbon deposition than  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}$ -CGO ( $\text{NiCo}_{0.4}$ ). The methane reforming reaction with  $\text{CO}_2$  seems to be more favorable in the presence of the  $\text{NiCo}_{0.8}$  catalyst. The electrochemical characterization using impedance spectroscopy showed that the same electrode presents different electrochemical behaviors in hydrogen and biogas. In terms of overall behavior,  $\text{NiCu}_{0.8}$  is better than CuCGO in hydrogen. The inverse occurs in biogas, where the CuCGO anode performance is twice that of  $\text{NiCu}_{0.8}$ . The calculation of the activation energies indicates that the complexity of the dry reforming of methane limits the electrochemical activity of the anodes in biogas.

**Keywords:** Dry methane reforming, bimetallic catalysts, impedance spectroscopy, solid oxide fuel cell.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa-múndi que destaca as áreas com biodiversidade ameaçadas com a exploração de combustíveis fósseis. ....	15
Figura 2: Esquema de uma célula a combustível unitária. ....	16
Figura 3: Descrição do comportamento da tensão elétrica em função da densidade de corrente. ....	19
Figura 4: Micrografia de uma célula unitária do tipo SOFC, com os seus respectivos componentes. ....	20
Figura 5: Esquema de uma célula a combustível de óxido sólido, em (a) modelo planar retangular e em (b) o modelo tubular.....	21
Figura 6: Representação da estrutura cristalina da ceria dopada. O cubo direito representa o CeO <sub>2</sub> não dopado, enquanto que o cubo esquerdo, apresenta dois dos íons cério substituídos por íons trivalentes da série lantanídea (esferas escuras), entre as quais aparece uma vacância de oxigênio(indicada por uma esfera pequena). ....	24
Figura 7: Representação esquemática do contorno de tripla fase (CTP) em uma interface gás/LSM/YSZ.....	25
Figura 8: Micrografia obtida por MEV da secção transversal de uma interface Cu-CGO/CGO. ....	28
Figura 9: Esquema de reações do método Pechini. ....	29
Figura 10: Esquema de deposição de filme por serigrafia ( <i>screen-printing</i> ). ....	31
Figura 11: Diagrama de Nyquist e seu circuito associado.....	32
Figura 12: Principais usos de combustível comercial de gás de síntese.....	34
Figura 13: Fluxograma das etapas da reforma a vapor de metano. ....	36
Figura 14: Esquema de uma típica unidade de RAM.....	37
Figura 15: Imagens de campo claro de MET, onde a) Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e b) Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com adição de 20% em massa de CeO <sub>2</sub> , após o processo catalítico de 50h de reforma a seco e c) maximização de um nanotubo de carbono com forma coaxial, mostrando as múltiplas paredes formadas em torno da partícula de Ni. ....	39
Figura 16: Fluxograma da metodologia de obtenção de pós compósitos de NiO-CGO, NiCuO-CGO ou NiCoO-CGO. ....	43
Figura 17: Esquema de uma célula simétrica obtida por serigrafia.....	47
Figura 18: Curvas termogravimétricas/ DSC dos pós precursores a) NiCGO e b) CuCGO. ...	49

Figura 19: Difrátogramas de raios-X dos pós compósitos (a) NiCGO, (b) NiCo <sub>0,2</sub> , (c) NiCo <sub>0,4</sub> , (d) NiCo <sub>0,6</sub> , (e) NiCo <sub>0,8</sub> , (f) NiCu <sub>0,2</sub> , (g) NiCu <sub>0,4</sub> , (h) NiCu <sub>0,6</sub> , (i) NiCu <sub>0,8</sub> e (j) CuCGO. ....	50
Figura 20: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCGO.....	52
Figura 21: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador CuCGO.....	53
Figura 22: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu <sub>0,2</sub> .....	53
Figura 23: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu <sub>0,4</sub> .....	54
Figura 24: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu <sub>0,6</sub> .....	55
Figura 25: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu <sub>0,8</sub> .....	55
Figura 26: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo <sub>0,2</sub> .....	56
Figura 27: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo <sub>0,4</sub> .....	57
Figura 28: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo <sub>0,6</sub> .....	58
Figura 29: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo <sub>0,8</sub> .....	58
Figura 30: (a) conversão de CH <sub>4</sub> , (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de H <sub>2</sub> , (d) seletividade de CO, (e) fração de H <sub>2</sub> /CO, (f) rendimento de H <sub>2</sub> , (g) rendimento de CO, (h) balanço de carbono e (i) concentração de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> obtidos durante a reação de reforma a seco de metano dos diferentes catalisadores. ....	60
Figura 31: Sinais DSC e valores de perda de peso obtidos para os diferentes catalisadores após a reação DRM: (a) NiCGO, (b) NiCo <sub>0,4</sub> , (c) NiCo <sub>0,8</sub> , (d) NiCu <sub>0,4</sub> e (e) NiCu <sub>0,8</sub> .....	67
Figura 32: Padrões DRX dos catalisadores após DRM: (a) NiCGO, (b) NiCo <sub>0,4</sub> , (c) NiCo <sub>0,8</sub> , (d) NiCu <sub>0,4</sub> e (e) NiCu <sub>0,8</sub> . Fases: * Ni, + NiCo, ! Cu, Θ NiCu, ° CGO, # Ccúbico, Δ Cromboédrico .....	69
Figura 33: Padrões de difração de raios X do refinamento de Rietveld do catalisador NiCo <sub>0,8</sub> após a redução (a) e após a reação DRM (b).....	70
Figura 34: Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para substratos de CGO. Medidas elétricas realizadas em H <sub>2</sub> , na faixa de temperatura 650-750 ° C.....	72
Figura 35: Espectros de impedância obtidos em H <sub>2</sub> na faixa de temperatura 650-750°C para: a) CuCGO e b) NiCu <sub>0,8</sub> . a') e b') representam, respectivamente, a ampliação da resposta a 750°C para melhor visualização. ....	73
Figura 36: Esquema do circuito equivalente ao espectro de impedância na temperatura de 750°C. ....	74
Figura 37: Dependência das resistências de polarização (R <sub>p</sub> ) e individuais (R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> ) com a	

temperatura, obtidas em H <sub>2</sub> na faixa de temperatura 650-750°C. ....	75
Figura 38: Gráficos de impedância obtidos em biogás (75% CH <sub>4</sub> + 25% CO <sub>2</sub> ) na faixa de temperatura 650-750 °C para: a) CuCGO e b) NiCu <sub>0,8</sub> . ....	76
Figura 39: Parâmetros calculados para os processos elementares de anodos na faixa de temperatura 650-750 °C em biogás (75% CH <sub>4</sub> + 25% CO <sub>2</sub> ).....	77
Figura 40: Microestrutura da interface Cu-CGO/CGO. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características de alguns tipos de células combustíveis.....	18
Tabela 2: Famílias mais utilizadas na fabricação de eletrólitos sólidos para SOFCs, com suas respectivas composições e condutividades iônicas. ....	23
Tabela 3: Sigla, composição e condutividade eletrônica de cátodos tipo perovskita comumente usados em células a combustível do tipo óxido sólido.....	25
Tabela 4: Materiais usados na confecção de anodos para SOFCs.....	26
Tabela 5: Nomenclatura usada para as amostras preparadas.....	42
Tabela 6: Tamanho do cristalito ( $D_{drx}$ ), parâmetros de rede ( $a(A)$ , $b(A)$ e $c(A)$ ) e fatores de ajuste ( $R_{wp}$ , $R_{exp}$ , $S$ ) do refinamento de Rietveld para as diferentes composições dos pós compósitos a base de cobre. ....	50
Tabela 7: Área específica dos catalisadores (BET). ....	51
Tabela 8: Consumo de $H_2$ dos catalisadores.....	59
Tabela 9: Tamanho do cristalito para os catalisadores Ni, NiCo e NiCu depois da redução e da DRM. ....	66
Tabela 10: Parâmetros cristalográficos e índices de refinação para catalisadores após redução, avaliados pelo refinamento de Rietveld.....	71
Tabela 11: Parâmetros cristalográficos e índices de refinação para catalisadores NiCGO e baseados em cobalto após a reação DRM, avaliados pelo refinamento Rietveld.....	71
Tabela 12: Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para catalisadores à base de cobre após a reação DRM, avaliados pelo refinamento Rietveld.....	71
Tabela 13: Parâmetros calculados para os processos anódicos elementares dos anodos obtidos na faixa de temperatura 650-750 °C em $H_2$ .....	75
Tabela 14: Parâmetros calculados para os processos de anodos elementares de anodos de cermet obtidos na faixa de temperatura 650-750 °C em biogás (75% $CH_4$ + 25% $CO_2$ ).....	78

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- DRX** - Difractometria de raios X
- S<sub>BET</sub>** - *Specific surface area* (Área superficial específica)
- TPR** - *Temperature programmed reduction* (Redução à temperatura programada)
- TG** - *Thermogravimetry* (Termogravimetria)
- DSC** - *Differential scanning calorimetry* (Calorimetria exploratória diferencial)
- MEV** - Microscopia eletrônica de varredura
- SOFCs** - *Solid oxide fuel cells* (Células a combustível de óxido sólido)
- TPB** - *Triple phase boundaries* (Contorno de tripla fase)
- DRM** - *Dry reforming of methane* (Reforma a seco de metano)
- RAM** - Reforma autotérmica de metano
- OPM** - Oxidação parcial de metano
- PSA** - *Pressure swing adsorption* (Adsorção por variação de pressão)
- SRM** - *Stream reforming of methane* (Reforma a vapor de metano)
- EPD** - *Electrophoretic deposition* (Deposição eletroforética)
- EIS** - *Electrochemical impedance spectroscopy* (Espectroscopia de impedância eletroquímica)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	15
<b>2.1. Células a Combustível</b> .....	<b>15</b>
2.1.2. Células a combustível de Óxidos Sólidos .....	20
2.1.2.1. Eletrólitos sólidos .....	22
2.1.2.2. Eletrodos porosos .....	24
2.1.2.2.1. Cátodos .....	24
2.1.2.2.2. Anodos .....	26
<b>2.2. Método de Obtenção de Pós</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3. Deposição de Filmes</b> .....	<b>30</b>
<b>2.4. Caracterização Eletroquímica por Espectroscopia de Impedância.</b> .....	<b>31</b>
<b>2.5. Produção de Hidrogênio</b> .....	<b>33</b>
2.5.1. Reforma a Vapor de Metano .....	34
2.5.2. Oxidação Parcial de Metano (OPM) .....	36
2.5.3. Reforma Autotérmica de Metano (RAM).....	37
2.5.4. Reforma a Seco de Metano (DRM).....	38
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	41
<b>3.1. Obtenção dos Pós Compósitos</b> .....	<b>41</b>
<b>3.2. Caracterização dos Pós Compósitos</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3. Caracterização dos Catalisadores</b> .....	<b>44</b>
<b>3.4. Testes Catalíticos</b> .....	<b>45</b>
<b>3.5. Preparação das células simétricas por serigrafia</b> .....	<b>46</b>
<b>3.6. Caracterização eletroquímica e microestrutural</b> .....	<b>47</b>
<b>4. RESULTADOS</b> .....	48
<b>4.1. Caracterização dos Catalisadores antes dos Testes Catalíticos</b> .....	<b>48</b>
4.1.1. Análise Térmica .....	48
4.1.2. Caracterização dos Pós Compósitos com Difractometria de Raio X e Áreas Superficiais .....	49
4.1.3 Caracterização dos Pós Através da Análise de Redução a Temperatura Programada .....	51
<b>4.2. Reforma a Seco de Metano</b> .....	<b>59</b>
<b>4.3. Caracterização eletroquímica e microestrutural</b> .....	<b>72</b>
4.3.1. Caracterização eletroquímica do substrato CGO em H <sub>2</sub> .....	72
4.3.2. Caracterização eletroquímica de anodos em H <sub>2</sub> .....	72

4.3.3. Caracterização eletroquímica em biogás (75% CH <sub>4</sub> + 25% CO <sub>2</sub> ).....	76
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>81</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Na busca de fontes energéticas renováveis e ambientalmente amigáveis, a produção de hidrogênio tem se destacado. O hidrogênio possui uma vasta aplicação como combustível, podendo ser eletroquimicamente convertido em energia elétrica através das células a combustível. Dentre os vários tipos de células a combustível, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC), operacional acima de 500°C, permite converter energia química em elétrica com a vantagem de flexibilidade na escolha de combustíveis. As pesquisas com SOFCs buscam a melhoria do desempenho de seus componentes e estabilidade microestrutural em longo prazo. Alta condutividade elétrica, estabilidade química, coeficiente de expansão térmica compatível com o do material de eletrólito, alta atividade catalítica e porosidade adequada (20-40%) são as principais propriedades dos eletrodos de uma SOFC (MACEDO et al., 2014, LANZINI et al. 2015, SOUZA et al., 2016). Dentre os fatores que influenciam o desempenho dos materiais de anodo (eletrodo do combustível), os mais importantes são método de obtenção de pós, composição química e microestrutura (SOUSA et al., 2016, MACEDO et al., 2014).

Anodos à base de níquel e céria dopada com gadolínia (CGO) têm apresentado bom desempenho eletroquímico em temperaturas intermediárias (600-800 °C), permitindo a oxidação direta de gases com hidrocarbonetos (SOUSA et al., 2016, UNAL et al., 2018, MOURA et al., 2017). Um dos desafios na utilização de combustíveis com hidrocarbonetos é a deposição de carbono que diminui o desempenho electrocatalítico ou desativa definitivamente o anodo. Uma das formas de melhorar o funcionamento do anodo é maximizar o número de contornos de tripla fase (*Triple phase boundaries-TPB*), sítios eletroquímicos onde a reação de oxidação do combustível ocorre (SOUSA et al., 2016, MACEDO et al., 2014, LUISETTO et al., 2015). LANZINI et al., (2013) e UNAL et al., (2018), destacam que a reação de reforma a seco de metano vem sendo associada ao desenvolvimento de materiais anódicos visando a utilização do biogás como opção de combustível para SOFCs.

A reforma a seco de metano (*Dry Reforming of Methane-DRM*) é uma das técnicas estabelecidas para a produção de hidrogênio a partir da reação de dois gases do efeito estufa (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). As energias de ativação para a quebra da ligação C-H (436 KJ/mol) para o metano e C-O (803 KJ/mol) para o CO<sub>2</sub> são altas dada à natureza endotérmica do processo da reação de reforma a seco, exigindo assim altas temperaturas para as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

(PARK et al., 2018, THEOFANIDIS et al., 2017). Os catalisadores com melhores desempenho para reforma a seco de metano são a base de metais nobre como Pt, Rh, Ru e Ir. Esses catalisadores possuem alto desempenho catalítico e resistência à deposição de carbono, no entanto o alto custo e limitada disponibilidade são fatores que dificultam os seus usos em DRM.

O níquel foi um metal muito usado como catalisador em DRM dado o seu baixo custo e bom desempenho catalítico para reação de reforma a seco de metano, porém dentre as maiores dificuldades apresentadas destaca-se a propensão à desativação devido à deposição de carbono. Catalisadores a base de cobalto são subexplorados quando relacionado à DRM, mesmo possuindo uma considerável atividade para esta reação, pois apresenta alta resistência à deposição de carbono (PARK et al., 2018, ARAMONI et al., 2017), destacam que as pesquisas com catalisadores a base de ligas (geralmente bimetálicos) são alternativas para superar as limitações operacionais e econômicas causadas por catalisadores a base de metais nobres e não nobres. Citam ainda a adição de metais não nobres como (Ni, Co, Cu e Fe) a catalisadores não nobres para melhorar a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador bimetálico quando comparado com seu monometálico original (ARAMONI et al., 2017, XIN et al., 2018, ZHANG et al., 2007).

A escolha de um suporte adequado também pode influenciar na dispersão do catalisador e na resistência à deposição de carbono através da sua capacidade de armazenamento de oxigênio e da basicidade da superfície para melhorar a interação metal-suporte (ARAMONI et al., 2017, LUISETTO et al., 2012), indicam que a céria ( $\text{CeO}_2$ ) é uma interessante opção para suporte por possuir alta mobilidade de íons oxigênio que podem reagir com espécies de carbono adsorvido.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo geral a produção de precursores de *cermets* (compósitos cerâmica-metal) bimetálicos a base de níquel, cobre e cobalto e avaliação destes materiais como catalisadores para reação a seco de metano e como anodos de células a combustível de óxido sólido. A inovação do trabalho reside na preparação de compósitos  $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (NiO-CGO), NiCuO-CGO e NiCoO-CGO por uma rota química de síntese em uma etapa baseada no método dos precursores poliméricos. Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- Estudar os efeitos de adições de Cu e Co na estrutura cristalina de materiais particulados;
- Estudar os efeitos do tipo (Ni, Cu e Co) e concentração de metais no desempenho catalítico

em reforma a seco de metano;

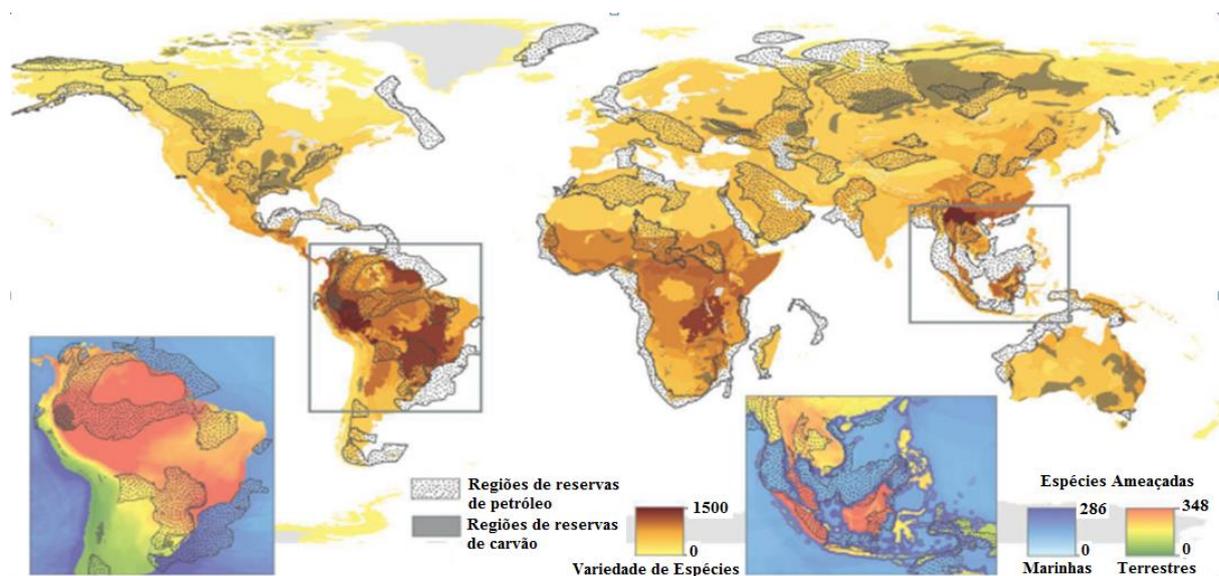
- Estudar o desempenho eletroquímico de eletrodos via espectroscopia de impedância, em atmosferas de hidrogênio e biogás.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Células a Combustível

Desde a primeira revolução industrial no século XVIII, o desenvolvimento energético baseou-se na exploração de combustíveis fósseis o que ocasionou uma série de problemas socioambientais. Dentre esses problemas podemos citar a ameaça à biodiversidade do planeta pela exploração de combustíveis fósseis, cujas áreas de maiores ameaças são o Norte da América do Sul, o Oceano Pacífico Ocidental, ilustrado na Figura 1. (FINNER et al., 2008; HOFFERT et al., 2010; AYDIN et al., 2011).

**Figura 1: Mapa-múndi que destaca as áreas com biodiversidade ameaçadas com a exploração de combustíveis fósseis.**



Fonte: Adaptado de BUTT et al., (2013).

A diminuição do uso de combustíveis fósseis até 2020 é o foco de algumas políticas públicas, em que (PETERSEN-EKENER et al., 2014) colocam como exemplo o caso de tratados feitos pela União Europeia, induzindo a uma grande procura por opções de produção de energias renováveis de forma mais consciente com estudo dos benefícios e dos riscos em potenciais. Neste contexto, as células a combustível podem ser consideradas como uma tecnologia promissora.

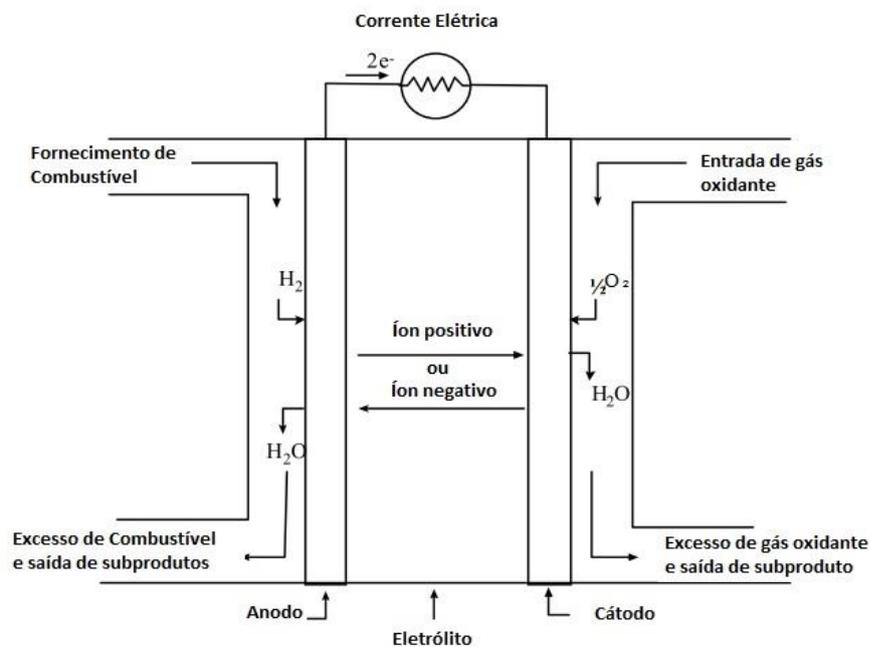
Células a combustível são dispositivos geradores de energia elétrica a partir de

energia química com mecanismos mais eficientes e não tão dependentes de combustíveis fósseis (AMADO et al., 2007, O'HAYRE et al., 2016).

Uma das vantagens desse tipo de dispositivo seria a geração de energia elétrica com subprodutos ecologicamente mais interessantes, como vapor de água caso o combustível utilizado seja o hidrogênio puro (WENDT e LINARDI, 2000). Porém outros combustíveis (gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás) podem ser utilizados através de geração de hidrogênio a partir de reforma interna ou externa à célula.

Uma célula a combustível unitária possui uma estrutura básica formada por três partes bem definidas: eletrólito, e dois eletrodos (anodo e cátodo). O eletrólito fica em contato com o anodo e com cátodo, um de cada lado, permitindo a passagem de íons. A Figura 2 ilustra um esquema do comportamento do combustível (hidrogênio puro) em contato com o anodo (eletrodo negativo) e do cátodo (eletrodo positivo) em contato com um gás oxidante (geralmente o oxigênio). Os eletrodos são ligados por conectores que conduzirão a corrente elétrica.

**Figura 2: Esquema de uma célula a combustível unitária.**



Fonte: Adaptada de WILLIANS, (2004).

As características dos materiais utilizados na confecção do eletrólito determinarão se os íons conduzidos serão negativos ou positivos. Nas células a combustível cujo eletrólito conduz íons óxidos ( $O^{2-}$ ), temos a formação de água como subproduto como descrevem as Equações 1-3, são células com altas temperaturas de funcionamento (1000-800 °C) ou intermediárias (600-800 °C). O gás oxigênio é reduzido no cátodo pelos elétrons que fluem do circuito externo. Em seguida, os íons óxidos formados entram no eletrólito e são transportados para o anodo, onde se combinam com os prótons para formar água (WILLIANS, 2004, AMADO et al., 2007). Caso o eletrólito seja condutor de prótons ( $H^+$ ) a formação de água ocorrerá no cátodo e isso geralmente ocorre em células a combustíveis que funcionam a baixas temperaturas ( $T < 250^{\circ}C$ ), pois o gás hidrogênio é oxidado no anodo, os prótons entram no eletrólito e são transportados para o catodo onde se combinam com os íons óxido (AMADO et al., 2007).



As células combustíveis podem ser classificadas, segundo STAMBOULI et al., (2002), pelas características químicas do eletrólito e dos eletrodos utilizados na célula, pela faixa de temperatura de funcionamento, densidade de potência gerada, tolerância a ciclos térmicos e impurezas. Na Tabela 1 podemos observar a característica de alguns tipos de células combustíveis. Dentre as células mais pesquisadas, SPIEGEL et al., (2007) destacam alguns tipos, com base nos eletrólitos e/ou combustível utilizado:

- Células a combustível com membrana de polímero (PEMFC);
- Células a combustível alcalinas (AFCs);
- Células a combustível de ácido fosfórico (PAFCs);
- Células a combustível de óxido sólido (SOFC);
- Células a combustível de carbonato fundido (MCFCs);

**Tabela 1: Características de alguns tipos de células combustíveis.**

<b>Tipo</b>	<b>Eletrólito (Espécie transportada)</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicações</b>
Alcalina (AFC)	KOH(OH <sup>-</sup> )	60-90	Alta eficiência (83% teórica)	-Sensível a CO <sub>2</sub> ; -Gases ultra puros, sem reforma do combustível.	- Espaçonaves; -Aplicações militares.
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion®(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80-90	Operação flexível	-Custo da membrana, potência e eficiência; -Contaminação do catalisador com CO.	-Veículos automotores e catalisador; -Espaçonaves; -Mobilidade.
Ácido Fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo; -Sensibilidade a CO; -Eficiência limitada pela corrosão.	-Unidades estacionárias (100kW a alguns MW); -Cogeração eletricidade/calor.
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável)	-Problemas de materiais; -Expansão térmica; -Necessidade de pré-reforma.	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW; -Cogeração de eletricidade/calor.
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650-700	-Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> ; -Eletrodos à base de Ni.	-Problemas de materiais; -Necessidade da reciclagem de CO <sub>2</sub> ; -Interface trifásica de difícil controle.	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW; - Cogeração de eletricidade/calor.

Fonte: WENDT e LINARDI, (2000).

Quando comparamos o rendimento das células combustíveis com os demais dispositivos tradicionais, encontramos uma vantagem para as células, uma vez que a maioria dos dispositivos tradicionais é limitada pelo rendimento máximo do ciclo de Carnot, onde a energia química transforma-se primeiramente em calor para depois realizar trabalho (WILLIAMS, 2004; WENDT e LINARDI, 2000). Já nas células combustíveis a energia livre de uma reação química é convertida diretamente em energia elétrica (através de corrente elétrica) evitando passos intermediários (CARRETTE et al. 2001). A eficiência teórica  $\eta$  do processo de produção de energia química, considerando-a reversível é dada pela Equação 4 (WILLIAMS, 2004).

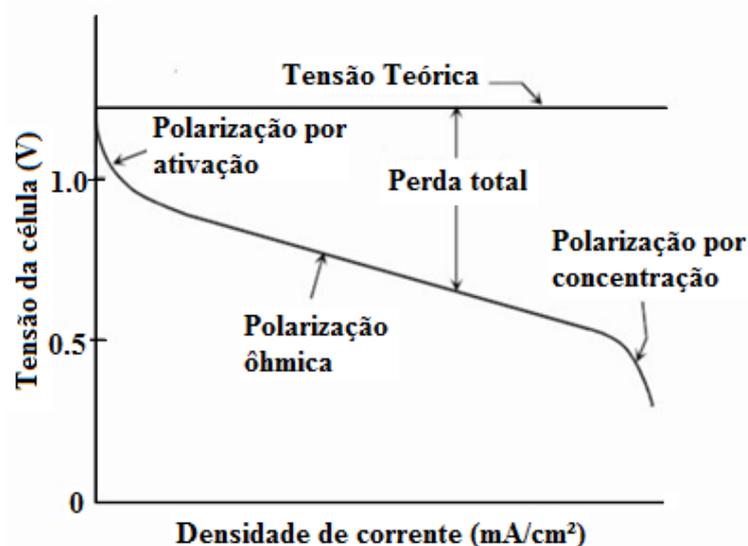
$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta H$  é a variação de energia térmica.

Na Figura 3 podemos ver que o potencial real da célula a combustível sempre será menor que o potencial ideal teórico, uma vez que alguns fenômenos observados causam perdas de tensão irreversíveis. Esses fenômenos são descritos por (WILLIANS, 2004, AMADO et al., 2007, e MACEDO, 2013):

- Polarização por ativação: relacionada à energia de ativação necessária para que as reações eletroquímicas ocorram nos eletrodos. Essas perdas dependem do material do eletrocatalisador presente nos eletrodos e da microestrutura dos mesmos.
- Perdas Ôhmicas: as perdas ôhmicas são influenciadas pela resistência iônica nos eletrólitos e resistência eletrônica nos eletrodos. Estas perdas dependem da densidade de corrente, dos materiais que compõem cada parte da célula, da geometria da pilha, e da temperatura de operação.
- Polarização por concentração: Se dá devido às limitações na quantidade de reagentes nos eletrodos, ocasionando uma impossibilidade de manutenção da concentração de fluidos, criando assim um gradiente de concentração. Essa perda dependerá da densidade de corrente, da atividade dos reagentes e da estrutura do eletrodo.

Figura 3: Descrição do comportamento da tensão elétrica em função da densidade de corrente.

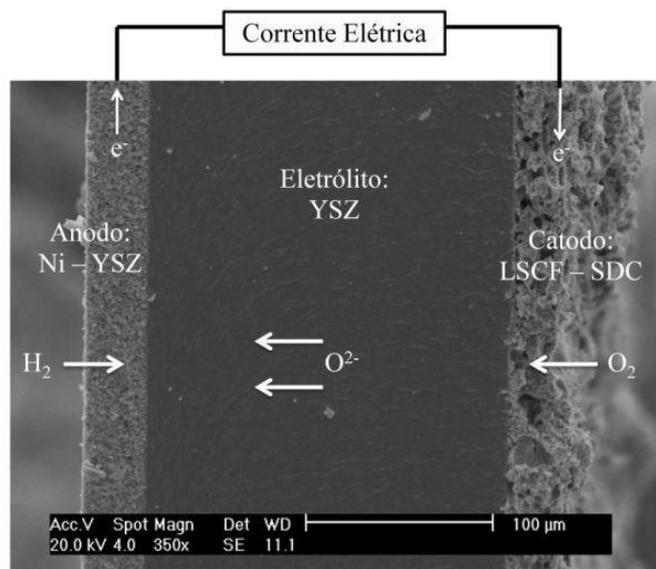


Fonte: Adaptado de WILLIANS, (2004).

### 2.1.2. Células a combustível de Óxidos Sólidos

O aumento nas pesquisas em células a combustíveis de óxido sólido é destacado em (STAMBOULI et al., 2002, MACEDO, 2013 e MENZELER et al., 2010). Dentre as vantagens que as SOFCs oferecem SPIEGEL, (2007), destaca sua promissora aplicação na indústria em grande escala, podendo ser utilizada em veículos automotores, e quando combinadas com pequenas turbinas a gás podem chegar a atingir uma faixa de 250 kW a 25MW. E por não apresentarem partes móveis são silenciosas e indicadas para uso doméstico. Devido as suas altas temperaturas de funcionamento, as SOFCs são mais versáteis quanto ao tipo de combustível (hidrocarbonetos leves, metanol, etanol e biogás) (MAHATO et al., 2015, NASCIMENTO e MOHALLEM, 2009, WENDT e LINARDI, 2000, CARRETE et al, 2001), uma vez que possibilitam uma reforma *in situ* na região do anodo. Os principais elementos que compõem as SOFCs são os eletrodos porosos (cátodo e anodo) e um eletrólito sólido, que podem ser observados na Figura 4. O funcionamento das SOFCs está na faixa de (500-1000 °C). MACEDO, (2013), enfatiza que essas altas temperaturas de funcionamento podem ocasionar processos de interdifusão, tensões térmicas e fadigas dos seus componentes.

**Figura 4: Micrografia de uma célula unitária do tipo SOFC, com os seus respectivos componentes.**



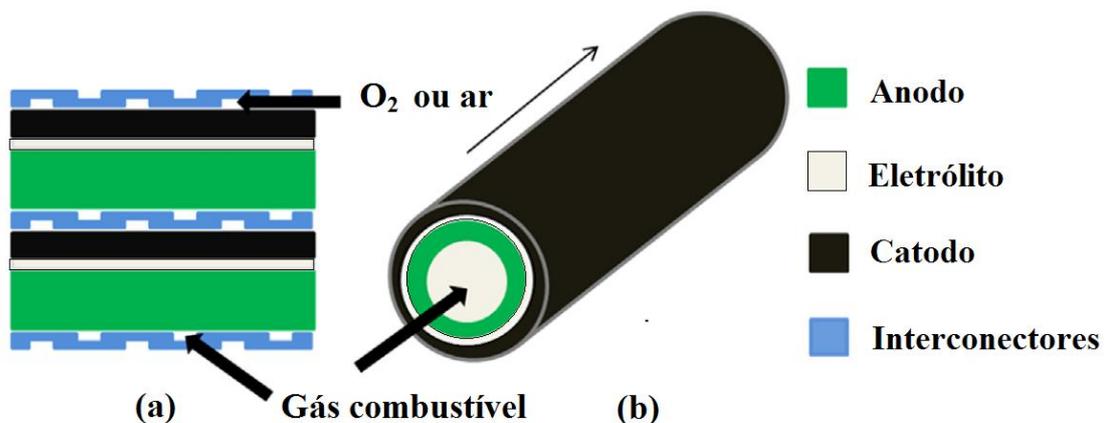
Fonte: MACEDO et al., (2012).

Segundo STAMBOULI (2002), o material de eletrólito determina a temperatura de funcionamento da célula a combustível e é utilizado para evitar o contato eletrônico entre os dois eletrodos, permitindo apenas o fluxo de íons entre eles. Nas SOFCs os eletrólitos são sólidos, o que facilita seu manuseio e produção em comparação a outros tipos de células a combustível que possuem eletrólitos líquidos que podem ser corrosivos (SPIEGEL, 2007).

MENZLER (2010) relata que para aumentar o desempenho de uma SOFC é necessário reduzir a sua temperatura de funcionamento para a faixa de 500-800 °C ou menores temperaturas. Existem inúmeras vantagens de se trabalhar a baixas temperaturas: maior estabilidade dos componentes, diminuição dos custos ligados aos interconectores e selantes (utilização de cerâmicas em substituição ao aço inoxidável). Porém uma diminuição da temperatura conduz à uma diminuição da potência e da eficiência devido à baixa atividade electrocatalítica dos materiais ativos. Portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de novos materiais que permitem diminuir a temperatura de funcionamento de células do tipo SOFC.

Existem dois modelos mais usais de fabricação das SOFCs: o tubular e o planar. Segundo CARRET, (2001), o modelo tubular apresenta menores problemas de vedação enquanto o modelo planar devido sua geometria é mais fácil de ser empilhado. Em termos comerciais, SPIEGEL, (2007), afirma que o modelo tubular é o mais aceito, tem sido produzido na Europa e no Japão. A Figura 5 apresenta um esquema de uma célula combustível no modelo planar retangular e no modelo tubular.

**Figura 5:** Esquema de uma célula a combustível de óxido sólido, em (a) modelo planar retangular e em (b) o modelo tubular.



Fonte: Adaptado de PRAKASH et al., (2014).

### 2.1.2.1. Eletrólitos sólidos

Os eletrólitos sólidos empregados nas SOFCs são condutores iônicos ( $O^{2-}$  ou  $H^+$ ) e isolantes eletrônicos, em que FLORIO et al., (2004), destacam suas três funções fundamentais: separação dos eletrodos, bloqueio eletrônico para forçar a passagem externa dos elétrons e condução da corrente iônica em equilíbrio com a corrente elétrica. Segundo AMADO, (2007), os principais condutores iônicos são os poliméricos ou cerâmicos, onde o polimérico possui restrições quanto à faixa de temperatura de funcionamento da célula operando em baixas temperaturas. Os eletrólitos sólidos cerâmicos apresentam maior estabilidade e duração e operam em faixas de temperaturas mais altas. O uso de filmes finos de materiais eletrólitos sob eletrodos porosos é uma solução para reduzir a temperatura de funcionamento das SOFCs (MENZLER et al., 2010).

Algumas propriedades são necessárias para um bom desempenho do eletrólito. NASCIMENTO e MOHALLEM, (2009), e FLORIO et al., (2004), destacam algumas delas:

- Elevada condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica;
- Estabilidade química em altas temperaturas e em atmosferas redutoras e oxidantes;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os coeficientes dos eletrodos;
- Impermeabilidade a gases.

Dentre os materiais mais utilizados como eletrólitos sólidos em células de óxido sólido, (NASCIENTO e MOHALLEM, 2009, MENZLER et al., 2010, FLORIO et al, 2004, e AMADO et al., 2007) citam a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), céria dopada com gadolínia (GDC) e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). A Tabela 2 apresenta as famílias mais utilizadas na fabricação de eletrólitos sólidos para SOFCs, com suas respectivas composições e condutividades iônicas.

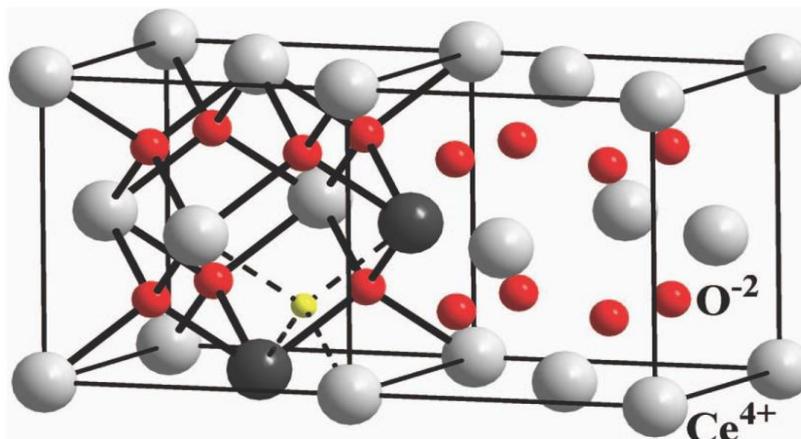
**Tabela 2: Famílias mais utilizadas na fabricação de eletrólitos sólidos para SOFCs, com suas respectivas composições e condutividades iônicas.**

Família	Composição	Condutividade iônica (S/cm)
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Zr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub> com x=0,08-0,10	$\sigma=1,0 \times 10^{-1}$ (1000°C), x=0,08
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Ce <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2-x</sub> onde M=Ga <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> e Ca <sup>2+</sup>	$\sigma=3,7 \times 10^{-2}$ (700°C), M= Gd <sup>3+</sup> , x=0,1 $\sigma=1,0 \times 10^{-3}$ (390°C), M= Ca <sup>2+</sup> , x=0,1
<b>BIMEVOX</b>	Bi <sub>2</sub> V <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>5,5-1,5y</sub> onde M= Co <sup>2+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup>	$\sigma=1,0 \times 10^{-3}$ (300°C), M= Co <sup>2+</sup> , x=0,1 $\sigma=1,0 \times 10^{-2}$ (350°C), M= Cu <sup>2+</sup> , x=0,1
<b>LSGM</b>	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ga <sub>1-y</sub> Mg <sub>y</sub> O <sub>3-δ</sub>	$\sigma=1,7 \times 10^{-1}$ (800°C), x=0,2; y=0,17
<b>LAMOX</b>	La <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> Mo <sub>2-y</sub> N <sub>y</sub> O <sub>9-δ</sub> onde N=Re, W, Cr, V e M= Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , K <sup>1+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	$\sigma=3,0 \times 10^{-2}$ (720°C), x=0,0; y=0,0

Fonte: Baseado em AMADO, et al., (2007).

Os principais materiais utilizados como eletrólitos condutores de íons óxidos, possuem a estrutura fluorita (baseados em Zircônia, Cério e Bismuto), estrutura relacionada à fluorita (pirocloro), estrutura de fases tipo aurivillius ou estrutura relacionada à perovskita (FLORIO et al., 2004, GOODENOUGH, 2003). O dióxido de cério (CeO<sub>2</sub>) em temperatura ambiente possui estrutura do tipo fluorita. MUCCILO et al., (2008), reforçam que sua característica principal é sua condutibilidade eletrônica, porém quando estabilizado com terras raras desenvolve uma condutibilidade iônica e dentro da solução sólida o trajeto iônico de menor gasto de energia na célula unitária se dá ao longo dos vértices do cubo formado pelos sítios de oxigênio. A composição Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> é umas das mais utilizadas como eletrólito em SOFCs. Uma das desvantagens citadas por MUCCILO et al., (2008), é a expansão volumétrica apresentada na redução de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup> o que ocasiona uma instabilidade mecânica, podendo levar à fratura da amostra. O cubo direito da Figura 6 representa o CeO<sub>2</sub> não dopado, enquanto que o cubo esquerdo, apresenta dois dos íons cério substituídos por íons trivalentes da série lantanídea (esferas escuras), entre as quais aparece uma vacância de oxigênio (indicada por uma esfera pequena).

**Figura 6: Representação da estrutura cristalina da ceria dopada. O cubo direito representa o  $\text{CeO}_2$  não dopado, enquanto que o cubo esquerdo, apresenta dois dos íons cério substituídos por íons trivalentes da série lantanídea (esferas escuras), entre as quais aparece uma vacância de oxigênio (indicada por uma esfera pequena).**



Fonte: SCHWARZ, (2006).

## 2.1.2.2. Eletrodos porosos

### 2.1.2.2.1. Cátodos

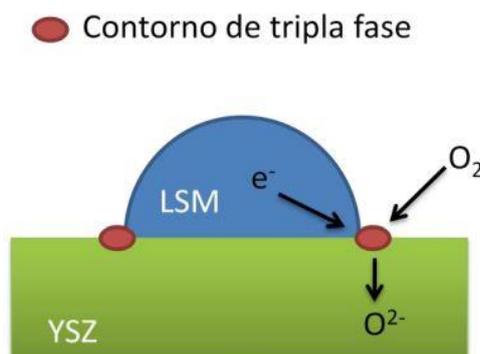
O cátodo é o componente da célula combustível que está em contato com o gás oxidante. (FLORIO et al., 2004, AMADO et al., 2007, e MAHATO et al., 2015) listam algumas propriedades importantes dos materiais catódicos:

- Possuir estrutura porosa para facilitar o transporte de gases;
- Possuir coeficiente de expansão térmica compatível com os dos demais componentes que tem contato;
- Ter condutividade elétrica mista (iônica e eletrônica);
- Possuir estabilidade química em atmosfera oxidante e atividade catalítica para a redução de oxigênio.

Segundo NASCIMENTO e MOHALLEM, (2009), a eficiência dos processos nos cátodos depende muito da temperatura, microestrutura, formato dos grãos e dos processos de deposição do eletrodo. AMADO et al., (2007) descrevem a redução do oxigênio dentro do cátodo através de uma série de processos que ocorrem na superfície do mesmo, na interface

cátodo/eletrólito e nos contornos de tripla fase (CTF, ou TPB em inglês) que se localizam nas interfaces poros /eletrodo/eletrólito. A Figura 7 ilustra um esquema representativo da região de TPB. A Tabela 3 apresenta a sigla, a composição e a condutividade eletrônica de cátodos tipo perovskita comumente usados em SOFCs.

**Figura 7: Representação esquemática do contorno de tripla fase (CTP) em uma interface gás/LSM/YSZ**



Fonte: MACEDO, (2013).

**Tabela 3: Sigla, composição e condutividade eletrônica de cátodos tipo perovskita comumente usados em células a combustível do tipo óxido sólido.**

Sigla	Composição	Condutividade eletrônica (S/cm)
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$\sigma=300$ (947°C), $x=0,5$
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$\sigma=80$ (1000°C), $x=0,2$
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$\sigma=10^3$ (1000°C), $x=0,2$
LSFC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$\sigma=890$ (1000°C), $y=x=0,2$
LSMC	$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ onde Ln=La, Pr, Nd, Gd	$\sigma=255$ (1000°C), $x=0,2$ ; $y=0,4$ ; Ln=La

Fonte: AMADO et al., (2007).

Os trabalhos de (FLORIO et al., 2004, MACEDO, 2013, NASCIMENTO e MOHALLEM, 2009, e MENZLER et al., 2010) indicam que os materiais mais utilizados na confecção dos cátodos são os materiais cerâmicos a base de lantânio com estrutura perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$ , por apresentarem estabilidade em atmosfera oxidante. A manganita de lantânio dopada com estrôncio  $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) e manganita de lantânio dopada com cálcio  $\text{LaCaMnO}_3$  (LCM) apresentam bom desempenho como materiais catódicos de SOFC com eletrólitos de zircônia dopada com ítria e com funcionamento a temperaturas mais altas que

800°C (STAMBOULI et al., 2002).

### 2.1.2.2.2. Anodos

O anodo da célula a combustível está em contato com o combustível e o eletrólito. Já para o funcionamento do anodo, NASCIMENTO e MOHALLEM (2009) afirmam que o material escolhido deverá atender alguns requisitos para manutenção de sua estabilidade, com destaque para:

- Possuir alta condutividade elétrica;
- Possuir estabilidade em atmosfera redutora;
- Ser fino o suficiente para evitar perdas por transferência de massa;
- Ter porosidade entre 20-40%, com intuito de otimizar as regiões do TPB;
- Ter o coeficiente de expansão térmica compatível com os dos demais componentes.

Para satisfazer as exigências necessárias alguns parâmetros devem ser avaliados para o controle das propriedades, dentre estes WILLIAMS, (2004) reforça a importância do tamanho das partículas dos pós e MOURA et al., (2017) chamam atenção que quando o combustível tem a presença de hidrocarbonetos o anodo deverá ser capaz de realizar a reforma interna e, durante esta operação, ser resistente a enxofre e outros contaminantes. A Tabela 4 mostra alguns exemplos de materiais usados na confecção de anodos para SOFCs.

**Tabela 4: Materiais usados na confecção de anodos para SOFCs.**

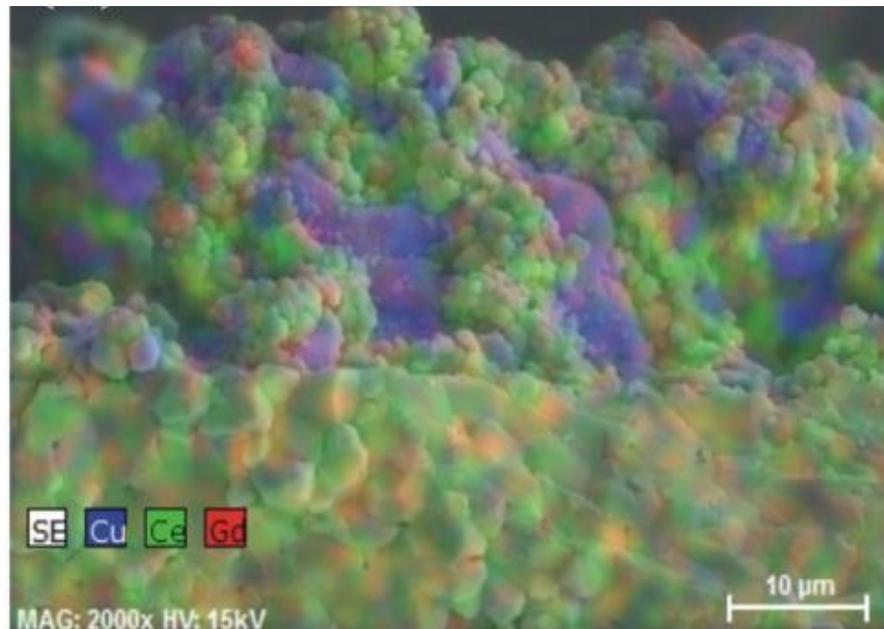
Materiais à base de níquel	Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (x~0,08-0,1)	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /GDC
NiO/SSZ	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ (x~0,8)	CuO <sub>2</sub> /YSZ		TiO <sub>2</sub> /YSZ
NiO/GDC	Ce <sub>x</sub> Gd <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> (x~0,8/y~1,8)	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /SDC		
NiO/SDC	Ce <sub>x</sub> Sm <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> (x~0,8/y~1,9)			
NiO/YDC	Ce <sub>x</sub> Y <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> (x~0,8/y~1,96)			

Fonte: NASCIMENTO e MOHALLEM, (2009).

Dentre os principais materiais utilizados para a confecção dos anodos temos um compósito cerâmica-metal (*cermet*) a base de Níquel, Ni-YSZ, onde NASCIMENTO e MOHALLEM (2009) descrevem que a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é a estrutura que sustenta as partículas de níquel e impede que elas se aglomerem durante o funcionamento da SOFC. AMADO et al., (2007) afirmam que ocorrem dois mecanismos de condução, uma eletrônica pela fase do níquel e uma iônica pela fase da YSZ. Segundo WILLIAMS (2004), no início do desenvolvimento das SOFC, metais preciosos tais como ouro e platina foram usados, mas devido apresentarem algumas instabilidades físicas e químicas, outros materiais foram testados como, por exemplo, o alumineto de níquel. A escolha do Níquel se dá devido ao seu baixo custo, suas boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas (FLORIO et al., 2004). Para que o *cermet* Ni-YSZ tenha um bom desempenho a proporção da fase do metal e da cerâmica deve ser analisada. AMADO et al., (2007) indicam que a melhor proporção é de 30% em volume de níquel e caso seja inferior a esse valor o comportamento do compósito assemelha-se ao da YSZ. A principal desvantagem do Ni-YSZ é sua suscetibilidade a deposição de carbono quando o combustível utilizado é à base de hidrocarbonetos (NASCIMENTO e MOHALLEM, 2009, FLORIO et al., 2004, AMADO et al., 2007). De acordo com ATKINSON et al., (2004), o níquel tem uma boa ação catalisadora de reforma a vapor do metano e também de filamentos de carbono de hidrocarbonetos em condições redutoras. No entanto se a quantidade de vapor não acompanhar a dissolução do carbono e sua precipitação, o anodo será destruído. Essa situação se agrava com combustíveis a base de hidrocarbonetos com massas molares mais altas (AMADO et al., 2007).

Uma das opções para a substituição do níquel seria o cobre, uma vez que o mesmo apresenta alta condutividade eletrônica e baixa afinidade à formação de carbono, apresentando como desvantagem baixa atividade catalítica para oxidação de combustíveis à base de hidrocarbonetos (AMADO et al., 2007). A céria é descrita por FLORIO et al., (2004) como uma opção para reforçar a ação oxidante do combustível e é bastante usada em SOFCs de temperaturas intermediárias (SOFC-IT). Segundo SOUSA et al., (2016), o *cermet* Cu-CGO derivado de um precursor CuO-CGO contendo entre 40 e 50% em massa de CuO é um bom eletrodo para operação com biogás. A Figura 8 é a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal de uma interface Cu-CGO/CGO obtida por SOUSA et al., (2016).

**Figura 8: Micrografia obtida por MEV da secção transversal de uma interface Cu-CGO/CGO.**



Fonte: SOUSA et al., (2016).

## 2.2. Método de Obtenção de Pós

A funcionalidade de cada elemento que compõe uma célula combustível determina os parâmetros a serem analisados nas pesquisas e na aplicação dos métodos de fabricação uma vez que o mesmo influencia diretamente na microestrutura dos materiais resultantes. Para uma otimização do desempenho eletroquímico, em particular em anodos, faz-se necessário um rigoroso controle microestrutural, com destaque para o controle da porosidade (na faixa de 20-40%) e do tamanho de grão, no sentido de maximizar o número de regiões de contorno de tripla fase (ARAÚJO et al., 2016, MAHMUD et al., 2017, SOUSA et al. 2016, LI et al., 2016).

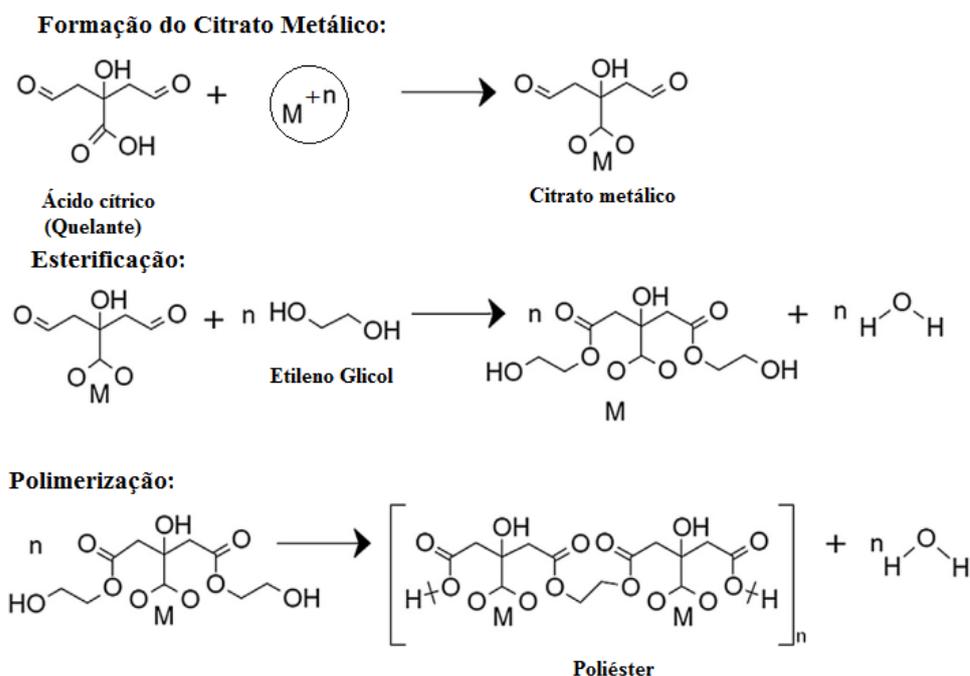
Dentre os vários métodos de obtenção de pós de anodo, podem ser citados: método sol-gel (PEZESHKPOUR et al., 2017), reação em estado sólido (AYAWANNA et al. 2013, ISHIHARA et al., 2000), método Pechini (NIWA et al, 2013), e a síntese em uma etapa derivada do método dos precursores poliméricos (ARAÚJO et al., 2016, SOUSA et al., 2016). A “síntese em uma etapa” inicialmente proposta no trabalho de CELA et al., (2011) mostrou-se eficaz para a obtenção de *cermets* à base de Ni e Cu (SOUSA et al., 2016). Esse método baseia-se no método dos precursores poliméricos, onde as fases NiO (ou CuO) e CGO são

produzidas *in situ* em uma única etapa de tratamento térmico.

O método dos precursores poliméricos, proposto por Pechini em 1967, foi uma rota de produção de materiais dielétricos e filmes finos de alta pureza que tinha como objetivo diminuir a temperatura de calcinação controlando o crescimento indesejável de cristalitos. O método também permitiu eliminar a mistura mecânica dos componentes e controlar a pureza dos materiais resultantes (PECHINI, 1967).

A primeira etapa do método inicia-se com a reação de complexação do ácido carboxílico (ácido cítrico, láctico, ou tartárico) e um cátion (que pode ser obtido por nitratos, cloretos, oxalatos ou hidróxidos) formando um quelato. A segunda etapa é a reação de esterificação com a adição de um poliálcool, como etileno glicol, que reage com o quelato formando um poliéster. Todo o processo ocorre em dois intervalos de temperatura, 60-70°C (complexação) e 70-80°C (esterificação), com constante agitação a fim de manter a homogeneização da solução. O processo é finalizado com o tratamento térmico (entre 300 e 400°C) para eliminação da parte orgânica, resultando em um pó amorfo que em seguida é calcinado para a cristalização das fases desejadas (AQUINO, 2012; GRILO, 2015). A Figura 9 apresenta um esquema que representa as reações que ocorrem no método Pechini.

Figura 9: Esquema de reações do método Pechini.



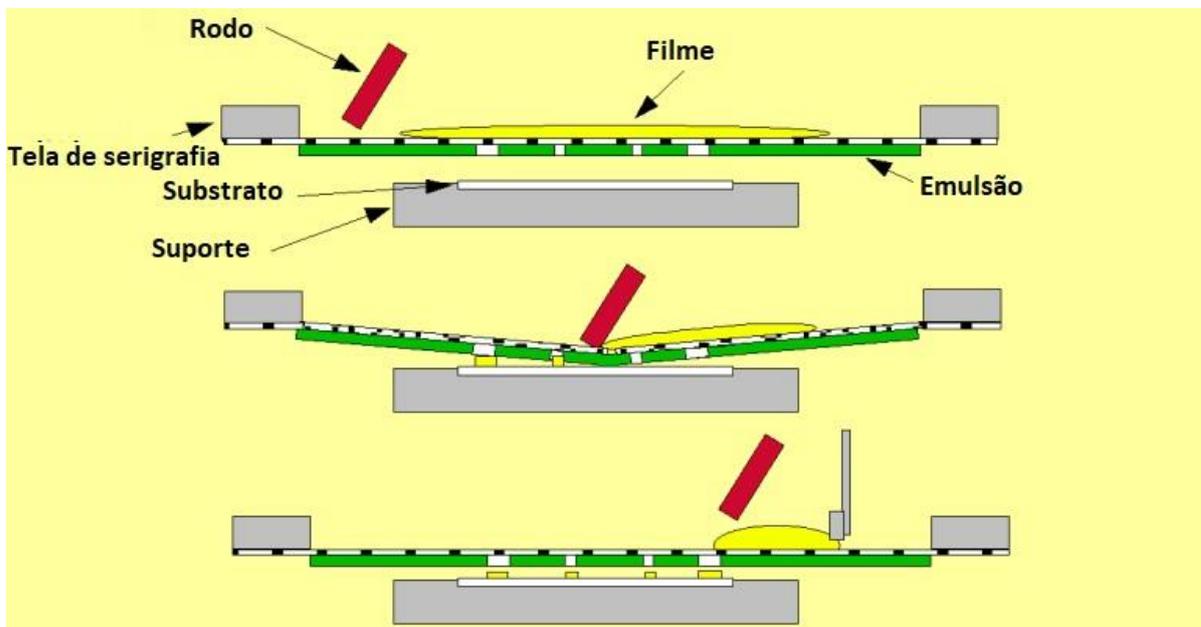
Fonte: Adaptada de SILVA et al., (2015).

### 2.3. Deposição de Filmes

Técnicas químicas, físicas e de processamento cerâmico podem ser utilizadas para a deposição de filmes finos nos substratos com eventual aplicação em células a combustível de óxido sólido do tipo planar. Dentre estas técnicas destacam-se colagem de folhas cerâmicas (AMAYA et al., 2017), centrifugação (MORALES et al., 2012), *spray* pirólise (SZYMCZEWSKA et al., 2017), deposição eletroforética (*Electrophoretic deposition- EPD*) (DAS et al., 2017) e serigrafia (HANSCH et al., 2009) que são utilizadas de acordo com os parâmetros e finalidades (resistência mecânica, aumento dos contornos de tripla face, custo) dos filmes resultantes.

Serigrafia é uma técnica mecânica empregada para deposição de filmes com espessura na faixa de 10 a 100  $\mu\text{m}$  que utiliza uma tela vazada e um rodo que pressiona a passagem da tinta (mistura viscosa de um material particulado com aditivos orgânicos) segundo o esquema descrito na Figura 10 (MACEDO, 2011, SOMALU et al, 2017). Essa técnica tem como vantagem o controle da espessura, a reprodutibilidade, o baixo custo e a fácil aplicação em grande escala (SANSON et al., 2010, ZHAO et al., 2008). A composição da tinta, o tamanho e a distribuição das partículas do pó são parâmetros importantes na produção de filmes de alta qualidade com resistência mecânica e condutividade elétrica para aplicações em células a combustível de óxido sólido (SOMALU et al., 2017). A Figura 10 apresenta o esquema de deposição de filme por serigrafia (*screen-printing*).

Figura 10: Esquema de deposição de filme por serigrafia (*screen-printing*).



Fonte: Adaptado de HOBBY, (1997).

Após a impressão por serigrafia, a aderência do filme no substrato deve ser efetivada através de uma etapa térmica (sinterização) em uma faixa de temperatura geralmente entre 1000 e 1500 °C (MACEDO et al., 2014, DOLLEN e BARNETT 2005, MARTINS et al., 2007).

#### 2.4. Caracterização Eletroquímica por Espectroscopia de Impedância.

A espectroscopia de impedância, um método amplamente usado para avaliar propriedades elétricas de materiais de diversas áreas do conhecimento científico, consiste em uma resposta a uma perturbação de baixa amplitude e de comportamento sinusoidal em função da frequência. Esse método possibilita a pesquisa da dinâmica eletroquímica em regiões em massa ou interfaciais de materiais sólidos ou líquidos, e até mesmo de materiais dielétricos (LASIA, 2014, BARSOUKOV, 2005).

A caracterização de um material por espectroscopia de impedância é bastante difundida entre os pesquisadores de ciência dos materiais, em particular nas pesquisas com os componentes de células a combustível. Vários modelos podem ser aplicados, porém o mais usual é através da aplicação de uma tensão senoidal e medição dos componentes reais e imaginários da impedância complexa em função da frequência (Equação 5). O espectro de frequência obtido poderá ser referente ao material analisado (condutância, coeficiente de

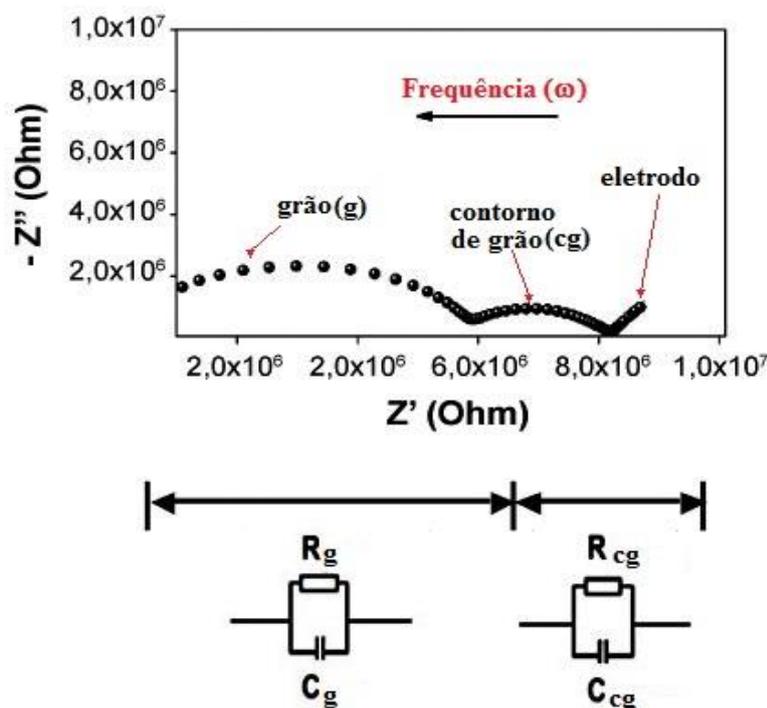
equilíbrio de cargas) ou relativo a uma interface entre o eletrodo e o material (capacitância, coeficiente de difusão) (CHINAGLIA et al., 2008).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $Z'$  é o componente real da impedância,  $Z''$  como componente imaginária da impedância, e  $\omega$  é a frequência angular.

Graficamente a impedância pode ser representada por um gráfico chamado diagrama de Nyquist, no caso particular de óxidos condutores iônicos em atmosfera oxidante descreverá duas semicircunferências (250-400°C) que estão associadas a fenômenos de transportes dentro do grão e nas regiões de contorno de grão. Em regiões de frequências mais baixas aparece uma terceira semicircunferência representando os processos de eletrodo (MACEDO, 2011). A descrição desses fenômenos de polarização faz uso de circuitos elétricos equivalentes que descrevam a impedância do sistema. Estes circuitos elétricos costumam mostrar combinações em série ou paralelo de elementos de circuito como resistências, condensadores (capacitores) e indutores, permitindo a análise da resposta elétrica de um sistema ou material específico (CHINAGLIA et al., 2008, AQUINO, 2012). A Figura 11 apresenta o diagrama de Nyquist e o seu circuito equivalente associado.

Figura 11: Diagrama de Nyquist e seu circuito associado.



Fonte: Adaptado de ARAÚJO e SOUZA, (2013).

Na Figura 11,  $R$  representa a resistência e  $C$  a capacitância do grão(g) e do contorno de grão (cg). A determinação dos valores das resistências dá-se através das respectivas intersecções com o eixo real e a capacitância a partir da frequência determinada nos pontos máximos de cada semicircunferência (MACEDO, 2011). Essa frequência é denominada frequência de relaxação que pode ser determinada pela Equação 6.

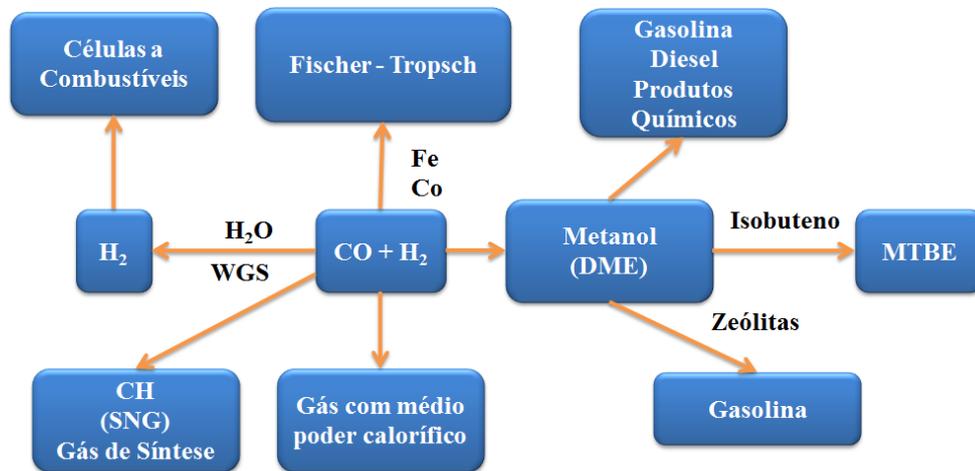
$$\omega = \frac{1}{RC} \quad (\text{Equação 6})$$

## 2.5. Produção de Hidrogênio

A pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes de energia "limpa", com redução significativa das emissões de gases do efeito estufa, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), são fortemente encorajados. O hidrogênio é um combustível muito atraente para os objetivos acima mencionados. (NIKOLLADIS e POULLIKKAS, 2017; LUO et al., 2017; GUANDALINI et al., 2016). O hidrogênio é um vetor energético livre de carbono e que pode ser gerado por diversas fontes (renováveis e não renováveis), tendo vasta aplicação como combustível (CAPAZ e MARVULLE, 2006), em especial na geração de eletricidade através das células combustíveis.

Dentro da implementação dessa tecnologia existem alguns desafios a serem superados, dentre os quais NIKOLADIS e POULLIKKAS (2017) destacam o desenvolvimento de métodos de produção com custos reduzidos, uma vez que o hidrogênio não se encontra disponível na natureza. O gás natural é uma das fontes primárias de energia que pode ser utilizado na obtenção do gás de síntese, também conhecido como *syngas*, uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) com diferentes proporções  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Estas proporções determinam o tipo de aplicação na indústria, como por exemplo, o processo Fisher-Tropsch, a produção de metanol e a produção de  $\text{H}_2$  para células combustíveis. O gás de síntese a partir do gás natural pode ser obtido através da reforma a vapor, da oxidação parcial, da reforma autotérmica e reforma a seco. A Figura 12 apresenta alguns dos principais usos do combustível comercial de gás de síntese.

Figura 12: Principais usos de combustível comercial de gás de síntese.



Fonte: WENDER, (1996).

### 2.5.1. Reforma a Vapor de Metano

A reforma a vapor de metano (*Stream reforming of methane-SRM*) é uma das técnicas de obtenção de hidrogênio e *syngas* mais tradicionais em escala industrial realizada a partir da reação entre um hidrocarboneto e vapor na presença de um catalisador, geralmente a base de níquel. Dentre as principais matérias primas destacamos o metano, o gás natural e outros hidrocarbonetos de cadeias curtas, que dependendo de sua composição podem passar por uma etapa de desulfurização para evitar danos ao catalisador (RICCA et al., 2016, RAY et al., 2017, NIKOLADIS e POULLIKKAS, 2017) destacam a necessidade de altas temperaturas (uma vez que a reforma a vapor é altamente endotérmica) e pressão de até 3,5 MPa para purificação do H<sub>2</sub> e prevenir a formação de coque. A reação que descreve a reforma a vapor é dada pela Equação 7.



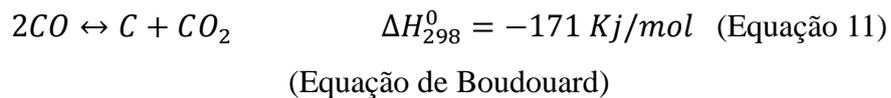
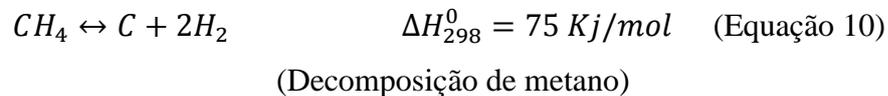
A reação de reforma a vapor é sempre acompanhada da reação de deslocamento Gás-Água (do inglês *water-gas shift reaction*, Equação 8), que permite aumentar a produção global de hidrogênio.



O processo é finalizado a partir da remoção de carbono e purificação de H<sub>2</sub>. LUO et al., (2017), descrevem que a purificação pode chegar próximo de 100% através do método PSA (*Pressure Swing Adsorption*) ou utilizando a tecnologia de absorção de amina que implica em menor custo menor porém com menor pureza. Outra reação que ajuda na remoção de CO é a descrita na Equação 9 conhecida como metanação, que é reversível dentro da faixa de operação da reforma a vapor.

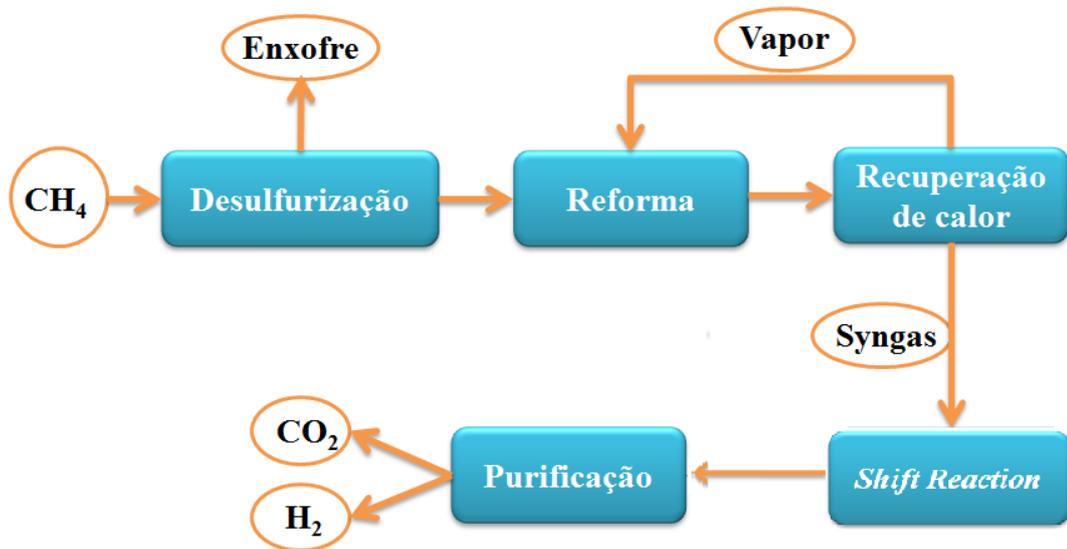


LUO (2017) destaca as reações secundárias (Equações 10 e 11) responsáveis pela formação de carbono que podem ocorrer simultaneamente durante a reforma a vapor e causar problemas operacionais. Este depósito de carbono é a principal causa da desativação dos catalisadores.



O uso de metais nobres tem-se mostrado eficiente para reduzir a quantidade de coque depositado sobre o catalisador, porém o alto custo e a baixa disponibilidade limitam o uso desses materiais. Deste modo, tem-se usado industrialmente catalisadores a base de níquel devido ao seu baixo custo, alta atividade catalítica e seletividade (ZHAI et al., 2009). No entanto, os catalisadores de Ni possuem uma suscetibilidade maior para desativação por deposição de carbono e sinterização. A Figura 13 apresenta um fluxograma das etapas da reforma a vapor de metano.

Figura 13: Fluxograma das etapas da reforma a vapor de metano.



Fonte: Adaptado de ABDALLA e TOMADIR, (2014).

### 2.5.2. Oxidação Parcial de Metano (OPM)

O processo de oxidação parcial do metano consiste na reação entre o metano e uma quantidade controlada de oxigênio representada pela Equação 12 (CHAUBEY et al., 2013).



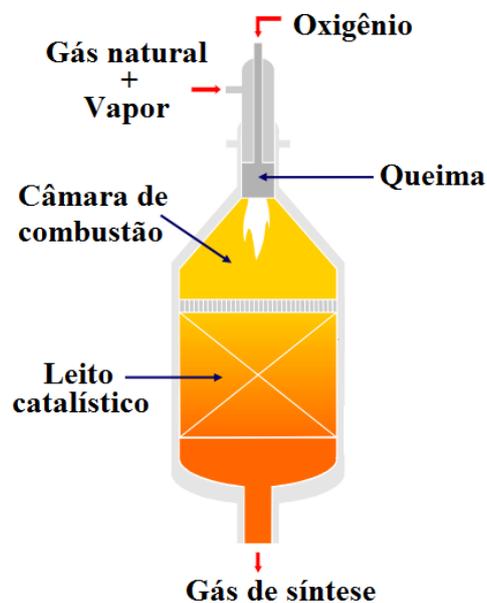
A oxidação parcial do metano tem um consumo menor de energia devido ao seu carácter exotérmico. PANTALEO, (2016), afirma que essa economia varia de 10 a 15% a menos de energia, o que impacta também no custo do processo com redução de 25-30% em comparação com a reforma a vapor. (DEDOV et al., 2016, PRUKSAWAN et al., 2016 e SHELEPOVA et al., 2016) destacam a importância dessa técnica para indústria uma vez que a razão molar  $H_2/CO$  é próxima de 2, o que torna viável para o processo Fischer-Tropsch e de produção de metanol.

Os catalisadores a base de metais nobres como Pt, Ru e Rh são utilizados na oxidação parcial do metano, mas devido ao seu alto custo estes catalisadores são substituídos por catalisadores de níquel. Óxidos mistos do tipo perovskita também são citados por DEDOV et al., (2016), como possíveis catalisadores para oxidação parcial de metano.

### 2.5.3. Reforma Autotérmica de Metano (RAM)

É o processo de geração de hidrogênio resultante da combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial. Segundo CHANGJUN et al., (2014), é um processo que visa a otimização energética, além de evitar a desativação dos catalisadores por sinterização. Outra vantagem da reforma autotérmica do metano é a simplificação do reator, uma vez que o processo ocorrerá em apenas uma estrutura. Dentre os principais catalisadores utilizados tem-se Rh, Pt e Ni. CHANGJUN et al., (2014), destacam ainda os materiais baseados em céria que promovem uma melhor dispersão das partículas do metal, maior resistência a sinterização e formação de coque durante a reforma autotérmica de metano. A Figura 14 descreve um esquema de uma típica unidade de RAM.

Figura 14: Esquema de uma típica unidade de RAM.



Fonte: Adaptado de PIÑA e BORIO (2006), AASBERG-PETERSEN, et al. (2011).

Segundo PIÑA e DORIO (2006) e SCHULTZ et al. (2014), as equações da RAM podem ser divididas em duas zonas:

- Zona de combustão:



- Zona catalítica e térmica:



#### 2.5.4. Reforma a Seco de Metano (DRM)

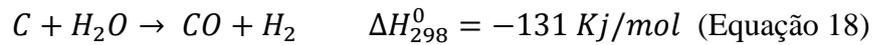
A reforma a seco é uma reação endotérmica que utiliza o CO<sub>2</sub> como reformador. A reação é dada pela Equação 17 (SCHULTZ et al., 2014).



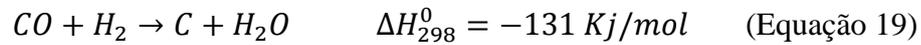
A reforma do metano com CO<sub>2</sub> é considerada ambientalmente favorável uma vez que elimina dois gases do efeito estufa (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Outro fator de destaque nesse processo é a fração molar do produto H<sub>2</sub>/CO que é próxima de 1 o que favorece a síntese de hidrocarbonetos líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch (AY e ÜNER, 2015; DONPHAI et al., 2016).

Os catalisadores de Pt, Rh e Ru têm bom desempenho neste processo. Como discutido anteriormente, os catalisadores à base de Níquel são mais atrativos devido ao seu baixo custo, alta atividade catalítica e seletividade, porém tem maior tendência à desativação por deposição de carbono e sinterização (AY e ÜNER, 2015, ZHANG et al., 2015).

De acordo com TANIOS et al. (2017), os catalisadores a base de cobalto podem melhorar a estabilidade catalítica e resistência ao coque quando se aumenta o seu teor, o que provavelmente resulta da sua maior afinidade para espécies de oxigênio. Portanto, os catalisadores bimetálicos Ni-Co podem ser um atrativo para unir alta atividade e estabilidade catalítica com resistência ao depósito de carbono. As Equações 10, 11, 18 e 19 são citadas como reações simultâneas que favorecem a formação do coque. A reação de decomposição do metano (Equação 10) é favorecida à alta temperatura e baixa pressão, enquanto as reações de Boudouard e gaseificação do carbono (Equações 11 e 18) são mais favoráveis a baixas temperaturas e altas pressões (AY e ÜNER, 2015).



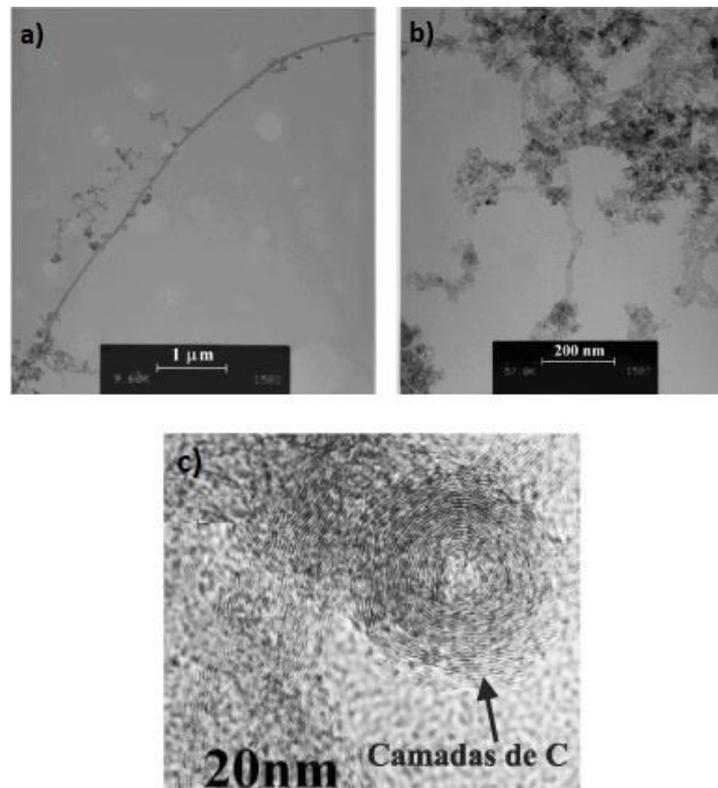
(Equação de gaseificação do carbono)



(Equação reversa da gaseificação do carbono)

Segundo AY e ÜNER (2015) a adição de um segundo metal aos catalisadores a base de níquel auxiliaria no aumento a resistência à deposição de carbono, em particular cita o cobalto. A presença de um segundo metal ajudaria na dispersão do metal favorecendo a obtenção de soluções sólidas mais estáveis aumentando a interação do metal com o suporte. Uma análise micro estrutural realizada por VALENTINI (2003) mostrou que a adição de  $CeO_2$  ao catalisador  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  ocasionou melhor dispersão metálica do níquel e preveniu a formação de coque quando comparado ao próprio catalisador, que pode ser ilustrado pela Figura 15.

**Figura 15:** Imagens de campo claro de MET, onde a)  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  e b)  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  com adição de 20% em massa de  $CeO_2$ , após o processo catalítico de 50h de reforma a seco e c) maximização de um nanotubo de carbono com forma coaxial, mostrando as múltiplas paredes formadas em torno da partícula de Ni.



Fonte: VALENTINI et al., (2003).

PARK et al. (2018) utilizaram catalisadores a base de cobalto suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificado ou não com fósforo. A melhor dispersão no suporte foi obtida pelo catalisador CoAl (amostra sem adição de fósforo), no entanto os catalisadores modificados com fósforo mostraram maior estabilidade. RUKENSTEIN e WANG (2002) afirmam que os catalisadores de Ni e Co são facilmente disponíveis, porém rapidamente desativados com suportes convencionais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , destacando um melhor desempenho com MgO como suporte. SIANG et al. (2017) estudaram catalisadores a base de Ni-Co suportados em  $\text{TiO}_2$  e obtiveram alto desempenho catalítico em DRM e diminuição da deposição de carbono. Esse resultado foi atribuído por SIANG (2017) e YOU et al. (2014) à formação da liga Ni-Co. SIANG et al. 2018 destacam que o conhecimento sobre os catalisadores com Ni-Co bimetalicos ainda são limitados para a DRM, particularmente a influência dos parâmetros operacionais de formação e consumo de reagentes bem como a natureza da deposição carbonosa na superfície do catalisador.

Entre os metais de transição não preciosos cobalto e níquel suportados em vários sistemas de óxidos ( $\text{MgO-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) mostraram desempenho promissores (LUISETTO et al., 2015, UNAL et al., 2018, ABDULLAH et al. 2017, AN et al., 2011, BENYOUCEF et al., 2008). BENYOUCEF et al. (2008) citam Ni, Cu e Co como bons condutores e com boas atividades catalíticas. NATAJ et al. (2017) estudaram a adição de cobre nos catalisadores Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  em reforma a seco de metano e obtiveram um aumento da atividade catalítica, porém com uma limitação da quantidade de cobre. Há também outros grupos que estudaram a adição do cobre a catalisadores de níquel em reformagem à seco. LEE et al. (2004) estudaram a influência da adição de cobre ao catalisador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  quanto à deposição de carbono durante a reforma de  $\text{CO}_2$  do metano. O catalisador com 1% em peso de adição de cobre aumentou a estabilidade e a atividade quando comparado ao catalisador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , porém os catalisadores em que a adição de Cu foi de 5% foram desativados mais rapidamente do que o Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Obtenção dos Pós Compósitos

Os pós dos compósitos NiO-CGO, NiCuO-CGO e NiCoO-CGO foram obtidos *in situ* por síntese em uma etapa, respeitando a relação mássica de 1:1 (NiO:CGO, Ni<sub>1-x</sub> Cu<sub>x</sub>O:CGO, Ni<sub>1-x</sub> Co<sub>x</sub>O:CGO, onde  $x$  corresponde a fração molar de Cu ou Co ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ). Essa síntese consiste em um único tratamento térmico para obter pós com grãos nanométricos a partir da mistura das resinas precursoras das fases envolvidas (NiO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CGO).

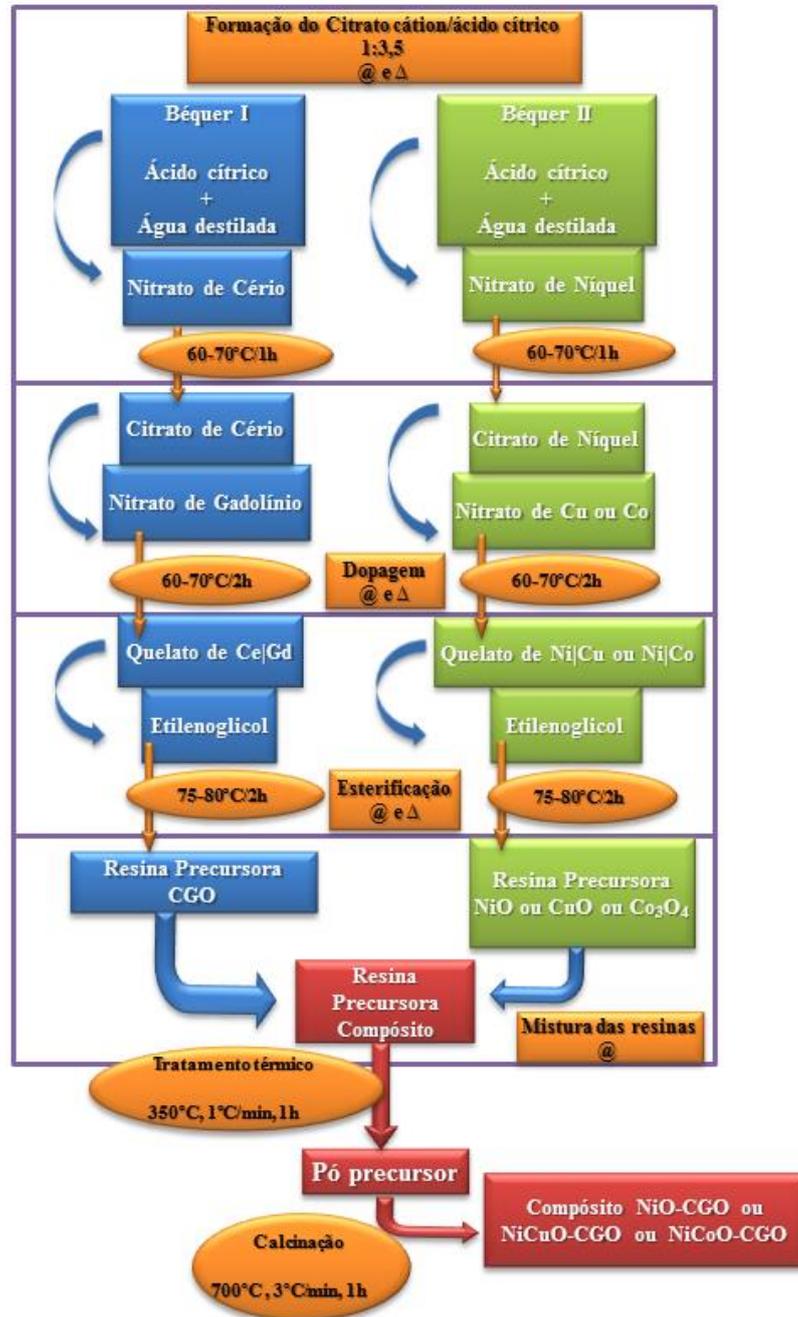
De forma simultânea, em dois béqueres foram sintetizadas as resinas poliméricas de cada uma das fases (CGO e NiO, Ni<sub>1-x</sub> Cu<sub>x</sub>O e Ni<sub>1-x</sub> Co<sub>x</sub>O). Iniciou-se com a dissolução de ácido cítrico [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O] em água destilada a 50°C nos dois béqueres. Para a síntese da fase de CGO (béquer I), adicionou-se uma solução de Nitrato de Cério [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] respeitando uma relação molar cátion:ácido cítrico de 1:3,5. Após 1 hora de agitação (@) a 60-70°C foi adicionado o nitrato de gadolínio [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O], permanecendo nessa temperatura por 2 horas com o intuito de formar o quelato dos íons metálicos. Em seguida, etilenoglicol [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>] foi adicionado à solução numa razão em massa de 60:40 (ácido cítrico:etilenoglicol) a fim de viabilizar a reação de esterificação. A temperatura de aquecimento foi aumentada para 75-80°C, sob constante agitação. Para a retirada do excesso de água e formação da resina precursora da fase de CGO, a solução permaneceu por mais 2 horas na faixa de 75-80°C com agitação constante. Em um segundo recipiente (béquer II), as demais resinas precursoras das fases NiO, CuO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram preparadas, usando como materiais de partida os nitratos de níquel [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O], cobre [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O] e cobalto [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O]. As proporções de metal/ácido cítrico e ácido cítrico/etilenoglicol foram mantidas semelhantes àquelas usadas na síntese da resina precursora da fase CGO. A Tabela 5 apresenta a nomenclatura usada para as amostras preparadas.

**Tabela 5: Nomenclatura usada para as amostras preparadas.**

<b>Amostras – Composições</b>	<b>Nomenclatura</b>
$\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCGO
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCo <sub>0,2</sub>
$\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCo <sub>0,4</sub>
$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCo <sub>0,6</sub>
$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCo <sub>0,8</sub>
$\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCu <sub>0,2</sub>
$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCu <sub>0,4</sub>
$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCu <sub>0,6</sub>
$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	NiCu <sub>0,8</sub>
$\text{CuO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	CuCGO

A resina precursora formada no béquer II foi vertida no béquer I e as soluções foram misturadas a temperatura ambiente por 5 minutos, obtendo-se uma solução homogênea contendo cátions de cério, gadolínio, níquel, cobre e cobalto (NiO, CuO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), dependendo do sistema obtido. A resina resultante foi submetida a um tratamento térmico a 350°C em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 1 h, obtendo-se os pós precursores dos nanocompósitos descritos na Tabela 5. Os pós precursores foram calcinados a 700°C (taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar de 1 h) permitindo assim a cristalização da fase de CGO e demais fases de interesse (NiO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). O fluxograma da Figura 16 apresenta a metodologia de obtenção dos pós compósitos de NiO-CGO, NiCuO-CGO ou NiCoO-CGO.

Figura 16: Fluxograma da metodologia de obtenção de pós compósitos de NiO-CGO, NiCuO-CGO ou NiCoO-CGO.



### 3.2. Caracterização dos Pós Compósitos

Os pós precursores pré-calcinados a 350°C foram macerados em um almofariz de ágata e submetidos as análises térmicas em um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) e termogravimétricas (TG) em um aparelho Netzsch STA usando taxa de aquecimento de 5°C/min em ar, no intervalo de temperatura ambiente até 1200°C.

Os pós compósitos calcinados a 700°C, obtidos por síntese em uma etapa, foram caracterizados em um difratômetro de raios-X da marca SHIMADZU modelo XDR-7000, com varredura angular  $2\theta$  entre 10° e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) obtida com 40 KV e corrente de filamento de 40 mA. Os parâmetros de rede e o tamanho dos cristalitos foram determinados através do refinamento Rietveld usando o programa *Materials Analysis Using Diffraction (MAUD) software* (versão 2.71). Para os catalisadores submetidos à redução e ao teste de reatividade, o tamanho médio do cristalito do níquel metálico foi calculado a partir da largura a meia altura dos picos de difração, usando a equação de Scherrer (Equação 20).

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 20})$$

Onde L é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $\beta$  é o alargamento da linha a meia altura e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

### 3.3. Caracterização dos Catalisadores

As medidas de área superficial dos pós foram realizadas usando o método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) através de um equipamento (*Quanta Sorb Junior*) de adsorção física de nitrogênio a -196 °C. As amostras foram desgaseificadas previamente a 150°C durante 30 min. Para avaliar a redução dos óxidos presentes nos catalisadores e as temperaturas onde as mesmas ocorrem foram feitas análises de Redução à Temperatura Programada (TPR), usando o aparelho Altamira AMI 200. Foram colocados 10-20 mg de pó em um tubo U de quartzo (4 mm de diâmetro interno) e pré-tratados sob Ar (30 mLmin<sup>-1</sup>) da temperatura ambiente a 150°C durante 30 min. As amostras foram arrefecidas e

depois aquecidas a 900°C (5 °C min<sup>-1</sup>) sob um fluxo de gás total de 30 mLmin<sup>-1</sup>, consistindo numa mistura de 95% de argônio e 5% de hidrogênio. O detector de condutividade térmica (TCD) permitiu a determinação quantitativa do consumo de hidrogênio. Os catalisadores de pós-reação foram caracterizados por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC). As análises de TG-DSC foram realizadas ao ar (75 mL.min<sup>-1</sup>) da temperatura ambiente a 1000°C com taxa de aquecimento de 5 °Cmin<sup>-1</sup> usando o aparelho *Netzsch STA 409*.

### 3.4. Testes Catalíticos

Os experimentos de reforma a seco de metano foram realizados na faixa de temperatura de 400-800° C à pressão atmosférica. Os pós foram granulados com tamanho de 350 e 800 µm para evitar limitações de massa e transferência de calor e eventual obstrução do reator devido à deposição de carbono (ESTEPHANE et. al. 2015).

Foram colocados 100 mg de catalisador no reator de quartzo de leito fixo em forma de U. A amostra foi reduzida *in situ* com H<sub>2</sub> (30 mL.min<sup>-1</sup>) durante 1 h a 800 °C e depois purgado com N<sub>2</sub>. O reator foi alimentado com uma mistura de gás composta de CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1) diluído em ar. O fluxo total foi de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa *Varian 3800* com detecção TCD. As conversões de CH<sub>4</sub> (Equação 21) e CO<sub>2</sub> (Equação 22), as seletividades de H<sub>2</sub> (Equação 23) e CO (Equação 24), o rendimento de H<sub>2</sub> (Equação 25) e CO (Equação 26) e o balanço de carbono (Equação 27) foram calculados da seguinte forma (TANIOS, et al.,2017):

Conversão de metano ( $X_{CH_4}$ ):

$$(X_{CH_4}) = \frac{(CH_4,in-CH_4,out)}{CH_4,in} \times 100 \text{ (Equação 21)}$$

Conversão de dióxido de carbono ( $X_{CO_2}$ ):

$$(X_{CO_2}) = \frac{(CO_2,in-CO_2,out)}{CO_2,in} \times 100 \text{ (Equação 22)}$$

Seletividade de hidrogênio ( $S_{H_2}$ ):

$$(S_{H_2}) = \frac{(H_2,out)}{2 \times (CH_4,in-CH_4,out)} \times 100 \text{ (Equação 23)}$$

Seletividade de monóxido de carbono ( $S_{CO}$ ):

$$(S_{CO}) = \frac{(CO,out)}{(CH_4,in+CO_2,in)-(CH_4,out+CO_2,out)} \times 100 \text{ (Equação 24)}$$

Razão ( $H_2/CO$ ):

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{S_{H_2}}{S_{CO}} \text{ (Equação 25)}$$

Rendimento  $H_2$ (%):

$$(H_2) = \frac{(H_2,out)}{2 \times (CH_4,in)} \times 100 \text{ (Equação 26)}$$

Rendimento  $CO$ (%):

$$(CO) = \frac{(H_2,out)}{2 \times (CH_4,in)} \times 100 \text{ (Equação 27)}$$

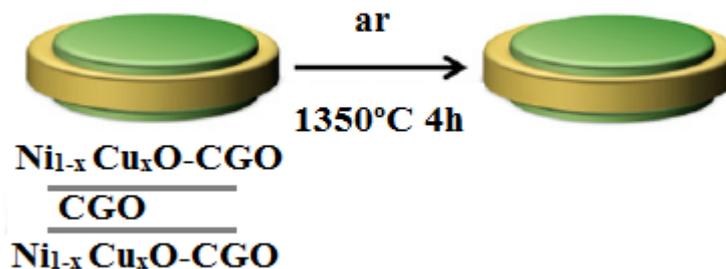
Balanco de carbono ( $CB$ ):

$$(CB) = \frac{(CO_2,out+CH_4,out+CO,out)}{(CO_2,in+CH_4,in)} \times 100 \text{ (Equação 28)}$$

### 3.5. Preparação das células simétricas por serigrafia

Tintas serigráficas à base dos pós calcinados foram produzidas para deposição de filmes sobre substratos densos de CGO. Os substratos foram obtidos por prensagem isostática de pós comerciais a 300 MPa e sinterizados a 1550°C por 4 h. As tintas foram preparadas usando polietilenoglicol (PEG) 400 como veículo serigráfico misturado aos pós na razão de 1:1 (1 g de pó / 1 mL de PEG). A mistura foi feita manualmente e os filmes obtidos por serigrafia foram secos a 60°C por 1 h. Os filmes foram depositados em ambas as faces dos substratos de CGO, originando células simétricas anodo|CGO|anodo. As células simétricas foram sinterizadas a 1150 °C ou 1350 °C em ar (SOUSA *et al.*, 2016; MACEDO *et al.*, 2013). A Figura 17 representa um esquema de uma célula simétrica obtida por serigrafia.

Figura 17: Esquema de uma célula simétrica obtida por serigrafia.



### 3.6. Caracterização eletroquímica e microestrutural

A área efetiva dos eletrodos foi de  $0,2 \text{ cm}^2$ . O processo de redução do óxido metálico ocorreu em atmosfera de hidrogênio ( $10\% \text{ H}_2 + 90\% \text{ N}_2$ ), antes da caracterização eletroquímica. A espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy - EIS*) foi realizada em um *Autolab PGStat30* em condições de circuito aberto em uma faixa de temperatura entre  $650$  e  $750^\circ\text{C}$  em ambientes de hidrogênio ( $10\% \text{ H}_2 + 90\% \text{ N}_2$ ) e biogás sintético ( $25\% \text{ de CH}_4 + 75\% \text{ CO}_2$ ). Um sinal de  $50 \text{ mV}$  de amplitude e uma faixa de frequência de  $0,01 \text{ Hz}$  a  $10^6 \text{ Hz}$  foram usados para medições de EIS. A superfície de fratura de uma amostra selecionada (interface  $\text{Cu-CGO/CGO}$ ) foi inspecionada usando microscopia eletrônica de varredura.

## 4. RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados de caracterização e desempenho dos pós compósitos são apresentados e discutidos em duas seções. A primeira seção consiste no estudo sobre a atividade catalítica dos referidos *cermets* (Tabela 5) na reforma a seco do metano. A segunda seção aborda o estudo do comportamento eletroquímico, em atmosferas de hidrogênio e biogás, de eletrodos (anodos de SOFC) obtidos por serigrafia.

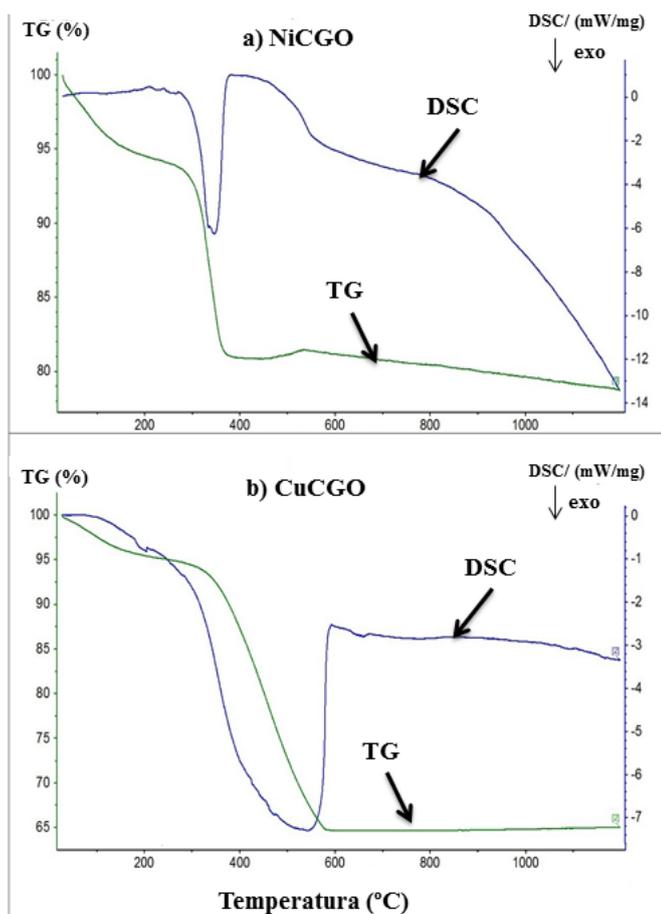
### 4.1. Caracterização dos Catalisadores antes dos Testes Catalíticos

#### 4.1.1. Análise Térmica

A Figura 18a mostra as curvas de TG/DSC do composto precursor dos pós compósitos de NCGO pré calcinado à 350°C. O perfil TG/DSC apresenta um discreto comportamento endotérmico na faixa de 100°C-200°C, com perda de aproximadamente 6% de massa que é associado à evaporação de água. Um fenômeno exotérmico bem pronunciado é observado próximo de 350°C com perda de 13% da massa inicial, o que pode ser atribuído a oxidação de matéria orgânica (ácido cítrico e etilenoglicol) e ao início da cristalização das fases de CGO e NiO (ARAÚJO et al., 2016, PENG et al., 2003, MUCCILO et al., 2002). A perda de massa se estabiliza próximo a 550°C, com perda total de ~ 21%. A análise TG/DSC auxiliou na escolha da temperatura de calcinação para cristalização das fases de NiO e CGO.

A Figura 18b exibe o comportamento de perda de massa do pó precursor do compósito CuCGO. A decomposição térmica ocorreu em dois estágios: o primeiro próximo de 180°C pode ser associado a desidratação, com perda de 6% da massa inicial; e o segundo estágio mais significativo na faixa de temperatura de 350°C a 600°C, com perda mais intensa de aproximadamente 30% da massa inicial está relacionado com a degradação da matéria orgânica (ácido cítrico e etilenoglicol) resultante da síntese em uma etapa (LIMA et al., 2015; DONG et al., 2011). A perda de massa se estabiliza próximo de 600°C, com perda total de aproximadamente 36%.

Figura 18: Curvas termogravimétricas/ DSC dos pós precursores a) NiCGO e b) CuCGO.



#### 4.1.2. Caracterização dos Pós Compósitos com Difractometria de Raio X e Áreas Superficiais

Os padrões de difração de raios-X dos pós compósitos calcinados de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O-CGO}$  e  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-CGO}$  são apresentados na Figura 19. As fases de CGO, NiO e CuO foram identificadas usando as cartas JCPDS n° 75-0161 (com fluorita cúbica,  $a=5,418$ ), n° 47-1049 (com bunsenite cúbica,  $a=4.177$ ), e n° 48-1548 (com tenorite monoclinica,  $a=4.688$ ,  $b=3.422$ ,  $c=5.131$ ,  $\beta=99.506$ ), respectivamente. Nas amostras a base de cobalto, a fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi identificada utilizando a carta JCPDS n°42-1467 (espínélio cúbico de face centrada com  $a=8,083$ ). Os resultados apresentados na Figura 19 e na Tabela 6 indicam que as fases desejadas foram de fato obtidas através da síntese em uma etapa. Os dados da Tabela 6 apresentam os parâmetros de rede, tamanhos de cristalito e fatores de ajuste dos refinamentos, avaliados pelo refinamento Rietveld (composições dos pós compósitos a base de cobre).

Figura 19: Difratogramas de raios-X dos pós compostos (a) NiCGO, (b) NiCo0,2, (c) NiCo0,4, (d) NiCo0,6, (e) NiCo0,8, (f) NiCu0,2, (g) NiCu0,4, (h) NiCu0,6, (i) NiCu0,8 e (j) CuCGO.

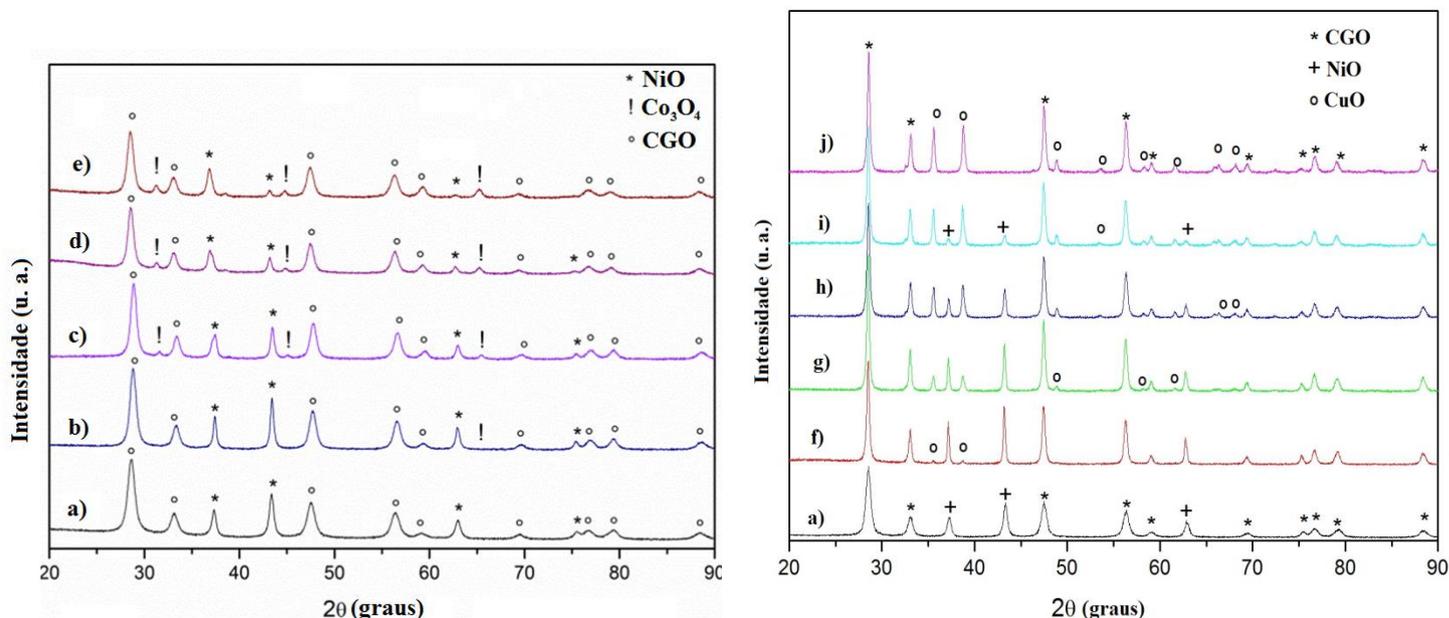


Tabela 6: Tamanho do cristalito (Ddrx), parâmetros de rede (a(A),b(A) e c(A)) e fatores de ajuste(Rwp, Rexp, S) do refinamento de Rietveld para as diferentes composições dos pós compostos a base de cobre.

Parâmetros	a(A) CGO	Ddrx (nm) CGO	a(A) NiO	Ddrx (nm) NiO	a(A) CuO	b(A) CuO	c(A) CuO	Beta (graus) CuO	Ddrx (nm) CuO	Rwp (%)	Rexp (%)	S
NiO-CGO	5,4175	22,8200	4,1791	30,2700					0,00	7,63	7,44	1,03
CuO-CGO	5,4191	50,1900	0,0000	0,0000	4,6876	3,4251	5,1337	99,40	0,34	5,91	5,61	1,05
NiCu <sub>0,2</sub>	5,4173	57,3900	4,1856	117,6200	4,6920	3,4264	5,1252	99,32	0,34	9,08	6,89	1,32
NiCu <sub>0,4</sub>	5,4175	47,3800	4,1857	107,2100	4,6847	3,4236	5,1319	99,33	0,34	6,75	6,44	1,05
NiCu <sub>0,6</sub>	5,4186	55,0600	4,1866	74,0700	4,6850	3,4257	5,1339	99,29	0,34	6,05	5,94	1,02
NiCu <sub>0,8</sub>	5,4187	53,4000	4,1862	98,6600	4,6847	3,4264	5,1331	99,31	0,34	6,19	5,89	1,05

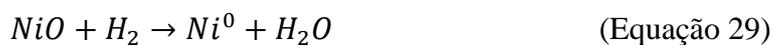
A Tabela 7 apresenta os valores de área específica ( $S_{BET}$ ) das amostras calcinadas. Os catalisadores à base de cobalto apresentam valores mais elevados de  $S_{BET}$  em comparação com amostras à base de cobre, o que pode sugerir uma melhor dispersão da fase metálica. O catalisador NiCo<sub>0,8</sub> possui área superficial próxima do catalisador NiCGO.

**Tabela 7: Área específica dos catalisadores (BET).**

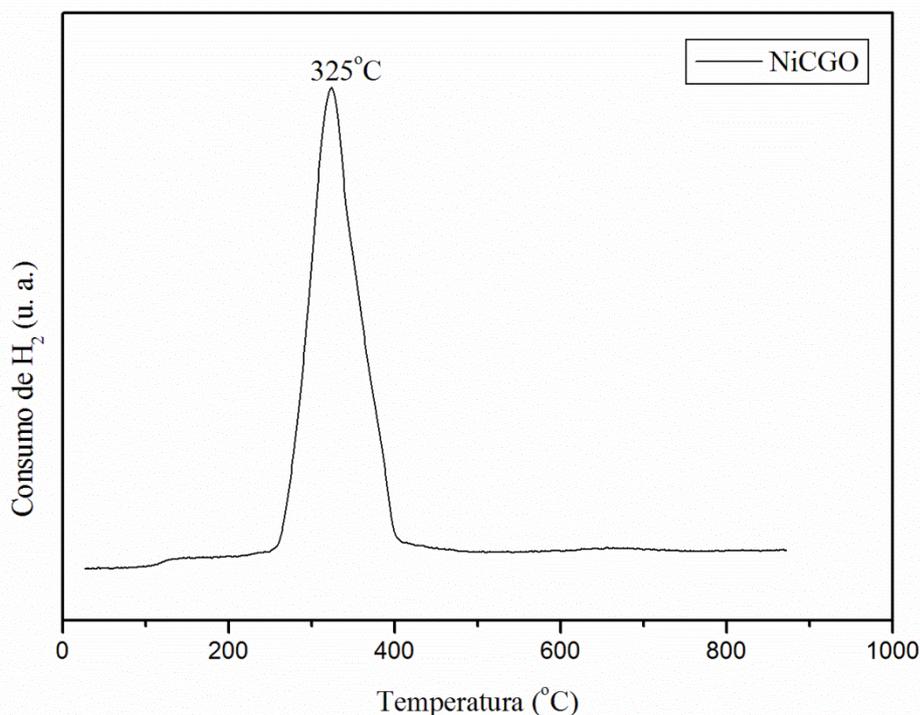
<b>Catalisadores</b>	<b>S<sub>BET</sub>(m<sup>2</sup>/g)</b>
NiCGO	20,81
NiC <sub>0,2</sub>	18,02
NiC <sub>0,4</sub>	16,91
NiC <sub>0,6</sub>	18,48
NiC <sub>0,8</sub>	19,35
CuCGO	7,20
NiCu <sub>0,2</sub>	11,61
NiCu <sub>0,4</sub>	10,86
NiCu <sub>0,6</sub>	8,38
NiCu <sub>0,8</sub>	10,34

#### **4.1.3 Caracterização dos Pós Através da Análise de Redução a Temperatura Programada**

A Figura 20 mostra o perfil de TPR do catalisador NiCGO. O compósito NiCGO apresentou um pico que pode ser associado a redução de NiO para o níquel metálico (Equação 29) (MARRERO-JEREZ et. al., 2014, MEZALIRA, 2011) ou sobreposição de dois picos indicando além da redução do NiO para níquel metálico, a interação do NiO com o suporte de CGO (WEY et. al.,2013, MARRERO-JEREZ et. al., 2014).



**Figura 20: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCGO.**



A Figura 21 exibe o perfil do consumo de  $H_2$  obtido para o compósito CuCGO onde observa-se um único pico centrado em  $210^\circ\text{C}$  que pode ser associado a redução de CuO para Cu (Equação 17) (MARRERO-JEREZ et. al., 2014, BORNURA et al., 2012). Já na Figura 22 o perfil do compósito bimetálico  $NiCu_{0,2}$  mostra três picos bem definidos centrados em:  $190^\circ\text{C}$ ,  $306^\circ\text{C}$  e  $482^\circ\text{C}$ . A primeira banda de redução pode ser justificada pela redução do CuO a  $Cu^0$  (Equação 30), enquanto o segundo pico estaria relacionado a redução do NiO para Ni em uma temperatura mais baixa quando comparada a temperatura de redução do NiCGO (Figura 20), dada a interação entre as partículas do CuO e do NiO (BORNURA et al., 2012). O terceiro pico de consumo de  $H_2$  pode ser justificado pela redução de outras espécies de NiO com maior interação com o suporte de CGO (BORNURA, 2012; BORNURA et al., 2006).



Figura 21: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador CuCGO.

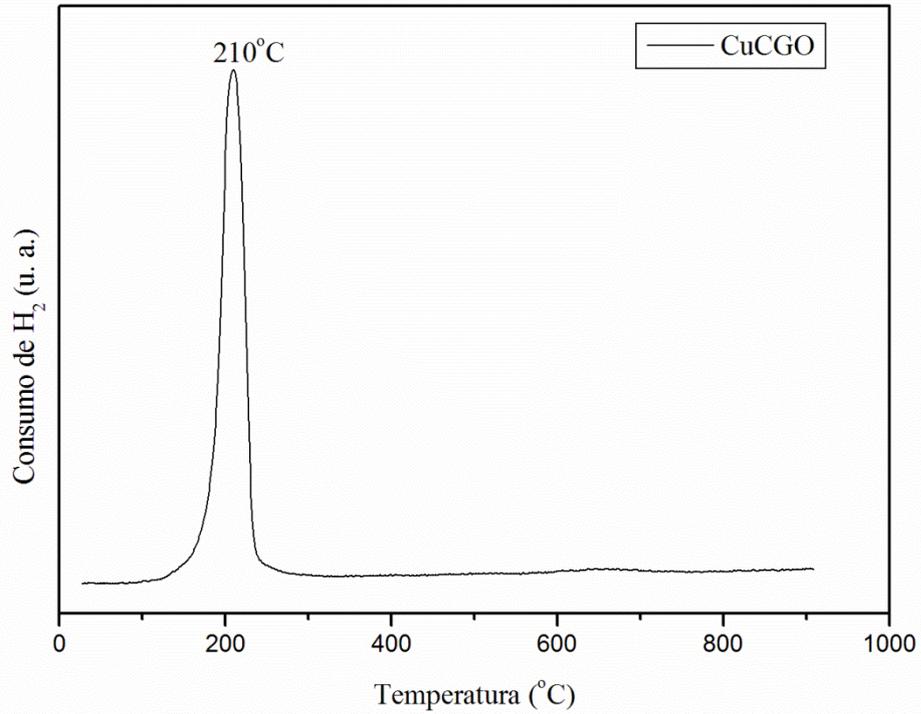
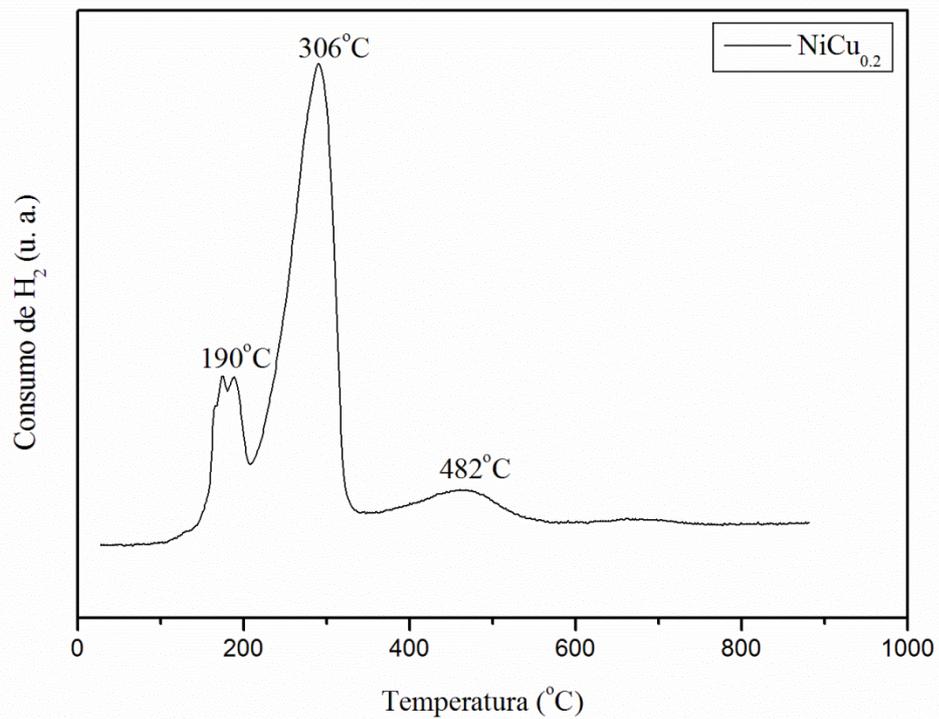


Figura 22: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu<sub>0,2</sub>.



As Figuras 23, 24 e 25 apresentam os perfis de redução dos catalisadores  $\text{NiCu}_{0,4}$ ,  $\text{NiCu}_{0,6}$  e  $\text{NiCu}_{0,8}$ , respectivamente. Estes perfis exibem dois eventos: O primeiro evento consiste no pico de redução do  $\text{CuO}$  que deslocou-se para temperaturas mais altas e com mais intensidade devido ao aumento da disponibilidade da espécie mais redutível; o segundo evento caracteriza-se pelo deslocamento do pico referente a redução do  $\text{NiO}$  para temperaturas mais baixas e com menos intensidade, devido a influência da alta redutibilidade do cobre na cinética de redução do níquel (BORNURA et al.,2012).

**Figura 23:** Perfil de redução a temperatura programada do catalisador  $\text{NiCu}_{0,4}$ .

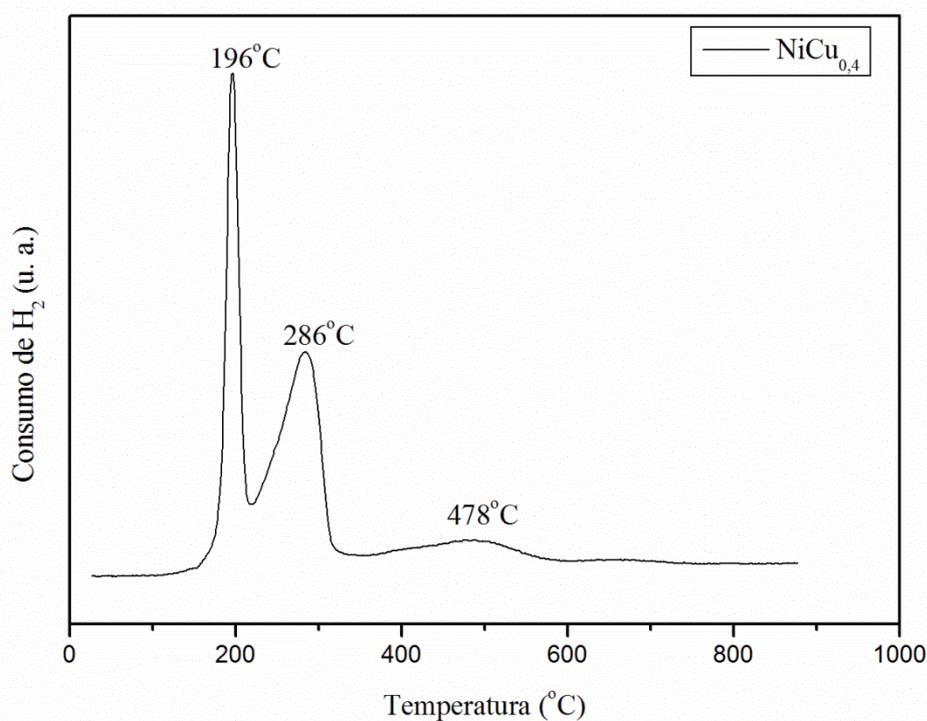


Figura 24: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu<sub>0,6</sub>.

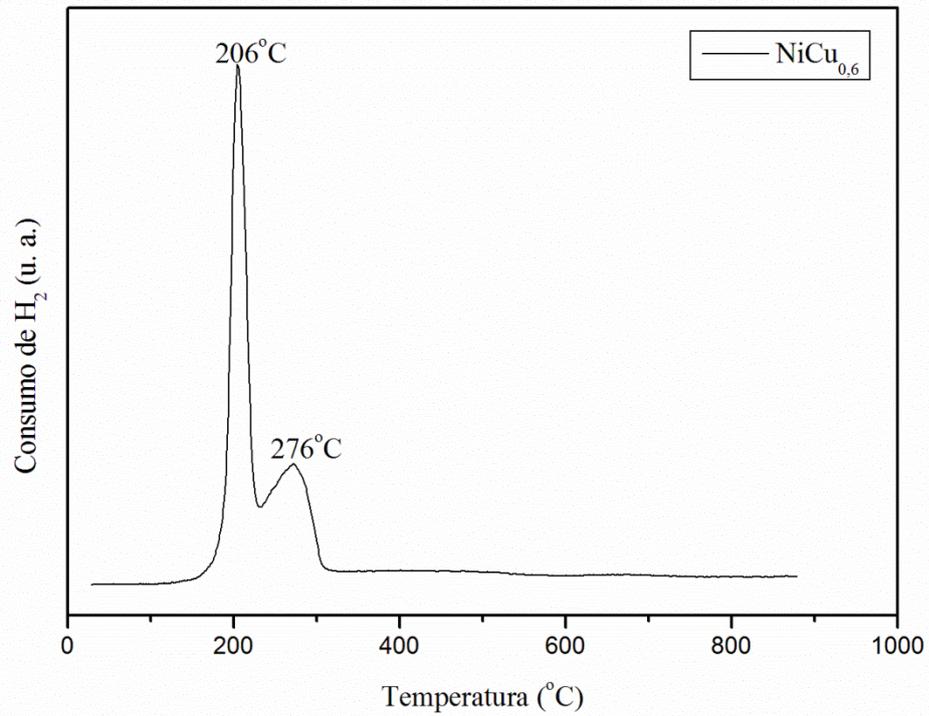
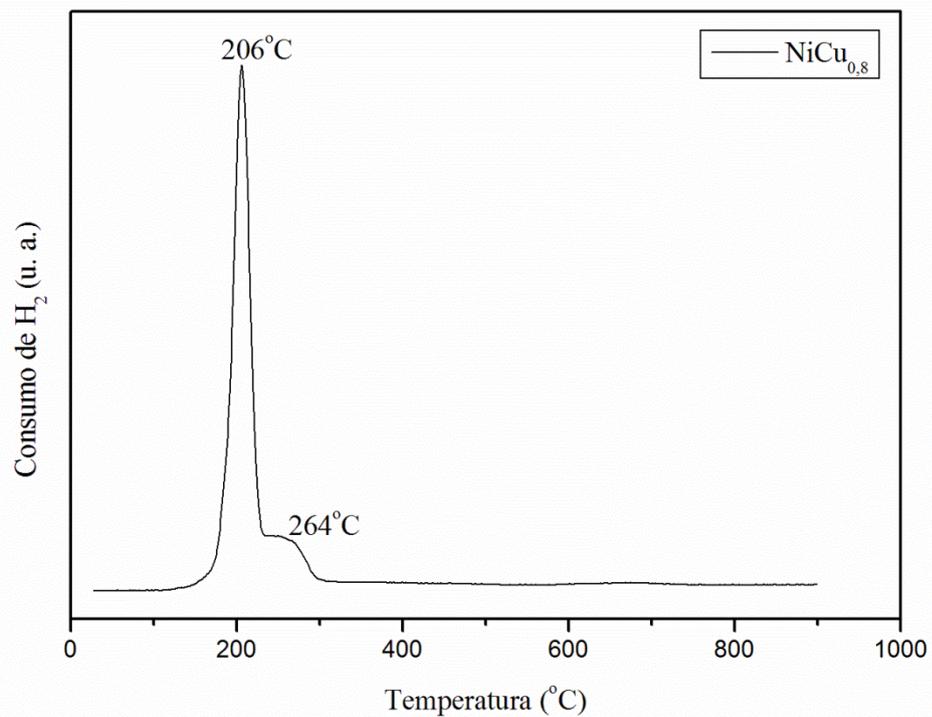
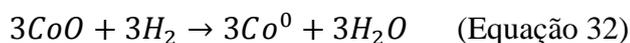
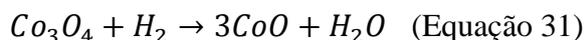


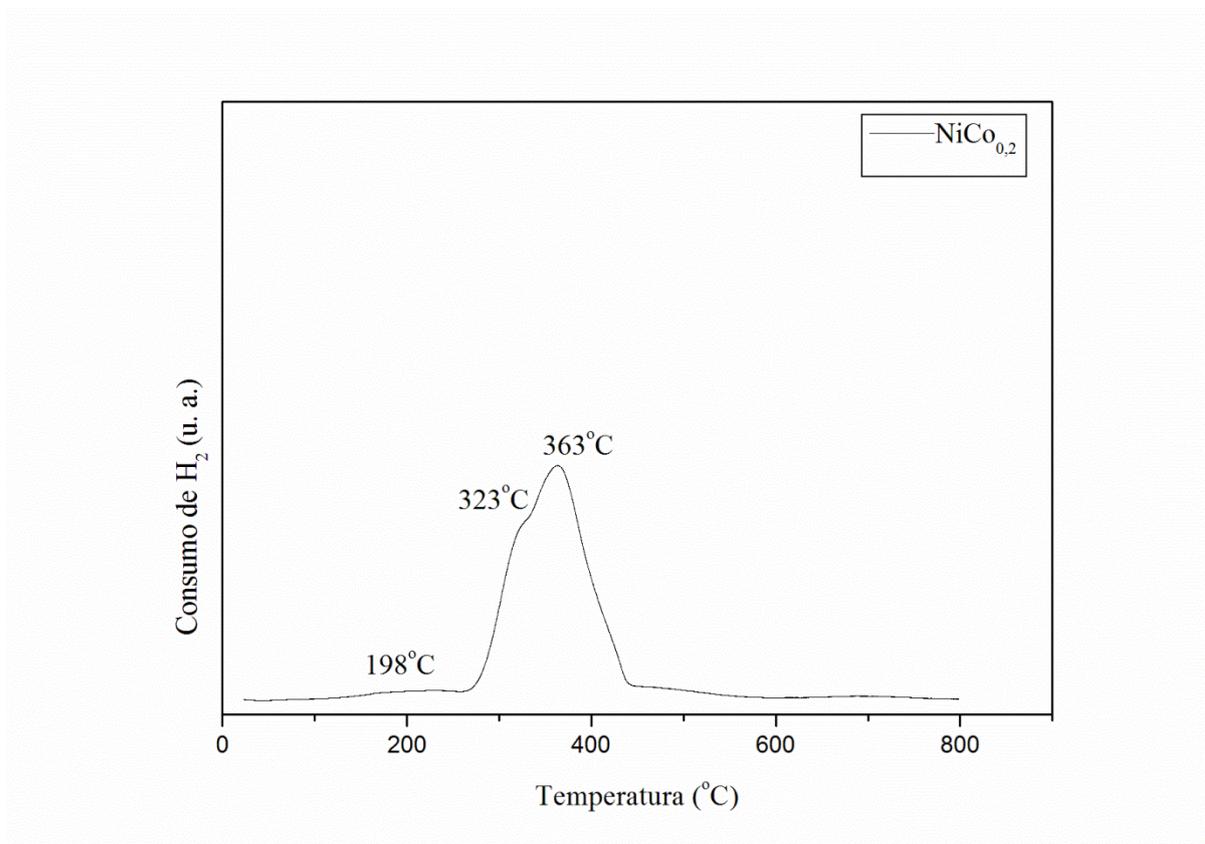
Figura 25: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCu<sub>0,8</sub>.



As Figuras 26, 27, 28 e 29 exibem os perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos NiCo<sub>0,2</sub>, NiCo<sub>0,4</sub>, NiCo<sub>0,6</sub> e NiCo<sub>0,8</sub>, respectivamente. O perfil de redução do NiCo<sub>0,2</sub> apresentou um discreto pico centrado em 198°C associado a redução parcial do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Equação 18) e outro pico assimétrico com um “ombro” na faixa de temperatura de 300 a 350°C referente à redução de Co<sup>+2</sup> para Co<sup>0</sup> (Equação 19). O sinal máximo de consumo de H<sub>2</sub> centrado em 363°C relacionado à redução de NiO para níquel metálico também tem sido observado (Equação 19) (WANG et al., 2015, KHODAKOV et al., 2003; GÓMEZ-CUASPUD et al., 2014).



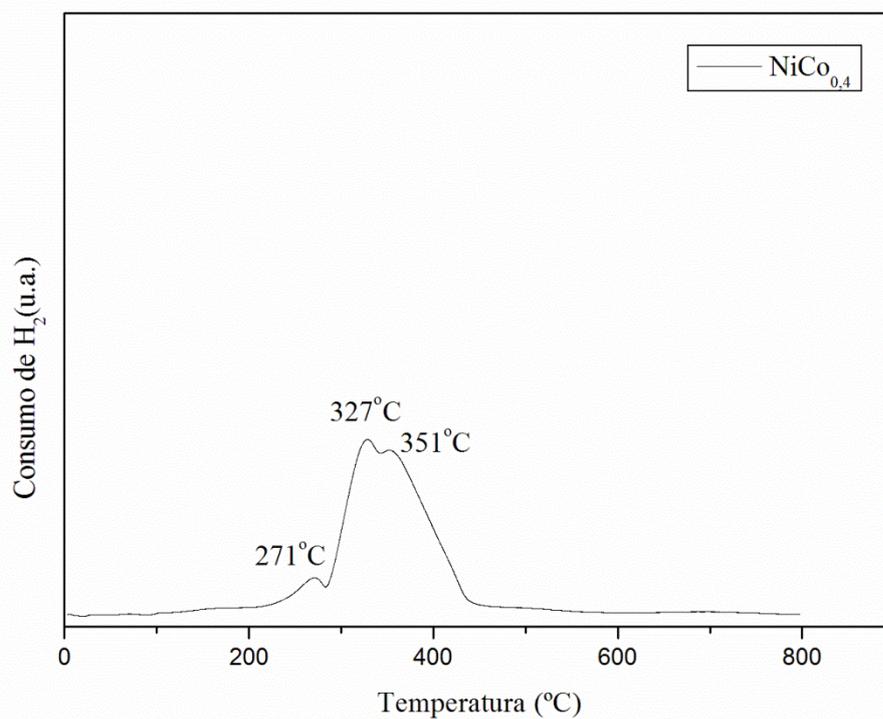
**Figura 26:** Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo<sub>0,2</sub>.

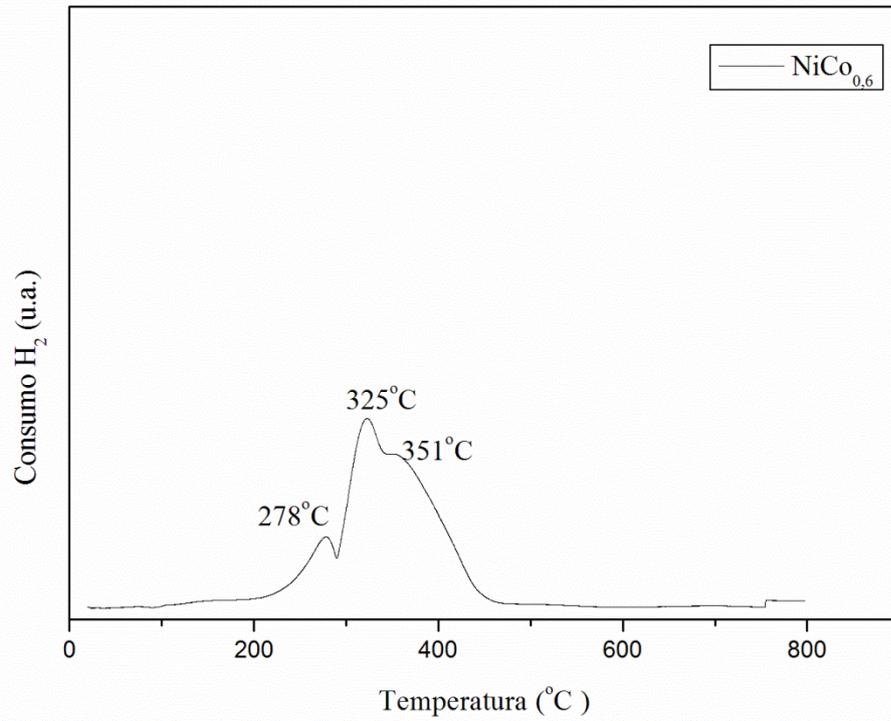
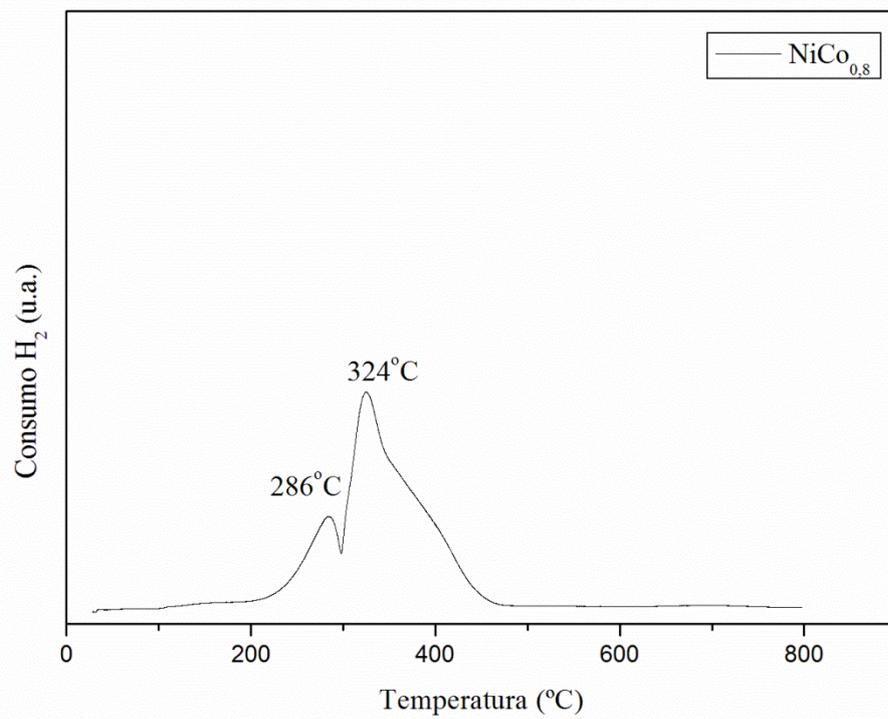


Para os demais perfis de redução dos catalisadores à base de cobalto, foi observado um aumento da área do pico de redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e seu deslocamento para temperaturas mais altas à medida que a quantidade de cobalto aumenta. Enquanto, o segundo pico associado à

redução do  $\text{CoO}$  para  $\text{Co}^0$  manteve-se praticamente na mesma temperatura (WANG et al.,2015). Além disso, tem sido observado o deslocamento do pico de redução de  $\text{NiO}$  para temperaturas mais altas (350 - 370°C).

**Figura 27:** Perfil de redução a temperatura programada do catalisador  $\text{NiCo}_{0,4}$ .



**Figura 28: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo<sub>0,6</sub>.****Figura 29: Perfil de redução a temperatura programada do catalisador NiCo<sub>0,8</sub>.**

Comparando os catalisadores à base de cobalto e de cobre, é possível observar uma interação catalisador/suporte mais forte no caso do sistema Ni-Co em comparação com o sistema Ni-Cu. A razão para esta interação diferente entre metal/suporte está relacionada à mudança de picos de redução para temperaturas mais altas. Além disso, os catalisadores à base de cobalto mostraram maior capacidade de redução das fases do que os catalisadores à base de Cobre, o que pode levar a uma maior resistência à sinterização e melhor atividade catalítica. De fato, a quantidade total de consumo de H<sub>2</sub> dos catalisadores à base de cobalto foi maior do que os catalisadores à base de cobre, como apresentado na Tabela 8.

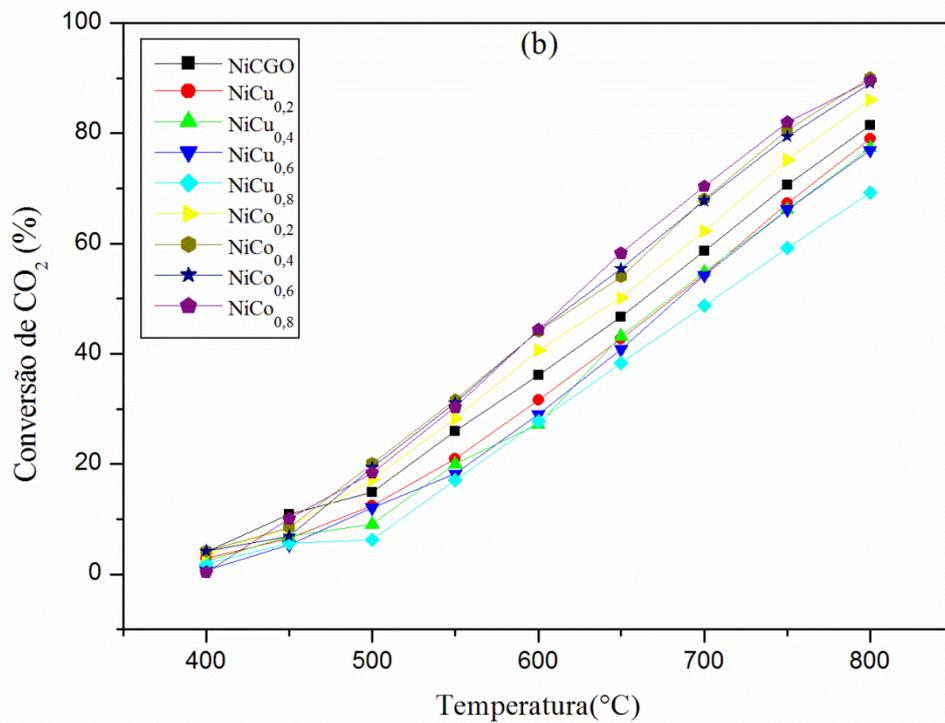
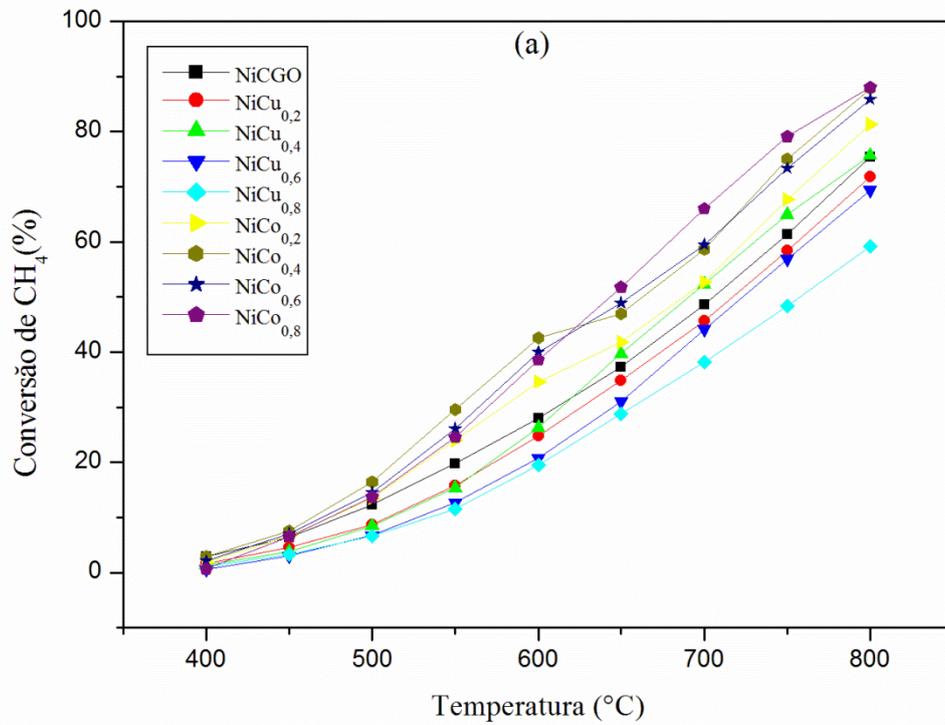
**Tabela 8: Consumo de H<sub>2</sub> dos catalisadores.**

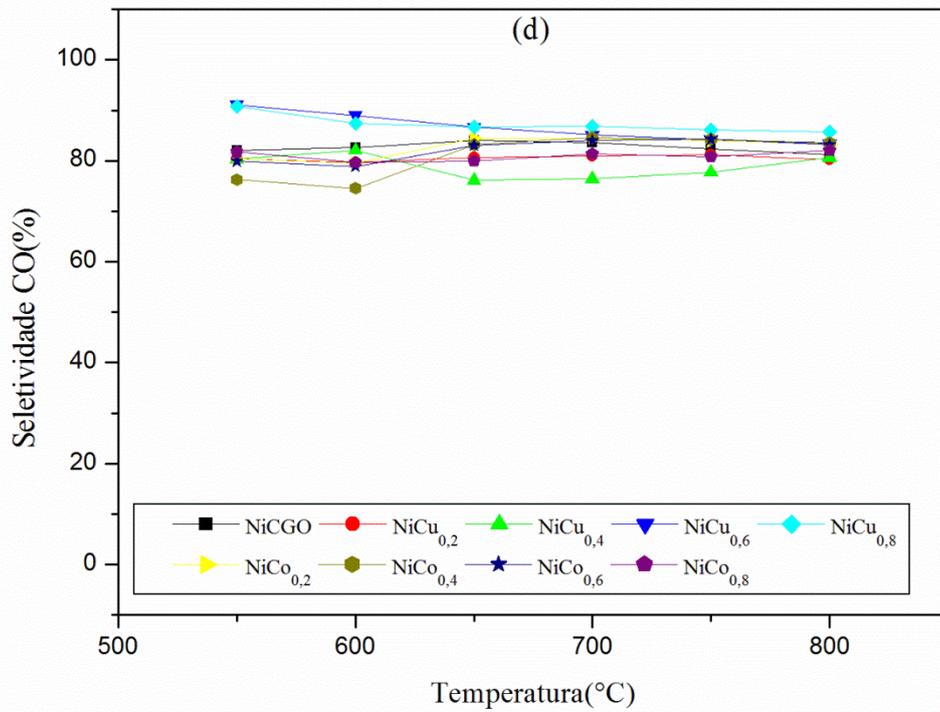
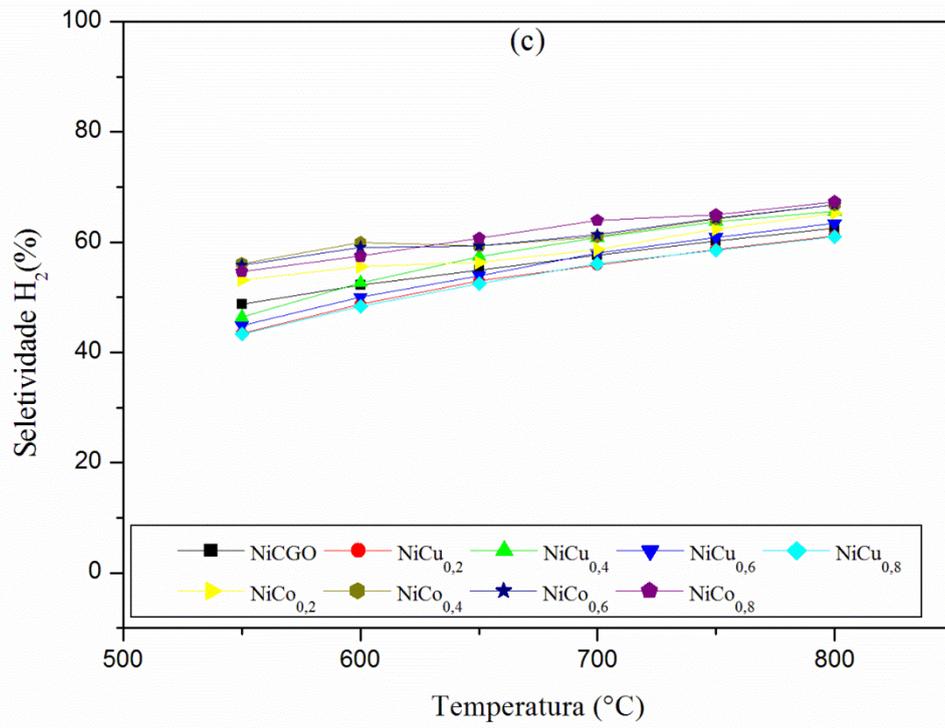
Catalisadores	Consumo de H <sub>2</sub> (micromol H <sub>2</sub> /g)
NiCGO	8011,85
NiCo <sub>0,2</sub>	8325,79
NiCo <sub>0,4</sub>	7943
NiCo <sub>0,6</sub>	9416,5
NiCo <sub>0,8</sub>	10010,27
CuCGO	7010,5
NiCu <sub>0,2</sub>	7090,9
NiCu <sub>0,4</sub>	7325
NiCu <sub>0,6</sub>	8011,3
NiCu <sub>0,8</sub>	7772,2

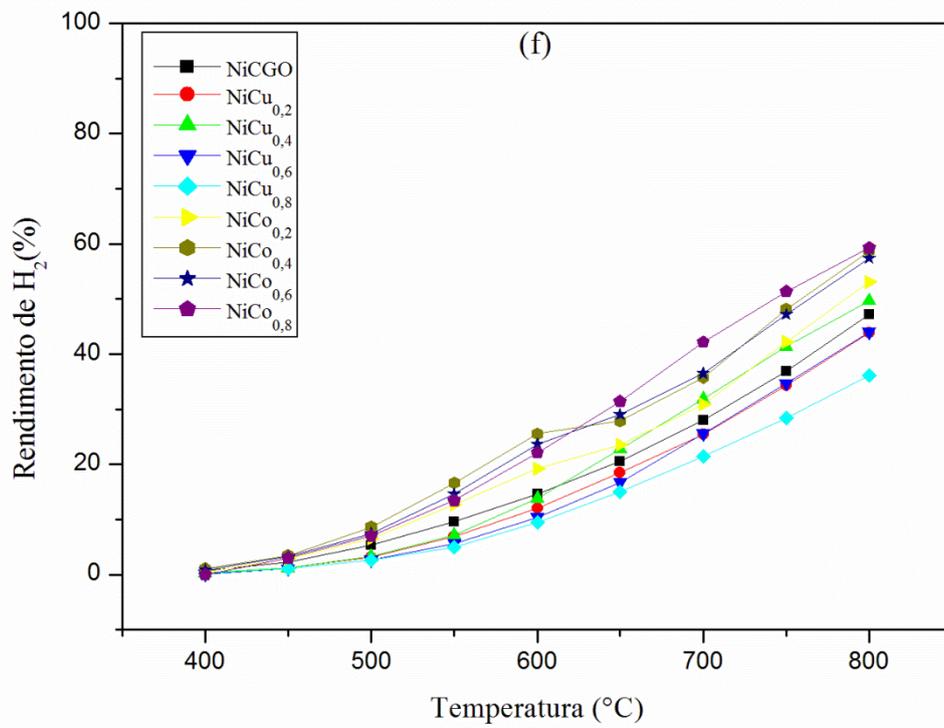
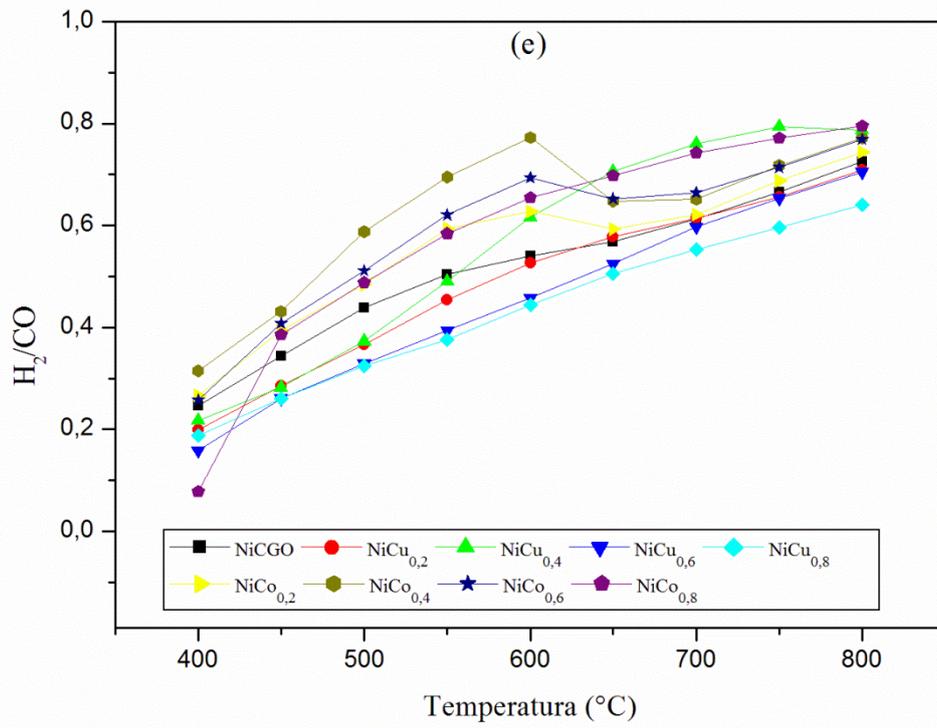
#### 4.2. Reforma a Seco de Metano

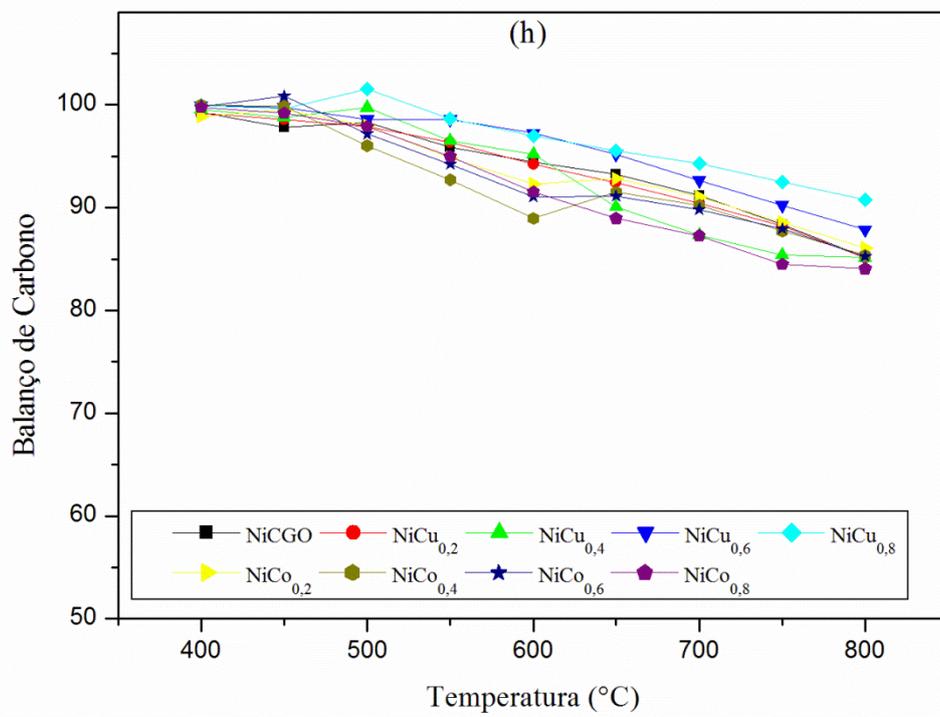
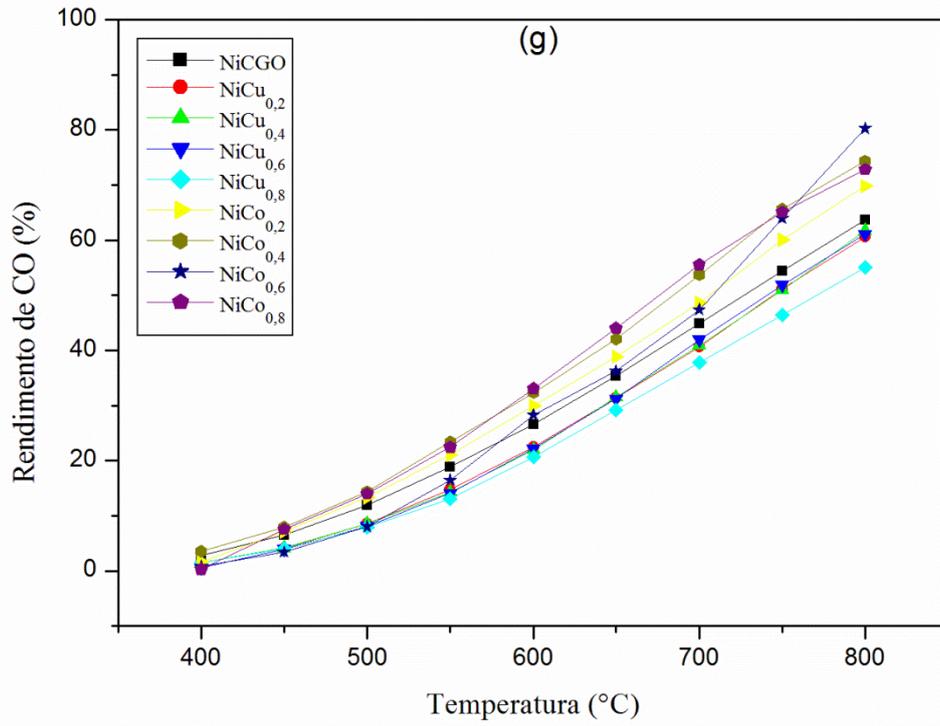
A Figura 30 apresenta as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, a seletividade de H<sub>2</sub> e CO, a razão H<sub>2</sub>/CO, o rendimento de H<sub>2</sub> e CO, o balanço de carbono e a concentração de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durante a reforma a vapor do metano na presença dos catalisadores Ni-Co e Ni-Cu.

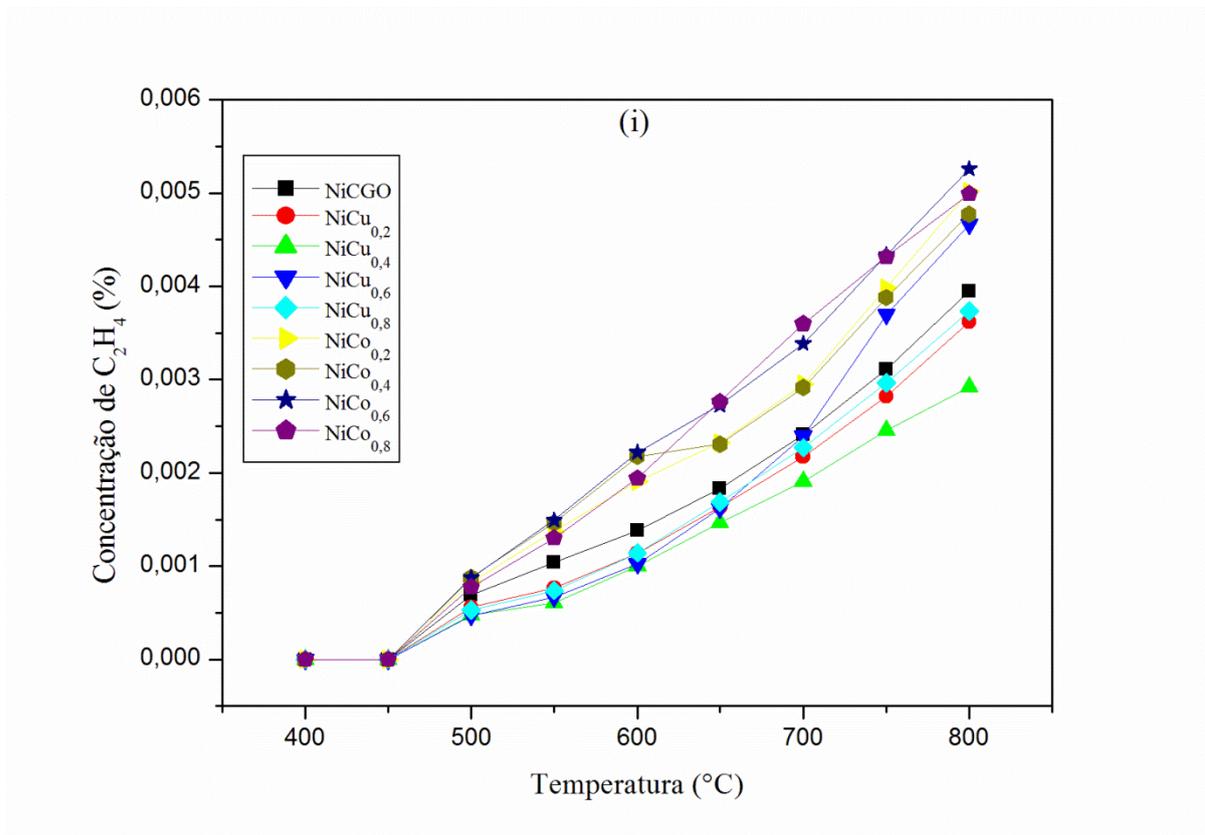
Figura 30: (a) conversão de  $\text{CH}_4$ , (b) conversão de  $\text{CO}_2$ , (c) seletividade de  $\text{H}_2$ , (d) seletividade de  $\text{CO}$ , (e) fração de  $\text{H}_2/\text{CO}$ , (f) rendimento de  $\text{H}_2$ , (g) rendimento de  $\text{CO}$ , (h) balanço de carbono e (i) concentração de  $\text{C}_2\text{H}_4$  obtidos durante a reação de reforma a seco de metano dos diferentes catalisadores.









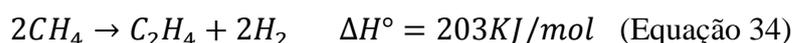


Conforme a Figura 30 a, b, as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> aumentaram com o aumento da temperatura de reação, como é esperado, devido ao caráter endotérmico da reação de reforma a seco do metano. Os catalisadores a base de cobalto apresentaram maiores conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em relação aos catalisadores à base de cobre e NiO-CGO. O catalisador NiCo<sub>0,8</sub> apresentou uma conversão de CH<sub>4</sub> ligeiramente maior do que NiCo<sub>0,4</sub> entre 600 e 750°C. O catalisador NiCu<sub>0,4</sub> mostrou conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> próxima ao do catalisador NiCGO, na faixa de 650 a 800°C. NiCu<sub>0,8</sub> exibiu as conversões mais baixas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> entre os catalisadores sob investigação.

Em relação à seletividade de H<sub>2</sub> (Figura 30 c), os catalisadores à base de Co e NiCu<sub>0,4</sub> são os materiais mais promissores. No entanto, os catalisadores NiCo exibiram seletividade de CO relativamente próxima ao do catalisador de NiCGO (Figura 30d).

Maior conversão de CO<sub>2</sub> do que CH<sub>4</sub> (Figura 30 a, b), maior seletividade e rendimento de CO do que H<sub>2</sub> e consequentemente a razão H<sub>2</sub>/CO menor do que 1 (Figura 30 c-g), sugerem a ocorrência simultânea de reações que levam à obtenção de um determinado produto em função da consumação de outro. Estes resultados indicam as contribuições das reações reversa de deslocamento gás-água (*Reverse Water Gas Shift* - RWGS) (Equação 33) e de metanação (Equação 9) que aumentam a conversão de CO<sub>2</sub> e diminuem a seletividade de

H<sub>2</sub>, como esperado. Contudo, a ocorrência de reações de Boudouard (Equação 11), de reversão de gaseificação do carbono (Equação 19) e de decomposição de metano (Equação 10 e 34) também são possíveis.



Os catalisadores à base de Co também apresentaram maiores razões de H<sub>2</sub>/CO do que os catalisadores à base de Cu e NiCGO a temperaturas abaixo de 600°C (Figura 30 e). No entanto, o catalisador de NiCo<sub>0,4</sub> tem uma razão H<sub>2</sub>/CO maior do que o NiCo<sub>0,8</sub>, que pode estar relacionado à sua maior atividade na reação de decomposição do metano (Equação 10 e 34). Assim, esta contribuição para a distribuição do produto causaria um aumento na produção de H<sub>2</sub>, bem como na formação de carbono. Neste caso, a ocorrência da reação de Boudouard (Equação 11) não pode ser excluída. A forte redução na razão H<sub>2</sub>/CO após 600 °C pode estar relacionada à reação RWGS (Equação 20) que é favorecida a alta temperatura. O aumento da seletividade de CO confirma essa hipótese (Figura 30 d). O H<sub>2</sub> também pode ser consumido através da reação de metanação (Equação 9) que é confirmado pela diminuição na conversão de CH<sub>4</sub>.

A Figura 30 h mostra o balanço de carbono sobre os catalisadores. Na faixa de 400 a 450 °C, o balanço de carbono é próximo de 100% porque os catalisadores apresentaram baixas conversões. O balanço de carbono inferior a 100% significa que alguns átomos de carbono de entrada não estão presentes na fase gasosa de saída, mas estão depositados nos catalisadores (TANIO, et al, 2017). Em geral, os valores do balanço de carbono dos catalisadores NiCGO, NiCu<sub>0,6</sub> e NiCu<sub>0,8</sub> são relativamente superiores aos dos catalisadores à base de cobalto e NiCu<sub>0,4</sub> devido às suas baixas atividades. A quantidade de carbono produzida durante a reação de reforma a seco do metano foi determinada pelos perfis TG/DSC mostrados na Figura 31.

Os catalisadores NiCo<sub>0,8</sub> e NiCu<sub>0,4</sub> mostraram razões H<sub>2</sub>/CO similares na faixa de temperatura de 650 e 800°C. O catalisador NiCo<sub>0,8</sub> favorece mais a reação de decomposição CH<sub>4</sub> para a produção de H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Equação 34) do que o catalisador NiCu<sub>0,4</sub> devido ao seu maior rendimento de H<sub>2</sub> e concentração de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Figura 30 f, i). A reação de decomposição CH<sub>4</sub> para a formação de carbono (Equação 10) é possível, mas ocorre com baixa intensidade

quando na presença do catalisador NiCo<sub>0,8</sub> (confirmado por TG/DSC). Além disso, a reversa de gaseificação do carbono e as reações de Boudouard também podem ocorrer na presença do catalisador NiCu<sub>0,4</sub>, devido ao seu baixo rendimento de CO (Figura 30 g).

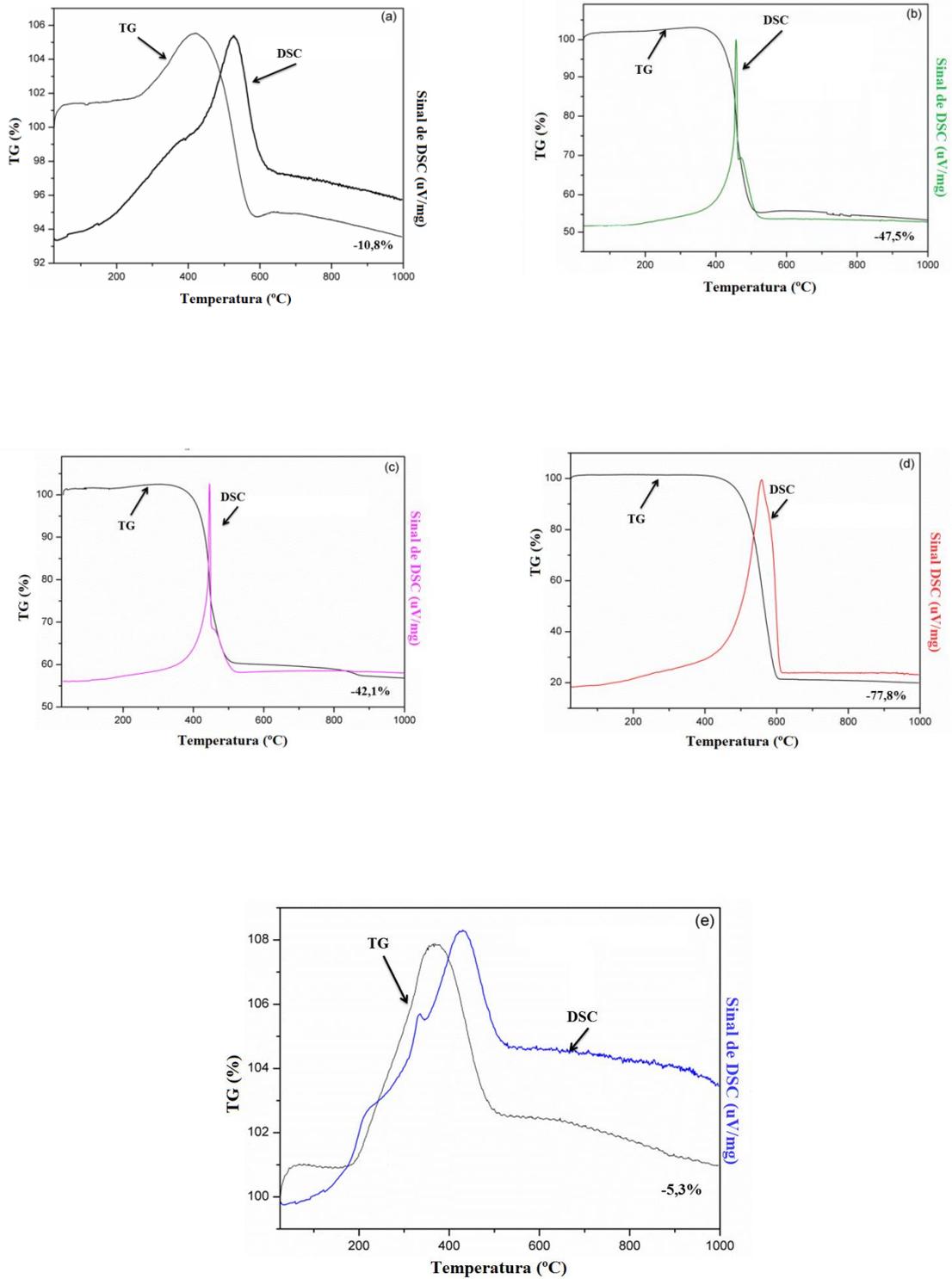
A reação de reforma a seco parece ser mais favorecida na presença do catalisador NiCo<sub>0,8</sub>. Este catalisador possui uma área superficial ligeiramente maior do que NiCo<sub>0,4</sub> e significativamente superior ao NiCu<sub>0,8</sub>, o que permite uma maior dispersão da fase metálica no suporte. Além disso, o catalisador NiCo<sub>0,8</sub> tem alta capacidade de redução e menor tamanho de cristalito (Tabela 9). A formação da liga Ni-Co (confirmado por DRX) pode promover uma alta redutibilidade e fortes interações metal/suporte. Todos esses fatores são importantes para evitar a sinterização da fase ativa e deposição de carbono, melhorando assim as propriedades catalíticas (ERDOGAN et al., 2017, AY e ÜNER, 2015, HAN et al., 2016, DONPHAI et al., 2016).

**Tabela 9: Tamanho do cristalito para os catalisadores Ni, NiCo e NiCu depois da redução e da DRM.**

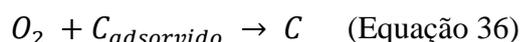
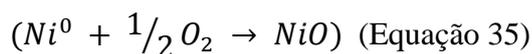
<b>Amostras</b>	<b>Tamanho do cristalito depois da redução (nm)</b>	<b>Tamanho do cristalito depois da reação de DRM (nm)</b>
NiCGO	47,3	61,1
NiCo <sub>0,4</sub>	45,2	50,3
NiCo <sub>0,8</sub>	33,5	26,4
NiCu <sub>0,4</sub>	49,4	32,4

A Figura 31 apresenta os perfis TG/DSC dos catalisadores após reação de reforma a seco do metano.

**Figura 31: Sinais DSC e valores de perda de peso obtidos para os diferentes catalisadores após a reação DRM: (a) NiCGO, (b) NiCo<sub>0,4</sub>, (c) NiCo<sub>0,8</sub>, (d) NiCu<sub>0,4</sub> e (e) NiCu<sub>0,8</sub>.**

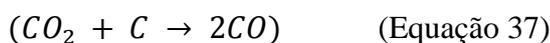


Os catalisadores NiCGO e NiCu<sub>0,8</sub> apresentaram um ligeiro ganho de massa (5-8%) entre 200 e 400°C (Figura 31 a, e) devido à absorção de oxigênio pelo níquel metálico presente nos catalisadores após os testes catalíticos (Equação 35). Todos os catalisadores apresentaram perda de massa entre 400 e 600°C e fenômenos exotérmicos atribuídos à oxidação do carbono (Equação 36) (Perez-Lopez et al.,2006).

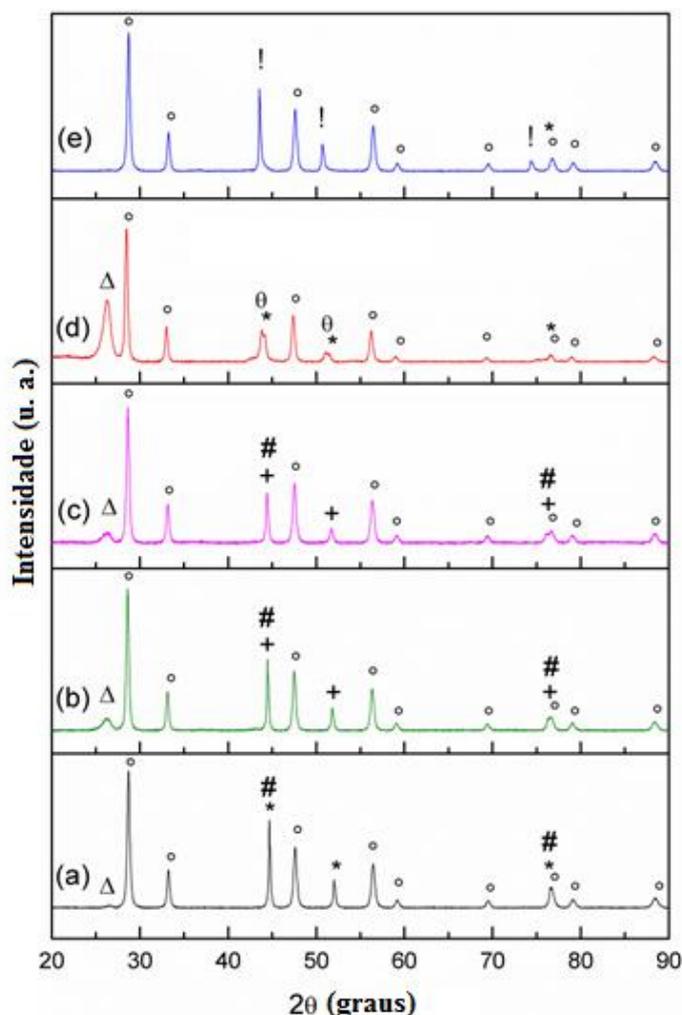


A seguinte ordem é descrita para perdas de massa (%): **NiCu<sub>0,4</sub> (77,8%) > NiCo<sub>0,4</sub> (47,5%) > NiCo<sub>0,8</sub> (42,1%) > NiCGO (10,8%) > NiCu<sub>0,8</sub> (5,3%)**

Assim, NiCu<sub>0,4</sub> tem maior deposição de carbono do que os catalisadores NiCo (confirmado por DRX). Por outro lado, os catalisadores NiCGO e NiCu<sub>0,8</sub> apresentaram menor deposição de carbono devido às suas baixas atividades na reforma a seco. A interação mais forte entre metais de Ni e Co pode permitir uma melhor resistência ao carbono na superfície do catalisador (AY e ÜNER, 2015, AUGUSTO et al., 2011). Portanto, os catalisadores NiCo são promissores para aumentar a adsorção de CO<sub>2</sub> no suporte CGO, o que reduz a formação de carbono através da reação reversa de Boudouard (Equação 37). Este efeito foi mais pronunciado para o catalisador NiCo<sub>0,8</sub>. Os padrões de difração de raios X dos catalisadores após testes catalíticos são apresentados na Figura 32.



**Figura 32: Padrões DRX dos catalisadores após DRM: (a) NiCGO, (b) NiCo<sub>0,4</sub>, (c) NiCo<sub>0,8</sub>, (d) NiCu<sub>0,4</sub> e (e) NiCu<sub>0,8</sub>. Fases: \* Ni, + NiCo, ! Cu, ◊ NiCu, ° CGO, # Cúbico, Δ Romboédrico**



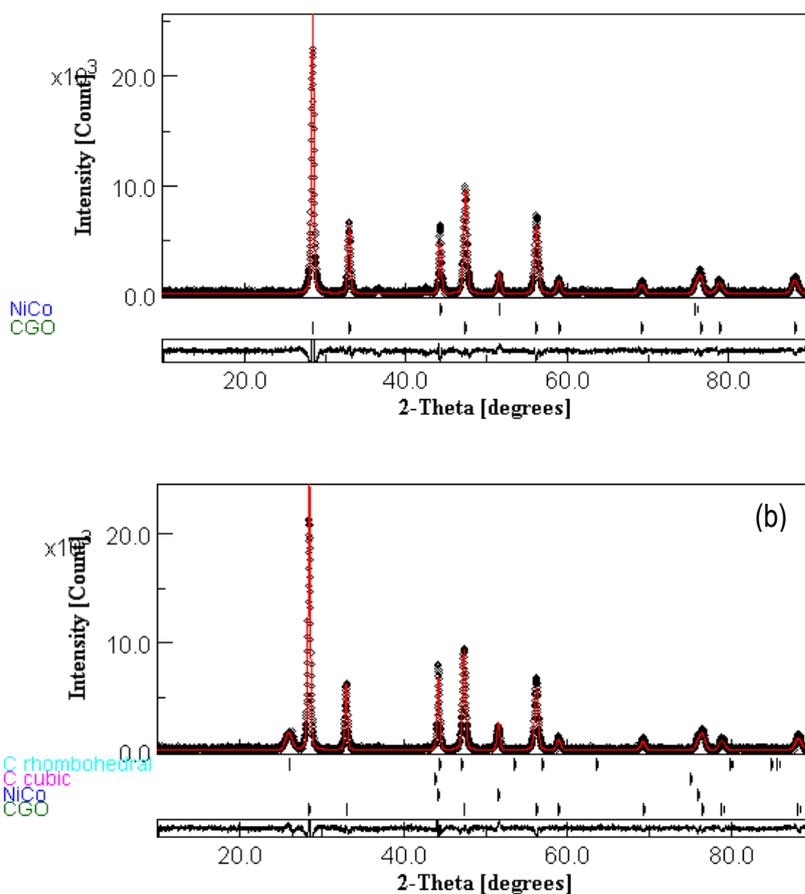
Todos os catalisadores apresentaram picos de difração característicos da fase CGO. O catalisador NiCGO apresentou picos adicionais da fase cúbica de Ni (carta JCPDS nº 01-1260,  $a = 3,5240 \text{ \AA}$ ). De acordo com os respectivos arquivos JCPDS, as fases cristalinas de Co e Ni apresentaram picos principais em  $2\theta = 44,2^\circ$  e  $44,6^\circ$ , respectivamente. Os catalisadores NiCo apresentaram um único pico principal em  $2\theta = 44,4^\circ$  que foi atribuído à formação da liga Ni-Co. A presença desta liga foi evidenciada após o catalisador ser reduzido e permanecer estável após o teste catalítico. Um pico menos intenso em  $2\theta = 51,6^\circ$  também é característico da liga Ni-Co. Estes resultados estão de acordo com a literatura (ARBAG et al., 2016, AHMED et al., 2009). Além disso, os catalisadores à base de cobalto e NiCGO, após reação, contêm as fases de carbono romboédrico (29123-ICSD,  $a = 3,635 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 39,82^\circ$ ) e cúbico (66464-ICSD,  $a = 3,5667 \text{ \AA}$ ).

O perfil de difração de raios X do catalisador NiCu<sub>0,4</sub> indicou a formação da liga Ni-

Cu (carta JCPDS nº 65-7246,  $a = 3,5615 \text{ \AA}$ ) (BORNURA *et al.*,2012) e da fase metálica Ni. Enquanto o catalisador  $\text{NiCu}_{0,8}$  contém a fase metálica Cu (carta JCPDS nº 89-2838,  $a = 3,6151 \text{ \AA}$ ) e a fase Ni. Em relação à presença de carbono, o catalisador  $\text{NiCu}_{0,4}$  exibiu um pico de carbono romboédrico intenso que está em concordância com as observações de TG-DSC. Para o catalisador  $\text{NiCu}_{0,8}$  não foi possível detectar a presença de picos de carbono. A Figura 33 mostra o padrão de difração de raios X a partir do refinamento de Rietveld do catalisador  $\text{NiCo}_{0,8}$  que sofreu um teste de redução e reatividade. Isto confirma a presença da liga Ni-Co.

Um estudo comparativo entre os parâmetros cristalográficos é apresentado nas Tabelas 10, 11 e 12. Os refinamentos de Rietveld para todos os catalisadores confirmam a estrutura cristalina e os parâmetros de rede. Estes resultados estão de acordo com dados JCPDS. A Figura 33 exhibe os padrões de difração de raios X do refinamento Rietveld do catalisador  $\text{NiCo}_{0,8}$  após a redução e após a reação DRM.

**Figura 33: Padrões de difração de raios X do refinamento de Rietveld do catalisador  $\text{NiCo}_{0,8}$  após a redução (a) e após a reação DRM (b).**



**Tabela 10: Parâmetros cristalográficos e índices de refinação para catalisadores após redução, avaliados pelo refinamento de Rietveld.**

Parâmetros	NiCGO		NiCo <sub>0.4</sub>		NiCo <sub>0.8</sub>		NiCu <sub>0.4</sub>		NiCu <sub>0.8</sub>			
	Ni	CGO	NiCo	CGO	NiCo	CGO	Ni	NiCu	CGO	Ni	Cu	CGO
a = b = c (Å)	3.5265	5.4250	3.5332	5.4228	3.5432	5.4260	3.5276	3.5627	5.4212	3.5276	3.6133	5.4244
$R_{wp}$ (%)	38.15		43.72		48.09		39.48		46.30			
$R_{exp}$ (%)	3.62		4.10		4.51		3.68		3.84			
$\chi^2$	10.54		10.66		10.66		10.73		12.06			

**Tabela 11: Parâmetros cristalográficos e índices de refinação para catalisadores NiCGO e baseados em cobalto após a reação DRM, avaliados pelo refinamento Rietveld.**

Parâmetros	NiCGO				NiCo <sub>0.4</sub>				NiCo <sub>0.8</sub>			
	Ni	CGO	C*	C**	NiCo	CGO	C*	C**	NiCo	CGO	C*	C**
a = b = c (Å)	3.5277	5.4256	3.5667	3.635	3.5343	5.4239	3.5742	3.7780	3.5431	5.4262	3.5780	3.6951
alpha (°)					39.82				43.42			
$R_{wp}$ (%)	37.97				39.84				46.73			
$R_{exp}$ (%)	3.68				3.99				4.54			
$\chi^2$	10.32				9.98				10.29			

\*C cúbico

\*\*C romboédrico

**Tabela 12: Parâmetros cristalográficos e índices de refinação para catalisadores à base de cobre após a reação DRM, avaliados pelo refinamento Rietveld.**

Parâmetros	NiCu <sub>0.4</sub>				NiCu <sub>0.8</sub>			
	Ni	NiCu	CGO	C**	Ni	Cu	CGO	C**
a = b = c (Å)	3.5276	3.5653	5.4200	3.6748	3.5276	3.6127	5.4250	---
alpha (°)					38.78			
$R_{wp}$ (%)	44.30				41.00			
$R_{exp}$ (%)	3.87				3.69			
$\chi^2$	11.45				11.11			

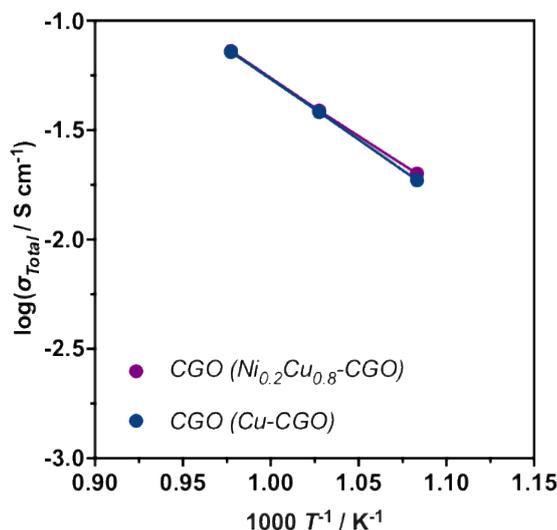
\*\*C romboédrico

### 4.3. Caracterização eletroquímica e microestrutural

#### 4.3.1. Caracterização eletroquímica do substrato CGO em H<sub>2</sub>

A Figura 34 representa a dependência da condutividade elétrica com a temperatura para o eletrólito de CGO, usado como substrato para os anodos CuCGO e NiCu<sub>0,8</sub>. Os valores de condutividade foram obtidos por espectroscopia de impedância em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Figura 34: Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para substratos de CGO. Medidas elétricas realizadas em H<sub>2</sub>, na faixa de temperatura 650-750 ° C.



A Figura 34 ilustra que os substratos de CGO apresentam condutividades muito semelhantes ( $\sim 2\text{-}7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  entre 650 e 750 °C), indicando que os anodos de Cu-CGO e Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,8</sub>-CGO foram satisfatoriamente aderidos aos suportes de CGO. Confirmada a boa ligação cerâmica na interface anodo/suporte, o desempenho eletroquímico dos anodos foi avaliado em atmosferas de hidrogênio e biogás.

#### 4.3.2. Caracterização eletroquímica de anodos em H<sub>2</sub>

A análise do comportamento eletroquímico dos anodos será primeiramente discutida em atmosfera de H<sub>2</sub>. A Figura 35 representa os espectros de impedância obtidos na faixa de temperatura de 650 a 750°C. Os espectros foram modelados usando o circuito equivalente L<sub>1</sub>R<sub>ohm</sub> (R<sub>2</sub>CPE<sub>2</sub>) (R<sub>3</sub>CPE<sub>3</sub>), com esquema descrito na Figura 36. Neste circuito, L<sub>1</sub> corresponde à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e pelos fios de

platina.  $R_{ohm}$  é a resistência ôhmica do eletrólito de CGO em série com duas contribuições distintas de eletrodo, consistindo de resistências ( $R_2$  e  $R_3$ ) em paralelo com elementos de fase constante ( $CPE_2$  e  $CPE_3$ ). A resistência à polarização anódica total ( $R_p$ ), que caracteriza o desempenho eletroquímico do anodo, foi obtida a partir da soma das resistências individuais ( $R_2 + R_3$ ) multiplicada pela área efetiva do eletrodo e dividida por dois, para levar em consideração a configuração simétrica das células.

**Figura 35: Espectros de impedância obtidos em  $H_2$  na faixa de temperatura 650-750°C para: a) CuCGO e b)  $NiCu_{0,8}$ . a') e b') representam, respectivamente, a ampliação da resposta a 750°C para melhor visualização.**

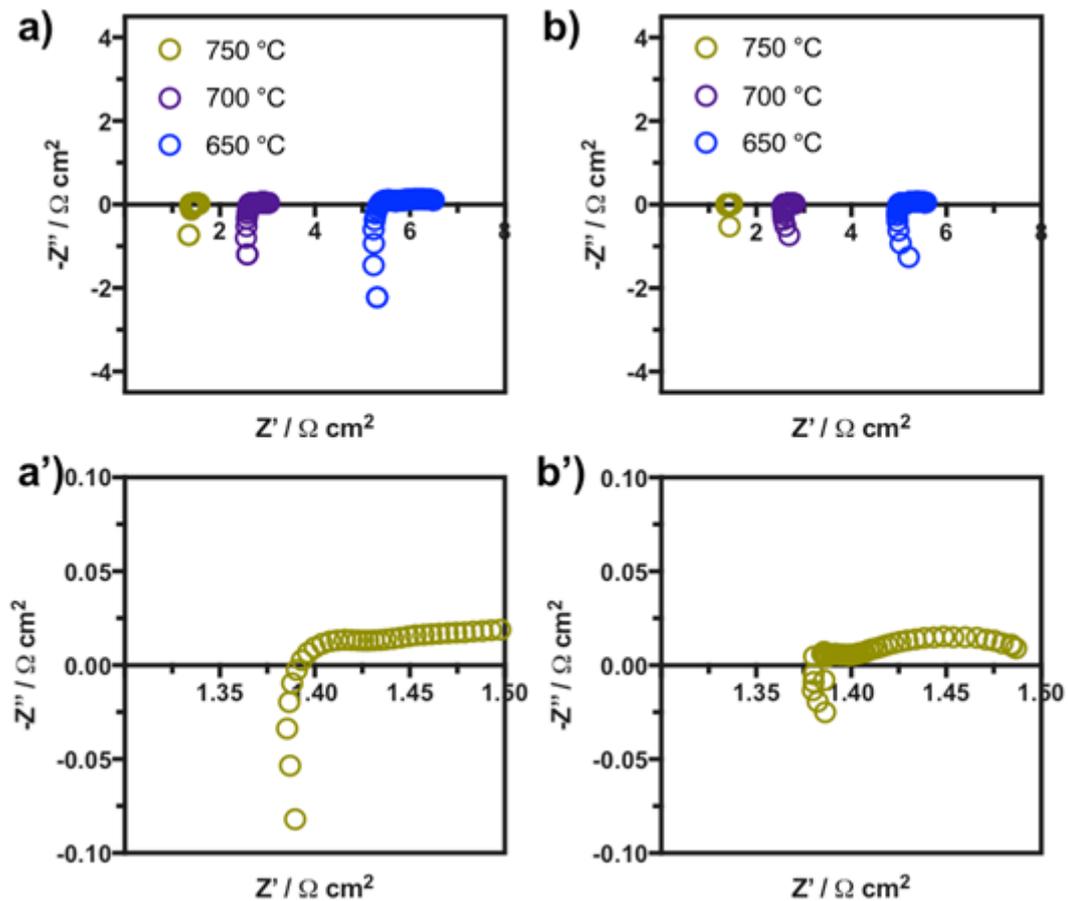
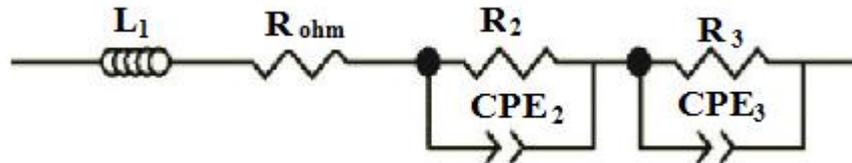


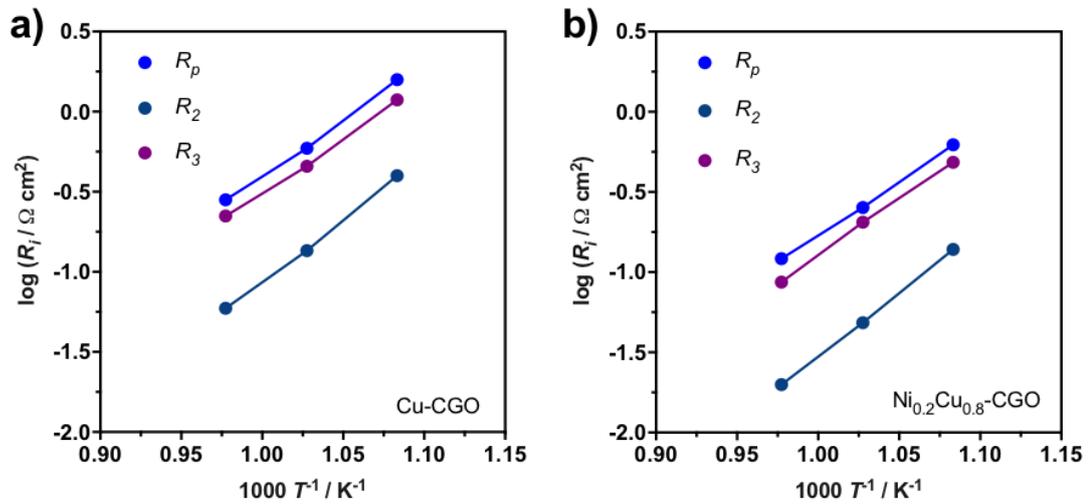
Figura 36: Esquema do circuito equivalente ao espectro de impedância na temperatura de 750°C.



Para os elementos  $R \parallel CPE$ ,  $R$  é uma resistência ( $\Omega$ ) e  $CPE$  é um elemento de fase constante, definido como  $Z_{CPE} = Q_i^{-1}(i\omega)^{-n}$ , onde  $\omega$  é a frequência angular e  $Q_i$  e  $n$  são os parâmetros usuais que caracterizam a pseudo-capacitância e o expoente da frequência angular, respectivamente, e a capacitância efetiva é dada por  $C = R^{(1-n)/n}Q^{1/n}$ . A presença de dois arcos na faixa de frequência estudada sugere que pelo menos dois processos de eletrodo limitam a reação de oxidação do combustível. Espectros de impedância semelhantes foram previamente observados para *cermets* à base de Cu (SOUSA et al., 2016).

Em termos de comportamento global, resistências de polarização total ( $R_p$ ) de 0,59 e 0,11  $\Omega\text{cm}^2$  foram obtidas a 750°C (Figura 36) para anodos de CuCGO e NiCu<sub>0,8</sub>, respectivamente. Valores similares de energia de ativação ( $E_a$ ) foram obtidos para os anodos estudados (1,44 e 1,47 eV, ver Tabela 13), compatíveis com dados da literatura (SOUSA et al., 2016).

Figura 37: Dependência das resistências de polarização ( $R_p$ ) e individuais ( $R_2$  e  $R_3$ ) com a temperatura, obtidas em  $H_2$  na faixa de temperatura 650-750°C.



Em relação à contribuição de alta frequência ( $R_2$ ), relatos anteriores argumentaram que sua natureza está associada a processos de transferência de carga (SOUSA, et al., 2016, SHAIK, et al., 2016). Os valores de capacitância calculados para esta contribuição neste trabalho foram da ordem de  $10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ , compatíveis com valores típicos encontrados para processos de transferência de carga (PRIMDAHL e MOGENSEN, 1999). A energia de ativação calculada para  $R_2$  foi de  $\sim 1,6 \text{ eV}$  para os dois materiais de eletrodo.

Por outro lado, para o arco de baixa frequência ( $R_3$ ), os valores de capacitância foram encontrados em  $\sim 10^{-1} \text{ F cm}^{-2}$  (Tabela 13). Esses valores relativamente elevados são característicos de uma capacitância química (PRIMDAHL e MOGENSEN, 1999), sugerindo que a difusão de íons oxigênio é o processo dominante na região de baixa frequência.

A magnitude da contribuição de baixa frequência ( $R_3$ ), com  $E_a$  de  $\sim 1,4 \text{ eV}$ , domina a resistência de polarização total de ambos os eletrodos (ver Fig 36, onde dados de  $R_3$  aproximam-se daqueles de  $R_p$ ).

Tabela 13: Parâmetros calculados para os processos anódicos elementares dos anodos obtidos na faixa de temperatura 650-750 °C em  $H_2$ .

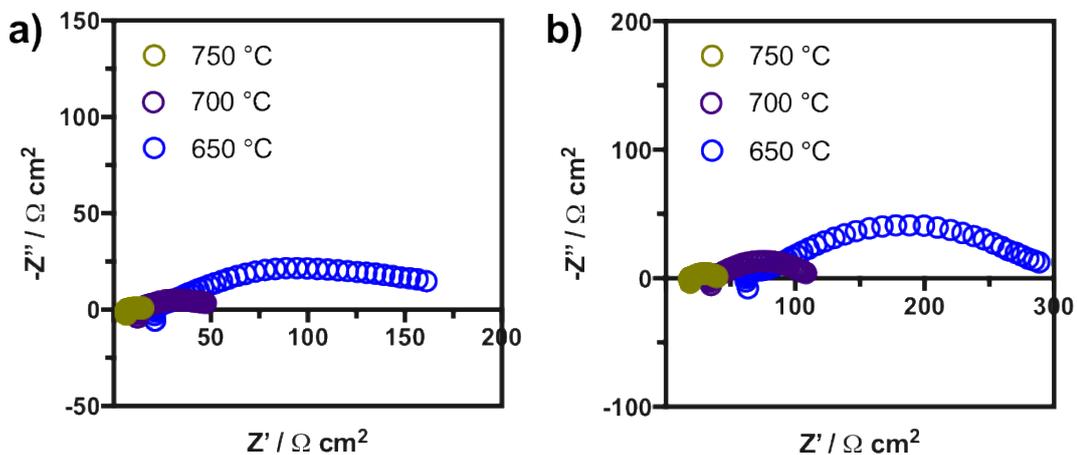
$T / ^\circ\text{C}$	$E_a$ */ eV			$C_{electrodo} / \text{F cm}^{-2}$	
	$R_p$	$R_2$	$R_3$	$C_2$	$C_3$
<b>CuCGO</b>					
650	1.44	1.58	1.39	$\sim 10^{-6}$	$10^{-1}$ -1

700					
750					
<b>NiCu<sub>0.8</sub></b>					
650	1.47	1.61	1.43	$\sim 10^{-6}$	$10^{-1}-1$
700					
750					

#### 4.3.3. Caracterização eletroquímica em biogás (75% CH<sub>4</sub> + 25% CO<sub>2</sub>)

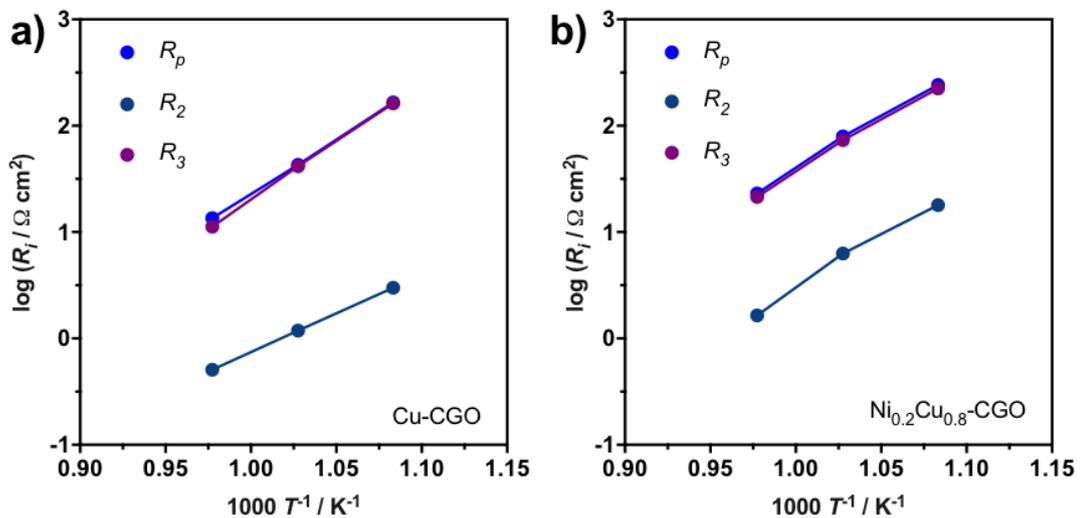
A Figura 37 representa os espectros de impedância obtidos a partir da medição dos anodos CuCGO e NiCu<sub>0.8</sub> em biogás (75% CH<sub>4</sub> + 25% CO<sub>2</sub>) na faixa de temperatura de 650-750 °C. Devido às semelhanças dos espectros entre as atmosferas de H<sub>2</sub> e biogás, o mesmo modelo de circuito equivalente foi usado para analisar os resultados. Desde a primeira inspeção, pode-se observar que as resistências de polarização no biogás são maiores que as obtidas na atmosfera de H<sub>2</sub>. Isso é esperado, já que a reação de oxidação do hidrogênio ocorre mais facilmente do que a reforma do metano (HANNA et al., 2014). Além disso, espera-se que a pressão parcial de oxigênio (pO<sub>2</sub>) no biogás seja maior que em H<sub>2</sub>, diminuindo a concentração de espécies eletrônicas advindas da redução de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup> no CGO e, conseqüentemente, aumentando a resistividade dos processos anódicos (NAVARRO et al., 1997, FRADE et al., 2004).

**Figura 38:** Gráficos de impedância obtidos em biogás (75% CH<sub>4</sub> + 25% CO<sub>2</sub>) na faixa de temperatura 650-750 °C para: a) CuCGO e b) NiCu<sub>0.8</sub>.



Por outro lado, a resposta de baixa frequência,  $R_3$ , que anteriormente era (em  $H_2$ ) atribuída a estar relacionada com processos de difusão, agora está correspondendo no biogás a processos de troca de superfície ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$   $Fcm^{-2}$  Tabela x) (PRIMDAHL e MOGENSEN,1999). Isto é provavelmente devido à atividade catalítica menos favorável para a reforma de hidrocarbonetos em comparação com a oxidação de hidrogênio (HANNA et al., 2014). Além disso, esta contribuição é mostrada para dominar a resistência de polarização total, implicando assim que a resistência de polarização total no biogás é limitada por processos de troca de superfície, enquanto que em  $H_2$  é limitada por processos difusionais. Por causa disso, as energias de ativação calculadas para esta resposta de baixa frequência são similares àsquelas obtidas para a resposta de polarização total (Tabela 14).

**Figura 39: Parâmetros calculados para os processos elementares de anodos na faixa de temperatura 650-750 °C em biogás (75%  $CH_4$  + 25%  $CO_2$ ).**

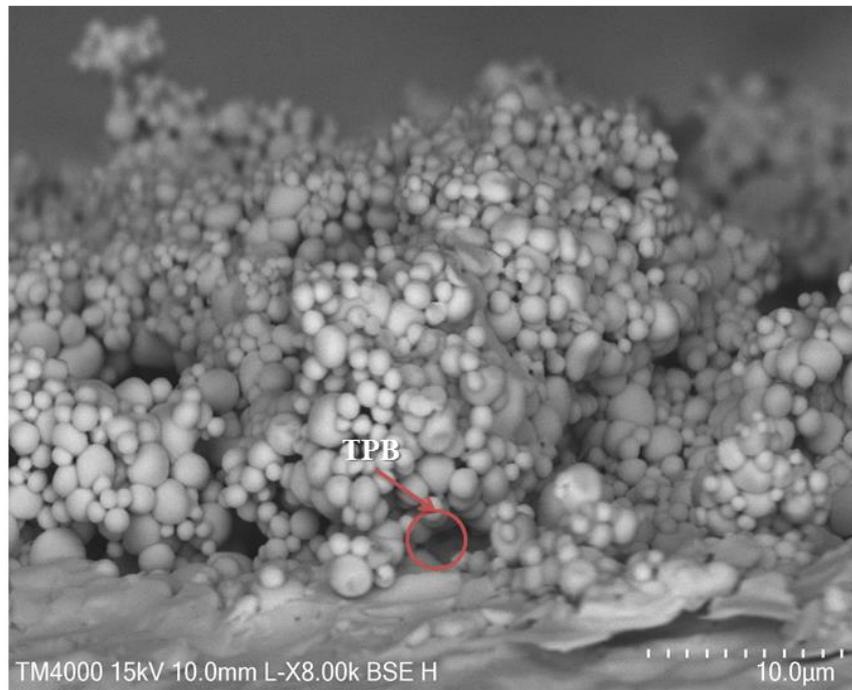


**Tabela 14: Parâmetros calculados para os processos de anodos elementares de anodos de cermet obtidos na faixa de temperatura 650-750 °C em biogás (75% CH<sub>4</sub> + 25% CO<sub>2</sub>).**

$T / ^\circ\text{C}$	$E_a^* / \text{eV}$			$C_{\text{electrode}} / \text{F.cm}^{-2}$	
	$R_p$	$R_2$	$R_3$	$C_2$	$C_3$
<b>CuCGO</b>					
650	2,16	1,47	2,18	$10^{-6}$ - $10^{-5}$	$10^{-4}$ - $10^{-3}$
700					
750					
<b>NiCu<sub>0,8</sub></b>					
650	1,93	1,95	1,92	$10^{-6}$ - $10^{-5}$	$10^{-4}$ - $10^{-3}$
700					
750					

Uma microestrutura típica de anodos obtidos por serigrafia, seguidos de sinterização e redução em hidrogênio é mostrada na Figura 39. O bom desempenho eletroquímico de anodos obtidos por síntese em uma etapa em comparação com anodos da literatura, por exemplo: SHAIKH et al. (2016) mencionam um anodo de Cu-CGO obtido por combustão em microondas com  $R_p$  de  $1,1 \Omega\text{cm}^2$  a  $800^\circ\text{C}$  em hidrogênio (enquanto nós obtivemos  $0,59 \Omega\text{cm}^2$  a  $750^\circ\text{C}$  em hidrogênio), está relacionado com a homogênea distribuição de fase em nível microestrutural. Como pode ser visto na Figura 39, o anodo de Cu-CGO tem  $\sim 30 \mu\text{m}$  de espessura e boa adesão com o substrato de CGO. A microestrutura porosa e com muitos pontos de contato das fases (TPB), Cu (grãos maiores) e CGO (grãos menores) resulta em um grande número de contornos de tripla fase (poro/Cu/CGO) responsáveis pelo bom desempenho eletroquímico. A boa compatibilidade térmica entre o anodo e o suporte de CGO é confirmada pela ausência de trincas ou delaminação na interface.

**Figura 40: Microestrutura da interface Cu-CGO/CGO.**



## 5. CONCLUSÕES

Os materiais nanocristalinos à base de NiCo e NiCu foram preparados com sucesso por síntese em uma etapa. A formação de ligas Ni-Co e Ni-Cu foi identificada após a redução das composições NiCo<sub>0,4</sub>, NiCo<sub>0,8</sub> e NiCu<sub>0,4</sub>. As amostras à base de Co apresentaram valores maiores de área superficial ( $S_{BET}$ ) em comparação com as amostras à base de Cu. De acordo com a análise do TPR, o catalisador NiCo<sub>0,8</sub> apresentou alta redutibilidade e forte interação metal/suporte. Todos esses fatores foram importantes para evitar a deposição de carbono, melhorando as propriedades catalíticas. Os catalisadores de NiCo e NiCu foram submetidos aos testes de reforma a seco do metano. A adição de cobalto tem influência positiva sobre a atividade catalítica e supressão da deposição de carbono na superfície do catalisador. Os catalisadores NiCo apresentaram maiores conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> do que os catalisadores NiCu e NiCGO. O catalisador NiCo<sub>0,8</sub> permitiu uma melhor seletividade da reação entre 600 e 750°C e resistência ao carbono do que o NiCo<sub>0,4</sub>. Os resultados globais indicaram que o nanocatalisador de NiCo<sub>0,8</sub> suportado em céria dopada com gadolínia (CGO) é o material mais ativo no processo de reforma a seco do metano.

A caracterização eletroquímica de anodos via espectroscopia de impedância mostrou que o mesmo eletrodo apresenta comportamentos (resistências de polarização total e individuais) distintos em hidrogênio e biogás. Em termos de comportamento global, NiCu<sub>0,8</sub> é melhor que CuCGO em hidrogênio ( $R_p$  de 0,11  $\Omega\text{cm}^2$  versus 0,59  $\Omega\text{cm}^2$  a 750°C). O inverso ocorre em biogás, onde o desempenho do anodo CuCGO é duas vezes superior ao do NiCu<sub>0,8</sub>. O cálculo das energias de ativação indica que independente da composição do anodo a complexidade da reforma a seco de metano limita a atividade eletroquímica em biogás.

## 6. REFERÊNCIAS

ABDALLA, B. e TOMADIR, H. *Simulation of a Multi Functions Methane Steam Reforming Reactor [MSRR]*. Vol. 2, NUJES Al Neelain University Journal of Engineering Sciences, 2014.

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M E.; *Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações*. Química Nova, 30(1), 2007.

AMAYA, D. M.; ESTRADA, D.; HOTZA, D.; RODRIGUES, J. B. N.; ESCOBAR, J. A. *Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC*. Journal of the European Ceramic Society. V. 37, 5233-5237, 2017.

AHMED ,J., et al. *Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt–nickel alloy nanoparticles*, J. Colloid Interface Sci. 336, 814-819, 2009.

AQUINO. F. M, *Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido*, 106 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. – Natal, RN. 2012.

ARAÚJO, A. J. M., et al., *Preparation of one-step NiO/Ni-CGO composites using factorial design*, Ceramics International, 2016.

ARAÚJO, H. E.; SOUZA, D. P. F. de. *Condutividade elétrica de  $CeO_2$ -10 mol%  $Gd_2O_3$  - x mol%  $Sm_2O_3$  ( $0 < x < 2$ )*. Cerâmica, São Paulo , v. 59, n. 350, 235-241, 2013.

ARBAG , H., et al. *Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas*, Appl. Catal., B 198, 254-265, 2016.

ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J.; *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*. Nature Mater, 3-17, 2004.

AUGUSTO, B. L., et al. *Efeito do teor de níquel no desempenho de catalisadores Ni/GeGd na*

*reforma a vapor de etanol*. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 16, 2011. *Anais*: Campos de Jordão, 923-927, 2011.

AY, H. e ÜNER, D. *Dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> supported Ni, Co and Ni-Co catalysts*. Applied Catalysis B, Environmental, 2015.

AYAWANNA, J.; WATTANASIRIWECH, D.; WATTANASIRIWECH, S.; SATO, K. *Electrochemical Performance of Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-GDC cermet anodes for SOFCs*. Energy Procedia, V. 34, 439-448, 2013.

AYDIN, M.; VERHULST, K. R.; SALTZMAN, E. S.; BAT-TLE, M. O.; MONTZKA, S. A.; BLAKE, D. R.; TANG, Qi; PRATHER, M.J. *Recent decreases in fossil-fuel emissions of ethane and methane derived from firm air*. NATURE, VOL 476, 198-201, 2011.

BARSOUKOV, E. e MACDONALD, J.R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*. Willey-Interscience, New Jersey, 2005.

BENYOUCEF, A., KLEIN, D., CODDET, C., BENYOUCEF, B. *Development and characterisation of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application*. Surf. Coatings Technol. 202, 2202–2207, 2008.

BUTT, N.; BEYER, H. L.; BENNETT, J. R.; BIGGS, D.; MAGGINI, R.; MILLS, M.; RENWICK, A. R.; SEABROOK, L. M.; POSSINGHAM, H. P. *Biodiversity Risks from Fossil Fuel Extraction*. SCIENCE, VOL 342, 425-426, 2013.

CAPAZ, R. S. e MARVULLE, V. *Arte da tecnologia do hidrogênio: review*. In: Encontro de energia no meio rural, 6., Campinas. Proceedings online, 2006.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. *Fuel Cells: fundamentals and applications*. Fuel Cells, N° 1, 2001.

CHANGJUN, N. et al., *Study of methane autothermal reforming catalyst*. Journal of rare earths, v. 32, nº. 2, 184, 2014.

CHAUBEY, R.; SAHU, S; JAMES, O. O.; MAITY, S. *A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 23, 443–462, 2013.

CHINAGLIA, D.L., GOZZI, G., ALFARO, R.A.M. e HESSEL, R.. *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, 4504, 2008.

CHO, C.; LEE, K. *Characterization of Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>-Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> composite anodes for methane-fueled solid oxide fuel cells*. Journal of ceramic processing research. v. 14, nº1, 59-64, 2013.

DAS, D.; BAGCHI, B.; BASU, R. N. *Nanostructured zirconia thin film fabricated by eletrophoretic deposition technique*. Journal of Alloys and compounds, V. 693, 1220-1230, 2017.

DEDOV, A.G.; LOKTEV, A.S., KOMISSARENKO, D.A., PARKHOMENKO, K.V.; ROGER, C. SHLYAKHTIN, O.A.; MAZO, G. N.; MOISEEV, I.I. *High-selectivity partial oxidation of methane into synthesis gas: the role of red-ox transformations of rare Earth – álcali Earth cobaltare-based catalyst componentes*. Fuel Processing Technology 148, 128–137, 2016.

DOLLEN, P. V. ; BARNETT, S. *A study of screen printed yttria-stabilized zirconia layers for solid oxide fuel cells*. J. Am. Ceram. Soc., 88 [12], 3361–3368, 2005.

DONG, Y., et al.. *Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> electrolytes with and without 1 at.% CuO doping for solid oxide fuel cell applications*. International journal of hydrogen energy 36, 5054- 5066, 2011.

DONPHAI, W; WITON, T., FAUNGNAWAKIJ, K.; CHAREONPANICH, M. *Carbon-structure affecting catalytic carbon dioxide reforming of methane reaction over Ni-carbon composites*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization 16, 245–256, 2016.

ERDOGAN B, et al., *SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane*, International Journal of Hydrogen Energy, 2017.

FINER, M; JENKINS, C. N.; PIMM, S. L.; KEANE, B. e ROSS, C. *Oil and Gas Projects in the Western Amazon: Threats to Wilderness, Biodiversity, and Indigenous Peoples (Oil in the Western Amazon)*. PLoS ONE, Finer, v. 3, 29-32, 2008.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. *Materiais cerâmicos para células a combustível*. Cerâmica, 50: 275-290, 2004.

FRADE, J.R., KHARTON, V. V, YAREMCHENKO, A., NAUMOVICH, E. *Methane to syngas conversion: Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials*, J. Power Sources. 130, 77–84, 2004.

FUENTES, R.O., BAKER, R.T.. *Structural, morphological and electrical properties of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> prepared by a citrate complexation method*. J. Power Sources. 186, 268–

277, 2009.

GOODENOUGH, J. B., *Ann. Rev. Mater. Res.* 33, 91, 2003.

GRILO, J. P. F., *Compósitos NiO-CGO Obtidos Pelo Método de Síntese em Uma Etapa*, 69f. Dissertação- Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. – Natal, RN, 2015.

GUANDALINI G, et al., *Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.

HAN, J. W.; PARK, J. S.; CHOI, M. S.; LEE, H. *Uncoupling the Size and Support Effects of Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane*, *Applied Catalysis B, Environmental*, 2016.

HANNA, J., LEE, W. Y., SHI, Y., GHONIEM, A. F. *Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels*. *Prog. Energy Combust. Sci.* 40, 74–111, 2014.

HANSCH, R. et al. *Screen printing of sol-gel derived electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC) application*. *Ceramics International* 35, 803-811, 2009.

HOBBY, A. *Applications Manager DEK Printing Machines Ltd.*, 1997.

HOFFERT, M. I.; *Farewell to Fossil Fuels?* *SCIENCE*, v. 329, 1292-1293, 2010.

ISHIHARA, T., SHIBAYAMA, T., NISHIGUCHI, H., TAKITA, Y. *Nickel-Gd-doped CeO<sub>2</sub> cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite electrolyte*. *Solid State Ionics*. V. 132, 209–216, 2000.

JIANG, S. P.; CHAN, S. H.; MATER, J. *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*. 39, 4405, 2004.

LARMINIE, J., DICKS, A. *Fuel Cells Systems Explained*. Englad: John Wiley & Sons, 2003.

LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 2014.

LI, X.; ZHANG, H.; HUANG, J.; LU, J.; FENG, Z. *Fast sintering GDC coated Ni powders synthesized by modified heterogeneous precipitation method*. *Journal of Alloys and*

Compounds. v. 693, 882-886, 2017.

LIMA, C.G.M. *et al.* *Synthesis and properties of CuO-doped Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> electrolytes for SOFCs*. *Ceramics International* 41, 4161 – 4168, 2015.

LUO, M., *Review of hydrogen production using chemical-looping technology*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017.

MACEDO, D. A. *Processamento, microestrutura e caracterização eletroquímica de cerâmicas de Ni-CGO obtidos por síntese em uma etapa*, 154 f. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MACEDO, D. A.; CESARIO, M. R.; SOUZA, G. L.; CELA, B.; PASKOCI-MAS, C. A.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; NASCIMENTO, R. M. *Infrared spectroscopy characterization of SOFC functional ceramics*. In: *Theophanides Theophile* (Org.) *Infrared Spectroscopy-Material Science, Engineering and Technology*. Rijeka: Intech, 383-404, 2012.

MAHAMUD, L. S.; MUCATAR, A.; SOMALU, M. R.; *Challenges in Fabricating Planar Solid Oxide Fuel Cells: A review*. V. 72, 105-116, 2017.

MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S., BALANI K. *Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review*. *Progress in Materials Science*, 2015.

MARTINS, E. D., VILLALOBOS, P. R.; TRINDADE, G. S.; MIRANDA, P. E. V. *Estudo da produção de suspensões aquosas para serigrafia de anodos para PaCOS e introdução de modificadores de superfície*. *Matéria* (Rio J.) V. 12, Rio de Janeiro, 2007.

MENZLER, N. H.; TIETZ, F.; UHLENBRUCK, S.; BUCHKREMER, H. P.; STOVER, D. *Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells*. *J Mater Sci*, 45:3109-3135, 2010.

MOGENSEN, M.; PRIMDAHL, S.; JØRGENSEN, M. J.; BAGGER, C. *Composite electrodes in solid oxide fuel cells and similar solid state devices*. *Journal of Electroceramics*, 5:2, 141-152, 2000.

MORALES, M.; *et al.* *Processing of graded anode-supported micro-tubular SOFCs based on amaria-doped ceria via gel-casting and spray-coating*. *Ceramics International*, v. 38, 3713-3722, 2012.

MOURA, C. G.; Grilo, J. P. F.; NASCIMENTO, R. M.; MACEDO, D. A. *A Brief Review on*

*Anode Materials and Reactions Mechanism in Solid Oxide Fuel Cells*. *Frontiers in Ceramic Science*, v. 1, 26-41, 2017.

MUCCILLO, E. N. S. *Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão*. *Cerâmica [online]*, v.54, n.330, 129-144, 2008.

MUCCILLO, E.N.S., SOUZA, E.C.C, MUCCILLO, R., *Synthesis of reactive neodymia doped zirconia powders by the sol-gel technique*, *J. Alloy. Compd.* 344.175–178, 2002.

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

NAVARRO, L., MARQUES, F., FRADE, J.. *n-Type Conductivity in Gadolinia-Doped Ceria*. *J. Electrochem. Soc.* . 144. 267–273, 1997.

NIKOLADIS, P. e POULLIKKAS, A. *A comparative overview of hydrogen production processes*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67, 597–611, 2017.

NIWA, E.; UEMATSU, C.; HASHIMOTO, T. *Sintering temperature dependence of conductivity, porosity and specific surface area of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> Ceramics as cathode material for solid oxide fuel cells-Superiority of Pechini method among various solution mixing processes*. *Materials Research Bulletin* 48, 1-6, 2013.

O'HAYRE, R., CHA, S.; COLELLA, G. W., PRINZ F. B. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.

PANTALEO, G.; LA PAROLA, V.; DEGANELLO, F.; SINGHA, R.K.; BAL, R., VENEZIA, A.M.. *Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects*. *Applied Catalysis B: Environmental* 189. 233–241, 2016.

PECHINI, M. P. “*Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating*”. Method using the same to for a capacitor. *Us Patent* 3.330.697, n. 3, 330- 697, 1967.

PENG, C., LIU, Y.N., ZHENG, Y.X., *Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> solid solutions*, *Mater. Chem. Phys.* 82, 509–514, 2003.

PEREZ-LOPEZ, O.W., A. SENGER, N.R. MARCILIO, M.A. LANSARIN. *Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane*, *Appl. Catal. A* 303, 234-244, 2006.

PETERSEN-EKENER, E.; HOGLUND, J.; FINNVEDEN, G. *Screening potential social impacts of fossil fuels and biofuels for vehicles*. EnergyPolicy, v. 73,416-426, 2014.

PEZESHKPOUR, S., SALAMATINIA, B., AMINI, B. H. *Synthesis and Characterization of Nanocrystalline NiO-GDC via Sodium Alginate- Mediated Ionic Sol-Gel Method*, Ceramics International, 2017.

PIÑA, J.; BORIO, D. O. *Modeling and simulation of an autothermal reformer*. Latin American Applied Research, Bahia Blanca, v. 36, n. 4, 289-294, 2006.

PRIMDAHL, S., MOGENSEN, M. *Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*. J. Electrochem. Soc. . 146, 2827–2833, 1999.

PRUKSAWAN, S.; KITIYANAN, B.; ZIFF, R. M. *Partial oxidation of methane on a nickel catalyst: Kinetic Monte-Crало simulation study*. Chemical Engineering Science 147, 128–136, 2016.

RAY, K.; SENGUPTA, S.; DEO, G. *Reforming and cracking of CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts*. Fuel Processing Technology 156, 195–203, 2017.

RICCA, A. et al. *Innovative catalyst design for methane steam reforming intensification*. Fuel, 2016.

SCHULTZ, E. L. e SOARES, I. P. *Reforma do biogás- revisão*. Embrapa: Circular Técnica 13. ISSN 2177-4420. Brasília, 2014.

SHAIKH, S.P.S., SOMALU, M.R., MUCHTAR, A. *Nanostructured Cu-CGO anodes fabricated using a microwave-assisted glycine–nitrate process*. J. Phys. Chem. Solids. 98, 91–99, 2016.

SHELEPOVA, et al. *Theoretical and experimental study of methane partial oxidation to syngas in catalytic membrane reactor with asymmetric oxygen-permeable membrane*. Catal. Today, 2016.

SILVA, C. A. e MIRANDA, P. E. *Synthesis of LaAlO<sub>3</sub> based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes*. Intenational Journal of Hydrogen energy 40, 1002-10015, 2015.

SOMALU, M. R.; MUCHTAR, A.; DAUD, W. R. W.; BRANDON, N. *Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 75, 426-439, 2017.

SOUSA, A. R. O.; ARAUJO, A. J. M.; SOUZA, G. S.; GRILO, J. P. F., LOUREIRO, F. J. A., FAGG, D. P., MACEDO, D. A. *Electrochemical assesment of one-step Cu-CGO cermets under hydrogen and biogas fuels*. Materials Letters, 2016.

SPIEGEL, C. *Designing and building fuel cells*. MacGrowHill, New York. 2007.

STAMBOULI, A. B. ; TRAVERSA, E. *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and e cient source of energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 6, 433-455, 2002.

SZYMCZEWSKA, D.; KARCZEWSKI, J.; CHRZAN, A.; JASINSKI, P. *CGO as a barrier layer between LSCF eletrodes and YSZ electrolyte fabicated by spray pyrolysis for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, v. 302, 113-117, 2017.

TABUTI, F.N., FONSECA, F.C., FLORIO, D.Z. *Desenvolvimento e testes de células a combustível suportadas pelo anodo com eletrólitos depositados por spin-coating*. Revista Matéria, V.18.N. 1. ISSN 1517-7076 artigo 11494, 0039-0045, 2013.

TAGUCHI, H., URA, S.M., NAGAO, M., *Synthesis of LaMnO 3pδ by firing gels using citric acid*, J. Solid State Chem. 129, 60–65, 1997.

TANIOS , C., BSAIBES, S., GENNEQUIN, C., LABAKI, M., CAZIER, F., BILLET, S., TIDAHY, H. L., NSOULI, B., ABOUKAIS, A., ABI-AAD, E. *Syngas production by the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-Co-Mg-Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, 12818-12828, 2017.

TAROCO, H. A., SANTOS, J. A. F., DOMINGUES, R. Z. and MATENCIO, T. *Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*. InTech, 2011.

VALENTINI, A. et al. *Estudo microestrutural do catalisador Ni/gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efeito da adição de CeO<sub>2</sub> na reforma do metano com dióxido de carbono*. Quím. Nova, São Paulo, v. 26, n. 5, 648-654, 2003.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. *Síntese e caracterização dos pós de Nd<sub>1-x</sub>SrxMnO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>SrxCo<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3</sub>*. *Matéria* (Rio J.), v.12, nº.1, 2007.

WENDER, I. *Reaction of synthesis gas*. *Fuel Processing Technology*, v. 48, 189-297, 1996.

WENDT, H., LINARDI, M, GÖTZ, M.: *Tecnologia de células a combustíveis*. *Química Nova*, 23(4), 2000.

WILLIAMS, M. C. *Fuel Cell Handbook* (Seventh Edition). EG& GT Technical Services, Inc. West Virginia, 2004.

YUAN, X., SONG, C., WANG, H., ZHANG, J. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer-Verlag, 2010.

ZHAI, X., DING, S., LIU, Z., JIN, Y., CHENG, Y. *Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, 482-489, 2011.

ZHANG, R., Guo-fu, Z., LI, M., WU, Y., NIE, H., LI Da-dong. *Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming*. *J Fuel Chem Technol*, 43(11), 1359–1365, 2015.

ZHAO, L. et al. *Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen-printing used as electrolyte in IT-SOFC*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 69, 2019-2024, 2008.