Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Síntese e caracterização de nanocatalisadores de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido

Rebeca Bacani

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Carvalho de
Abreu Fantini

Coorientadora: Profa. Dra. Tereza da Silva Mar-
tins

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Fí-
sica para a obtenção do título de Doutora em Ci-
ências

Comissão examinadora:

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (Orientadora) (IFUSP)

Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito (IFUSP)

Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos (IFUSP)

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio (UFABC)

Prof. Dr. Reginaldo Muccillo (IPEN)

São Paulo

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Bacani, Rebeca

Síntese e caracterização de nanocatalisadores de ZrO_2 - CeO_2/Ni para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido - São Paulo, 2014

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Depto. Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Céria; 2. Zircônia; 3. Materiais Porosos; 4. Materiais Cerâmicos; 5. Células a combustível.

USP/IF/SBI-070/2014

"I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale. We should not allow it to be believed that all scientific progress can be reduced to mechanisms, machines, gearings, even though such machinery also has its beauty. Neither do I believe that the spirit of adventure runs any risk of disappearing in our world. If I see anything vital around me, it is precisely that spirit of adventure, which seems indestructible and is akin to curiosity."

Marie Curie

*Aos meus pais,
Ruth e Mauro.*

Agradecimentos

*"Don't walk behind me; I may not lead. Don't walk in front of me; I may not follow.
Just walk beside me and be my friend"*

Albert Camus

À minha família, em especial, meus pais que sempre apoiaram meu trabalho.

Ao Gabriel Weber e à minha segunda família.

À Mônica, Vanessa, Jaime e Cecília, a família de amigos que escolhi.

Às minhas orientadoras Márcia C. A. Fantini e Tereza. S. Martins.

Aos meus colaboradores Diego G. Lamas e Susana A. Larrondo, assim como todos pesquisadores da CITEFA-UNICEF.

Aos meus amigos argentinos Lucía, Mariano, Marina, Deisy e Paula.

Aos colegas de trabalho Vinícius, Gabriel, Paulo e Gustavo.

Aos tensores, em particular, Daniel, Dudu, Elisa, Elton, Leonardo, Manu, Quel, Rafael, Renato, Áttis, Yoshi, Juliana, Wilma, Chico, Adelba, Thiago, Gustavo, André, Lucas, Timpa e Wilson.

Ao Antônio Carlos, Tarsis e Sérgio Alexandre pela constante ajuda no Laboratório de Cristalografia do IF-USP.

À Lia, Ellen e Leonardo, da secretaria do DFAP.

Ao professor Cristiano P. Oliveira, pela ajuda com as análises de SAXS.

Ao LNLS pela utilização das facilidades experimentais e a todos pesquisadores da linha DXAS.

Finalmente, à FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Compósitos mesoporosos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ estão sendo desenvolvidos devido às suas excelentes propriedades morfológicas e estruturais, necessárias para várias aplicações, que incluem sensores de gás, catálise automotiva e ânodos de células a combustível de óxido sólido. Nesse trabalho foi desenvolvido um novo método de síntese sol-gel com “*template*” cooperativo utilizando o polímero tribloco P-123 e os cloretos de Zr/Ce como precursores dos óxidos. Foram sintetizados $\text{ZrO}_{2-x}(\text{mol})\%\text{CeO}_2$ com $x = 50, 70$ e 90 , uma vez que esses materiais apresentam melhores características para aplicações catalíticas. Dois processos de calcinação foram testados (até 540 e 400 °C). NiO (60% m/m) foi impregnado para que o material obtenha a condutividade eletrônica necessária para aplicação em ânodos de SOFC. Os resultados de difração de raios X indicaram sistemas cuja fase cristalográfica predominante é a cúbica tipo fluorita. Fase única cúbica foi obtida para 90% de CeO_2 após a calcinação até 400 °C. Dentre as características morfológicas dos materiais calcinados até 540 °C, os resultados de adsorção/dessorção de N_2 , imagens de microscopia eletrônica e espalhamento de raios X a baixos ângulos apresentaram aglomerados cristalinos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, formando um sistema mesoporoso bicontínuo, aleatório e sem forma definida, homogêneo em composição, com área superficial de $30\text{-}40\text{ m}^2/\text{g}$, com alta dispersividade de poros/partículas. Amostras calcinadas a 400 °C apresentaram menor dispersividade, menor tamanho de poros e maior área superficial ($> 100\text{ m}^2/\text{g}$). O recobrimento da matriz de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ pelas nanopartículas de NiO é superficial, sem obstrução ou preenchimento dos poros.

A partir da redução à temperatura programada, observou-se que independentemente do conteúdo de CeO_2 , a porcentagem de redução de espécies Ce^{4+} foi maior e ocorreu a menores temperaturas (início da redução em 300 °C) do que o padrão de CeO_2 (750 °C). Esse comportamento se repete com as amostras após a incorporação com NiO, que se reduz a Ni em torno de 320 °C. A atividade catalítica para conversão do CH_4 , em oxidação total, foi similar para ambas temperaturas de calcinação, para 90% de CeO_2 , atingindo 50% de conversão para ~ 540 °C. Nos experimentos de absorção de raios X “*in-situ*”, na borda K do Ni e na borda L_{III} do Ce, foi possível observar que todos os conteúdos de CeO_2 são ativos para oxidação parcial e total de CH_4 , assim como decomposição do CH_4 e oxidação do CO, em torno de 600 °C. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que materiais com alto conteúdo de CeO_2 apresentam baixa resistividade, de $0,97\text{ }\Omega\text{cm}^2$ a 750 °C em atmosfera de $5\%\text{ CH}_4/3\%\text{H}_2\text{O/N}_2$. Portanto, o material desenvolvido neste trabalho apresenta as melhores propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e catalíticas relatadas na literatura para aplicações como ânodo de SOFC e catalisador, comparado a materiais similares relatados na literatura.

Abstract

Mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ composites are being developed due to their excellent morphological and structural properties, which are necessary for their use in several applications, including gas sensors, three way catalysts (TWC) and solid oxide fuel cells (SOFCs). In this work a new synthesis method was developed based on a template cooperative sol-gel approach, using the tri-block polymer P-123 and Zr/Ce chlorides as the oxides' precursors. Since high cerium oxide quantities lead to better catalytic performance, the $\text{ZrO}_2\text{-x(mol)\%CeO}_2$ were synthesized with $x = 50, 70$ and 90 . Two different calcination processes were tested (until 540 and 400 °C). NiO was impregnated in order to obtain enough electronic conductivity for their application as SOFC anodes. X-ray diffraction results showed that these systems are biphasic and crystallized preferentially into cubic fluorite type structure together with smaller quantities of the tetragonal zirconia-ceria phase. A 100% cubic phase was retained for 90% of CeO_2 after 400 °C calcination. Textural and morphological characteristics for 540 °C calcination evaluated from N_2 sorption, electronic microscopy images and small angle X-ray scattering revealed a two-density (pores/particles) random crystalline clusters of mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, with homogeneous composition, average superficial area ($30\text{-}40\text{ m}^2/\text{g}$), high dispersivity of pores/particle sizes. Calcination until 400 °C presented a narrower pore size distribution and smaller pores, with higher superficial area ($> 100\text{ m}^2/\text{g}$). It was observed that NiO particles formed an uniform layer over the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ without filling or blocking the zirconia-ceria pores.

Temperature programmed reduction experiments showed that for all ceria contents the reduction percentage of Ce^{4+} species in the samples was higher and at lower temperatures (beginning of reduction at 300 °C) than standard CeO_2 (750 °C). After NiO impregnation this behavior is similar, with NiO reducing at lower temperatures (320 °C) as well. Catalytic activity for methane total oxidation reaction was similar for both calcination temperatures, for 90% CeO_2 , showing 50% of CH_4 conversion around 540 °C. Absorption X-ray in-situ experiments at Ni K-edge and Ce L_{III} -edge showed that all ceria contents are active for total and partial methane oxidation, CH_4 decomposition and CO oxidation at 600 °C. Electrochemical impedance spectroscopy measurements showed low resistivity for higher ceria content, $0,97\text{ }\Omega\text{cm}^2$ at 750 °C in $5\%\text{ CH}_4/3\%\text{H}_2\text{O/N}_2$ atmosphere. Resuming, the material developed in this work presents the best morphological, structural, electrical and catalytical properties for applications as SOFC anode and catalyst, compared to similar materials reported in the literature.

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Sumário	xi
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xxi
Siglas, abreviações e notações	xxv
1 Introdução:	
Nanotecnologia e Catálise	1
1.1 Células a Combustível	2
1.1.1 Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)	4
1.2 Motivação	6
1.2.1 Ânodos de SOFC	7
1.2.2 Propriedades de Materiais à base de CeO ₂	8
1.3 Objetivos	9
1.3.1 Estrutura da Tese	10
2 Síntese dos Materiais	13
2.1 Materiais mesoporosos a base de óxidos metálicos	13
2.2 Desenvolvimento do método de síntese de ZrO ₂ -CeO ₂ mesoporosa	15
2.2.1 Pré-otimização da ZrO ₂ mesoporosa	15
2.2.2 Síntese da ZrO ₂ -CeO ₂ mesoporosa	18
2.2.3 Preparação de ZrO ₂ -CeO ₂ /Ni	19
3 Difração de raios X (XRD)	21
3.1 Refinamento de Rietveld	22
3.2 Tamanho de cristalito	24

3.3	Estrutura cristalina da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	25
3.4	Resultados	27
4	Adsorção/dessorção de nitrogênio (NAI)	37
4.1	Método BET	40
4.2	Método t	41
4.3	Método BJH	42
4.4	Resultados	45
5	Microscopia eletrônica	51
5.1	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	51
5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	52
5.3	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS)	53
5.4	Resultados	55
6	Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	65
6.1	Lei de Porod	69
6.2	Lei de Guinier	69
6.3	Função distribuição de distâncias das partículas (PDDF)	70
6.4	Método IFT	72
6.5	Resultados	74
7	Redução à temperatura programada (TPR)	81
7.1	A redução do CeO_2 e da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	83
7.2	Resultados	86
8	Avaliação catalítica	93
8.1	Oxidação do metano	94
8.2	Resultados	98
9	Avaliação Catalítica por meio de XANES “in-situ”	103
9.1	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	103
9.2	Espectroscopia de absorção de raios X na região da borda (XANES)	105
9.2.1	Borda K do Ni	107
9.2.2	Borda L_{III} do Ce	108
9.3	Resultados	112
10	Avaliação Eletrocatalítica	129
10.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	129
10.1.1	Circuitos equivalentes	131
10.1.2	EIS para eletrodos de condutividade mista	133
10.2	Resultados	137
10.2.1	Resistência específica, ASR	138
10.2.2	Simulações de circuitos equivalentes	140

11 Considerações finais	147
11.1 Sumarização dos resultados	147
11.2 Conclusões principais	149
11.3 Trabalhos decorrentes da tese	149
11.4 Trabalhos futuros	151
 Referências Bibliográficas	 153

Lista de Figuras

1.1	Esquema do princípio básico de funcionamento de diferentes tipos de célula a combustível (adaptado das referências [18, 19]).	4
1.2	Esquema de funcionamento de uma SOFC e sua microestrutura.	5
1.3	Esquema da reação no ponto triplo (TPB) no ânodo da SOFC: (a) ânodo tipo cermet (Ni/YSZ ou Ni/CGO, " <i>Ceria-Gadolinia-Oxide</i> "); (b) detalhe da região do TPB (adaptado ref. [24]).	7
2.1	Esquema de formação de materiais mesoporosos ordenados: à base de (a) SiO ₂ e, (b) óxidos metálicos. Nesse método a organização cooperativa é decorrente de ligações eletrostáticas entre o precursor inorgânico e o polímero, e ocorre simultaneamente ao processo de condensação e hidrolização, gerando compósitos mesoporosos. Após o processo de calcinação (remoção do polímero), o material mesoporoso é obtido (adaptado ref. [44]).	14
2.2	Rota de síntese de materiais a base de Zr com polímero tribloco (adaptado ref. [60]).	15
2.3	Fluxograma do estudo da síntese de ZrO ₂ mesoporosa.	16
2.4	(a) A amostra AS (antes do processo de calcinação) apresentou poros ordenados de acordo com a estrutura hexagonal bidimensional (1) P6m [65]. Após a calcinação, há apenas ordenação parcial para calcinação a 540 °C. Isso ocorre devido à transição de fase amorfa-cristalina em torno de 300 °C [66]. (b) A amostra após a calcinação a 540 °C apresentou menor área superficial, mas mesoporos maiores e isoterma característica de poros em formato de gargalo. (c) A imagem de TEM evidencia a estrutura porosa da ZrO ₂ . (d) Para a calcinação a 540 °C, foi obtido 49,9% da fase tetragonal e 50,1% da fase monoclínica da ZrO ₂ (com tamanho de cristalito de ambas fase em torno de 17 nm). Já para a calcinação a 400 °C, foi obtido 82,7% de fase tetragonal, mas com uma banda característica de materiais amorfos [65]. . .	17
2.5	Fluxograma do método de síntese de ZrO ₂ -CeO ₂ desenvolvido nesse trabalho. . . .	18
3.1	Representação da difração de raios X por um cristal.	22
3.2	Estrutura cristalina do sistema ZrO ₂ -CeO ₂ (imagens adaptadas de ref [78]).	25
3.3	Difratogramas de raios X para ZDC (c540). Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.	27

3.4	Difratogramas de raios X para ZDC (c400). Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.	29
3.5	Parâmetros de rede determinados pelo método de Rietveld para ZDC. Esquerda: calcinadas a 540 °C (em N ₂ e ar) e; direita: 400 °C (em ar).	30
3.6	Tamanho de cristalito em função do conteúdo de CeO ₂ para ZDC. Esquerda: calcinadas a 540 °C (em N ₂ e ar) e; direita: 400 °C (em ar).	31
3.7	Difratogramas de raios X para ZDC/Ni (c540). Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.	32
3.8	Difratogramas de raios X para Z90C/Ni, calcinada a 400 e 1000 °C. Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.	34
3.9	Tamanho de cristalito em função do conteúdo de CeO ₂ para ZDC/Ni, amostras calcinadas a 400, 540 e 1000 °C.	35
4.1	Esquema dos estágios de adsorção de um gás a um material com porosidade e sua direta relação com as etapas da isoterma. A: adsorção da monocamada, B-C: formação de multicamadas e início da condensação capilar em mesoporos; e D: assim que a pressão se aproxima da pressão de saturação ($P/P_0 \sim 1$) os poros são preenchidos e é possível estimar a área e volume desses poros (http://www.micromeritics.com/).	38
4.2	(a) Representação dos tipos de isotermas de adsorção descritos por Brunauer; (b) Representação dos tipos de histereses em isotermas de adsorção-dessorção [87] (imagem de F. M. Neto, com permissão).	39
4.3	Isotermas de adsorção de N ₂ a 77K, de ZrO ₂ mesoporoso, na esquerda, observa-se a isoterma. As setas pretas indicam o ramo de adsorção que cresce com P/P_0 e o ramo de dessorção, que decresce com P/P_0 . Os limites do ajuste linear para o cálculo da área superficial específica são delimitados com as setas vermelhas. No gráfico da direita temos o ajuste linear e a área superficial.	40
4.4	À esquerda: isoterma de ZrO ₂ mesoporosa, com os limites do ajuste do método t. À direita, ajuste linear dos pontos para $P/P_0 < 0,8$. A partir de t_1 ocorre condensação capilar.	42
4.5	À esquerda: isoterma de ZrO ₂ mesoporosa; à direita, a distribuição de tamanho dos poros, ou PSD ("Pore Size Distribution"), com a largura a meia altura PSD_{FWHM} indicada no gráfico, e o volume acumulado de poros na adsorção (também calculado pelo método BJH).	43
4.6	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para ZDC (c540).	45
4.7	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para Z90C calcinada a 400 e 540 °C.	46

4.8	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para para ZDC/Ni (c540).	48
4.9	Estrutura dos poros após impregnação com NiO (desenho obtido do “software” LEGO Digital Designer TM , em http://www.ddd.lego.com). (a) Esquema dos poros após a incorporação com NiO. (b) Avaliação da diferença do volume acumulado de poros após a impregnação da Z50C-c540.	49
4.10	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para Z90C/Ni. . . .	49
5.1	Interação do feixe de elétrons com a amostra (adaptado ref. [90]).	51
5.2	Diferença entre imagem de campo claro e campo escuro num catalisador de SiO_2 como suporte de partículas de ouro. As imagens são complementares, uma vez que as imagens de campo escuro apresentam maior contraste para elementos com maior Z [93].	52
5.3	Resultados da técnica de EDS (figuras adaptadas ref. [90]).	53
5.4	As medidas são feitas utilizando a ferramenta linha. É possível medir os pixels referentes à escala da figura (com a ferramenta “Measure”. A partir dessa medida, é possível calcular o tamanho da escala em <i>pixels</i> (124 px, nesse caso) e fazer a conversão de <i>pixels</i> em nanômetros, assim todas as medidas subsequentes estarão em nm.	54
5.5	Imagens de SEM para ZDC (c540). (a), (b) e (c) preparadas com a fita condutora e (d) amostra Z90C, preparada com porta-amostra de carvão pirolítico.	55
5.6	Imagens de TEM para Z50C (c540).	56
5.7	Imagens de TEM para Z70C (c540).	57
5.8	Imagens de TEM para Z90C (c540).	58
5.9	Resultados de raios X característico através de EDS para Z50C e Z90C (c540). . .	59
5.10	Mapa de população de Zr, Ce e O para Z50C (c540).	59
5.11	Mapa de população de Zr, Ce e O para Z70C (c540).	60
5.12	Mapa de população de Zr, Ce e O para Z90C (c540).	60
5.13	Imagens de SEM para Z90C/Ni, preparadas sobre o carvão pirolítico.(a) Z90C/Ni (c540) e (b) comparação da morfologia antes e após a impregnação com NiO. . . .	61
5.14	Imagens de TEM para Z90C/Ni (c540).	62
5.15	Resultados de raios X característico através de EDS para Z90C/Ni (c540).	63
5.16	Mapa de população de Zr, Ce e O para Z90C/Ni (c540).	64
6.1	(a) Montagem para um equipamento de SAXS. (b) Caminho do feixe de raios X da fonte ao detector, ambos longe da amostra. O segmento $\overline{AB} + \overline{BC}$ é a diferença de caminho ótico, por onde fica determinado o deslocamento da fase, onde 2θ é o ângulo de espalhamento (adaptado ref. [95]).	66

6.2	Curva de SAXS: intensidade espalhada em relação a o ângulo de espalhamento 2θ ou vetor de espalhamento q . Região de Guinier ($q \rightarrow 0$): Raio de giro determina o tamanho característico da partícula. Dependendo da relação da intensidade com q é possível obter a forma da partícula. Região de Porod ($q \rightarrow \infty$): Se há estrutura fractal ou hierárquica, é possível obter a dimensão fractal. Para q 's mais altos, já se observa o fenômeno da difração (adaptado do texto [95]).	67
6.3	(a) Intensidade espalhada para 3 esferas de raios diferentes. (b) Intensidade espalhada para um gás, líquido e um sólido organizado (A. F. Craievich, com permissão). . . .	68
6.4	Intensidades espalhadas e as respectivas PDDFs para cada formato de partícula (adaptado ref. [98]).	71
6.5	Resultados de SAXS para ZDC (c540). Curvas de SAXS em função do vetor de espalhamento q , região de Guinier (raio de giro, R_G , no detalhe), gráfico do invariante Q e região de Porod.	74
6.6	Simulação preliminar para a amostra Z90C (c540): IFT simples, seção transversal de cilindros, seção transversal para discos, com as respectivas $p(r)$'s abaixo.	75
6.7	Distribuição de volume ($D_v(R)$), número ($D_n(R)$) e intensidade ($D_i(R)$) em relação ao tamanho R das partículas/poros, para ZDC (c540).	76
6.8	Distribuição de volume ($D_v(R)$), número ($D_n(R)$) e intensidade ($D_i(R)$) em relação ao tamanho R das partículas, para Z90C-c400/c540.	77
6.9	Distribuição de volume ($D_v(R)$), intensidade ($D_i(R)$) e número ($D_n(R)$) em relação ao raio R das partículas, para ZDC/Ni (c540).	78
6.10	Distribuição de volume ($D_v(R)$), número ($D_n(R)$) e intensidade ($D_i(R)$) em relação ao tamanho R das partículas, para Z90C/Ni, para ambas calcinações.	79
7.1	Mecanismo Mars van Krevelen [103].	81
7.2	Perfil de TPR de amostras de CeO_2 . Curva A: CeO_2 com $S_{BET} = 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Curva B: CeO_2 , com $S_{BET} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$ (adaptado ref. [40]).	83
7.3	Exemplos de perfis de TPR de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$	84
7.4	(a) Perfil do TPR e (b) porcentagem de redução para ZDC (c540) e o padrão de CeO_2	86
7.5	(a) Perfil do TPR e (b) porcentagem de redução para ZDC (c400 e c540).	87
7.6	Perfil de TPR convencional e porcentagem de redução da ZDC/Ni (c540) e o padrão de NiO	89
7.7	Perfil de TPR convencional e porcentagem de redução da ZDC/Ni, comparando ambas calcinações.	90
8.1	Variação da velocidade da reação com a utilização de catalisador: a linha preta indica o caminho de reação normal, sem uso de catalisador. A linha vermelha o caminho de reação com a adição do catalisador [122].	93
8.2	Atividade catalítica do Ni suportado para conversão de CH_4	95

8.3	Conversão do CH ₄ : (a) em função da temperatura da reação, conversão de O ₂ (b) em relação à conversão de CH ₄ , para para Z90C/Ni, em ambas temperaturas de calcinação. A linha tracejada (em vermelho) representa uma reta a 45°.	98
8.4	Produção de CO ₂ : (a) em função da temperatura da reação e (b) em relação à conversão de CH ₄ , para Z90C/Ni, em ambas temperaturas de calcinação. A linha tracejada (em vermelho) representa uma reta a 45°.	99
8.5	Seletividade de CO ₂ , CO + CO ₂ e H ₂ O para Z90C/Ni. Esquerda (c540), direita (c400).	100
9.1	Esquema experimental de uma linha de absorção de raios X (adaptado ref. [131]).	104
9.2	(a) O átomo absorvente (em azul) é mostrado cercado de outros átomos vizinhos (em vermelho). (b) O diagrama esquemático de níveis de energia do átomo absorvente. (c) O salto abrupto simplificado nesse gráfico do espectro de absorção são as bordas de absorção, que correspondem à excitação de um elétron de um orbital específico (adaptado ref. [131]).	104
9.3	A figura denota um espectro típico de XAFS de uma folha de Pt, pequenas oscilações modificam o coeficiente de absorção básico do átomo livre μ_0 (linha tracejada) (adaptado ref. [131]).	105
9.4	Características relevantes do espectro de XANES: sensível ao estado de oxidação e coordenação química (imagens adaptadas ref. [133]).	106
9.5	Espectro de XANES do Ni (em azul) e NiO (em vermelho), na borda K do Ni.	107
9.6	Espectro de XANES do CeO ₂ (Ce ⁴⁺ , em azul) e Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (Ce ³⁺ , em vermelho) na borda L _{III} do Ce.	108
9.7	Esquema de um experimento de XANES “ <i>in-situ</i> ”. O sincrotron gera os raios X, que são selecionados de acordo com a energia através de cristais monocromadores, seguidos de câmaras de ionização. O feixe passa pela amostra, que está dentro do forno, sobre uma determinada atmosfera (dada através de controladores mássicos) e temperatura controlada através do termopar do forno. Os gases são analisados através de um espectrômetro de massas durante a reação (adaptado ref. [133]).	109
9.8	Rampa de temperatura das reações que ocorreram durante o experimento de XANES na borda K do Ni e na borda L _{III} do Ce.	110
9.9	Espectros de XANES na (a) na borda L _{III} do Ce e, (b) Borda K do Ni. Onde μ é o espectro da amostra (em azul), em vermelho está o resultado do ajuste e, em verde, a diferença entre o calculado e o experimental (as barras em cinza representam o intervalo onde o ajuste foi feito).	111
9.10	(a) ZDC/Ni no início do experimento, com espectro similar ao NiO padrão. (b) ZDC/Ni após a reação de redução (TPR1), juntamente com o espectro da folha de Ni metálico.	112
9.11	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR1, para Z90C/Ni na borda K do Ni.	113
9.12	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação com CH ₄ , para Z90C/Ni na borda K do Ni.	114

9.13	Esquema do mecanismo de oxidação parcial do metano em Ni/ZDC (ZDC = azul, Ni = vermelho) proposto por Dong et al [145] (desenho obtido do “software” LEGO Digital Designer TM , em http://www.ddd.lego.com).	115
9.14	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR2, para Z90C/Ni na borda K do Ni.	115
9.15	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH ₄ :O ₂ (2:1), para Z90C/Ni na borda K do Ni.	116
9.16	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR3, para Z90C/Ni na borda K do Ni.	117
9.17	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH ₄ :O ₂ (1:1), para Z90C/Ni na borda K do Ni.	118
9.18	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR4, para Z90C/Ni na borda K do Ni.	118
9.19	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH ₄ :O ₂ (1:2), para Z90C/Ni na borda K do Ni.	119
9.20	(a) ZDC/Ni no início do experimento, com espectro similar ao CeO ₂ padrão. (b) ZDC/Ni após a reação de redução (TPR1), juntamente com o espectro do nitrato de cério, Ce(NO ₃) ₃ ·7H ₂ O.	120
9.21	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR1, para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	121
9.22	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação com CH ₄ , para Z90C/Ni na borda K do Ni.	122
9.23	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR2, para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	123
9.24	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH ₄ :O ₂ (2:1), para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	124
9.25	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR3, para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	124
9.26	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH ₄ :O ₂ (1:1), para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	125
9.27	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR4, para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	126
9.28	(a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH ₄ :O ₂ (1:2), para Z90C/Ni na borda L _{III} do Ce.	126
9.29	Esquerda: resultados da porcentagem de redução (α) obtido por XANES na borda L _{III} do Ce em comparação com TPR convencional para (a) amostra sintetizada com glicina (GS) e (b) com lisina (LS), em atmosfera redutora (5% H ₂ /He). Direita: resultados da oxidação (5% O ₂ /He) das amostras reduzidas (c) GS e (d) LS (adaptado ref. [116]).	127
10.1	Representação esquemática da impedância, (a) pelo diagrama de Nyquist, à esquerda e, (b) o diagrama de Bode, à direita (figura adaptada de [123]) [146].	130

10.2	Diagramas de Nyquist de acordo com os elementos e circuitos [147].	131
10.3	Diagrama de Nyquist do esquema do modelo ALS (Adler-Lane-Steele) para um eletrodo poroso de condutividade mista. Os processos de transferência de carga são somados em série ($R_{\text{eletrolito}}$ e $Z_{\text{interface}}$). Os processos em que não há transferência de carga são representados por $Z_{\text{química}}$ (adaptado ref. [149]).	134
10.4	Esquema de preparação do experimento de EIS.	136
10.5	Espectros de impedância eletroquímica para Z90C/Ni (c540) em 750, 700, 650 e 600°C, para todas atmosferas. (a) 5% H ₂ ; (b) 7% H ₂ ; (c) 5% CH ₄ . (d) apresenta em detalhe o formato do espectro para 5% H ₂ a 650 °C.	137
10.6	Gráfico de Arrhenius da ASR em 750, 700, 650 e 600 °C, nas atmosferas de 5% H ₂ , 7% H ₂ e 5% CH ₄ , para Z90C/Ni (c540).	139
10.7	Circuitos equivalentes testados [20].	140
10.8	Diagrama de Nyquist teórico para o elemento Gericher (à esquerda) e elemento Warburg (à direita) (adaptado ref. [159]).	141
10.9	Exemplo de ajuste no Zview do circuito Warburg, para Z90C/Ni (c540) a 700 °C. À esquerda, diagrama de Nyquist e à direita, diagrama de Bode.	141
10.10	Resultados do ajuste para o circuito Warburg.	142
10.11	Resultados do ajuste para o circuito Gerischer.	144

Lista de Tabelas

1.1	Comparação entre diferentes tipos de células a combustível [19,20].	3
2.1	Materiais utilizados na preparação da ZrO_2	16
2.2	Materiais utilizados na preparação de ZrO_2 - CeO_2	18
2.3	Materiais utilizados na preparação de ZrO_2 - CeO_2 /Ni.	19
2.4	Nomenclatura das amostras sintetizadas.	20
3.1	Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d) e porcentagem molar das fases (PMF) para ZDC (c540).	28
3.2	Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para ZDC (c540).	28
3.3	Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d) e porcentagem molar das fases (PMF) para ZDC (c400).	29
3.4	Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para ZDC (c400).	30
3.5	Tamanho de cristalito D_{hkl} , onde D_{c-111} é o tamanho para a fase cúbica e D_{t-101} , para a fase tetragonal para ZDC, calcinadas a 400 e 540 °C.	31
3.6	Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d), porcentagem molar das fases (PMF) e porcentagem em massa do NiO (PMM) para ZDC/Ni calcinada a 540 °C.	33
3.7	Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para ZDC/Ni (c540).	33
3.8	Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d), porcentagem molar das fases (PMF) e porcentagem em massa do NiO (PMM) para Z90C/Ni calcinada a 400 e 1000 °C.	34
3.9	Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para Z90C/Ni calcinada a 400 e 1000 °C.	35
3.10	Tamanho de cristalito da fase cúbica do NiO ($D_{c-111-Ni}$) para ZDC/Ni, calcinadas a 400, 540 e 1000 °C.	36
4.1	Classificação do tamanho dos poros, D_p (nm).	37

4.2	Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para ZDC (c540).	46
4.3	Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para Z90C, para ambas calcinações.	47
4.4	Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para ZDC/Ni.	47
4.5	Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para Z90C/Ni (c400/c1000).	50
6.1	Invariante Q para ZDC (c540).	75
6.2	Valores de R para cada distribuição D(R) para ZDC (c540).	77
6.3	Valores de R para cada distribuição D(R) para Z90C.	78
6.4	Valores de R para cada distribuição D(R) para ZDC/Ni.	79
6.5	Invariante Q para ZDC/Ni.	80
7.1	Consumo de hidrogênio (em ml/g e em ml/mmol de Ce), temperatura dos picos ($T_{picos_{1,2}}$) e redução total das amostras de ZDC e o padrão de CeO_2	88
7.2	Temperaturas dos picos dos perfis de TPR (T_{picO_1} , T_{picO_2}) de $Ce_xZr_yO_2$ de acordo com algumas referências da literatura.	88
7.3	Consumo de hidrogênio (em ml/g e em ml/mmol de Ce), temperatura dos picos ($T_{picos_{1,2}}$) e redução total das amostras de ZDC/Ni e o padrão de NiO.	91
7.4	Temperaturas dos picos de redução do NiO ($T_{picONiO}$) em perfis de TPR de $Ce_xZr_yO_2$ /Ni de acordo com algumas referências da literatura.	91
8.1	Temperatura de 50% de conversão de CH_4 ($T_{50\%}$) para $Ce_xZr_yO_2$ /Ni de acordo com algumas referências da literatura.	101
9.1	Características do espectro de XANES de acordo com cada região do espectro [133].	107
9.2	Processos, gases e temperaturas do experimento de XANES <i>in-situ</i>	110
9.3	Temperatura (T_{TPR1}) e porcentagem de redução (R_{TPR1}) do NiO para ZDC/Ni (c540), na borda K do Ni.	113
9.4	Temperatura (T_{TPR3}) e porcentagem de redução (R_{TPR3}) do NiO para ZDC/Ni (c540), na borda K do Ni.	117
9.5	Temperatura (T_{TPR4}) e porcentagem de redução (R_{TPR4}) do NiO para ZDC/Ni (c540), na borda K do Ni.	119

9.6	Temperatura (T_{TPR1}) e porcentagem de redução (R_{TPR1}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.	122
9.7	Temperatura (T_{TPR2}) e porcentagem de redução (R_{TPR2}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.	123
9.8	Temperatura (T_{TPR3}) e porcentagem de redução (R_{TPR3}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.	125
9.9	Temperatura (T_{TPR4}) e porcentagem de redução (R_{TPR4}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.	127
10.1	Voltagem/corrente e impedância para elementos simples	131
10.2	Valores de ASR para a amostra Z90C/Ni (c540), em todas as temperaturas medidas, juntamente com o eletrólito de SDC comercial, a 5% e 7% de H_2	139
10.3	Valores de ASR, temperatura (T_{ASR}) em que a ASR foi calculada, atmosfera correspondente e material (ânodo//eletrólito) para algumas referências da literatura. . . .	140

Siglas, abreviações e notações

5,0(3): notação de erro onde 5,0(3) equivale a $5,0 \pm 0,3$.

PEMFC: Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell - Célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica.

AFC: Alkaline Fuel Cell - Célula a combustível de eletrólito alcalino.

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell - Célula a combustível de ácido fosfórico.

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell - Célula a combustível de carbonato fundido.

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell - Célula a combustível de óxido sólido.

YSZ: Yttria Stabilized Zirconia - Óxido de zircônio (zircônia) estabilizado com óxido de ítrio (íttria).

SDC: Samarium Doped Ceria - Óxido de cério (céria) dopado com óxido de samário (samária).

GDC: Gadolinium Doped Ceria - Óxido de cério (céria) dopado com óxido de gadolínio (gadolína).

LSM: Lanthanum Strontium Manganite - Manganita (óxido de manganês) de lantânio dopadas com estrôncio.

ZDC: Zirconia Doped Ceria - Óxido de cério (céria) dopado com óxido de zircônio (zircônia).

LSC: Lanthanum Strontium Chromite - Cromita (óxido de cromo) de lantânio e estrôncio.

CGO: Ceria-Gadolinia-Oxide - Óxido misto de gadolínio e cério.

S/m: S = Siemens - unidade de condutividade, onde $S = \Omega^{-1}$

HT-SOFC: High Temperature Solid Oxide Fuel Cell - Célula a combustível de óxido sólido de alta temperatura.

IT-SOFC: Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell - Célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.

micro-CHP: Micro Combined Heat and power - cogeração de calor e energia.

APU: Auxiliary Power Unit - Unidade auxiliar de energia.

TPB: Three-Phase Boundary - Contorno de fase tripla.

TWC: Three Way Catalysis - Catálise de 3 vias.

WGS: Water-Gas Shift Reaction - Reação de mudança do vapor de água.

MCM-41: Mobil Composition of Matter No. 41 - sílica mesoporosa.

SBA-15: Santa Barbara Amorphous No. 15 - sílica mesoporosa.

P-123: Pluronic P-123 - polímero tri-bloco.

XRD: X-Ray Diffraction - Difração de raios X.

FWHM: Full Width at Half Maximum - Largura à meia altura.

D_{hkl} : Tamanho de cristalito da reflexão com os índices (h k l).

NAI: Nitrogen Adsorption Isotherms - Isotermas de adsorção de nitrogênio.

- BET:** Método Brunauer-Emmet-Teller para determinar a área superficial específica.
- “t-plot”:** Método de avaliação dos microporos de uma amostra (método t).
- BJH:** Método Barret, Joyner e Halenda para determinação da distribuição de tamanho de poros.
- SEM:** Scanning Electron Microscopy - Microscopia eletrônica de varredura.
- TEM:** Transmission Electron Microscopy - Microscopia eletrônica de transmissão.
- SE:** Scattered Electrons - Elétrons espalhados.
- BSE:** Back Scattered Electrons - Elétrons retroespalhados.
- EDS:** Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.
- SAXS:** Small Angle X-ray Scattering - Espalhamento de raios X a baixo ângulo.
- PDDF:** Pair Distance Distribution Function - Função distribuição de distância das partículas.
- IFT:** Indirect Fourier Transformation - Transformada de Fourier Indireta.
- GIFT:** Generalized Indirect Fourier Transformation - Transformada de Fourier Indireta generalizada.
- TPR:** Temperature Programmed Reduction - Redução à temperatura programada.
- XAS:** X-ray Absorption Spectroscopy - Espectroscopia de absorção de raios X.
- XAFS:** X-ray Absorption Fine-Structure - Espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina.
- XANES:** X-ray Absorption Near Edge Structure - Espectroscopia de absorção de raios X na região da borda.
- LCF:** Linear Combination Fitting - Combinação linear dos espectros.
- EIS:** Electrochemical Impedance Spectroscopy - Espectroscopia de impedância eletroquímica.
- CPE:** Constant Phase Element - Elemento de fase constante.
- ASR:** Area Specific Resistance - Resistência específica.

Capítulo 1

Introdução: Nanotecnologia e Catálise

"But I am not afraid to consider the final question as to whether, ultimately – in the great future – we can arrange the atoms the way we want; the very atoms, all the way down!"

Richard Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom

Nanotecnologia significa, literalmente, tecnologia feita na escala nanométrica, em que 1 nanometro corresponde a 10^{-9} metro. O termo foi cunhado pelo professor Norio Taniguchi em 1974 na Universidade de Ciências de Tóquio. A nanotecnologia compreende a produção e aplicação de sistemas físicos, químicos e biológicos nas escalas que vão desde átomos individuais ou moléculas de dimensão submicrométrica, assim como a integração de nanoestruturas com sistemas de tamanhos maiores. A importância da nanotecnologia teve um profundo impacto na economia e sociedade desde o início do século XXI, comparável à tecnologia de semicondutores, tecnologia de informação e biologia celular e molecular. A pesquisa em nanotecnologia promete avanços nas áreas de engenharia de materiais, nanoeletrônica, medicina e saúde, energia, biotecnologia, tecnologia de informação e segurança nacional [1]. A nanociência apresenta caráter interdisciplinar, pois une os campos da física, química, ciência de materiais e engenharia química, de intensa pesquisa no mundo inteiro [1, 2].

Partículas cujos tamanhos variam de 1 a 50 nm exibem propriedades químicas e físicas intermediárias entre os átomos que as compõem e o material massivo ("bulk"). A importância de pequenas partículas no desempenho de catalisadores estimula o desenvolvimento extensivo de preparação de nanomateriais e ferramentas de caracterização. O desempenho de um catalisador pode ser sensível ao tamanho das partículas devido à estrutura da superfície e propriedades eletrônicas, que podem mudar drasticamente nessa faixa de tamanho. Por exemplo, na reação de dissociação do monóxido de carbono (CO) com nanopartículas de Ni. O calor de absorção e a energia de ativação da dissociação do CO são modificados com o aumento do tamanho das nanopartículas de Ni. Ou seja, o tamanho das nanopartículas de Ni afetam diretamente o desempenho das reações de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese (mistura de CO e H₂) [2]. Os avanços na área de nanociência contribuem para

um entendimento detalhado dos efeitos da composição das nanopartículas, seu tamanho, estrutura e como esses parâmetros afetam o seu desempenho e atividade catalítica [2].

A produção de estruturas na escala nanométrica tem se tornado um tópico central em pesquisa e desenvolvimento de catalisadores por décadas. A estrutura dos materiais para aplicações em catálise requer controle desde as dimensões macroscópicas até a escala nano. Uma vez que a reação ocorre na superfície do catalisador, os materiais utilizados são, em geral, metais nobres e caros como a platina. Dessa forma, o objetivo é obter catalisadores com maior razão superfície/volume possível, para maximizar a exposição do catalisador e, ao mesmo tempo, minimizar a quantidade de metal utilizado. Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, como por exemplo, na dissociação do CO (gás) com nanopartículas de Ni (sólido). Um catalisador típico consiste de partículas de poucos nanômetros, cataliticamente ativas, dispersas num suporte feito de um material altamente poroso, com áreas superficiais específicas superiores a 100-200 m²/g [2].

A introdução de materiais com poros de tamanho nanométrico foi feita pela primeira vez com as zeólitas (aluminosilicatos microporosos), acarretando benefícios econômicos e ambientais. Substituindo minerais ácidos de baixa seletividade e catalisadores a base de cloro por zeólitas, foi possível aprimorar o rendimento e os produtos das reações, a seletividade e o tempo de vida dos catalisadores. Com isso reduzindo o tempo das reações, gasto energético e diminuindo o impacto ambiental. A descoberta dos materiais porosos estimulou muitos grupos de pesquisa a sintetizar novos materiais com arquitetura de poros e topologia distintas, controlando forma, tamanho e a composição química da matriz porosa [3–7].

Óxidos metálicos nanocristalinos e nanoporosos apresentam excelentes propriedades catalíticas, ópticas, magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas, devido à diminuição do tamanho das partículas ou poros [8–12]. A pesquisa nesses materiais cresceu pois há possibilidade para diversas aplicações, como sensores, catalisadores, eletrodos de baterias e de células a combustível, principalmente visando obter materiais para aplicações mais seguras, mais baratas e com menor impacto ambiental.

1.1 Células a Combustível

Atualmente há uma demanda pelo desenvolvimento de dispositivos mais eficientes na geração de energia de forma sustentável, ou seja, com baixa emissão de poluentes. Essa demanda decorre do crescimento da população, desenvolvimento econômico e aumento contínuo da industrialização. As células a combustível são dispositivos capazes de converter, em forma direta e com alta eficiência, a energia química contida nos combustíveis em energia elétrica. Dessa forma, esses dispositivos apresentam baixo impacto ambiental e de potencial tanto em aplicações móveis como estacionárias. Portanto a pesquisa relacionada a esses dispositivos vem atraindo a atenção de pesquisadores [13, 14].

O princípio de funcionamento da célula a combustível é tal que os combustíveis se oxidam de forma direta, sem a intervenção de processos intermediários de combustão. Como resultado da reação, são liberados os elétrons que geram uma corrente elétrica e calor. Entre os combustíveis habituais está o hidrogênio, mas algumas células podem funcionar com outros combustíveis, como metano, biogás, gás natural, etc. Esse dispositivo é formado por eletrodos, separados por um eletrólito. O eletrodo em que se alimenta o combustível (por exemplo, H₂) é chamado de ânodo, aquele em que se alimenta

o oxidante (por exemplo, O_2) é denominado cátodo.

Como esses dispositivos fazem a conversão direta, não estão sujeitos às limitações do rendimento do ciclo de Carnot, atingindo alta eficiência (energia elétrica produzida/quantidade de combustível consumido). A eficiência das células a combustível é limitada pela variação da energia livre associada à reação de oxidação do combustível e à variação de entalpia que está envolvida nessa mesma reação, chegando a 83% [13, 14]. Enquanto motores de combustão interna apresentam eficiência em torno de 30% [15, 16].

Existem distintos tipos de células a combustível, que se diferenciam principalmente pelo tipo de eletrólito, entre elas [17]:

- Célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEMFC, *Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell* ou *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*);
- Célula a combustível de eletrólito alcalino (AFC, *Alkaline Fuel Cell*);
- Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*);
- Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*);
- Célula a combustível de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*).

A temperatura de operação, os íons móveis, os eletrodos e as condições de alimentação de diferentes células a combustível são apresentados na tabela 1.1. A figura 1.1 apresenta um esquema básico de funcionamento para cada tipo de célula a combustível.

Tabela 1.1: Comparação entre diferentes tipos de células a combustível [19, 20].

Tipo célula	Temperatura operação ($^{\circ}C$)	Íon móvel	Ânodo	Eletrólito	Cátodo	Condições de alimentação
PEMFC	40-80	H^{+}	Pt sobre carbono	Membranas de troca iônica	Pt sobre carbono	H_2 ou reformado externo de hidrocarbonetos
AFC	65-220	OH^{-}	Pt, metais de transição	KOH	Pt, metais de transição	H_2 ou reformado externo de hidrocarbonetos
PAFC	205	H^{+}	Pt sobre carbono	H_3PO_4 líquido	Pt sobre carbono	H_2 ou reformado externo de hidrocarbonetos
MCFC	650	$(CO_3)^{2-}$	Ni	carbonato líquido	NiO	Operam com hidrocarbonetos e H_2
SOFC	600-1000	O^{2-}	Ni/cerâmica	Cerâmica	Perovskitas	Operam com hidrocarbonetos e H_2

Quando as células a combustível foram sugeridas pela primeira vez no século XIX, era suposto que se obteria alta eficiência transformando energia química de combustíveis naturais em energia elétrica. No momento atual, em que o fornecimento de energia fóssil se torna cada dia mais finito,

Figura 1.1: Esquema do princípio básico de funcionamento de diferentes tipos de célula a combustível (adaptado das referências [18, 19]).

o desenvolvimento desses dispositivos torna-se uma necessidade para a manutenção da produção de energia [13].

As células de baixa temperatura, como a AFC's, PAFC's necessitam de combustíveis de alta pureza (H₂, principalmente) para manter o funcionamento estável e de alto desempenho. Isso ocorre pelo fato dessas tecnologias necessitarem metais nobres como eletrocatalisadores (como Pt) para garantir a cinética da reação; além disso esses catalisadores são desativados por CO em baixas temperaturas. Se hidrocarbonetos (como gás natural) foram utilizados nessas células, é necessário ter um reator de reforma, para pré-processamento desses combustíveis, aumentando o custo de operação total desses sistemas. Pelo fato de poderem operar com uma maior quantidade de combustíveis e maior versatilidade de materiais que podem compor os eletrodos, as SOFC's se tornaram uma tendência de pesquisa atual [18, 21].

1.1.1 Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Uma célula de combustível de óxido sólido consiste em dois eletrodos porosos (cátodo e ânodo), separados por um eletrólito denso, condutor de íons O²⁻ (ou H⁺). O combustível e o oxidante estão em estado gasoso. O eletrólito é formado por um óxido sólido que apresenta condutividade de íons O²⁻ (ou H⁺), esses íons migram desde o cátodo para oxidar o combustível no ânodo. Quando a SOFC é alimentada com hidrogênio, ocorrem as seguintes reações [13, 14]:

Nas SOFC's convencionais, exemplificada na figura 1.2, o eletrólito usualmente é composto de óxido de zircônio estabilizado com ítria (YSZ, "*Yttria Stabilized Zirconia*"). O eletrólito é um dos componentes principais da SOFC e necessita das seguintes características: alta condutividade iônica, baixa condutividade eletrônica, alta estabilidade química e térmica em relação ao ambiente da reação, coeficiente de expansão térmica similar entre os eletrodos em contato com o eletrólito, estrutura completamente densa para maximizar a condutividade e minimizar a mistura do oxidante e do combustível, com baixo custo e de baixo impacto ambiental. Também são utilizados materiais a base de CeO_2 dopado com Sm_2O_3 (SDC, "*Samarium Doped Ceria*"), ou dopado com Gd_2O_3 (GDC, "*Gadolinium Doped Ceria*"), além de perovskitas de $LaGaO_3$ [13, 19].

(a) Representação esquemática de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido convencional [27].

(b) Exemplo da microestrutura de uma SOFC com ânodo suportado (com a camada de suporte e a camada ativa), o cátodo e o eletrólito [24].

Figura 1.2: Esquema de funcionamento de uma SOFC e sua microestrutura.

O cátodo na SOFC realiza várias funções: redução do oxigênio molecular, transporte das espécies com carga ao eletrólito e distribuição da corrente elétrica associada à reação de redução do oxigênio. Em geral são utilizadas manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM, "*Lanthanum Strontium Manganite*"), $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, com condutividade tipo p intrínseca [19].

Os interconectores usualmente são formados de cromitas de lantânio e estrôncio (LSC, "*Lanthanum Strontium Chromite*"). O ânodo, geralmente, é composto por um "*cermet*" de Ni/YSZ. O "*cermet*" é formado por um material cerâmico e um metal, um cermet é designado para apresen-

tar ambas propriedades ótimas da cerâmica (resistência a alta temperatura e dureza) e do metal (deformação plástica, condutividade eletrônica) [13, 14, 22].

As vantagens principais das SOFC's são: alta eficiência na geração de energia elétrica, podem ser utilizadas em aplicações estacionárias (pois fornecem potência em largo intervalo, de 1 kW a 2 MW), flexibilidade de combustíveis (H_2 , gás natural, CH_4 , propanol, etanol, gás de biomassa, etc.), todos os componentes são de estado sólido e apresenta operação silenciosa [13, 14, 22].

As desvantagens estão em: alta temperatura de operação, uma vez que o eletrólito necessita apresentar alta condutividade iônica ($> 0,1 \text{ S/cm}$ a 1000°C), o que leva ao encarecimento do processo de geração de energia. As SOFC's de alta temperatura (HT-SOFC's) foram desenvolvidas por empresas como Versa, Siemens e Rolls Royce, para operarem na região de $850\text{-}1000^\circ\text{C}$. Esses sistemas podem atingir alta eficiência na interação com turbinas a gás em aplicações de larga escala estacionárias [19]. O aumento da temperatura encarece a produção da SOFC, mas reduz o envenenamento por CO no eletrocatalisador. Mas em temperaturas mais baixas esses dispositivos são mais indicados para aplicações de baixa escala como cogeração residencial com micro-CHP ("Micro Combined Heat and Power"), unidades auxiliares de energia (APU, "Auxiliary Power Unit") e geradores de energia menores [13, 19, 21].

Diminuindo a temperatura de operação, abre-se um leque de variedades de materiais que permitem que o custo de fabricação das SOFC's diminua, assim como o tempo de início e fim da operação, redução da corrosão dos componentes metálicos, maior durabilidade (sinterização¹ e difusão entre os componentes ocorrem mais em temperaturas elevadas), construção mais robusta com a utilização de interconectores metálicos e a vantagem de requerer sistemas mais simplificados de operação [13, 18, 19, 22, 23].

1.2 Motivação

Materiais porosos desempenham dois papéis principais nas SOFC's. O primeiro, é de permitir o transporte gases de/para os eletrodos da célula. Cerâmicas porosas são usadas para prover o suporte mecânico para o eletrólito, em vários casos esses materiais porosos também são importantes para a coleta de corrente no ânodo ou cátodo. O segundo é que os materiais porosos nos eletrodos, o cátodo ou ânodo, são vitais para minimizar perdas atribuídas à cinética do eletrodo e, em alguns casos, perdas no transporte mássico [24].

A consequência de se obter um eletrodo poroso também é a maximização da região de contorno de fase tripla (TPB, "Three-Phase Boundary"), esquematizado na figura 1.3, um termo que descreve a junção de um poro, uma fase de condução iônica e uma fase de condução eletrônica. A região de TPB é obtida por meio do uso de um eletrodo formado por compósito de estrutura porosa, que permite condução iônica e eletrônica [24].

¹A sinterização ocorre quando o material é submetido a temperaturas elevadas, mas menores que a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica, densificando-o através do crescimento do tamanho das partículas do material.

Figura 1.3: Esquema da reação no ponto triplo (TPB) no ânodo da SOFC: (a) ânodo tipo cermet (Ni/YSZ ou Ni/CGO, “Ceria-Gadolinia-Oxide”); (b) detalhe da região do TPB (adaptado ref. [24]).

1.2.1 Ânodos de SOFC

O papel do ânodo na SOFC é a eletro-oxidação do combustível como um catalisador da reação, assim como facilitar o acesso do combustível e a remoção dos produtos. Portanto, as especificações dos materiais anódicos são:

1. Estabilidade em atmosfera redutora.
2. Condutividade eletrônica e iônica suficiente².
3. Estrutura porosa.
4. Coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com a do eletrólito³.
5. Alta atividade catalítica.

Consequentemente há um limite de escolha de materiais para ânodos de SOFC's de alta temperatura, como Ni ou metais nobres como Pt. O Ni é vastamente escolhido por ser mais barato em relação à platina, por isso os materiais geralmente utilizados são Ni/YSZ, Ni/SDC. O NiO é reduzido “in-situ” a Ni metálico formando uma dispersão grande de partículas que servem de catalisador para a reação de oxidação do gás combustível. Essas partículas são distribuídas uniformemente pelo suporte, prevenindo a sua aglomeração durante a operação da célula, mantendo a atividade catalítica do ânodo. A condutividade eletrônica/iônica do ânodo depende da sua micro/nanoestrutura, ou seja, do

²Valores de condutividade iônica característicos: $\sigma_{GDC}=3,7 \cdot 10^{-2}$ S/cm (700 °C); $\sigma_{YSZ}=0,1$ S/cm (1000 °C). Condutividade eletrônica: $\sigma_{LSM}=3,0 \cdot 10^2$ S/cm (950 °C) [25].

³Valores de CET característicos: $CET_{Ni/YSZ} = 12 - 13 \cdot 10^6 K^{-1}$, $CET_{YSZ} = 10,8 \cdot 10^6 K^{-1}$, $CET_{LSM} = 11,2 - 11,6 \cdot 10^6 K^{-1}$, $CET_{LSC} = 10,7 \cdot 10^6 K^{-1}$ [14].

tamanho da partícula e da distribuição do tamanho das partículas, tanto do suporte quanto do metal. E o coeficiente de expansão térmica é compatível com os dos eletrodos mais comuns [13, 19, 25].

1.2.2 Propriedades de Materiais à base de CeO_2

O CeO_2 é utilizado extensivamente na catálise automotiva de 3 vias (TWC, “*Three Way Catalysis*”, atuando como promotor ou estabilizador dos sítios ativos (metais), na oxidação de CO a CO_2 e redução do NO_x a N_2 . A combustão não estequiométrica de combustíveis fósseis, principalmente em veículos, é uma das principais causas da poluição em grandes centros urbanos. Portanto a redução dessas espécies na atmosfera traz grandes implicações à saúde pública e qualidade de vida da população [26, 27]. Além de muitas aplicações [27], o CeO_2 também é utilizado como sensor de gás oxigênio [28], e em células a combustível [20, 27, 29, 30].

Compostos à base de CeO_2 apresentam um enorme potencial para aplicação em diversos dispositivos tecnológicos, devido às suas excelentes propriedades, tais como: potencial de oxirredução ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$), alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [27]. Entre as principais características do óxido de cério como suporte catalítico estão:

- Promover a dispersão do metal.
- Apresentar alta estabilidade térmica;
- Promover a reação de reforma de vapor de hidrocarbonetos e reações de mudança do vapor de água (WGS, “*Water-Gas Shift Reaction*”)⁴.
- Favorecer a atividade catalítica na interface metal-suporte.
- Promover a remoção do CO através da oxidação com oxigênios da rede.
- Armazenar ou liberar oxigênio em, respectivamente, condições pobres ou ricas de oxigênio [26].

O óxido de cério apresenta atividade catalítica reduzida quando é exposto à altas temperaturas, pois sofre uma densificação e perda de área superficial, impedindo a reversibilidade da reação redox do par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Dessa forma, a dopagem com outros materiais como óxido de zircônio (zircônia, ZrO_2) por exemplo, tem-se principalmente, para melhorar as características da céria, como a estabilidade térmica, mas sem diminuir suas características especiais, tais como a capacidade redox e a elevada mobilidade de oxigênio [31–33].

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material que apresenta alta estabilidade térmica em altas temperaturas, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e usualmente é utilizado em várias aplicações cerâmicas [34–39]. E a adição da zircônia induz defeitos na rede cristalina do CeO_2 e, conseqüentemente, a formação de vacâncias. Devido ao fato que o raio iônico do Zr^{4+} ser 0,084 nm e o do Ce^{4+} , ser 0,097 nm, facilitando a maior mobilidade de oxigênio na rede, aumentando a área superficial e ajudando a evitar a aglomeração das partículas de CeO_2 com o aumento da temperatura [38, 40, 41].

⁴A reação de mudança do vapor de água é uma reação química na qual o monóxido de carbono reage com a água para formar dióxido de carbono e hidrogênio.

O interesse no desenvolvimento de ânodos com suporte de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ está no fato desses materiais apresentarem condutividade iônica/eletrônica mista em atmosfera redutora. Portanto a oxidação do combustível também ocorre em toda a superfície desse material, independente da região de contorno de fase tripla (ânodo/eletrólito/gás) que ocorre para condutores eletrônicos. Condutores mistos nanoestruturados/nanoporosos exibem ainda mais sítios reativos em comparação com materiais microcristalinos por meio do aumento da área superficial desses materiais [28].

1.3 Objetivos

As condições de operação das SOFC's são os fatores responsáveis pela pesquisa de novos materiais para a otimização desses sistemas para a geração de energia mais eficiente e com menor custo. Nas últimas décadas a pesquisa mundial está focada na diminuição da temperatura de operação desses dispositivos, ou seja, obter alta eficiência de oxidação dos combustíveis em temperaturas abaixo de 800°C , assegurando que os materiais, mais especificamente o ânodo que compõe a célula, apresentem alta estabilidade, propriedades químicas, texturais, morfológicas e estruturais adequadas para essa função. E com base nas discussões anteriores, esse trabalho teve os objetivos de:

- Desenvolver uma nova rota de síntese de suportes de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, baseando-se na síntese de materiais mesoporosos ordenados para aplicação em ânodos de SOFC.
 - Foram explorados os conteúdos de x% CeO_2 predominantes, com $x = 50, 70$ e 90% . Esses óxidos apresentam a fase cúbica fluorita, mais ativa para as reações [42]. Para atingir esse objetivo foram empregados tratamentos térmicos para remoção do molde polimérico desses materiais nas temperaturas de 400 e 540°C , e análise da estabilidade estrutural a 1000°C .
 - Impregnação dos suportes com NiO para obtenção do material do ânodo [29].
- Obtenção dos resultados da caracterização estrutural e análise dos dados via os critérios de simulações computacionais:
 - Difração de raios X com refinamento de Rietveld: avaliação das características estruturais cristalográficas dos materiais. Avaliação das diferenças nas estruturas com diferentes temperaturas de calcinação.
- Caracterização morfológica e textural:
 - Adsorção/dessorção de N_2 a 77 K : avaliação da área superficial específica, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanho dos poros, presença de microporosidade.
 - Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão: avaliação do formato dos materiais por meio de imagens.
 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo: estudo da estrutura de poros no material por meio de simulações com o método IFT.
- Avaliação das propriedades catalíticas, como propriedades redox e conversão de metano:

- Redução à temperatura programada: estudo das propriedades redox dos materiais.
 - Conversão de metano em reação de oxidação total.
 - Avaliação catalítica por meio de espectroscopia de absorção de raios X na região da borda, na qual a valência dos materiais foi avaliada durante reações com metano, oxidação total e parcial de metano e reações redutoras com hidrogênio.
- Avaliação eletrocatalítica.
 - Avaliação das propriedades eletroquímicas via espectroscopia de impedância eletroquímica, nas atmosferas de hidrogênio e metano. Obtenção da resistência de polarização específica e simulação de circuitos equivalentes.

1.3.1 Estrutura da Tese

O primeiro capítulo comporta a introdução, motivação e objetivos do trabalho. Desde contextualização da aplicação da nanotecnologia em processos catalíticos, passando pela importância das células a combustível e, finalmente o estado da arte dos ânodos de SOFC à base de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$.

O capítulo 2 compreende uma revisão bibliográfica da síntese de materiais mesoporosos a base de silício e óxidos metálicos, além da rota de síntese desenvolvida nesse trabalho, e impregnação com NiO.

A caracterização estrutural e morfológica compreende os capítulos 3, 4, 5 e 6. O capítulo 3 apresenta os resultados da difração de raios X, as bases do refinamento de Rietveld, a determinação do tamanho de cristalito e o diagrama de fases da estrutura cristalina da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. São discutidos os resultados para as amostras antes e após impregnação com NiO. O capítulo 4 compreende as propriedades texturais através da adsorção/dessorção de N_2 . Os métodos BET, t e BJH são apresentados, assim como os resultados para as amostras. O capítulo 5 versa sobre microscopia eletrônica de varredura e transmissão, além de experimentos de espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As imagens para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ são apresentadas, além de mapas de população atômica e raios X característicos, para uma determinada imagem. E o capítulo 6 apresenta a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo, as leis de Guinier e Porod e a função distribuição de tamanho das partículas/poros. O método IFT é apresentado e como foram realizadas as simulações dos dados experimentais com o “software” GIFT. Os resultados das simulações são apresentados para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$.

As propriedades catalíticas são exploradas nos capítulos 7, 8, 9 e 10. O capítulo 7 apresenta a técnica de redução à temperatura programada com hidrogênio, para avaliar as propriedades de redução dos materiais. Os perfis de redução de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ são apresentados e comparados com dados da literatura. O capítulo 8 compreende a atividade catalítica para a conversão de metano em função da temperatura para ânodos com alto teor de CeO_2 . O capítulo 9 versa sobre a espectroscopia de raios X na região de borda (XANES) “*in-situ*”, para avaliar a atividade catalítica, estrutura de ordem local e capacidade de redução e oxidação das amostras durante reações de redução e reações de oxidação parcial e total de CH_4 . E o capítulo 10 apresenta a avaliação eletroquímica via espectroscopia de impedância eletroquímica. Os espectros foram medidos em atmosferas de

hidrogênio e metano. A resistência específica e os circuitos equivalentes são apresentados para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ e comparados com dados da literatura.

O capítulo 11 compreende as considerações finais da tese, com uma breve sumarização dos resultados, conclusões e perspectivas futuras.

Capítulo 2

Síntese dos Materiais

2.1 Materiais mesoporosos a base de óxidos metálicos

Desde a descoberta dos materiais mesoporosos no início da década de 1990, o interesse nesse campo de pesquisa aumentou consideravelmente. Materiais mesoporosos apresentam propriedades interessantes, como alta área superficial, tamanho e forma de poros ajustáveis, várias estruturas distintas e uma multitude de composições possíveis, que conferem potenciais aplicações em catálise, adsorção, sensores, baterias de lítio, adjuvante de fármacos e nanodispositivos [4, 6, 43, 44].

A pesquisa em materiais porosos ordenados tem por objetivo controlar o tamanho, a forma e a uniformidade do espaço “vazio” e os átomos e moléculas que o definem. Com isso pretende-se melhorar a interação do material com outros átomos, íons e moléculas, não apenas na superfície, mas também dentro do volume do material [4, 6, 43]. O ano de 1992 foi o marco inicial da preparação de materiais como o MCM-41 (*Mobil Composition of Mater*), empregando um surfactante iônico como molde, com paredes de sílica amorfa, um arranjo regular de poros ordenados e uma distribuição de tamanho de poros muito estreita (da ordem de 2 nm), dando um novo rumo à pesquisa de sistemas mesoporosos [3, 45, 46]. Quando a MCM-41 foi sintetizada e caracterizada, haviam muitas expectativas com relação às aplicações, como por exemplo, na indústria petroquímica para a utilização desses materiais na filtragem de resíduos pesados de soluções contaminadas, usualmente realizado com peneiras moleculares (zeólitas) [5, 47]. A figura 2.1(a) representa um esquema da síntese de materiais mesoporosos a base de óxido de silício.

Stucky e Monnier propuseram a substituição de silicatos por óxidos metálicos (fig. 2.1(b)), primeiramente óxido de tungstênio e antimônio, que foram sintetizados a partir de surfactantes catiônicos gerando estruturas hexagonais bidimensionais [43]. A extensão do processo de síntese utilizando polímeros como agentes direcionadores de estrutura na formação de óxidos metálicos mesoporosos já foi pesquisada para alguns óxidos como: TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , etc [8, 44].

Em 1998, foi obtido um grande progresso na síntese de novos materiais mesoporosos ordenados através do uso de moldes de copolímeros di e tribloco [46, 48]. Esses polímeros, com partes hidrofílica e hidrofóbica, mas eletricamente neutros, deram origem a materiais com mesoporos ordenados de diferentes simetrias. Esses direcionadores de estrutura produziram sílicas com tamanho de poro entre

Figura 2.1: Esquema de formação de materiais mesoporosos ordenados: à base de (a) SiO_2 e, (b) óxidos metálicos. Nesse método a organização cooperativa é decorrente de ligações eletrostáticas entre o precursor inorgânico e o polímero, e ocorre simultaneamente ao processo de condensação e hidrólise, gerando compostos mesoporosos. Após o processo de calcinação (remoção do polímero), o material mesoporoso é obtido (adaptado ref. [44]).

5 e 30 nm (com utilização de agentes dilatadores de poro, como 1,3,5-trimetilbenzeno, TMB), área superficial em torno de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ e espessura das paredes entre poros de 3 a 4 nm após a remoção total do polímero através da calcinação, feita com temperatura $\sim 500^\circ\text{C}$ [49,50]. Essas sílicas com estrutura bidimensional hexagonal são conhecidas como SBA-15.

Entre os materiais que não contêm SiO_2 , a preparação de outros materiais mesoporosos à base de óxidos metálicos é de grande interesse devido às suas propriedades funcionais e seu potencial de aplicação industrial. Por exemplo, a alumina é amplamente usada como um suporte de catalisador. O óxido de titânio tem aplicações potenciais em células solares, o óxido de cobalto como um catalisador de oxidação de CO e material de eletrodo para as baterias de lítio, assim como o óxido de cério para aplicações catalíticas [44].

Há uma grande variedade de metodologias para sintetizar materiais mesoporosos a base de óxidos metálicos, sendo algumas delas: “*nanocasting/hard template synthesis*” (método réplica) [44, 51, 52], método sol-gel [42, 53–57], método hidrotérmico [58–62], etc. De qualquer modo, a síntese empregando o uso de polímeros não está totalmente estudada e otimizada, uma vez que a maioria dos materiais finais apresenta estrutura das paredes amorfa ou semi-cristalina, estrutura mesoporosa desordenada e baixa estabilidade térmica durante a retirada dos agentes direcionadores de estrutura, que limitam o uso desses materiais em aplicações como catálise ou outros tipos de nanomaterial funcional [63, 64]. A figura 2.2 apresenta um exemplo de síntese de materiais a base de zircônia utilizando um polímero tribloco.

Figura 2.2: Rota de síntese de materiais a base de Zr com polímero tribloco (adaptado ref. [60]).

Atualmente a estabilidade térmica das fases mesoporosas é o requerimento mais crítico no uso desses materiais para aplicações. Em geral, a estabilidade térmica dos óxidos metálicos depende: do grau de compatibilidade de carga da interface entre as espécies orgânicas e inorgânicas (interface precursor-polímero), temperatura de calcinação para retirada do molde polimérico, flexibilidade das ligações M-O-M dos metais constituintes e ocorrência de reações de redução dos óxidos escolhidos [64]. Recentemente, as rotas de síntese empregando polímeros tribloco vem sendo estudadas com o objetivo de obter materiais com as propriedades estruturais requeridas para as aplicações desejadas [44, 60, 61].

2.2 Desenvolvimento do método de síntese de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporosa

2.2.1 Pré-otimização da ZrO_2 mesoporosa

Nesse trabalho, o método de síntese foi realizado a partir do trabalho de Yuan et al. (2009) [60]. Nessa preparação, cerca de 0,5 g de P-123 (ou 0,9 g de F-127) foram dissolvidos em etanol a temperatura ambiente, 5 mmol de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em agitação por, no mínimo 2 horas. O sol homogêneo foi mantido em forno por 48 horas a 40 °C, em umidade de 50% (vapor d'água). O gel foi seco a 100 °C, por 1 dia. A calcinação para a formação dos óxidos e retirada do polímero foi realizada até 400 °C, em 1 °C/min, mantido nessa temperatura e

em atmosfera de ar por 4 horas [60]. Entretanto, esse método não se mostrou reprodutível com os resultados apresentados pelos autores.

Dessa forma, os parâmetros dessa síntese foram modificados, primeiramente na otimização de materiais apenas a base de ZrO_2 a fim de obter um novo método de síntese com as propriedades desejadas. Os materiais utilizados na síntese da ZrO_2 mesoporosa são apresentados na tabela 2.1

Tabela 2.1: Materiais utilizados na preparação da ZrO_2 .	
P-123	BASF
Etanol anidro PA	CAAL
HCl PA	CAAL
ZrCl_4 anidro 99,99%	Aldrich
NH_4OH 35,05%	J. T. Baker

Os parâmetros modificados estão esquematizados na figura 2.3.

Figura 2.3: Fluxograma do estudo da síntese de ZrO_2 mesoporosa.

Foram variados os parâmetros:

- tratamento hidrotérmico com vapor de água (umidade) e autoclave de Teflon¹ a alta pressão, para induzir uma maior quantidade de ligações do precursor de Zr com o polímero;
- temperatura de calcinação, comparando a utilizada por Yuan et al. (até 400 °C) além da calcinação empregada em materiais mesoporosos a base de SiO_2 (até 540 °C) [48];
- variação do tempo de tratamento térmico em autoclave (24, 48 e 72 horas);

¹Confeccionadas no Laboratório de Cristalografia, LCr-IFUSP, pelo técnico Sérgio Alexandre Silva.

- adição de base (NH_4OH) e consequentemente a mudança do pH da solução precursora, feita com o objetivo de agregar mais Zr ao polímero, adicionando NH_4OH gota a gota, até atingir o valor final entre 3-4;
- mudança do meio reacional, de etanol para HCl 2 mol/L, uma vez que o polímero P-123 forma micelas mais facilmente em pH baixo [65].

A partir desse estudo, foi possível obter amostras de ZrO_2 mesoporosa, os resultados preliminares são apresentados na figura 2.4 [66].

Figura 2.4: (a) A amostra AS (antes do processo de calcinação) apresentou poros ordenados de acordo com a estrutura hexagonal bidimensional (1) P6m [65]. Após a calcinação, há apenas ordenação parcial para calcinação a 540 °C. Isso ocorre devido à transição de fase amorfa-cristalina em torno de 300 °C [66]. (b) A amostra após a calcinação a 540 °C apresentou menor área superficial, mas mesoporos maiores e isoterma característica de poros em formato de gargalo. (c) A imagem de TEM evidencia a estrutura porosa da ZrO_2 . (d) Para a calcinação a 540 °C, foi obtido 49,9% da fase tetragonal e 50,1% da fase monoclinica da ZrO_2 (com tamanho de cristalito de ambas as fases em torno de 17 nm). Já para a calcinação a 400 °C, foi obtido 82,7% de fase tetragonal, mas com uma banda característica de materiais amorfos [65].

Portanto foi obtido ZrO_2 com ordenação parcial dos poros (fig. 2.4(a)). Excelentes propriedades texturais, como área superficial $\sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $\sim 0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, diâmetro de poro médio de $\sim 10 \text{ nm}$ (figs. 2.4(b)). A estrutura porosa da zircônia também pode ser observada através de imagens de TEM² (fig. 2.4(c)). A fase tetragonal cristalográfica majoritária da zircônia foi obtida para sínteses com adição de NH_4OH e calcinação a 540°C . A calcinação a 400°C , nesses materiais, revelou uma banda amorfa e amostras com poros pequenos (figs. 2.4(d) e 2.4(b)). O controle de temperatura durante a síntese com banho térmico ($23\text{--}25^\circ\text{C}$) foi imprescindível para obter maior reprodutibilidade do método.

2.2.2 Síntese da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporosa

Os materiais utilizados na síntese da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporosa são apresentados na tabela 2.2. O método de preparação de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ é apresentado no fluxograma da figura 2.5.

Tabela 2.2: Materiais utilizados na preparação de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.

P-123	BASF
HCl PA	CAAL
ZrCl_4 anidro 99,99%	Aldrich
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99,9%	Aldrich
NH_4OH 35,05%	J. T. Baker

Figura 2.5: Fluxograma do método de síntese de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ desenvolvido nesse trabalho.

²Imagem obtida no Laboratório de Biologia Celular do Instituto Butantan, num microscópio LEO 906E, com supervisão da Dra. Silvia M. Carneiro e da Profa. Dra. Tereza S. Martins.

De acordo com a pré-otimização da ZrO_2 , o método de síntese utilizado para a preparação de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ foi de 0,5 g de P-123 para 5 mmol de Zr/Ce. O polímero P-123 foi agitado magneticamente por 2 horas em 10,7 mL de HCl 2 mol/L para garantir a solubilização total do direcionador de estrutura. Os precursores de Zr e Ce, respectivamente, ZrCl_4 e $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados à solução, que permaneceu em agitação por mais 2 horas. Após esse processo, o NH_4OH foi adicionado, gota a gota, até obter uma solução com $\text{pH} \sim 3$. O sol foi colocado na autoclave de Teflon e esse tratamento térmico foi feito a 80°C , por 48 horas. O material restante foi seco em mufla a 60°C , por 24 horas.

O processo de calcinação para a retirada do polímero e obtenção da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ foi realizado em forno tubular, da temperatura ambiente até 540°C , a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 . A isoterma foi de 4 horas em 540°C , em ar.

A calcinação até 400°C foi realizada em ar, a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, com uma isoterma de 2 horas a 200°C e outra isoterma de 4 horas em 400°C . O processo de calcinação a 400°C foi testado para promover a formação dos óxidos de fase única.

2.2.3 Preparação de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$

Com o objetivo de estudar a capacidade da zircônia-céria como suporte catalítico, as amostras foram impregnadas com NiO, para serem testadas como ânodos de SOFCs. A incorporação do NiO é o que garante condutividade eletrônica do ânodo de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$.

O conteúdo de NiO foi ajustado em 60% em massa de modo a obter uma boa percolação dos elétrons através do eletrodo. Em atmosferas redutoras o NiO do ânodo é reduzido a Ni e, a quantidade de Ni necessária para que se obtenha uma condutividade eletrônica suficiente, é de cerca de 50% em volume, que corresponde a cerca de 60% em massa de NiO [14, 20, 67]. Os materiais utilizados na impregnação são apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Materiais utilizados na preparação de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$.

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ calcinada	-
Etanol anidro PA	CAAL
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9%	Aldrich

A incorporação via impregnação úmida foi feita utilizando o precursor de Ni, o nitrato de níquel hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O precursor de Ni foi solubilizado em álcool etílico absoluto (2 a 3 mL) e permaneceu em agitação magnética por 10 minutos. Então os materiais previamente preparados de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ foram adicionados e permaneceram em agitação por mais 3 horas. Foi feita uma impregnação para cada teor de CeO_2 estudado. A solução foi colocada para secar em estufa por 4 horas a 95°C , e calcinada em forno tubular a 350°C com razão de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ em ar e isoterma de 2 horas nessa temperatura [29].

A calcinação do composto de $\text{ZrO}_2\text{-90\%CeO}_2/\text{Ni}$ a 1000°C foi realizada em ar, com uma razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, com isoterma a 1000°C por 5 horas. Esse tratamento foi realizado a fim de observar possíveis inhomogeneidades e segregação de fases do material [33].

Por fim, a tabela 2.4 apresenta a nomenclatura de todas as amostras desse trabalho.

Tabela 2.4: Nomenclatura das amostras sintetizadas.

Amostra	Composição
Z50C	50% CeO ₂ / 50% ZrO ₂
Z70C	70% CeO ₂ / 30% ZrO ₂
Z90C	90% CeO ₂ / 10% ZrO ₂
Z50C/Ni	50% CeO ₂ com 60% NiO
Z70C/Ni	70% CeO ₂ com 60% NiO
Z90C/Ni	90% CeO ₂ com 60% NiO
ZDC - c540	Amostra calcinada a 540 °C.
ZDC - c400	Amostra calcinada a 400 °C.
ZDC - c1000	Amostra calcinada a 1000 °C.

Capítulo 3

Difração de raios X (XRD)

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração de raios X a altos ângulos é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico ($\lambda \approx 0,1\text{nm}$).

Os raios X são produzidos quando elétrons com alta velocidade colidem com a matéria e são desacelerados, emitindo radiação. Um elétron a alta velocidade pode remover um elétron de caroço de um átomo. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característico (radiação K_α , K_β , etc.) do átomo.

A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a sequência periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos, indexados através dos índices de Miller, hkl [68].

O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição de difração é estabelecida pela lei de Bragg. A figura 3.1, onde os planos XX' e YY' estão separados por uma distância d_{hkl} , mostra um feixe de raios X incidente, em fase, em um sólido organizado (cristal) e o feixe espalhado pelos elétrons no sólido em O e O'.

A diferença de caminho ótico entre esses feixes é dada pela distância $\overline{AB}$ e o ângulo de espalhamento entre o feixe incidente e espalhado é dado por $\widehat{AOC} = 2\theta$. Através da figura, temos que:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3.0.1)$$

A condição de interferência construtiva (pico) ocorre se a diferença de fase entre os feixes espalhados por O e O' é um múltiplo de 2π . Para isso a diferença de caminho ótico entre os dois feixes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda, logo:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3.0.2)$$

Figura 3.1: Representação da difração de raios X por um cristal.

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes e m , a ordem de difração. A equação 3.0.2 é a Lei de Bragg para a difração de raios X.

Os valores de d_{hkl} para compostos padrão estão tabelados, disponíveis no sistema ICDD (JCPDS) [68].

O objetivo fundamental da análise cristalográfica é determinar a localização exata de todos os átomos num cristal. Para isso é importante conhecer todas as possíveis formas de arranjos de pontos (átomos) no espaço.

A partir da análise do feixe difratado obtém-se informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada cela unitária. Esta análise requer o conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Existem 6 sistemas de simetria cristalina: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico. A partir desses dados é possível indexar uma determinada amostra, ou seja, obter informações estruturais de interesse como os parâmetros de rede, que representam a menor distância entre dois pontos equivalentes de uma estrutura ordenada (a , b , c) e os ângulos (α , β , γ) entre suas direções [68, 69].

3.1 Refinamento de Rietveld

Este método tem sido tradicionalmente usado para análise qualitativa das fases, bem como para a determinação de estruturas cristalinas. Esta técnica propõe obter os valores para os parâmetros refinados da estrutura cristalina de um material, a partir dos dados coletados na difração. Basicamente, um padrão de difração calculado e o padrão observado são comparados.

O padrão calculado é obtido utilizando-se a cela unitária como base para a definição de diversos fatores como: posições dos picos, posições atômicas, parâmetros térmicos para a definição das intensidades, função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, bem como a intensidade da radiação de fundo. O padrão calculado é posteriormente comparado ponto a ponto com o padrão observado, de forma que os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

O refinamento possibilita definir as posições e as intensidades das reflexões de Bragg de modo que, mesmo tendo a sobreposição de picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser averiguadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração permite uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparados aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas [70–74]. O ajuste é feito minimizando o resíduo S_y :

$$S_y = \sum_{n=1}^n W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (3.1.1)$$

em que $y_{i(obs)}$ e $y_{i(cal)}$ são, respectivamente, as intensidades experimentais e calculadas num ponto i do difratograma, y é o número total de pontos no padrão de difração. $W_i = 1/\sigma_i^2$ é o peso da intensidade no ponto i , em que σ_i é a variância do ponto y_i . A intensidade calculada $y_{(cal)}$ de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg somada à radiação de fundo:

$$y_{(cal)} = S_t \sum_k L_{Pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3.1.2)$$

na qual S_t é o fator de escala, k é o índice de Miller para a reflexão de Bragg, L_{Pk} representa a função de polarização de Lorentz, ϕ é a função perfil de reflexão, F_k corresponde ao fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo ("background") da i -ésima interação.

O refinamento consiste em obter os valores ótimos de todos os parâmetros de forma que S_y seja mínimo. As aproximações numéricas do método de Rietveld para estimar a validade do refinamento são chamados de fatores "R de acordo", dados pelas equações a seguir:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum_{i=1}^n W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (3.1.3)$$

$$R_p = \frac{[\sum_{i=1}^n (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2]^{1/2}}{\sum_{i=1}^n y_{i(obs)}} \quad (3.1.4)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_{i=1}^n W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (3.1.5)$$

Nas equações acima os termos (obs) e (cal) são referentes aos valores observados e calculados, respectivamente. De um ponto de vista puramente matemático, o fator R_{wp} é o que melhor remete a evolução do refinamento, uma vez que considera o erro associado a cada valor da intensidade. N corresponde ao número de observações e P , de parâmetros. Finalmente, tem-se a qualidade do fit S_{GoF} ("Goodness of Fit") e o valor do χ^2 do ajustes:

$$S_{GoF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.1.6)$$

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.1.7)$$

De forma que os valores satisfatórios de $S_{GoF} \leq 1,3$, já χ^2 deve ser o mais próximo possível de 1 (e, no mínimo, menor que 2). Os valores de R_{wp} para bons resultados encontram-se entre 2 e 10%, enquanto os valores típicos obtidos variam entre 10 a 20% [74].

A escolha da função que descreve os picos do padrão de difração também é crítica. E esse formato está associado tanto com fatores instrumentais quanto da amostra. Uma das funções mais utilizadas para modelar o formato do pico é a função Pseudo-Voigt. O fator η descreve a proporção entre as funções, em que $\eta = 1$ corresponde uma função completamente Lorentziana, e η varia entre 0 e 1. Temos as equações:

$$\eta = \eta_0 + 2\theta X \quad (3.1.8)$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + 2V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (3.1.9)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,0081\eta^3)^{1/2} \quad (3.1.10)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3)^{1/2} \quad (3.1.11)$$

nas quais η_0 e X são parâmetros variáveis. H , H_G e H_L são as larguras a meia altura da função Pseudo-Voigt, Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. U , V , W (alargamento instrumental) e I_G (alargamento referente ao tamanho do cristal) são parâmetros de refinamento. Os ajustes foram realizados com o programa Fullprof [75]. Foi utilizada uma função Pseudo-Voigt sem assimetria, com vibração isotrópica e o fundo do padrão de difração ("background") foi ajustado com uma função polinomial em $(2\theta)^n$ com $n = 0$ a 5. Os parâmetros instrumentais refinados foram o deslocamento e absorção das amostras [75, 76].

3.2 Tamanho de cristalito

O tamanho médio de cristalitos, $D_{(hkl)}$, pode ser obtido de forma aproximada, da largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo. Para a obtenção do alargamento da reflexão devido ao tamanho finito do cristalito, é necessário deconvoluir o alargamento obtido da medida experimental, causado pela divergência do feixe, fendas, etc. Outro fator que deve ser descontado nesta análise, é a não-monocromaticidade da radiação [69].

O alargamento instrumental pode ser determinado a partir da análise de uma ou mais reflexões de uma amostra padrão com tamanho de cristalito maior que $1\mu\text{m}$. Neste caso, o alargamento da reflexão devido ao tamanho de cristalito é desprezível frente ao alargamento instrumental.

Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pelo instrumento de medida é uma função Gaussiana:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (3.2.1)$$

onde B é a largura da reflexão medida da amostra, b é a largura a meia altura da reflexão medida

do padrão e β é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de cristalito. Para o caso de uma função Lorentziana:

$$B = \beta - b \quad (3.2.2)$$

O tamanho de cristalito numa dada direção (hkl) pode ser determinado pela equação de Scherrer [69]:

$$D_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{B_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (3.2.3)$$

3.3 Estrutura cristalina da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

O sistema de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ apresenta várias configurações cristalográficas possíveis. Quando a concentração de zircônia é maior que 95%, a fase de equilíbrio é 100% monoclinica, de grupo espacial $P2_1/c$. No outro limite de composição, com concentração de céria maior, a estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) é a fase mais estável [39, 42, 55, 57, 77–80]. As estruturas possíveis e o diagrama de fases são apresentados na figura 3.2.

Figura 3.2: Estrutura cristalina do sistema $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (imagens adaptadas de ref [78]).

Para as aplicações em materiais com capacidade de armazenar e liberar oxigênio, a fase cúbica

c é a melhor, uma vez que os íons de oxigênio apresentam maior mobilidade devido as vacâncias de oxigênio na rede do que as demais fases. Nas regiões intermediárias, que foram estudadas nessa tese, existem 2 fases tetragonais t' e t'' , que são estruturalmente diferentes entre si. Em temperaturas superiores a 1200 °C, a fase monoclinica é instável e ocorre a mudança para a fase tetragonal t .

A fase t é a forma de equilíbrio do diagrama de fases e está restrita ao limite de solubilidade previsto no diagrama, apresenta razão entre parâmetros de rede c/a de 1,4. Para a fase t' , $c/a = 1,01$ e, para t'' , tem-se $c/a = 1$. Os cátions na fase t'' apresentam as mesmas posições da fase cúbica c , mas com os ânions O^{2-} deslocados das suas posições na fase cúbica, na direção de c . Finalmente, aumentando-se mais a concentração de CeO_2 , se retém a fase cúbica c . E nessa fase, os ânions O^{2-} apresentam coordenadas fracionárias $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ e equivalentes por simetria, entretanto na fase tetragonal os ânions estão em $(1/4 \ 1/4 \ z(O))$, e equivalentes por simetria, com $z(O)$ entre 0 e $1/4$.

É importante salientar que é difícil diferenciar as fases t' e t'' da fase c , pois os parâmetros de rede a e c são muito similares e a difração de raios X, principalmente com fonte convencional, apresenta baixa sensibilidade aos ânions O^{2-} devido ao seu número atômico baixo [80].

Condições experimentais

As amostras de ZrO_2 - CeO_2 calcinadas a 540 °C foram analisadas por XRD no Laboratório de Cristalografia (LCr IF-USP). O equipamento utilizado nesses experimentos foi um difratômetro Rigaku, modelo Ultima Plus, geometria θ - θ e monocromador de grafite. As condições de medida para as amostras foram de 40kV e 30mA, radiação K_α do cobre ($\lambda=0,15418$ nm) com o ângulo 2θ variando de 20 a 100°, com o tempo de contagem de 5 s a cada passo de 0,05° e rotação do porta-amostras de 30rpm.

As amostras calcinadas a 400 °C foram analisadas utilizando o difratômetro D8 Discover da Bruker, geometria 2θ - θ , filtro de Ni e detetor bidimensional Lynx-eye. As condições de medida para as amostras foram de 40 kV e 30 mA, radiação K_α do cobre com o ângulo 2θ variando de 20 a 100°, com o tempo de contagem de 10 s a cada passo de 0,002° e rotação do porta-amostras de 30 rpm.

Os resultados da caracterização estrutural encontram-se a seguir.

3.4 Resultados

ZrO₂-CeO₂

Os resultados para o refinamento dos difratogramas de raios X de ZrO₂-CeO₂ (também chamado de ZDC) encontram-se na figura 3.3 e tabelas 3.1 e 3.2.

Figura 3.3: Difratogramas de raios X para ZDC (c540). Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.

Observa-se que as amostras exibem fase cúbica c ($Fm\bar{3}m$) e tetragonal t ($P4_2/nmc$) indexadas, enquanto não há traços da fase monoclinica da ZrO₂ para nenhum conteúdo de céria.

O modelo de refinamento, dado pelos parâmetros de rede, cela unitária, cálculo da ocupação dos átomos foi baseada nos trabalhos de Lamas et al. [20, 80]. Para as concentrações estudadas, o refinamento da estrutura da ZrO₂-CeO₂ apresentou 2 fases. A fase cúbica c tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) e tetragonal t ($P4_2/nmc$). Avaliando a razão c/a dos parâmetros de rede, todas as amostras apresentam a razão c/a = 1,4, ou seja, a fase tetragonal correspondente à fase t descrita anteriormente (figura 3.2).

De acordo com o diagrama de fases desse sistema, a porcentagem das fases depende da razão

Tabela 3.1: Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d) e porcentagem molar das fases (PMF) para ZDC (c540).

Amostra	Fases	a,b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)	PMF (%)
Z50C	Fm $\bar{3}$ m	5,4125(8)	5,4125(8)	158,6(4)	6,186	60,28
	P4 ₂ /nmc	3,669(3)	5,106(7)	68,74(12)	14,257	39,72
Z70C	Fm $\bar{3}$ m	5,4131(6)	5,4131(6)	158,62(3)	6,594	82,23
	P4 ₂ /nmc	3,702(13)	5,19(4)	71,1(6)	10,521	17,77
Z90C	Fm $\bar{3}$ m	5,4131(7)	5,4131(7)	158,61(4)	7,004	96,93
	P4 ₂ /nmc	3,740(6)	5,145(15)	72,0(3)	8,576	3,07

entre os átomos de Zr e Ce, em que a fase predominante é dada pelo átomo em maior quantidade. Mas no caso da amostra com 50% de ZrO₂ e CeO₂, observa-se que a fase cúbica ocorre em maior porcentagem, e não há reflexões referentes ao óxido de zircônio ou cério isolados.

Observando os parâmetros de rede, a fase t parece se expandir à medida que o conteúdo de céria aumenta. Esse comportamento também pode ser observado através do volume da cela unitária tetragonal, na tabela 3.2. A densidade teórica calculada através do ajuste diminui com a diminuição do teor de céria.

Tabela 3.2: Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para ZDC (c540).

Parâmetros	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S_{GoF}	χ^2
Z50C	11,1	11,4	12,04	0,95	0,78
Z70C	12,6	13,1	11,8	0,95	0,94
Z90C	12,2	15,5	11,3	0,85	0,72

A partir da tabela 3.2, foram obtidos valores satisfatórios¹ de S_{GoF} e χ^2 . Os valores de R_{exp} e R_{wp} são mais elevados, uma vez que os dados foram obtidos de um difratômetro convencional com baixa resolução angular.

A fim de analisar a variação da fração das fases t e c nesse material, foi realizada uma calcinação até 400 °C em ar. Os resultados para esse outro estudo encontram-se na figura 3.4, assim como as tabelas com o resultado do refinamento de Rietveld, nas tabelas 3.3 e 3.4.

Observa-se que para uma menor temperatura de calcinação, foi possível obter a fase única cúbica para 90% de CeO₂, já para 50 e 70% de CeO₂, tem-se presença das fases c e t como anteriormente. Observando o conteúdo de 50% de CeO₂, tem-se maior quantidade da fase t, diferentemente da calcinação a maior temperatura.

¹Bons valores de S_{GoF} são menores que 1,3 e $\chi^2 \sim 1$.

Figura 3.4: Difratomogramas de raios X para ZDC (c400). Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.

Também foi possível observar que para uma temperatura mais baixa, as frações das fases são mais próximas das fases nominais de composição molar da síntese.

Tabela 3.3: Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d) e porcentagem molar das fases (PMF) para ZDC (c400).

Amostra	Fases	a,b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)	PMF (%)
Z50C	Fm $\bar{3}$ m	5,4150(13)	5,4150(13)	158,78(6)	6,192	45,01
	P4 ₂ /nmc	3,6617(11)	5,1212(22)	68,66(4)	14,352	54,99
Z70C	Fm $\bar{3}$ m	5,4163(6)	5,4163(6)	158,90(3)	6,582	77,49
	P4 ₂ /nmc	3,6668(14)	5,262(4)	70,76(6)	10,557	22,51
Z90C	Fm $\bar{3}$ m	5,4131(7)	5,4131(7)	158,61(4)	6,998	100,00

A partir da tabela 3.4, foi possível obter valores satisfatórios de S_{GoF} e χ^2 . Como os dados foram obtidos de um difratômetro com melhor resolução angular, R_{exp} e R_{wp} apresentam valores menores do que os valores obtidos para a calcinação a 540 °C.

Tabela 3.4: Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para ZDC (c400).

Parâmetros	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S_{GoF}	χ^2
Z50C	6,29	6,97	5,23	1,23	1,91
Z70C	4,84	5,41	4,68	1,16	1,34
Z90C	6,32	6,91	4,58	1,21	1,88

Os parâmetros de rede em relação ao conteúdo de CeO_2 , são apresentados na figura 3.5. Para ambas temperaturas de calcinação, o parâmetro de rede da fase cúbica (a_c) não apresenta variação com o aumento do teor de CeO_2 . O comportamento do parâmetro a_c é compatível com soluções sólidas de alta área superficial reportados na literatura [26]. Os parâmetros da fase tetragonal (a_t , c_t) aumentam a medida que o conteúdo de cêria aumenta.

Figura 3.5: Parâmetros de rede determinados pelo método de Rietveld para ZDC. Esquerda: calcinadas a 540 °C (em N_2 e ar) e; direita: 400 °C (em ar).

Para a calcinação a menor temperatura (400 °C), obteve-se a estabilização da fase cúbica para 90% de CeO_2 , enquanto que os demais conteúdos, observa-se materiais bifásicos.

Na literatura, diversos autores apresentam materiais com fase única cúbica para diversos métodos de síntese [20, 39, 80], assim como materiais bifásicos. Materiais bifásicos não necessariamente apresentam inomogeneidades de composição [81].

Quanto a reprodutibilidade, a síntese desses materiais realizada posteriormente apresentou resultados similares em relação à porcentagem das fases c e t, assim como parâmetros estruturais para o conteúdo de 90% de CeO_2 [62].

O tamanho de cristalito foi calculado para ambas calcinações por meio da fórmula de Scherrer (eq. 3.2.3). Foi tomado o pico (111)² da fase c para calcular o tamanho do cristalito D_{c-111} e o pico (101) da fase t para o cálculo de D_{t-101} , os picos foram ajustados com uma função Lorentziana. Os resultados são apresentados na figura 3.6 e tabela 3.5.

Figura 3.6: Tamanho de cristalito em função do conteúdo de CeO_2 para ZDC. Esquerda: calcinadas a 540 °C (em N_2 e ar) e; direita: 400 °C (em ar).

Tabela 3.5: Tamanho de cristalito D_{hkl} , onde D_{c-111} é o tamanho para a fase cúbica e D_{t-101} , para a fase tetragonal para ZDC, calcinadas a 400 e 540 °C.

Amostra	D_{c-111} -c540 (nm)	D_{t-101} -c540 (nm)	D_{c-111} -c400 (nm)	D_{t-101} -c400 (nm)
Z50C	45,7(8)	7,6(3)	9,89(9)	13,56(20)
Z70C	53,1(9)	6,7(5)	13,20(9)	7,36(19)
Z90C	64,6(9)	3,2(7)	18,10(19)	-

O tamanho de cristalito da fase cúbica aumenta com o aumento da quantidade de céria, assim

²Foram escolhidos picos em $2\theta \sim 30^\circ$, pois para ângulos maiores os picos sofrem um alargamento característico da separação do K_α e K_β do cobre.

como o tamanho de cristalito da fase tetragonal aumenta com o aumento do teor de zircônia, para ambas temperaturas de calcinação.

Os tamanhos de cristalito da fase cúbica são maiores para a calcinação a maior temperatura, mas ocorre o contrário para a fase tetragonal. O que pode sugerir que há um tamanho de cristalito crítico para a retenção da fase cúbica única e esse tamanho também depende da composição dos materiais [57]. Nesse trabalho, esse tamanho crítico para a retenção da fase cúbica é menor do que 8 nm.

A literatura sugere que a estabilização de sistemas de fase única de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ está intimamente relacionada com os tamanhos de cristalito e sua distribuição nesses materiais [39, 80, 82]. Portanto, ao limitar o tamanho de cristalito numa calcinação a menor temperatura foi possível reter a fase cúbica única somente para 90% de CeO_2 .

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$

Os resultados para o refinamento dos difratogramas de raios X de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ encontram-se na figura 3.7 e tabelas 3.6 e 3.7.

Figura 3.7: Difratogramas de raios X para ZDC/Ni (c540). Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.

Para as amostras com NiO, o refinamento foi realizado com as 2 fases mostradas anteriormente e a fase cúbica tipo fluorita do NiO. Observa-se que os picos do NiO estão presentes em todas as amostras.

Como esperado a razão entre Zr/Ce se mantém inalterada após a incorporação do NiO, assim como os parâmetros de rede, ou seja, a impregnação não causa mudanças estruturais nos suportes. A porcentagem em massa é muito próxima da nominal de 60%.

Tabela 3.6: Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d), porcentagem molar das fases (PMF) e porcentagem em massa do NiO (PMM) para ZDC/Ni calcinada a 540 °C.

Amostra	Fases	a,b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)	PMF (%)	PMM (%)
Z50C/Ni	Fm $\bar{3}$ m	5,4156(14)	5,4156(14)	158,83(7)	5,172	20,60	
	P4 ₂ /nmc	3,673(6)	5,120(17)	69,1(3)	14,352	5,26	
	Fm $\bar{3}$ m-NiO	4,1878(12)	4,1878(12)	73,44(4)	6,756	74,14	59,56
Z70C/Ni	Fm $\bar{3}$ m	5,4157(10)	5,4157(10)	158,84(5)	5,581	23,82	
	P4 ₂ /nmc	3,754(10)	5,263(4)	72,7(5)	13,934	3,24	
	Fm $\bar{3}$ m-NiO	4,1868(9)	4,1868(9)	73,39(3)	6,761	72,94	59,69
Z90C/Ni	Fm $\bar{3}$ m	5,4115(10)	5,4115(10)	158,83(3)	7,010	20,64	
	P4 ₂ /nmc	3,776(6)	5,313(5)	69,5(6)	13,557	1,62	
	Fm $\bar{3}$ m-NiO	4,1875(8)	4,1875(8)	73,23(3)	6,775	77,64	60,81

Tabela 3.7: Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para ZDC/Ni (c540).

Parâmetros	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S_{GoF}	χ^2
Z50C/Ni	10,4	13,3	15,1	0,88	0,77
Z70C/Ni	12,8	15,8	15,3	1,03	1,07
Z90C/Ni	9,1	12,9	13,1	0,98	0,63

Esse ajuste necessitou de três fases (fase c, t da zircônia-céria e c do NiO), por isso foram obtidos valores R maiores do que os refinamentos anteriores.

Os resultados da difração de raios X para o material com 90% de CeO₂ calcinada a 400 °C após a impregnação com NiO, encontra-se na figura 3.8, assim como os resultados do refinamento de Rietveld, nas tabelas 3.8 e 3.9.

A amostra de Z90C/Ni calcinada a 540 °C foi submetida a um tratamento térmico a 1000 °C por 5 horas em ar para avaliar a composição e homogeneidade desse conteúdo de céria, de acordo com os critérios de Fornasiero et al. [32, 33]. Os resultados encontram-se na fig. 3.8 e nas tabelas 3.8 e 3.9.

Assim como os resultados anteriores, não ocorrem modificações estruturais na ZrO₂-CeO₂ após a impregnação com Ni. Novamente a porcentagem em massa de Ni é próxima à nominal.

Figura 3.8: Difratomogramas de raios X para Z90C/Ni, calcinada a 400 e 1000 °C. Os símbolos representam os pontos experimentais (y_{obs}), a linha cheia o padrão calculado pelo Fullprof (y_{cal}) e a linha tracejada representa a diferença (y_{dif}) entre o difratograma calculado e o observado.

Tabela 3.8: Parâmetros de rede (a, b e c), volume (V), densidade teórica (d), porcentagem molar das fases (PMF) e porcentagem em massa do NiO (PMM) para Z90C/Ni calcinada a 400 e 1000 °C.

Amostra	Fases	a,b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)	PMF (%)	PMM (%)
Z90C/Ni (c400)	Fm $\bar{3}$ m	5,4156(14)	5,4156(14)	158,48(4)	7,01	37,95	
	Fm $\bar{3}$ m-NiO	4,1878(12)	4,1878(12)	73,214(20)	6,78	62,05	62,05
	Fm $\bar{3}$ m	5,4089(9)	5,4089(9)	158,47(5)	7,00	22,04	
Z90C/Ni (c1000)	P4 ₂ /nmc	3,80(11)	5,26(3)	75,9(7)	7,89	0,83	
	Fm $\bar{3}$ m-NiO	4,1791(7)	4,1791(7)	73,232(24)	6,78	77,08	61,92

O objetivo de sintetizar um material de ZrO₂-CeO₂ foi de, além de obter melhores propriedades catalíticas, garantir sua estabilidade a altas temperaturas [27,39,42]. Observa-se que após a calcinação a 1000 °C, não há indícios de segregação de fase, uma vez que não há modificações significativas nas frações em relação à calcinação a 540 °C. Ocorre o crescimento dos tamanhos de cristalito das

fases c e t, de D_{c-111} de 48(1) nm para 61(2) nm e, D_{t-101} de 3,2(7) nm para 24(5) nm.

A partir da tabela 3.9, foram obtidos valores satisfatórios de convergência para ambas temperaturas de calcinação.

Tabela 3.9: Critérios de convergência do ajuste (valores R), fatores de qualidade do refinamento (S_{GoF} e χ^2) para Z90C/Ni calcinada a 400 e 1000 °C.

Parâmetros	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S_{GoF}	χ^2
Z90C/Ni (c400)	8,94	7,22	5,91	1,22	1,49
Z90C/Ni (c1000)	10,3	12,3	8,30	0,88	2,87

O tamanho de cristalito do NiO foi calculado para ambas calcinações por meio da fórmula de Scherrer (eq. 3.2.3). Foi tomado o pico (111) da fase c do Ni para calcular o tamanho do cristalito $D_{c-111-Ni}$, com uma função Lorentziana. Os resultados são apresentados na figura 3.9 e tabela 3.10.

Figura 3.9: Tamanho de cristalito em função do conteúdo de CeO₂ para ZDC/Ni, amostras calcinadas a 400, 540 e 1000 °C.

O tamanho de cristalito do NiO apresentou um aumento com teor de CeO₂. Avaliando o tamanho de cristalito do padrão de NiO medido nas mesmas condições, as amostras de ZDC/Ni (c540)

Tabela 3.10: Tamanho de cristalito da fase cúbica do NiO ($D_{c-111-Ni}$) para ZDC/Ni, calcinadas a 400, 540 e 1000 °C.

Amostra	c540 (nm)	c400 (nm)	c1000 (nm)
Z50C/Ni	27,3(7)	-	-
Z70C/Ni	23,1(4)	-	-
Z90C/Ni	21,9(5)	20,2(3)	64(2)
NiO padrão	54(2)		

apresentaram tamanhos de cristalito menores. Para Z90C/Ni, o NiO apresentou tamanho de cristalito similar, independentemente da calcinação a 400 ou 540 °C.

A partir da figura 3.9, o tamanho de cristalito do NiO para Z90C/Ni aumenta com o aumento da temperatura. Esse comportamento é esperado devido ao processo sinterização, que aumenta o tamanho das partículas do material e consequentemente, o tamanho do cristalito também apresenta um crescimento [82].

Capítulo 4

Adsorção/dessorção de nitrogênio (NAI)

Adsorção é um processo onde moléculas de um gás ou de uma solução ligam-se numa camada densa sobre uma superfície sólida ou líquida. As moléculas que interagem com a superfície são chamadas de adsorbato enquanto a substância que adsorve as moléculas é o adsorvente. O processo em que as moléculas do gás se ligam à superfície é chamado de adsorção e a remoção dessas moléculas da superfície é chamado de dessorção.

Através do método de adsorção de gases é possível medir de forma indireta a área superficial de um material poroso, a partir do método Brunauer-Emmet-Teller (BET) [83] e pelo método t-plot de Boer [84]; a distribuição de tamanhos de poros é calculada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [85]. O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

Há dois tipos de adsorção: na monocamada, onde todo o adsorbato está muito próximo da superfície do sólido adsorvente; e na multicamada, em que existem várias camadas do adsorbato na superfície do adsorvente. A quantidade de gás adsorvido depende da temperatura, pressão e composição do gás. A medida da quantidade de gás adsorvido por um determinado adsorvente a uma temperatura fixa é chamada de isoterma de adsorção, figura 4.1 [86].

Os poros são classificados, de acordo com a IUPAC [87], de acordo com a tabela 4.1.

Tabela 4.1: Classificação do tamanho dos poros, D_p (nm).

microporos	≤ 2
mesoporos	$2 \leq D_p \leq 50$
macroporos	≥ 50

Isotermas de adsorção em materiais com alta porosidade são diferentes das isotermas de materiais maciços, devido a efeitos de capilaridade. O comportamento das isotermas pode ser classificado em vários tipos, de acordo com a figura 4.2(a).

Figura 4.1: Esquema dos estágios de adsorção de um gás a um material com porosidade e sua direta relação com as etapas da isoterma. A: adsorção da monocamada, B-C: formação de multicamadas e início da condensação capilar em mesoporos; e D: assim que a pressão se aproxima da pressão de saturação ($P/P_0 \sim 1$) os poros são preenchidos e é possível estimar a área e volume desses poros (<http://www.micromeritics.com/>).

- Tipo I: isotermas em que a quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento da pressão e satura, com a monocamada preenchida. É característica de adsorção em monocamada, onde o material adsorvente possui poros muito pequenos (microporosos) que se enchem rapidamente.
- Tipo II: quantidade adsorvida aumenta com o aumento da pressão, alcança um patamar e aumenta com pressões altas. Característica de multicamada, em que o material possui baixa porosidade ou poros muito grandes.
- Tipo III: inicialmente apresenta pouca adsorção, mas uma vez que uma pequena gota ou “região de núcleos adsorventes” é formada na superfície a adsorção ocorre mais facilmente.
- Tipo IV e V: ocorrem quando multicamadas de gás são adsorvidos num sólido poroso. Inicialmente, a adsorção parece com o tipo II e III, mas eventualmente a camada adsorvida aumenta de forma que os poros ficam preenchidos, como resultado não há mais adsorção e a curva satura.
- Tipo VI (isoterma em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade de adsorção da monocamada em cada camada adsorvida.

O fenômeno da histerese, nas isotermas de adsorção, está associado ao fenômeno da condensação capilar em estruturas porosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva

Figura 4.2: (a) Representação dos tipos de isothermas de adsorção descritos por Brunauer; (b) Representação dos tipos de histereses em isothermas de adsorção-dessorção [87] (imagem de F. M. Neto, com permissão).

de dessorção, isto é, não há reversibilidade, como indicado na figura 4.2(b) para as isothermas do tipo IV e V. As histereses são classificadas segundo a IUPAC em:

- Tipo H_1 , caracterizado por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores em relação à quantidade adsorvida. Geralmente, está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente, resultando numa estreita distribuição de tamanho de poros.
- Tipo H_2 , histerese em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formato de poros bem definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação dos poros em forma de gargalo.
- Tipo H_3 , caracterizado por dois ramos da isoterma assintóticos relativamente à vertical $P/P_0 = 1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda.
- Tipo H_4 , caracteriza-se por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores de pressão relativa. Este tipo também está associado a poros estreitos

em forma de fenda, mas juntamente com o aspecto da isoterma do tipo I indica a presença de microporos [86,87].

4.1 Método BET

Para descrever o efeito de adsorção em multicamada, onde os efeitos são fundamentalmente diferentes que adsorção em monocamada, Brunauer, Emmet e Teller (1938) derivaram a primeira isoterma para adsorção em multicamadas.

O método BET calcula a área superficial através de um ajuste linear da medida da adsorção de um gás conhecendo-se a área ocupada pela molécula desse gás, de forma a determinar a quantidade adsorvida pela amostra a ser analisada quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. Essa medida é feita em condições normais de temperatura e pressão [83]. A equação BET é dada por:

$$\frac{1}{V_A(P_0/P - 1)} = \left(\frac{1}{V_M C} \right) + \left(\frac{C-1}{V_M C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (4.1.1)$$

onde V_A é a volume total adsorvido, V_M é o volume de N_2 na monocamada, medido em cm^3/g , $C = e^{(E_{ads}-E_{cond})/RT}$, na condição da energia da adsorção da monocamada E_{ads} seja maior que a energia de condensação E_{cond} .

Figura 4.3: Isotermas de adsorção de N_2 a 77K, de ZrO_2 mesoporoso, na esquerda, observa-se a isoterma. As setas pretas indicam o ramo de adsorção que cresce com P/P_0 e o ramo de dessorção, que decresce com P/P_0 . Os limites do ajuste linear para o cálculo da área superficial específica são delimitados com as setas vermelhas. No gráfico da direita temos o ajuste linear e a área superficial.

Através de um ajuste de função linear de $1/V_A(P/P_0 - 1) \times P/P_0$ onde o volume V_M é dado pelo coeficiente angular, em cm^3/g , demonstrado na figura 4.3. Dessa forma:

$$S_{BET} = V_M \left(\frac{N_{\text{Avogadro}}}{22,400 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{A_{\text{mol-N}_2} \text{ \AA}^2}{\text{átomos}} \right) \frac{\text{m}^2 \text{ cm}^3}{10^{20} \text{ \AA}^2 \text{ g}} \quad (4.1.2)$$

onde V_M é o volume de N_2 adsorvido na monocamada (calculado do ajuste linear da equação BET e medido em cm^3/g , $A_{\text{mol-N}_2}$ é a área da molécula do gás, e a área S_{BET} é a área superficial específica em m^2/g . Apesar dessa equação não explicar todos os efeitos sutis que podem ocorrer nas isotermas, é a única que reproduz quantitativamente o seu comportamento [83, 86]. Mas os limites na determinação da área superficial específica estão em:

- O método BET não leva em conta a inhomogeneidade das interações adsorbato-adsorbato que podem ocorrer na superfície do material. Por essa razão, a curva pode não ser linear em $P/P_0 < 0,05$.
- Pelo fato dos microporos serem praticamente preenchidos em $P/P_0 < 0,1$, o método BET não leva em conta esse preenchimento dos microporos.
- As forças de polarização entre as camadas podem modificar a adsorção a partir da segunda camada adsorvida, portanto a equação do método BET só é válida até $P/P_0 < 0,3$.
- O método BET pode ser aplicado para analisar a superfície de materiais de baixa porosidade, ou seja, não há um valor de área superficial específica mínima e sim limitações no intervalo de P/P_0 onde S_{BET} é calculada.
- Finalmente, a área superficial calculada pelo método BET não é uma estimativa real da superfície "interna" do material poroso, mas sim uma área superficial característica [83, 86, 87].

4.2 Método t

O método t ("t-plot") foi introduzido por de Boer e colaboradores em 1965 [84]. Nesse método, é feita uma análise do comportamento da quantidade V_A de volume adsorvido em relação a espessura estatística t da camada de gás adsorvida. Assume-se que numa certa região da isoterma os microporos estão preenchidos, mas imediatamente antes da condensação do vapor nos mesoporos. Nesse caso, a espessura t é dada por $t = d(n/n_m)$. Onde n é a quantidade de gás adsorvido para cada valor de pressão relativa; n_m é a capacidade da monocamada calculada através da equação BET (eq. 4.1.1) e; d é a espessura média da monocamada de N_2 , de 0,354 nm. A figura 4.4 apresenta o ajuste do método t.

A espessura foi calculada empiricamente pela equação de Harkins e Jura (1944) [88], propondo uma estrutura hexagonal tipo "close-packing" para as moléculas de nitrogênio, que resulta no tamanho da monocamada de 0,354 nm. A expressão é dada por:

$$t_{HJ}(\text{nm}) = 0,1 \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)}} \quad (4.2.1)$$

Figura 4.4: À esquerda: isoterma de ZrO₂ mesoporosa, com os limites do ajuste do método t. À direita, ajuste linear dos pontos para $P/P_0 < 0,8$. A partir de t_1 ocorre condensação capilar.

Isso significa que, se na região $P/P_0 < 0,8$, se a isoterma apresenta comportamento linear com t e passa pela origem se extrapolada (ou apresenta valores negativos de coeficiente linear), esse material não apresenta microporos (fig. 4.4).

Já se a curva mostra um desvio, para cima, da quantidade adsorvida a partir de um dado valor de P/P_0 , isto significa que a partir da espessura t_1 , exemplificado na figura 4.4, ocorre condensação capilar. Se o desvio for para baixo, é indicativo de que a condensação está limitada pela presença de poros muito estreitos.

Quando a reta extrapolada do t-plot corta o eixo V_A (volume adsorvido), com coeficiente linear maior que zero, esse valor corresponde ao volume de microporos do material.

4.3 Método BJH

O método Barret, Joyner e Halenda (1951) é baseado no modelo de condensação capilar desenvolvido por Cohan (1938). Esse método é utilizado para avaliar a distribuição de poros de um sólido poroso através da adsorção ou dessorção de gases [85].

De acordo com Cohan, a espessura da camada é dada pela temperatura em função da pressão relativa, não dependendo do raio do poro. Em todos os métodos baseados na condensação capilar,

o volume do poro esvaziado, na mudança de pressão em um certo estágio do processo de adsorção, é função da quantidade de adsorbato adsorvido naquele estágio e calculado como volume líquido, dessa forma [86]:

$$\Delta V^x = R_i(\Delta v_i - B_i) \quad (4.3.1)$$

onde V^x é o volume de mesoporos vazios dado pela variação de pressão no estágio de dessorção; v_i é o volume do líquido adsorvido; R_i é o coeficiente adimensional que expressa a transição do volume de líquido de adsorbato que evaporou dos poros para o volume de poro em que aconteceu a dessorção; B_i é o termo de correção que expressa a redução da camada de adsorção do líquido ainda presente no poro esvaziado durante o estágio anterior de dessorção.

Figura 4.5: À esquerda: isoterma de ZrO₂ mesoporosa; à direita, a distribuição de tamanho dos poros, ou PSD ("Pore Size Distribution"), com a largura a meia altura PSD_{FWHM} indicada no gráfico, e o volume acumulado de poros na adsorção (também calculado pelo método BJH).

Os cálculos são feitos com base na isoterma de adsorção (figura 4.5) usando os seguintes dados: pressão relativa e volume de adsorbato correspondente e a espessura da camada adsorvida. De acordo com os autores do método, durante o primeiro estágio de dessorção a camada de adsorção é reduzida por Δt_i no poro vazio deste e de estágios anteriores. Esta consideração é justificada pelo uso do coeficiente R_i e o termo de correção B_i .

No método BJH, a superfície da camada adsorvida nos poros esvaziados durante estágios subsequentes de dessorção é o produto da área superficial do poro e da proporção da média de Kelvin (que relaciona a curvatura do menisco em um poro cilíndrico à pressão relativa na qual a condensação ocorre) no centro do raio do poro esvaziado no estágio i . A superfície e volume cumulativo, volume de poro e diâmetro médio do poro são obtidos com base na isoterma de adsorção de 1,7 a 50 nm. Portanto,

$$\Delta V_i^x = \frac{r_i^2}{(r_{t_i} + \Delta t_i)^2} \left(\Delta V_i - \Delta t_i \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{r_j - t_j}{r_j} \Delta S_j^x \right) \quad (4.3.2)$$

onde ΔV_i^x é o volume de poros esvaziados em dada pressão relativa em certo estágio da dessorção; ΔV_i o volume líquido do adsorbato; r_i o raio médio efetivo do poro esvaziado durante o i (estágio de dessorção) e j (estado de adsorção); r_{t_i} é a média (Kelvin) no centro do raio do poro esvaziado durante o estágio i ; Δt_i é a espessura de adsorção da camada que restou no poro; r_j o raio médio efetivo do poro esvaziado durante o j estágio de adsorção; t_j espessura da camada adsorvida presente no poro; S_j^x é a área superficial do poro esvaziado durante o processo de dessorção [85–87]. E a distribuição de tamanho dos poros ou PSD (*"Pore Size Distribution"*) é dada por $(dV/dD_P) \cdot D_P$ [87].

Condições experimentais

As experimentos de adsorção/dessorção de N_2 a 77K (-196 °C) foram realizadas no porosímetro NOVA 2 da Micromeritics (ASAP 2020), com degaseificação a 200 °C (até vácuo $\leq 10 \mu\text{mHg}$) por ~12 horas.

As áreas superficiais específicas de mesoporos e microporos foram calculadas através do método BET [83] e método t ("t-plot") [84], respectivamente. A distribuição do tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado (*"Cumulative Pore Volume"*) foram obtidos através do método BJH de adsorção [85]. Quando possível, foi calculada a largura a meia altura da PSD, utilizando um ajuste simples de uma Gaussiana ou Lorentziana (PSD_{FWHM} , fig. 4.5).

Os resultados da caracterização morfológica encontram-se a seguir.

4.4 Resultados

ZrO₂-CeO₂

A avaliação das características texturais dos materiais de ZrO₂-CeO₂ (ZDC) encontram-se na figura 4.6 e tabela 4.2.

Figura 4.6: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para ZDC (c540).

As amostras apresentam isotermas tipo IV e histerese similares ao tipo H₃, características de materiais com poros pequenos, somados a uma porosidade entre as partículas, indicada pela subida do ramo de adsorção da isoterma quase vertical quando P/P_0 é próximo de 1 [51].

A partir do método t, somente o conteúdo de 90% de CeO₂ apresentou microporosidade. Todas as curvas apresentaram uma inclinação similar a curva apresentada na figura 4.4, ou seja, ocorre a condensação capilar dos microporos a partir de 0,8 nm. Provavelmente as isotermas não apresentam um patamar de condensação capilar para valores de $P/P_0 < 1$, devido à porosidade entre partículas e à presença de poros grandes (tamanho máximo dado pela PSD).

Tabela 4.2: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para ZDC (c540).

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_{p-ADS} (cm ³ /g)	D_{p-ADS} (nm)	S_{t-plot} (m ² /g)	V_{t-plot} (cm ³ /g)	PSD _{FWHM} (nm)
Z50C	45,3(3)	0,17	8,5	-	-	12,6(7)
Z70C	35,53(15)	0,18	7,6/15,9	-	-	2,7(4)/13(1)
Z90C	32,11(18)	0,18	18,1	1,64	0,001	20(2)

Observa-se uma distribuição de diâmetro médio de poros mais larga com o aumento do teor de CeO₂. O diâmetro médio dos poros também aumenta com o aumento do conteúdo de CeO₂. O volume de poros, assim como o comportamento do volume acumulado de poros é independente do teor de CeO₂.

As características texturais para a calcinação a 400 °C encontram-se na figura 4.7 e tabela 4.3.

Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para Z90C calcinada a 400 e 540 °C.

Tabela 4.3: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para Z90C, para ambas calcinações.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_{p-ADS} (cm^3/g)	D_{p-ADS} (nm)	S_{t-plot} (m^2/g)	V_{t-plot} (cm^3/g)	PSD_{FWHM} (nm)
Z90C-c540	32,11(18)	0,18	18,1	1,64	0,001	20(2)
Z90C-c400	119,9(8)	0,40	3,3	30,0	0,016	3,6(5)

A tabela 4.3 compara a amostra Z90C após duas calcinações diferentes (a 400 e 540 °C). A isoterma para Z90C-c400 apresentou histerese próxima ao tipo H_2 , com os ramos de adsorção e dessorção praticamente paralelos, indicando um formato mais regular dos poros. A distribuição de diâmetro de poros é mais estreita, mas ainda apresenta poros de diâmetro maiores que 10 nm.

Com a calcinação a 400 °C, foi possível obter maiores valores de área superficial e volume de poros, maior volume acumulado de poros, menor diâmetro médio de poro, maior volume e área de microporos. Ou seja, a calcinação a temperatura mais alta densifica mais o material, além de aumentar o tamanho dos poros e a distribuição de tamanho dos poros. O tamanho de cristalito da fase cúbica também é menor para a calcinação a 400 °C (fig. 3.6), o que pode também pode ser responsável pelo aumento área superficial.

ZrO₂-CeO₂/Ni

Os resultados de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras após a impregnação com NiO encontram-se na figura 4.8 e tabela 4.4.

Após a incorporação com NiO, todas as isotermas apresentam um formato de histerese próximo ao H_3 , com os ramos de adsorção e dessorção quase perpendiculares em relação à pressão relativa. Esse comportamento é indicativo de poros entre as partículas de NiO formadas sobre a ZDC. É possível observar que, independente do teor de céria, não há mudança no formato dos poros após a impregnação com NiO.

A distribuição de tamanho dos poros apresentou um estreitamento em relação às amostras sem NiO, independentemente do conteúdo de CeO₂. A PSD apresentou dois diâmetros médios de poro característicos, o menor por volta de 2,8 nm (provavelmente das partículas de NiO) e o maior, com cerca de 10 nm. O volume acumulado de poros aumenta com a diminuição do teor de céria.

Tabela 4.4: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para ZDC/Ni.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_{p-ADS} (cm^3/g)	D_{p-ADS} (nm)	S_{t-plot} (m^2/g)	V_{t-plot} (cm^3/g)	PSD_{FWHM} (nm)
Z50C/Ni	52,8(6)	0,19	2,9/16,6	14,3	0,008	1,2(2)/22(3)
Z70C/Ni	47,2(5)	0,22	2,5/10,0	13,8	0,007	1,7(2)/6(1)
Z90C/Ni	45,3(5)	0,21	2,9/7,7	19,4	0,011	1,2(3)/12(2)

Figura 4.8: Isotermas de adsorção/deSORÇÃO de N₂ a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para para ZDC/Ni (c540).

A área superficial específica aumenta cerca de 28% para todas as amostras (tabelas 4.2 e 4.4), assim como o volume de microporos também aumenta. O aumento da área superficial ocorre devido à partículas de óxido de níquel formadas fora da ZDC.

Após a impregnação com NiO a distribuição de tamanho de poros foi deslocada para tamanhos de poros menores e há pouca mudança no volume de poros, ou seja, pode ter ocorrido a formação de uma camada de NiO sobre a matriz de ZDC, de acordo com a representação na figura 4.9(a).

Além disso, a partir da comparação entre o volume acumulado de poros antes e após a incorporação com NiO, apresentada na figura 4.9(b), foi possível avaliar o “volume da camada” de NiO. Para Z50C/Ni (c540) o volume da camada de NiO foi de 0,043 cm³/g, para Z70C/Ni (c540) de 0,039 cm³/g e, de 0,010 cm³/g para Z90C/Ni (c540). Portanto, o NiO forma camada menores para um maior teor de CeO₂ (uma vez que a área superficial específica diminui para maiores teores de céria).

As características texturais da amostra Z90C/Ni para a calcinação a 400 e 1000 °C encontram-se na figura 4.10 e tabela 4.5.

(a) Em vermelho, as partículas de NiO sobre a matriz de ZDC, em azul. (b) Comparação do volume acumulado para Z50C e Z50C/Ni (c540).

Figura 4.9: Estrutura dos poros após impregnação com NiO (desenho obtido do “software” LEGO Digital DesignerTM, em <http://www.1dd.lego.com>). (a) Esquema dos poros após a incorporação com NiO. (b) Avaliação da diferença do volume acumulado de poros após a impregnação da Z50C-c540.

Figura 4.10: Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. A distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado em função do diâmetro dos poros para Z90C/Ni.

Na calcinação a 400 °C, a isoterma apresentou um formato similar à amostra sem incorporação, mas com um deslocamento de P/P_0 mais próximo de 1, devido à formação de partículas de NiO fora dos poros da Z90C-c400.

A partir da tabela 4.5, após a incorporação ocorre uma diminuição de metade da área superficial de meso e microporos, mas o volume de poros continua igual, ou seja, não ocorre obstrução dos poros (de acordo com a esquematização da fig. 4.9(a)). A diminuição da área superficial específica pode ter ocorrido devido ao fato de que, na calcinação a 400 °C, há formação de poros menores, que podem ter sido parcialmente cobertos pelas partículas de NiO. O volume acumulado para Z90C/Ni (c400) é praticamente o dobro do que a amostra calcinada a 540°C, assim como o volume de camada do NiO, de 0,025 cm³/g.

Tabela 4.5: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_{p-ADS}), diâmetro médio de poro (D_{p-ADS}), área de microporos (S_{t-plot}), volume de microporos (V_{t-plot}) e a largura a meia altura (FWHM) da distribuição de tamanho de poros (PSD_{FWHM}), para Z90C/Ni (c400/c1000).

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_{p-ADS} (cm ³ /g)	D_{p-ADS} (nm)	S_{t-plot} (m ² /g)	V_{t-plot} (cm ³ /g)	PSD_{FWHM} (nm)
Z90C/Ni (c400)	66,71(20)	0,42	4,4/36	11,7	0,006	0,40(9)/8,1(5)
Z90C/Ni (c1000)	6,50(8)	0,10	55,1	4,65	0,002	50

Após a calcinação a 1000 °C, a isoterma apresenta os ramos de adsorção e dessorção praticamente paralelos com o eixo y em $P/P_0 \sim 1$, o que indica baixa porosidade e com histerese típica H₄, característica de poros pequenos e microporos. A distribuição de tamanho de poros se alarga em comparação com calcinações a menores temperaturas. O volume acumulado diminui e, devido à densificação da ZDC em altas temperaturas, o volume da camada de NiO aumenta, para 0,088 cm³/g, pois os poros da ZDC diminuem e o tamanho das partículas (tanto do NiO quando da ZDC) aumentam.

A partir da tabela 4.5, há uma drástica diminuição da área superficial específica, devido à densificação do material e ao aumento do tamanho do cristalito da fase cúbica (fig. 3.9). O aumento da largura da PSD também pode ser atribuída ao aumento do tamanho de cristalito, que ocorre quando se aumenta a temperatura de calcinação.

Capítulo 5

Microscopia eletrônica

Microscopia eletrônica é uma técnica importante para determinar a morfologia de estruturas cristalinas e amorfas; inorgânicas e biológicas. Essa técnica baseia-se na interação de elétrons incidentes sobre a matéria. Muitos são os efeitos desta interação e o comprimento de onda do elétron, variando entre 0,1 e 1 nm, fornece informações de resolução atômica que são utilizadas não apenas pela microscopia eletrônica, mas por diversas outras técnicas analíticas.

5.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Nessa técnica (*“Scanning Electron Microscopy”, SEM*), os sinais de interação do feixe de elétrons com a matéria de maior interesse para formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia de superfície da amostra e são responsáveis pelas imagens de alta resolução, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição [89], figura 5.1.

Figura 5.1: Interação do feixe de elétrons com a amostra (adaptado ref. [90]).

Os detalhes da imagem e resolução no SEM são determinadas não pelo tamanho da sonda eletrônica em si, mas pelo tamanho característico de interação com o volume da amostra. O feixe de

elétrons, quando acelerado, pode penetrar amostras em profundidades de $\sim 1 \mu\text{m}$. O feixe interage elasticamente e inelasticamente com a amostra, formando um limite de volume de interação, de onde emergem diferentes tipos de radiação, como SE (elétrons espalhados, "*Scattered Electrons*"), BSE (elétrons retroespalhados, "*Back Scattered Electrons*"), raios X característicos, etc, vide fig. 5.1. O volume de interação aumenta com o aumento da intensidade do feixe, mas diminui com o aumento do número atômico Z da amostra. Finalmente, a resolução das imagens de SEM é limitada pelo tamanho do volume de interação do feixe com a amostra [90, 91].

5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Na microscopia eletrônica de transmissão ("*Transmission Electron Microscopy*", TEM) é possível analisar amostras finas, das quais o feixe de elétrons possa atravessar. Quando acelerados, os elétrons do feixe interagem com a amostra, emitindo vários tipos de radiações, de acordo com a figura 5.1. A imagem de TEM é determinada com iluminação axial através de uma abertura da lente objetiva, que permite que os vários feixes difratados possam ser combinados com o feixe transmitido axial de modo a formar a imagem da amostra. A partir dessa imagem é possível obter informação estrutural, como a simetria da célula unitária, orientação dos cristais, defeitos de rede, etc.

O contraste nas imagens de TEM ocorrem devido à diferenças de fase das ondas espalhadas dos elétrons através da amostra. As imagens de campo claro (BF, "*Bright Field*") são as mais convencionais para análise de materiais cristalinos, utilizando uma abertura pequena e permitindo que o feixe transmitido forme a imagem. Nesse tipo de imagem, as regiões de menor espessura da amostra são mais claras e as áreas mais espessas, aparecem mais escuras, de acordo com a figura 5.2. No caso da imagem formada pela contribuição do feixe difratado, obtemos a imagem de campo escuro (DF, "*Dark Field*") [92, 93].

Figura 5.2: Diferença entre imagem de campo claro e campo escuro num catalisador de SiO_2 como suporte de partículas de ouro. As imagens são complementares, uma vez que as imagens de campo escuro apresentam maior contraste para elementos com maior Z [93].

O ponto mais crítico da técnica consiste na preparação das amostras, a espessura das fases sólidas devem ser menores que 50-100nm para que haja transmitância. Quanto mais fina uma amostra, melhor a resolução, melhor o contraste da imagem da amostra [89].

5.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é uma técnica espectroscópica, que pode estar associada à microscopia eletrônica. Os microscópios eletrônicos em geral possuem equipamentos para microanálise, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros, as quais (qualitativas e quantitativas) são obtidas pela detecção dos raios X resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra.

Na análise de EDS é usado um material semiconductor para detectar os raios X e um analisador multicanal, que converte a energia de raios X em uma contagem eletrônica; que resulta em um espectro que representa a análise química da amostra, de acordo com a figura 5.3. Além desse tipo de análise, é possível obter mapas de distribuição relativa proporcional à intensidade (contagens) de elementos definidos previamente sobre uma área irradiada [90].

(a) Raios X característicos: ocorrem quando um feixe de elétrons (E_0) transfere energia E e ejeta um elétron de camada mais interna (na imagem, camada K) dos átomos de uma amostra. O buraco é preenchido por um elétron da camada L_3 , e a energia emitida é característica da camada K do átomo. Os raios X contínuos resultam da interação do feixe com o núcleo do átomo da amostra.

(b) A partir da técnica EDS é possível obter informação elemental em pontos diferentes de uma amostra.

Figura 5.3: Resultados da técnica de EDS (figuras adaptadas ref. [90]).

A precisão do espectro EDS em um microscópio eletrônico pode ser afetada por diferentes fatores, como as janelas do detector, que podem absorver energias mais baixas, limitando a capacidade de detecção de elementos químicos com número atômico Z inferiores a 5 (H, He, Li e Be). Além disso, o aumento da tensão aplicada no microscópio eletrônico pode ocasionar deslocamento no espectro EDS ou sobreposições das linhas dos elementos.

Condições experimentais

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, SEM foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JEOL, JSM 7401F, utilizando 2,0kV e detetor LEI (e SEI), na Central Analítica do Instituto de Química da USP. Primeiramente as amostras foram preparadas depositando o pó calcinado sob uma folha de carbono condutora. Outra preparação consistiu em uma suspensão do material em isopropanol e como porta-amostra, foi utilizado um “*stubby*” de carvão pirolítico.

As imagens de TEM para ZDC e de ZDC/Ni, foram obtidas usando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, do IPEN-USP. Nesse microscópio há a opção de caracterização da composição das amostras via EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). A preparação das amostras para obtenção de imagens de TEM foi realizada na forma de suspensão do pó em isopropanol.

O tamanho dos poros/partículas foi determinado com auxílio do programa de tratamento de imagem “ImageJ” [94], de acordo com a descrição na figura 5.4. As imagens de microscopia de varredura e transmissão encontram-se a seguir.

Figura 5.4: As medidas são feitas utilizando a ferramenta linha. É possível medir os pixels referentes à escala da figura (com a ferramenta “*Measure*”). A partir dessa medida, é possível calcular o tamanho da escala em *pixels* (124 px, nesse caso) e fazer a conversão de *pixels* em nanômetros, assim todas as medidas subsequentes estarão em nm.

5.4 Resultados

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

As imagens de SEM para as amostras de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ encontram-se na figura 5.5.

Figura 5.5: Imagens de SEM para ZDC (c540). (a), (b) e (c) preparadas com a fita condutora e (d) amostra Z90C, preparada com porta-amostra de carvão pirolítico.

As imagens de SEM obtidas com o método de preparação com a fita condutora revelaram a estrutura porosa das amostras de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (figuras 5.5(a), 5.5(b) e 5.5(c)). Não foi possível obter valores de partículas isoladas por esse método devido à alta aglomeração do pó na fita condutora. Como não foi feito recobrimento com um material condutor nessas amostras, não foi possível obter maiores magnificações por efeitos de carga. Através da preparação com suspensão em etanol e com o carvão pirolítico (figura 5.5(d)) foi possível medir tamanhos de partículas variando de 22 a 96 nm (média de 62 nm).

As imagens de TEM para as amostras de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ encontram-se nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8. As imagens de TEM revelaram que as amostras apresentam uma estrutura cristalina bicontínua com poros distribuídos aleatoriamente. Há formação de cristais cúbicos para maior conteúdo de CeO_2 e aglomerados de simetria esférica para maior quantidade de ZrO_2 nas amostras.

Figura 5.6: Imagens de TEM para Z50C (c540).

De acordo com a figura 5.6, observou-se que há uma quantidade maior de partículas com simetria “esférica” para 50% de CeO_2 . A medida que o conteúdo de cério diminui a quantidade desses aglomerados de partículas “esféricas” aumenta, e os cristais de simetria cúbica diminuem.

De acordo com essas imagens, o diâmetro médio dessas partículas é de 7(2) nm (variando de 4 a 10 nm). Esses diâmetros médios concordam com o tamanho de cristalito da fase tetragonal da Z50C-c540 (figura 3.6).

Figura 5.7: Imagens de TEM para Z70C (c540).

A partir das imagens da figura 5.7 foi possível observar uma grande aglomeração de cristais com simetria cúbica e outros aglomerados com simetria esférica. Os cristais apresentam dimensão média de 32 nm, variando de 15 a 59 nm, mais próximos ao tamanho de cristalito da fase cúbica. Os aglomerados apresentam diâmetro médio de 41 nm.

Nas imagens da amostra Z90C-c540 (fig. 5.8), foi avaliada a existência de poros que variam de 7 a 49 nm (média de 22 nm) e, de 8 a 30 nm (média de 20 nm) para a imagem da figura 5.8(b). A partir da imagem da figura 5.8(c), também pode-se observar alguns poros pequenos (< 5 nm), uma vez que essa quantidade de CeO_2 apresenta microporosidade.

Figura 5.8: Imagens de TEM para Z90C (c540).

As imagens de TEM evidenciam a presença de poros dos mais variados tamanhos, entre os aglomerados cristalinos de ZDC. Também é possível concluir que a contribuição da área superficial é dada pelos poros entre aglomerados e o espaço entre as partículas. A área entre partículas é pequena e os poros não apresentam forma definida, o que está de acordo com uma isoterma de formato H_4 . Portanto os resultados de TEM concordam tanto com as propriedades texturais medidas com adsorção/dessorção de nitrogênio quanto com os resultados de difração de raios X.

A partir dos dados de EDS, foi possível verificar os raios X característicos das amostras em determinados pontos das imagens de TEM. Para 50 e 90% de CeO_2 , os gráficos são apresentados na figura 5.9.

Para 50 e 90% de céria, foi possível verificar a homogeneidade da composição das amostras em vários pontos distintos de uma dada imagem de TEM.

Para cada amostra foi feito uma mapa bidimensional no modo de varredura (“*scanning*” TEM) de população dos átomos presentes (Zr, Ce, O). Os mapas são apresentados nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12.

Figura 5.9: Resultados de raios X característico através de EDS para Z50C e Z90C (c540).

Figura 5.10: Mapa de população de Zr, Ce e O para Z50C (c540).

Figura 5.11: Mapa de população de Zr, Ce e O para Z70C (c540).

Figura 5.12: Mapa de população de Zr, Ce e O para Z90C (c540).

A partir dos mapas de população atômica feitos com a técnica de EDS, foi possível observar que para todos os conteúdos de CeO_2 a presença dos átomos de Zr e Ce ocorre de maneira uniforme, revelando que esses sistemas apresentam composição homogênea.

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$

As imagens de SEM para as amostras de Z90C/Ni encontram-se na figura 5.13.

(a) Z90C/Ni.

(b) Direita: Z90C sem NiO. Esquerda: com NiO.

Figura 5.13: Imagens de SEM para Z90C/Ni, preparadas sobre o carvão pirolítico.(a) Z90C/Ni (c540) e (b) comparação da morfologia antes e após a impregnação com NiO.

A partir das imagens da figura 5.13, observa-se que após a incorporação com NiO, o formato das partículas se modifica, como se o óxido de níquel formasse uma capa por cima das partículas, deixando-as com formato mais arredondado.

Após a incorporação com NiO, foi possível observar que as partículas ficam mais aglomeradas, arredondadas e mais densas (o que diminui o contraste na imagem, dificultando a medida dos diâmetros médios). Foi obtido um diâmetro médio de 81 nm, com partículas de 17 nm até aglomerados de 214 nm.

As imagens de TEM para Z90C/Ni encontram-se na figura 5.14.

Figura 5.14: Imagens de TEM para Z90C/Ni (c540).

Nas imagens da figura 5.14(b) foram observadas aglomerados de partículas com simetria cúbica com o comprimento médio de 33 nm, variando de 13 a 70 nm. Há a presença de algumas partículas com simetria mais esférica, essas partículas apresentam diâmetro médio de ≈ 3 nm, provavelmente partículas de NiO. Foi possível observar uma grande quantidade de poros pequenos, apresentando tamanhos de 5 a 22 nm e de tamanho médio de 11(4) nm.

O resultado dos raios X característicos através de EDS das amostras em determinados pontos das imagens de TEM são apresentados na figura 5.15.

Figura 5.15: Resultados de raios X característico através de EDS para Z90C/Ni (c540).

Foi possível observar que na extremidade externa dos aglomerados de Z90C/Ni (c540), há formação de partículas de NiO (ponto 3).

O mapa bidimensional no modo de varredura de população dos átomos presentes (Zr, Ce, O e

Ni) é apresentado na figura 5.16. Os mapas de EDS apresentam uma cobertura uniforme do NiO sobre a matriz de ZDC.

Figura 5.16: Mapa de população de Zr, Ce e O para Z90C/Ni (c540).

Capítulo 6

Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

SAXS (Small Angle X-ray Scattering) é uma técnica muito utilizada para a análise de partículas (ou fase subdividida) de dimensões coloidais dispersas em uma matriz de densidade eletrônica homogênea. SAXS é uma técnica importante para analisar materiais heterogêneos, caracterizar estruturas fractais, materiais nanoporosos, separação de microfases, compósitos nanocristalinos, polímeros, proteínas, dentre outros sistemas com variação de densidade eletrônica, na faixa de 0,5 a 50 nm.

As análises realizadas baseiam-se principalmente nas teorias de Guinier e Porod, as quais possibilitam estudar a concentração relativa das densidades eletrônicas, distribuição de raios, correlação e a forma das partículas dispersas [95].

A representação de uma amostra como sendo formada por “partículas” dispersas num meio uniforme (matriz) ou uma matriz de densidade homogênea com poros (vazios) é muito útil na descrição de resultados de SAXS, uma vez que as “partículas” e os poros podem ser consideradas heterogeneidades com densidades eletrônicas diferentes da matriz.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo está associada a medidas de ângulos de espalhamento em torno de $0,1$ a 10° , para radiação característica com comprimento de onda em torno de $1,5 \text{ \AA}$, onde esses limites dependem do arranjo experimental. Objetos grandes em relação ao comprimento de onda dos raios X incidentes (por exemplo, $1 \text{ }\mu\text{m}$) produzem espalhamento em ângulos muito baixos, sendo praticamente confundidos com o feixe que vem direto da fonte durante a detecção [95]. A intensidade do espalhamento de raios X nessa faixa de pequenos ângulos não contém informações sobre a densidade eletrônica associada à natureza atômica do material, esse tipo de informação é obtida em ângulos maiores (XRD). Geralmente o experimento de SAXS é feito pelo método de transmissão, mostrado na figura 6.1(a).

A amplitude espalhada esta relacionada com a interação elástica entre um feixe de raios X monocromático e estreito, com comprimento de onda (λ), e um material com estrutura arbitrária definida pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A amplitude é escrita em função do vetor $\vec{q}$, definida pela diferença dos vetores de onda $\vec{Q}$, na direção do feixe espalhado, e $\vec{Q}_0$, na direção do feixe incidente (ambos com módulo $2\pi/\lambda$, fig. 6.1(b)). Uma vez que $\vec{Q}$ e $\vec{Q}_0$ são proporcionais ao momento linear dos fótons

Figura 6.1: (a) Montagem para um equipamento de SAXS. (b) Caminho do feixe de raios X da fonte ao detetor, ambos longe da amostra. O segmento $\overline{AB} + \overline{BC}$ é a diferença de caminho óptico, por onde fica determinado o deslocamento da fase, onde 2θ é o ângulo de espalhamento (adaptado ref. [95]).

espalhados e incidentes, temos que $\vec{p} = h\vec{Q}$, onde h é a constante de Planck. Então, a diferença $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{Q}_0$ é proporcional à transferência de momento do fóton, $\Delta\vec{p} = h\vec{q}$, associada ao processo de espalhamento. A partir da figura 6.1(b), o módulo de $\vec{q}$ é igual a $(4\pi/\lambda)\sin\theta$, onde θ é metade do ângulo de espalhamento [95]. A figura 6.2 apresenta o resultado de uma medida de SAXS, relacionando a curva com o tamanho, formato das estruturas.

A amplitude total de espalhamento é dada pela integral, em todo o volume V da amostra, da função de densidade eletrônica multiplicada de uma fase $e^{i\varphi}$, que depende da posição $\vec{r}$ do elemento de volume. A partir da diferença de caminho entre duas ondas genéricas se propagando ao longo dos caminhos descritos pela figura 6.1(b), é igual a $\overline{AB} + \overline{BC}$. Dessa forma a fase é dada por $\varphi = (2\pi/\lambda) \cdot (\overline{AB} + \overline{BC})$ pode ser escrita como $\varphi = -\vec{q} \cdot \vec{r}$. Portanto a amplitude de espalhamento total é dada por [95–97]:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (6.0.1)$$

A equação 6.0.1 indica que $A(\vec{q})$ é a transformada de Fourier da função densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A amplitude $A(\vec{q})$ é definida no espaço recíproco ou de Fourier (espaço $\vec{q}$), é uma função complexa, definida por parte real e imaginária ou por módulo e fase.

A densidade eletrônica, obtida pela transformada inversa da amplitude, é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int A(\vec{q}) e^{\vec{q} \cdot \vec{r}} dV_q. \quad (6.0.2)$$

Figura 6.2: Curva de SAXS: intensidade espalhada em relação a o ângulo de espalhamento 2θ ou vetor de espalhamento q . Região de Guinier ($q \rightarrow 0$): Raio de giro determina o tamanho característico da partícula. Dependendo da relação da intensidade com q é possível obter a forma da partícula. Região de Porod ($q \rightarrow \infty$): Se há estrutura fractal ou hierárquica, é possível obter a dimensão fractal. Para q 's mais altos, já se observa o fenômeno da difração (adaptado do texto [95]).

Obter a função $\rho(\vec{r})$ depende do conhecimento do módulo e da fase de $A(\vec{q})$ sobre um grande volume no espaço $\vec{q}$. Mas experimentalmente, a quantidade medida é a intensidade $I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2$, faltando informação da fase de $A(\vec{q})$.

Uma vez que o módulo e a fase experimental da amplitude não podem ser completamente determinados, a densidade eletrônica pode ser escrita por uma integral de uma densidade média ρ_a mais os desvios locais, definidos por $\Delta\rho(\vec{r})$. Assim $\rho(\vec{r}) = \rho_a + \Delta\rho(\vec{r})$. Dessa forma, a amplitude fica:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho_a e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}} dV + \int_V \Delta\rho(\vec{r}) e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (6.0.3)$$

Para uma amostra macroscópica com volume V e dimensões muito maiores se comparadas ao comprimento de onda dos raios X, a primeira integral é diferente de 0 apenas para pequenos valores de q (o que não condiz com experimentos típicos de SAXS). Portanto, a intensidade espalhada sobre os valores acessíveis de $\vec{q}$ é dada por:

$$I(\vec{q}) = \int_V \int_V \Delta\rho(\vec{r}_1) \cdot \Delta\rho(\vec{r}_2) e^{-\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2. \quad (6.0.4)$$

Fazendo $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$, temos:

$$I(\vec{q}) = V \int_V \gamma(\vec{r}) e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (6.0.5)$$

onde:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \Delta\rho(\vec{r}') \cdot \Delta\rho(\vec{r}' + \vec{r}) dV' = \overline{\Delta\rho(\vec{r}') \cdot \Delta\rho(\vec{r}' + \vec{r})}. \quad (6.0.6)$$

A barra indica a média sobre a amostra analisada de volume V . A função $\gamma(\vec{r})$ é chamada de função de correlação, e é relacionada com a estrutura eletrônica do material.

No caso de sistemas isotrópicos, a função de correlação é independente da direção do vetor $\vec{r}$, consequentemente a função $e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}}$ da equação 6.0.5 é substituída por sua média esférica $\langle e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}} \rangle = \text{sen}qr/qr$ [95, 97]. Então, para sistemas isotrópicos, a intensidade é dada por:

$$I(q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr. \quad (6.0.7)$$

Portanto, a função correlação é dada por:

$$\gamma(r) = \frac{1}{(2\pi)^3 V} \int_0^\infty 4\pi q^2 I(q) \frac{\text{sen}qr}{qr} dq. \quad (6.0.8)$$

Para materiais complexos, consistindo de nanopartículas isoladas (não idênticas, em geral) sobre uma matriz homogênea, a intensidade espalhada $I(q)$ é modelada, assumindo formas simples e levando em conta efeitos de correlação espacial.

Para cada estado de organização eletrônica e raio da “partícula”, temos um perfil de espalhamento, de acordo com a figura 6.3.

Figura 6.3: (a) Intensidade espalhada para 3 esferas de raios diferentes. (b) Intensidade espalhada para um gás, líquido e um sólido organizado (A. F. Craievich, com permissão).

6.1 Lei de Porod

Esse modelo se aplica a sistemas bifásicos ou duas densidades eletrônicas com interface abrupta, ρ_1 e ρ_2 , respectivamente. Esse modelo pode ser aplicado a muitos casos reais de materiais nanoestruturados, como sólidos nanoporosos, nanocristais ou nanoaglomerados desorganizados sobre uma matriz sólida ou líquida [95].

Das propriedades da análise de Fourier temos que o comportamento assintótico, alto q (ou seja, pequeno r), da intensidade espalhada está relacionada ao comportamento da função de correlação para r pequeno (ou seja, a estrutura fina das “partículas”).

A função de correlação $\gamma(r)$, para duas densidades eletrônicas, pode ser aproximada por [95,96]:

$$\gamma(r) = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \left(1 - \frac{S}{4V\varphi_1\varphi_2} r \right). \quad (6.1.1)$$

nas quais φ_1 e φ_2 são as frações de volume de cada fase e S/V é a área das interfaces por unidade de volume da amostra. Calculando a intensidade espalhada a partir da equação 6.0.7, substituindo o resultado da eq. 6.1.1 e calculando a integral, para valores assintóticos de q , temos:

$$I(q) = \frac{2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 \cdot S}{q^4}, q \rightarrow \infty. \quad (6.1.2)$$

A equação 6.1.2 é chamada de lei de Porod, que se aplica a sistemas isotrópicos de duas densidades com interface abrupta, como materiais porosos desordenados e outros materiais bifásicos cuja característica estrutural relevante é a área superficial da interface [95].

Para um sistema isotrópico de duas densidades, a integral da intensidade espalhada no espaço recíproco Q pode ser derivada resolvendo a equação 6.0.8 para $r=0$, levando em conta que $\gamma(0) = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$ (eq. 6.1.1), temos:

$$Q = \int_0^\infty 4\pi q^2 I(q) dq = (2\pi)^3 V \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2. \quad (6.1.3)$$

Portanto, a integral Q somente depende do fator de contraste de densidade eletrônica $(\rho_1 - \rho_2)^2$ e da fração do volume ocupado por ambas fases, mas não sua configuração geométrica detalhada. A integral Q é chamada de invariante de Porod, pois, por exemplo, em transformações estruturais que mantêm a densidade eletrônica e a fração de volume de ambas as fases constante, por mais que o formato da intensidade espalhada e a estrutura mudem, a integral Q continua constante [95].

Graficamente, o invariante de Porod é dado a partir da integral sob a curva de $I(q)q^2 \times q$, entre q_{min} e q_{max} medidos experimentalmente. Esse valor apresenta maiores contribuições para maiores valores de q , sendo independente da estrutura das partículas, apresentando uma estimativa relativa do volume total dos espalhadores (poros/partículas) das amostras.

6.2 Lei de Guinier

No caso particular de um sistema diluído de nano-objetos não correlacionados, as ondas associadas ao espalhamento de cada objeto não interferem entre si. Para objetos de formato semelhante e

aleatoriamente orientados, a intensidade $I(q)$ é expressada como: $I(q) = N \cdot I_1(q)$, onde $I_1(q) = \langle I(\vec{q}) \rangle$. O símbolo $\langle \rangle$ denota uma média angular sobre todas as orientações possíveis.

Resolvendo a equação 6.0.7 para uma função correlação $\gamma(r)$ arbitrária associada à nanopartícula, foi demonstrado que a intensidade para pequenos valores de q segue a expressão geral [97]:

$$I(q) = N \cdot \Delta n^2 e^{-\frac{R_G^2 q^2}{3}}, q \rightarrow 0. \quad (6.2.1)$$

E a equação 6.2.1 é chamada de lei de Guinier, onde R_G é o raio de giro, sendo V_1 o volume da nanopartícula, o raio de giro é definido por:

$$R_G = \left(\frac{\int_{V_1} \rho(\vec{r}) \cdot r^2 dV}{\int_{V_1} \rho(\vec{r}) dV} \right)^{1/2}. \quad (6.2.2)$$

Para obter R_G de nanopartículas, se utiliza do gráfico da região de Guinier, $\ln[I(q)] \times q^2$. Nesse gráfico, uma linha reta é esperada para valores de q próximo de zero, dependendo do tamanho ou formato da partícula [95, 97]. Através do coeficiente angular da reta traçada para valores pequenos de q , o raio de giro é determinado por:

$$R_G = \sqrt{3\alpha_G}. \quad (6.2.3)$$

em que α_G é o coeficiente da reta. A partir desse gráfico também é possível extrapolar o valor de $I(q = 0)$. O raio de giro para uma partícula esférica homogênea, de raio R , é dado por $R_G = \sqrt{3/5}R$ e, para um cilindro homogêneo, com raio R e altura H , o raio de giro é dado por $R_G = \sqrt{(R^2/2) + (H^2/12)}$ [95].

6.3 Função distribuição de distâncias das partículas (PDDF)

A intensidade espalhada se relaciona com a função distribuição de distância das partículas, chamada $p(r)$ ou PDDF (*Pair Distance Distribution Function*), da forma:

$$I(q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (6.3.1)$$

onde,

$$p(r) = r^2 \left\langle \int_V \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_1 - \vec{r}) d\vec{r} \right\rangle \quad (6.3.2)$$

ou seja, $p(r) = r^2 \gamma(r)$ (eq. 6.0.8). Em princípio, a $p(r)$ contém a mesma informação da intensidade $I(q)$, mas a representação no espaço real é mais intuitiva e a informação do formato da partícula ou poro pode ser obtida da $p(r)$ de maneira direta [96]. A figura 6.4 apresenta padrões de espalhamento e as respectivas funções distribuição de tamanhos de corpos geométricos

Figura 6.4: Intensidades espalhadas e as respectivas PDDFs para cada formato de partícula (adaptado ref. [98]).

A figura 6.4 apresenta padrões de espalhamento e PDDFs típicas de corpos geométricos com o mesmo tamanho máximo (D_{max}). Partículas globulares apresentam uma $p(r)$ com formato de sino, com o máximo em aproximadamente $D_{max}/2$. Partículas alongadas apresentam uma $p(r)$ com um pico definido em valores $r \ll D_{max}$, representando o raio da seção transversal da partícula. Partículas achatadas apresentam uma $p(r)$ mais larga, deslocada para valores menores que D_{max} . Uma $p(r)$ com um máximo em valores maiores que D_{max} é usualmente atribuída à partículas ocas. Partículas com subunidades bem definidas podem apresentar uma $p(r)$ com múltiplos picos, o primeiro correspondendo à distância entre as subunidades, os outros apresentam a separação entre as subunidades [98].

O cálculo da $p(r)$ em geral não é fácil, pois estamos limitados às condições experimentais, ou seja, não é possível calcular os limites da integral da equação 6.3.1, e sim entre q_{max} e q_{min} definidos experimentalmente, além de correções devido ao feixe não ser completamente monocromático e efeito das fendas de colimação do feixe ("smearing"). Os efeitos de borda geram oscilações na $p(r)$ ao se calcular a transformada de $I(q)$ diretamente.

6.4 Método IFT

A técnica IFT (“*Indirect Fourier Transformation*”) ou Transformada de Fourier Indireta, foi sugerida por Glatter (1977), para minimizar as oscilações devido à efeitos de borda ao se calcular a $p(r)$. A ideia é representar a $p(r)$ com um conjunto de N de polinômios “*B-splines*” cúbicos [96, 99]:

$$p(r) = \sum_{\nu=1}^N c_{\nu} \phi_{\nu}(r) \quad (6.4.1)$$

onde c_{ν} são fatores que devem ser predeterminados. Se as funções $\phi_{\nu}(r)$ são transformadas de Fourier como a eq. 6.3.1, então desse fato temos um novo conjunto de funções tal que:

$$I(q) = \sum_{\nu=1}^N c_{\nu} \psi_{\nu}(q). \quad (6.4.2)$$

Dadas as propriedades da transformada de Fourier, os parâmetros c_{ν} são iguais aos da eq. 6.4.1. Na condição do experimento a intensidade não é a $I(q)$, mas sim a intensidade somada aos efeitos citados acima ($I_{exp}(q)$). Levando em conta os efeitos de “*smearing*”, temos novas funções $\chi_{\nu}(q)$. Essas transformadas podem ser usadas para calcular uma aproximação de $I_{smear}(q)$ para a $I_{exp}(q)$ [99].

$$I_{smear}(q) = \sum_{\nu=1}^N c_{\nu} \chi_{\nu}(q) \quad (6.4.3)$$

os parâmetros c_{ν} são iguais aos das eqs. 6.4.1 e 6.4.2. Portanto as funções $\chi_{\nu}(q)$ podem ser aproximadas para a $I_{exp}(q)$ usando uma rotina de mínimos quadrados com peso para obter os parâmetros c_{ν} . Multiplicando esses parâmetros em $\psi_{\nu}(q)$ e $\phi_{\nu}(r)$ para finalmente obter a $I(q)$ corrigida e a $p(r)$ [99].

Para sistemas polidispersos o espalhamento é a soma do formato das partículas e sua a distribuição de distâncias. É impossível determinar o formato e a distribuição de distâncias a partir de um experimento de SAXS, pois o problema é similar às limitações da transformação de Fourier. Podemos assumir esferas de raio R e determinar a sua distribuição $D(R)$ em relação a R . Assumindo que não há interferência entre as partículas ou efeitos de espalhamento múltiplo, $D_n(R)$ denota a distribuição de número de partículas com raio R , então a intensidade é dada por:

$$I(q) = c_n \int_0^{\infty} D_n(R) R^6 I_0(qR) dR. \quad (6.4.4)$$

Onde c_n é uma constante e $I_0(qR)$ é o fator de forma de uma esfera de raio R . É possível obter a distribuição de volumes e intensidade de partículas de raio R :

$$I(q) = c_n \int_0^{\infty} D_v(R) R^3 I_0(qR) dR. \quad (6.4.5)$$

$$I(q) = c_n \int_0^{\infty} D_i(R) I_0(qR) dR. \quad (6.4.6)$$

Portanto, $D_n(R)$, $D_v(R)$ e $D_i(R)$ são as distribuições de número, volume e intensidade das partículas esféricas de raio R , sem interação. Essas distribuições podem ser calculadas através do método

IFT, a única diferença é que a função $\phi_\nu(r)$ corresponde a contribuições da distribuição de raios, a função $\psi_\nu(q)$ é o fator de forma da partícula de um raio correspondente à posição da função $\phi_\nu(r)$ [96].

As distribuições de distância para sistemas polidispersos foram calculadas com o programa GIFT, que faz parte da suíte de programas PCG (O. Glatter, 2012) [99]. Esse programa apresenta uma rotina de estabilização das soluções de mínimos quadrados para o IFT com a adição de um parâmetro λ (Multiplicador de Lagrange), com as condições:

$$L = \int_{q_1}^{q_2} \frac{[I_{exp}(q) - \sum_{\nu=1}^N c_\nu \chi_\nu(q)]^2}{\sigma^2(q)} dq \quad (6.4.7)$$

$$N'_c = \sum_{\nu=1}^{N-1} (c_{\nu-1} - c_\nu) \quad (6.4.8)$$

$$\therefore (L + \lambda N'_c) = \text{mínimo} \quad (6.4.9)$$

onde $\sigma(q)$ é a variação dos dados experimentais e λ é escolhido de forma a obter uma solução estável, ou seja, $p(r)/D(R)$ tem que ser positiva e suave, sem muitas oscilações próximas a $D_{min,max}$. N'_c deve apresentar primeira derivada positiva e a segunda derivada negativa.

A qualidade do ajuste é dada pelo desvio médio MD ("Mean Deviation"):

$$MD = \frac{1}{N_q} \sum_{i=1}^{N_q} \sqrt{\frac{[I_{exp}(q_i) - I_{smear}(q_i)]^2}{\sigma^2(q_i)}} \quad (6.4.10)$$

Onde N_q é o número de pontos experimentais. Os valores de MD em relação à qualidade do ajuste são:

- $MD \ll 1$: erro dos pontos experimentais está superestimado.
- $MD \approx 1$: indica um bom ajuste.
- $MD \gg 1$: ajuste ruim (erro dos pontos experimentais está subestimado).

Condições experimentais

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório de Cristalografia do IF-USP, no equipamento NANOSTAR da Bruker. Esse equipamento possui como fonte de raios X um tubo selado de Cu. A colimação é feita por espelhos Göbel que selecionam o comprimento de onda K_α do cobre. O alinhamento é feito por 3 *pinholes* ao longo da linha do equipamento, que possui um detector bidimensional multifilamentar a gás (Vântec). O sistema é controlado com *software* próprio da Bruker.

A tensão e corrente utilizados foram de 40kV e 30mA. O tempo de exposição em torno de 1 hora. A distância amostra-detector era de $\approx 65\text{cm}$ ($0,2 \lesssim q \lesssim 3,5\text{nm}^{-1}$) e as amostras foram mantidas a vácuo ($\approx 10^{-2}\text{Torr}$). A transmissão da amostra foi medida com o auxílio de um espalhador de carvão vítreo que vem acoplado ao equipamento. Os resultados encontram-se a seguir.

6.5 Resultados

ZrO₂-CeO₂

Os resultados de SAXS são apresentados na figura 6.5. Todas as amostras apresentam curvas características de materiais porosos, indicado pela alta intensidade de espalhamento.

Figura 6.5: Resultados de SAXS para ZDC (c540). Curvas de SAXS em função do vetor de espalhamento q , região de Guinier (raio de giro, R_G , no detalhe), gráfico do invariante Q e região de Porod.

A região de Guinier ($q \approx 0$) apresentou inclinação para cima, o que sugere um sistema com agregação e polidisperso em relação a um raio médio das partículas. Nesse caso, o raio de giro calculado pela eq. 6.2.3, pode representar um raio característico, mas não é muito representativo pois juntamente com as características texturais, sabemos que o sistema é polidisperso. Mas o valor de R_G aumenta com o conteúdo de CeO₂, o que concorda com os resultados texturais anteriores (tabela 4.2).

O invariante de Porod Q foi calculado integrando as curvas no gráfico apresentado na figura 6.5. A tabela 6.1 apresenta os valores de Q em relação ao conteúdo de CeO₂.

O invariante é proporcional à quantidade de poros presente nas amostras, pelo fato de ser proporcional à flutuação quadrática média de densidade eletrônica [100]. Se levarmos em conta que temos

um sistema de poros e a matriz de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, temos um sistema com duas densidades. Nesse caso, a relação de Q obedece praticamente a mesma relação com a área superficial. As amostras com maior quantidade de cêria são mais densas, ou seja, com menor área superficial.

Tabela 6.1: Invariante Q para ZDC (c540).

Amostra	Q (u.a.)
Z50C	1,35
Z70C	1,39
Z90C	1,07

A região de Porod (altos valores de q), apresenta inclinação de -4 para todas os conteúdos de cêria, indicando que o sistema é bifásico com densidade eletrônica bem definida entre os poros e o material. Esse resultado também indica baixo desvio médio das densidades eletrônicas, ou seja, baixa inhomogeneidade entre as densidades.

A simulação das curvas de SAXS e a determinação da PDDF foi realizada com o programa GIFT [99]. A princípio, fazendo uma IFT simples, sem supor um formato para os poros/partículas, uma IFT para a seção transversal de cilindros e outra para discos. Os resultados são apresentados na figura 6.6.

Figura 6.6: Simulação preliminar para a amostra Z90C (c540): IFT simples, seção transversal de cilindros, seção transversal para discos, com as respectivas $p(r)$'s abaixo.

Como o sistema é muito polidisperso, todas as PDDF's calculadas apresentam curvas que ajustam os pontos experimentais com precisão ($MD < 4$ para todos ajustes). Todas as $p(r)$ concordam com os resultados de NAI, já que para todos as simulações a distribuição de raios é larga para que concorde com os dados experimentais. Esse resultado indica que deve-se tomar outra alternativa para lidar com sistemas polidispersos.

Como os resultados não são conclusivos apenas com a simulação da IFT simples, foram calculadas as distribuições de número, volume e intensidade, $D_n(R)$, $D_v(R)$ e $D_i(R)$, respectivamente, com o programa GIFT, utilizando o método IFT já descrito. Os resultados dos ajustes são apresentados na figura 6.7.

Figura 6.7: Distribuição de volume ($D_v(R)$), número ($D_n(R)$) e intensidade ($D_i(R)$) em relação ao tamanho R das partículas/poros, para ZDC (c540).

A tabela 6.2 apresenta os valores de R para cada distribuição, para todas as amostras. De acordo com a eq. 6.4.5 a distribuição de volume das partículas é pesada pelo volume V ($V \sim R^3$) de partículas esféricas em relação ao seu raio. Essa distribuição é mais larga a medida que o conteúdo de CeO_2 aumenta, assim como a distribuição de tamanho de poros obtida por adsorção de nitrogênio (fig. 4.6). Os valores de R também são crescentes com o teor de cêria, da mesma forma que o diâmetro médio de poro obtido por NAI.

A distribuição de distâncias em relação ao número tem peso V^2 (eq. 6.4.4), ou seja, nessa

distribuição os poros/partículas maiores tem maior peso, deslocando o seu máximo para maiores valores de R , de acordo com a tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores de R para cada distribuição $D(R)$ para ZDC (c540).

Amostra	R_{D_v} (nm)	R_{D_i} (nm)	R_{D_n} (nm)
Z50C	4,4	21,9	2,5
Z70C	5,4	22,2	2,7
Z90C	6,5	22,4	3,7

A distribuição de intensidades é proporcional a $V^{1/3}$, ou seja, $D_i(R)$ é deslocada para menores valores de R (tab. 6.2). Juntamente como os resultados anteriores, o raio dos poros aumenta com o teor de cérria. O valor de MD foi de ~ 2 para todos os ajustes.

Os resultados de SAXS para a calcinação a 400 °C encontram-se na figura 6.8 e tabela 6.3.

Figura 6.8: Distribuição de volume ($D_v(R)$), número ($D_n(R)$) e intensidade ($D_i(R)$) em relação ao tamanho R das partículas, para Z90C-c400/c540.

A distribuição de volume $D_v(R)$ é muito mais estreita para a calcinação a 400 °C, com raios dos poros menores, concordando com os resultados de adsorção de N_2 (tab. 4.3). As distribuições de intensidade $D_i(R)$ não apresentam mudanças significativas, ou seja, os poros maiores apresentam raios similares para ambas as calcinações. A distribuição de número $D_n(R)$ é mais estreita e com raios menores, novamente concordando com os dados de NAI.

O valor do invariante de Porod $Q = 2,00$ para Z90C-c400, é o dobro do valor obtido para amostra calcinada a $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($Q=1,07$), de acordo com os valores de área superficial (tabs. 6.1 e 4.3).

Tabela 6.3: Valores de R para cada distribuição $D(R)$ para Z90C.

Amostra	R_{D_v} (nm)	R_{D_n} (nm)	R_{D_i} (nm)
Z90C-c540	6,5	22,4	3,7
Z90C-c400	2,3	22,9	1,5

ZrO₂-CeO₂/Ni

Os resultados dos ajustes das distribuições de volume, intensidade e número para ZrO₂-CeO₂/Ni são apresentados na figura 6.9 e tabela 6.4.

Figura 6.9: Distribuição de volume ($D_v(R)$), intensidade ($D_i(R)$) e número ($D_n(R)$) em relação ao raio R das partículas, para ZDC/Ni (c540).

Assim como observado nos resultados de adsorção/dessorção de N_2 , após a incorporação com NiO, as distribuições de volume, intensidade e número apresentam características similares, independentes do conteúdo de CeO₂. Em particular, a distribuição de volume ficou mais estreita e apresentou

um deslocamento do pico para poros menores, concordando com os valores de poros obtidos via PSD (tab. 4.4). Esse comportamento pode sugerir o preenchimento dos poros ou simplesmente observa-se a $D_V(R)$ das partículas de NiO que se formaram em cima da matriz de ZDC.

Tabela 6.4: Valores de R para cada distribuição $D(R)$ para ZDC/Ni.

Amostra	R_{D_V} (nm)	R_{D_n} (nm)	R_{D_i} (nm)
Z50C/Ni (c540)	2,3	24,3	1,1
Z70C/Ni (c540)	2,1	24,3	1,3
Z90C/Ni (c540)	2,3	24,3	1,6
Z90C/Ni (c400)	1,9	22,8	1,1

Para a calcinação de 400 °C, os resultados dos ajustes encontram-se na figura 6.10 e tabela 6.4.

Figura 6.10: Distribuição de volume ($D_V(R)$), número ($D_n(R)$) e intensidade ($D_i(R)$) em relação ao tamanho R das partículas, para Z90C/Ni, para ambas calcinações.

A distribuição de volumes da Z90C/Ni(c400) ficou mais estreita após a incorporação com NiO (fig. 6.8). Ao observar a distribuição de número, há pouca diminuição dos valores de R, confirmando que o NiO forma partículas pequenas. Como as distribuições mudam após a impregnação é possível

que a diferença da densidade eletrônica que contribui na intensidade espalhada seja das partículas de NiO que cobrem a matriz de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.

A tabela 6.5 apresenta os valores do invariante Q para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$.

Tabela 6.5: Invariante Q para ZDC/Ni.	
Amostra	Q (u.a.)
Z50C/Ni (c540)	3,70
Z70C/Ni (c540)	3,20
Z90C/Ni (c540)	2,41
Z90C/Ni (c400)	3,66

Assim como as isotermas de adsorção e dessorção, as distribuições são similares independente do conteúdo de CeO_2 . Mas os valores do invariante de Porod são diferentes entre as amostras analisadas, assim como os valores das áreas superficiais específicas (tab. 4.4). Assim como os materiais antes da incorporação com NiO, as amostras com maior quantidade de céria são mais densas, ou seja, com menor área superficial.

Capítulo 7

Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada (TPR, "*Temperature Programmed Reduction*") foi proposta por Robertson em 1975 [101] e é uma das técnicas mais importantes de caracterização de catalisadores. A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico, através da passagem de uma mistura gasosa contendo um gás redutor e um diluente, enquanto que a temperatura do sistema aumenta com uma velocidade de aquecimento constante [102].

A capacidade de redução de um catalisador é de extrema importância, especialmente para processos de redução via mecanismo Mars van Krevelen, onde a superfície tem um papel decisivo na reação.

Figura 7.1: Mecanismo Mars van Krevelen [103].

Nesse mecanismo, a superfície do catalisador é parte ativa da reação: um reagente forma uma ligação química com a superfície do catalisador (figura 7.1, reação 1a), formando uma camada fina do metal-reagente na superfície. O outro reagente reage diretamente da fase gasosa com os átomos ligados à superfície do catalisador, criando uma vacância que é preenchida por um átomo do "*bulk*" do catalisador (reação 1b) [103].

A reação de entre um óxido metálico M_xO_y e hidrogênio, reduzindo-o ao metal M é representada pela equação:

O processo de redução é um fenômeno em volume ("bulk") e o grau de redução (como função da temperatura e pressão de H_2) é interpretada em termos de mecanismo pelo qual ocorre a redução. De acordo com o mecanismo de nucleação, a redução começa a partir de um certo tempo e uma dada temperatura, em atmosfera de hidrogênio. Os íons são removidos da rede com a formação progressiva do metal sólido e as moléculas de hidrogênio e oxigênio se difundem na interface óxido/metal/atmosfera. Se esse processo de redução ocorre muito rapidamente a formação de núcleos separados e independentes não podem ser distinguidos de outros mecanismos secundários [104].

No caso de catalisadores suportados, o suporte pode exibir um comportamento de redução diferente em comparação ao metal sozinho. As possíveis interações entre o metal e o suporte podem modificar o mecanismo de reação, promovendo a difusão dos átomos na superfície do metal suportado ou inibindo o processo de redução [104]. O método de TPR pode ser aplicado a catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes, para o estudo de mecanismos e da temperatura de redução desses óxidos. O perfil de TPR consiste de um ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema [102].

A partir do perfil de redução podem ser determinados os intervalos de temperatura em que a redução ocorre. A quantidade de moles de H_2 consumido pelo óxido apresenta uma relação com a condutividade térmica do detetor TCD (TCD, "Thermal Conductivity Detector") e, ao utilizar uma amostra padrão de calibração, é possível obter o volume de hidrogênio consumido. Com o volume de H_2 consumido e a estequiometria da reação, se obtém o número de moles reduzidos e a porcentagem de redução do óxido estudado.

Malet e Caballero (1985) determinaram condições experimentais ideais para se obter picos bem definidos nos ensaios de TPR [105], sendo eles:

$$\kappa = \frac{S_0}{V+C_0} \quad (s) \quad (7.0.2)$$

$$P = \frac{\beta \kappa}{60} \quad (^\circ C) \quad (7.0.3)$$

nos quais S_0 constitui a a quantidade de espécies redutíveis em μmol , V^+ é a vazão total de entrada em cm^3/g nas CNTP e C_0 representa a concentração de H_2 da alimentação em $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$. β é a rampa de aquecimento em $^\circ\text{C}/\text{min}$. Os valores de κ devem estar de 64 a 114 s. P deve assumir valores de 10 a 17 $^\circ\text{C}$. Quando κ se encontra abaixo de 50 s, a sensibilidade é muito baixa. Já para κ muito acima de 140 s, é indicativo de alto consumo de hidrogênio, que pode de certa maneira saturar o perfil de TPR, modificando-o. Dessa forma, foi fixado $\beta = 10$ $^\circ\text{C}/\text{min}$, $V^+ = 50$ ml/min ou $0,833$ cm^3/s e $C_0 = 5\%$ $H_2/\text{Ar} = 2,23$ $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$. Assim, o valor de S_0 (massa do óxido) é o limitante para obter P e κ dentro dos intervalos de confiabilidade [20].

7.1 A redução do CeO_2 e da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

A capacidade de armazenar oxigênio do óxido de cério ocorre devido sua capacidade de ser submetido a ciclos de redução/oxidação, de acordo com a reação $2\text{CeO}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_{3(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$, que dá a esse óxido uma importância tecnológica em processos catalíticos [32, 40, 106–108].

No CeO_2 puro, o processo de redução $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ é essencialmente limitado pela área superficial e, em torno de 350-450 °C ocorre a redução do Ce^{4+} da superfície. A capacidade de reduzir-se a temperaturas mais baixas, com maior eficiência é essencial para as aplicações desejadas, e isso ocorre em materiais com alta área superficial. A capacidade de redução do CeO_2 depende fortemente das suas características texturais, uma queda na área superficial pode ocasionar numa queda na capacidade de redução desses materiais [106, 107]. Na figura 7.2 são apresentados dois perfis diferentes de redução para o CeO_2 .

Figura 7.2: Perfil de TPR de amostras de CeO_2 . Curva A: CeO_2 com $S_{\text{BET}} = 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Curva B: CeO_2 , com $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$ (adaptado ref. [40]).

Portanto, o comportamento da reação de redução do CeO_2 proposto por Trovarelli [40] apresenta quatro passos:

1. Dissociação do hidrogênio quimissorvido, formando grupos OH^- .
2. Formação de vacâncias aniônicas e redução dos cátions vizinhos.
3. Dessorção da água por recombinação do hidrogênio e dos grupos hidroxilas.
4. Difusão das vacâncias aniônicas no volume do material.

A primeira parte da cinética concorda com o modelo em que a superfície do material é o limitante da taxa de redução, uma vez a influência da área superficial é bem estabelecida. Consequentemente o progresso inicial da redução é altamente sensível à área superficial do material e somente quando os núcleos da superfície estão completamente reduzidos que a reação no volume ocorre, favorecendo a mobilidade do oxigênio da rede do CeO_2 [40].

A capacidade de redução do CeO_2 pode ser modificada, com a introdução de ZrO_2 na rede cúbica da céria através de sínteses de soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. A introdução de cátions com a mesma valência resulta numa estrutura cúbica tipo fluorita com defeitos nessa rede e consequentemente o aumento da mobilidade dos íons oxigênio, assim como a capacidade de armazenar oxigênio [31, 59, 106, 108–111]. Portanto, a adição da ZrO_2 contribui com a redução do Ce^{4+} , exemplificado na figura 7.3(a).

(a) Comparação do perfil de TPR do CeO_2 puro e $\text{ZrO}_2\text{-60}\%\text{CeO}_2$, preparados pelo método sol-gel (adaptado ref. [112]).

(b) Comparação do perfil de TPR de $\text{ZrO}_2\text{-80}\%\text{CeO}_2$ (CZO), preparados com CTAB e impregnadas com 1, 2, 5, 10 e 15% de NiO (em massa) (adaptado ref. [113]).

Figura 7.3: Exemplos de perfis de TPR de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$.

Dessa forma, os sistemas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, quando utilizados como suporte catalítico do Ni por exemplo, podem promover a redução de metal suportado a mais baixas temperaturas, de acordo com a figura 7.3(b).

Condições experimentais

Os experimentos de TPR foram realizados no laboratório de División Materiales Funcionales para Celdas de Combustible CINSO-UNIDEF-CONICET, Buenos Aires, Argentina com a supervisão da Profa. Inga. Dra. Susana A. Larrondo.

O equipamento utilizado foi um Micromeritics Chemisorb 2720. Cerca de 30mg da amostra foi posicionada no reator entre dois pedaços de lã de quartzo de qualidade cromatográfica. O pré-tratamento foi feito até 300 °C a 10 °C/min por 1 hora em He (50 mL(CNPT)/min), para garantir a saída de impurezas que possam estar adsorvidas na superfície do material. Depois do tratamento, deve-se aguardar até que o forno volte à temperatura ambiente e que o sinal do detetor de condutividade térmica TCD esteja estabilizado.

Dessa forma, nesse experimento, utilizou-se uma mistura de 5% molar H_2 em argônio com uma vazão de 50 mL(CNTP)/min, com razão de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C, de forma a obter valores de κ e P dentro dos intervalos de confiança.

Os resultados encontram-se a seguir.

7.2 Resultados

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

Os resultados para ZDC encontram-se nas figuras 7.4 (calcinação a 540 °C) e 7.5 (calcinação a 400 °C).

Figura 7.4: (a) Perfil do TPR e (b) porcentagem de redução para ZDC (c540) e o padrão de CeO₂.

A partir do perfil de TPR e do consumo de H₂ é possível estudar como ocorre a redução no sistema mesoporoso de ZrO₂-CeO₂. Na tabela 7.1 é apresentado o consumo de hidrogênio, temperatura dos picos e porcentagem de redução.

A figura 7.4(a) apresenta o perfil de TPR e a figura 7.4(b) a porcentagem de redução para as amostras de ZDC calcinadas a 540 °C. Observa-se que as amostras começam a consumir hidrogênio em temperaturas inferiores ao padrão de CeO₂. A presença de um primeiro pico nesse perfil indica a redução do Ce⁴⁺ superficiais e, também está relacionado com a área superficial. A amostra de 50% de CeO₂, com maior área superficial (tab. 4.2) e fases cristalinas cúbica e tetragonal, apresenta um primeiro pico de baixa temperatura mais pronunciado que as demais concentrações.

Figura 7.5: (a) Perfil do TPR e (b) porcentagem de redução para ZDC (c400 e c540).

Observa-se da figura 7.4(b) a redução do Ce^{4+} em relação a temperatura, onde as amostras de ZDC apresentam o início da redução a partir de 300 °C, diferente do padrão de CeO_2 , que começa a reduzir-se a partir de 750 °C. Da tabela 7.1, temos que o consumo de hidrogênio em mL/mmol de Ce apresenta um aumento para menor conteúdo de CeO_2 . A redução máxima de 41,1% ocorre para 50% de CeO_2 .

A partir da figura 7.5(a) foi possível observar que a área superficial maior de fato induz modificações no formato e temperaturas do primeiro pico do perfil de TPR. Como o primeiro pico está relacionado com a redução superficial dos íons do Ce^{4+} , o aumento da área superficial promove a reação de redução e provoca um deslocamento do perfil para temperaturas mais baixas. Mas, observando os valores de consumo e redução mais baixos em relação à calcinação a 540 °C, esse efeito pode ser competitivo com a redução do volume do material.

De acordo com a tabela 7.1, a amostra com 50% de CeO_2 apresentou o maior consumo de H_2 (em mL/mmol de Ce), que levou a uma maior porcentagem de redução, de 41,1%. Para 70 e 90% de CeO_2 , o consumo é praticamente igual, assim como a porcentagem de redução, em ~ 37%. Comparando a calcinação a 400 °C, temos um baixo consumo e, conseqüentemente, baixa redução, provavelmente pelo fato de possuir poros menores que a amostra de mesma concentração de CeO_2 , calcinada a 540 °C.

Tabela 7.1: Consumo de hidrogênio (em ml/g e em ml/mmol de Ce), temperatura dos picos ($T_{picos_{1,2}}$) e redução total das amostras de ZDC e o padrão de CeO_2 .

Amostras	Consumo de H_2 (ml/g, 25 °C, 1 atm)	Consumo de H_2 (mL/mmol de Ce)	T_{pico_1} (°C)	T_{pico_2} (°C)	R_{total} (%)
Z50C-c540	17,07	5,71	539,8	732,0	41,1
Z70C-c540	19,70	4,70	537,8	740,0	36,5
Z90C-c540	25,37	4,71	552,7	740,0	37,6
Z90C-c400	16,00	3,00	425/530	740,0	24,3
CeO_2 padrão	19,20	3,31	-	887,7	27,1

Foi possível observar que a intensidade do primeiro pico de TPR do CeO_2 aumenta com o aumento da área superficial, assim como a intensidade do segundo pico diminui com o aumento da área superficial, indicando que ocorre a competição entre a redução da superfície (primeiro pico) e volume (segundo pico) no CeO_2 .

Mas de uma maneira geral, independente do conteúdo de céria, os picos são deslocados para temperaturas mais baixas em relação ao padrão (de baixa área superficial). A reação de redução teve início a partir de 200 °C, já o padrão começa reduzir-se a partir de 700 °C.

Em relação às temperaturas dos picos de redução, os resultados são consistentes com os valores encontrados na literatura, apresentados na tabela 7.2. Observa-se que as diferenças nas temperaturas estão relacionadas com as características texturais e, conseqüentemente ao método de preparação desses materiais.

Tabela 7.2: Temperaturas dos picos dos perfis de TPR (T_{pico_1} , T_{pico_2}) de $Ce_xZr_yO_2$ de acordo com algumas referências da literatura.

$Ce_xZr_yO_2$	T_{pico_1} (°C)	T_{pico_2} (°C)	Referência
x=0,5; y=0,5	610	727	[106]
x=0,5; y=0,5	577	677	[31]
x=0,6; y=0,4	-	826	[110]
x=0,75; y=0,25	450	650	[112]
x=0,5; y=0,5	-	591	[108]
x=0,9; y=0,1	494	747	[56]
x=0,74; y=0,26	525	740	[114]
x=0,5; y=0,5	-	615	[115]
x=0,9; y=0,1	529	725	[116]
x=0,9; y=0,1 (c400)	553	740	esse trabalho
x=0,9; y=0,1 (c540)	425/530	740	esse trabalho

ZrO₂-CeO₂/Ni

Os resultados para ZDC/Ni encontram-se nas figuras 7.6 e 7.7, e na tabela 7.3. Os perfis de TPR apresentam um deslocamento para mais baixa temperatura em relação ao perfil do NiO padrão, com o começo da redução a partir de 200 °C.

O primeiro pico do perfil de TPR do NiO padrão corresponde à redução das espécies de NiO livres na superfície, o outro pico de baixa intensidade é atribuído ao fato que o NiO apresenta partículas

de tamanhos maiores e, nessas partículas, a redução ocorre de forma mais lenta, passando por uma etapa intermediária $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{\delta+} \rightarrow \text{Ni}^0$ [30, 113, 117, 118].

(a) Perfil do TPR para ZDC (c540)/Ni.

(b) Porcentagem de redução total (moles de Ni + Ce) para ZDC/Ni (c540).

Figura 7.6: Perfil de TPR convencional e porcentagem de redução da ZDC/Ni (c540) e o padrão de NiO.

(a) Perfil do TPR para ZDC (c400 e c540)/Ni.

(b) Porcentagem de redução total (moles de Ni + Ce) para ZDC/Ni (c400 e c540).

Figura 7.7: Perfil de TPR convencional e porcentagem de redução da ZDC/Ni, comparando ambas calcinações.

Os perfis do NiO suportado apresentaram picos mais estreitos, uma vez que as partículas de NiO formadas na matriz de ZDC são menores, portanto, facilitando a difusão e redução à temperaturas

mais baixas. Os picos de baixa intensidade podem ser atribuídos à redução do Ce^{4+} , o primeiro relacionado com a superfície e o segundo ao volume do Ce^{4+} . Os picos referentes à redução da ZDC também são deslocados para menores temperaturas, ou seja, a interação do NiO com o suporte também promove a redução do Ce^{4+} . Na calcinação a mais baixa temperatura (400 °C), há presença de só mais um pico após a redução do NiO. Como nesse caso a área superficial é maior, provavelmente a redução parcial da superfície do Ce^{4+} é dominante frente à redução do volume.

Tabela 7.3: Consumo de hidrogênio (em ml/g e em ml/mmol de Ce), temperatura dos picos ($T_{picos_{1,2}}$) e redução total das amostras de ZDC/Ni e o padrão de NiO.

Amostras	Consumo de H_2 (ml/g, 25 °C, 1 atm)	Consumo de H_2 (mL/mmol de Ce)	$T_{pic_{O_1}}$ (°C)	$T_{pic_{O_2}}$ (°C)	$T_{pic_{O_3}}$ (°C)	R_{total} (%)
Z50C-c540	169,49	78,73	318,9	503,6	647,7	76,2
Z70C-c540	161,13	75,38	306,2	495,7	652,4	73,9
Z90C-c540	175,31	81,44	322,2	515,3	686,9	78,8
Z90C-c400	223,35	103,75	317,5	609,7	-	100
NiO padrão	314,06	18,44 (Ni)	404,5	590,8	-	96,0

O maior consumo e consequentemente, maior porcentagem de redução ocorreu para Z90C/Ni, para ambas temperaturas de calcinação.

A redução total, na figuras 7.6(b) e 7.7(b), constituiu a redução referente a todos os moles redutíveis das amostras, ou seja, os moles de Ni e Ce, uma vez que não há como separar a redução do Ni e parte da redução de superfície do Ce^{4+} . Através da análise só do primeiro pico (referente a redução do Ni), todas as amostras reduzem 100% do NiO a Ni.

Assim como anteriormente, foram obtidos resultados consistentes com a literatura em relação à temperatura do pico de redução do NiO, representadas na tabela 7.4.

Tabela 7.4: Temperaturas dos picos de redução do NiO ($T_{pic_{NiO}}$) em perfis de TPR de $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2/\text{Ni}$ de acordo com algumas referências da literatura.

$\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2/z\%\text{Ni}$	$T_{pic_{NiO}}$ (°C)	Referência
x=0,2; y=0,8/ z=13	350/485	[53]
x=0,5; y=0,5/ z=15	410	[117]
x=0,75; y=0,25/ z=30	450	[119]
x=0,74; y=0,26/ z=30	350/375	[114]
x=0,75; y=0,25/ z=5	427	[120]
x=0,9; y=0,1/ z=20	386/481	[121]
x=0,9; y=0,1/ z=50	300	[29]
x=0,5; y=0,5/ z=10	445	[115]
x=0,8; y=0,2/ z=15	377	[113]
x=0,9; y=0,1/ z=60 (c400)	318	esse trabalho
x=0,9; y=0,1/ z=60 (c540)	322	esse trabalho

Algumas temperaturas são mais altas para menores quantidades de NiO na impregnação. Não há grande redução para menores quantidades de NiO, uma vez que há forte interação entre o suporte e o metal, diminuindo a quantidade de espécies livres que são reduzidas com maior facilidade [117].

Para o caso de 60% de impregnação de NiO há redução total a baixas temperaturas em relação a

outros materiais, devido à junção das características estruturais e propriedades texturais das amostras sintetizadas nesse trabalho.

Capítulo 8

Avaliação catalítica

A catálise é um processo no qual a velocidade de uma reação é influenciada pela adição de uma substância química para diminuir a barreira de ativação (E_a) e, então, alterar o mecanismo de reação, fornecendo assim um caminho alternativo de reação, com energia de ativação menor que o caminho convencional, como mostrado na figura 8.1. O papel do catalisador é permitir que as reações ocorram com maior velocidade e em temperaturas mais baixas [122].

Figura 8.1: Variação da velocidade da reação com a utilização de catalisador: a linha preta indica o caminho de reação normal, sem uso de catalisador. A linha vermelha o caminho de reação com a adição do catalisador [122].

De um modo geral, se uma reação for muito lenta, mesmo com um rendimento elevado, dificilmente terá aplicação industrial, porque o tempo de reação e consumo de energia são duas das variáveis a serem otimizadas pela indústria. Portanto, na indústria, a utilização dos catalisadores é de extrema importância, pois permite um “caminho” alternativo para que as reações ocorram com menor energia de ativação [122].

A catálise heterogênea apresenta-se com fases distintas, na qual em uma delas encontra-se o reagente e na outra o catalisador. Reagentes e produtos, que se encontram nas fases líquida ou

gasosa, permanecem ligados a uma superfície sólida (o catalisador) por meio de interações covalentes ou por adsorção. Desta forma, é possível separar eficientemente o produto formado do catalisador [122]. As vantagens da catálise heterogênea são: (i) separação catalisador-produtos; (ii) estabilidade e, (iii) fácil regeneração do catalisador. As desvantagens estão principalmente na vulnerabilidade à contaminação (com enxofre e formação de carbono); seletividade mais específica e cinética mais complexa.

8.1 Oxidação do metano

A oxidação direta de hidrocarbonetos secos como combustíveis para gerar energia elétrica tem potencial para acelerar o uso das células tipo SOFC para aplicações em transporte e distribuição de energia [29]. E, a combustão catalítica de metano é uma alternativa à combustão térmica convencional para produzir energia. Este método é vantajoso pelo fato da reação ocorrer em temperaturas mais baixas do que a reação correspondente em chama (1950 °C), dessa forma reduzindo a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x). Uma vez que a molécula de metano apresenta ligações C-H fortes, se torna difícil oxidá-la a baixas temperaturas (< 800 °C), requerendo um bom catalisador que possibilite essa reação. O desenvolvimento de catalisadores ativos para essa reação (tanto em condições ricas ou pobres em combustível) é de interesse na produção de energia e também na diminuição de emissões de gases do efeito estufa (da queima de combustíveis fósseis) [20, 29, 30, 116, 123, 124].

A reação de oxidação total do metano (e entalpia de formação) é dada por:

A reação de oxidação parcial do metano é dada por:

A reforma do metano com água é dada por:

Outras reações que podem ocorrer são [30, 125]:

A reação de formação de carbono “*craking*”/coque do metano:

A reação de Boudouard [30, 126]:

Formação de água:

A oxidação do CO:

Metais nobres como Pt, Pd e Rh, suportados em aluminas ou silício, têm a habilidade de dissociar a molécula de O_2 e as ligações de C-H em temperatura ambiente, mas em contrapartida são materiais de alto custo, assim, são substituídos por metais de transição ou terras raras. Os cátions desses óxidos de metais de transição e terras raras, apresentam diversos estados de oxidação, e alguns desses processos redox são reversíveis. Dentro desse grupo o CeO_2 e seus óxidos mistos são materiais importantes, uma vez que o CeO_2 apresenta alta atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos e alta capacidade de armazenamento de oxigênio [27, 41, 59, 106, 110].

Os catalisadores de Ni exibem boa atividade e seletividade para a formação de gás de síntese a partir de misturas de CH_4/O_2 . Devido ao seu baixo custo, são catalizadores interessantes para a reação de oxidação parcial e total de metano (figura 8.2).

(a) Comparação da conversão de CH_4 do Ni em suportes a base de ZrO_2 , CeO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, MgO , da conversão de CH_4 do Ni em função da temperatura para suportes de ZrO_2 , CeO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ em relação à razão O_2/CH_4 (adaptado ref. [117]).

Figura 8.2: Atividade catalítica do Ni suportado para conversão de CH_4 .

Entretanto, uma de suas desvantagens é a formação de compostos carbonáceos que encobrem o catalisador e acarretam na sua desativação. Portanto, o uso de suportes porosos de óxidos mistos de céria ao catalizador de Ni é importante para manter a atividade catalítica da camada ativa à baixas temperaturas, principalmente para aplicação em anodos de SOFC operando com temperaturas intermediárias [20, 29, 56, 113, 117, 118, 124, 128, 129].

Condições de experimentais

Os experimentos de conversão de metano foram realizados no laboratório de División Materiales Funcionales para Celdas de Combustible CINSO-UNIDEF-CONICET, Buenos Aires, Argentina com a supervisão da Profa. Inga. Dra. Susana A. Larrondo.

Os ensaios foram realizados de 350 a 650 °C (em escalas de ~50 °C). A alimentação foi realizada

com uma mistura de 2% (mol/mol) CH₄, 4% (mol/mol) O₂ e balanço de N₂, com fluxo volumétrico total de 333 cm³(CNPT)/min. A relação molar da alimentação de CH₄:O₂ corresponde à reação de oxidação total de metano (eq. 8.1.1).

As frações de conversão de metano e oxigênio foram calculadas da seguinte forma:

$$X_{CH_4} = \frac{(F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s)}{F_{CH_4}^e} 100\%. \quad (8.1.8)$$

$$X_{O_2} = \frac{(F_{O_2}^e - F_{O_2}^s)}{F_{O_2}^e} 100\% \quad (8.1.9)$$

em que $F_{CH_4}^e$ e $F_{O_2}^e$ são os fluxos molares de alimentação, e $F_{CH_4}^s$ e $F_{O_2}^s$, são os fluxos molares de saída do reator.

A produção de CO₂ foi definida como:

$$P_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^s}{F_{CH_4}^e} 100\% \quad (8.1.10)$$

na qual $F_{CO_2}^s$ corresponde ao fluxo de moles produzidos de CO₂ e, $F_{CH_4}^e$, o fluxo molar de entrada (alimentação do reator) de metano. O fluxo molar total foi corrigido por possíveis variações da condensação da água formada na reação que não é detetada pelo cromatógrafo, assim tomando o fluxo de nitrogênio como igual na entrada e na saída [20].

A seletividade expressa a quantidade que se produz de um determinado produto por mol do reativo na reação. Também permite distinguir se uma reação é favorecida com respeito a outras em um sistema em que podem ocorrer múltiplas reações [30]. A seletividade do CO₂ e do CO é dada por:

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^s}{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s}. \quad (8.1.11)$$

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}^s}{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s} \quad (8.1.12)$$

nos quais $F_{CO_2}^s$ é o fluxo de saída do CO₂ e F_{CO}^s é o fluxo de saída do CO. A seletividade da água foi calculada da mesma forma.

Os ensaios catalíticos foram realizados colocando 50 mg de catalisador num reator de leito fixo, feito de quartzo com 10 mm de diâmetro interno. O reator é colocado dentro de um forno, com controlador de temperatura. O controle de temperatura dentro do reator foi feito através de um termopar colocado no centro do leito catalítico, conectado a um termômetro externo e, o sistema operou em pressão atmosférica.

A relação massa de catalisador usada e diluente foi de 6:1 (50 mg de catalisador e 300 mg de diluente). O diluente foi utilizado a fim de reduzir pontos quentes dentro do reator e garantir a homogeneidade. O diluente é composto de um material cerâmico amorfo e inerte ($177 < d_{particula} < 297 \mu m$). O catalisador e o diluente são colocados entre dois tapumes de lã de quartzo, de forma que o leito catalítico tenha o tamanho de 10 mm, com o termopar no centro. O tubo de quartzo é colocado no centro do forno (onde se aumenta a temperatura).

A alimentação foi feita com gases de qualidade cromatográfica sendo estes, metano, nitrogênio e

ar sintético (20% oxigênio e 80% de nitrogênio). A vazão de entrada foi controlada com controladores de fluxo mássico. O sistema apresenta uma composição em que se pode circular a alimentação pelo reator, ou por uma derivação, para ajustar as composições de entrada (antes de medir a reação). Os gases de alimentação e produtos da reação foram determinados por meio de cromatografia gasosa, com um cromatógrafo Clarus 500 (Perkin Elmer), com um detetor de condutividade térmica (TCD e He como gás “carrier”) e válvula de injeção automática. Esse sistema de cromatografia tem uma coluna cromatográfica concêntrica tipo CTR1 de 6 pés de tamanho e diâmetro de 1/8 de polegada para a coluna exterior, e 1/4 de polegada para a coluna interior. A coluna interior tem preenchimento de uma mistura polimérica porosa, e a coluna exterior tem um interior preenchido com uma peneira molecular ativada. Nessa coluna é possível separar oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono. Na saída do reator há um leito de sílica gel para reter a água que se produz das reações de oxidação de metano [20].

A saída do cromatógrafo apresenta picos em relação ao tempo desde o momento em que os gases são injetados ao sistema. Cada substância apresenta um determinado tempo de permanência dentro da coluna cromatográfica. Para a determinação dos tempos de retenção, foram usados os gases puros, e a programação das condições de análise no cromatógrafo, otimizadas para identificar CH₄, CO, CO₂, O₂ e N₂. A calibração foi feita de forma a estabelecer uma relação entre a quantidade de substância injetada e o sinal obtido para essa quantidade. Para cada gás foi injetada uma quantidade conhecida (cada ponto foi medido até que o desvio entre medições fosse menor que 2%) e obter uma reta com a área do pico do sinal, gerando uma reta de calibração (ou fator de resposta) do cromatógrafo [20, 30].

8.2 Resultados

ZrO₂-CeO₂/Ni

Os resultados de conversão de CH₄ encontram-se na figura 8.3.

Figura 8.3: Conversão do CH₄: (a) em função da temperatura da reação, conversão de O₂ (b) em relação à conversão de CH₄, para para ZrO₂/Ni, em ambas temperaturas de calcinação. A linha tracejada (em vermelho) representa uma reta a 45°.

A avaliação catalítica foi realizada para os materiais com maior conteúdo de CeO₂ e consequentemente, os melhores resultados de TPR, como consumo de H₂ e capacidades de redução total (tabela 7.3), sem pré-redução.

Foi possível observar que a curva de conversão de metano da figura 8.3(a) apresenta uma forma sigmóide característica da reação [20, 125]. Observa-se que os materiais apresentaram valores significativos de conversão a partir de 450 °C. A temperatura que correspondente a 50% de conversão de metano é de 575 °C para a calcinação a 400 °C, e 535 °C para a calcinação a 540 °C. Materiais com 90% de CeO₂, sintetizados por métodos de gelificação-combustão com a mesma quantidade de NiO apresentaram temperaturas para 50% de conversão entre 630 °C [20] a 700 °C [30], indicando

que a preparação desses materiais apresenta boas condições de conversão a menores temperaturas.

De acordo com Larrondo et al. [29], há uma forte dependência da temperatura de redução e o salto na conversão de CH_4 para sólidos com distintos conteúdos de Ni. Dos resultados de TPR, o Ce^{4+} apresenta o pico de redução das espécies superficiais a partir de 510 °C. Portanto, a conversão do CH_4 ocorre mais facilmente para materiais com melhor capacidade de redução do Ce^{4+} , ou seja, maior quantidade de espécies móveis de oxigênio, que está diretamente relacionada com as características estruturais e texturais do material.

Para a conversão de O_2 em relação à conversão de CH_4 (fig. 8.3(b)), foi possível observar que os dados estão próximos à reta de inclinação a $\sim 45^\circ$, ou seja, existe uma boa correlação entre os valores de conversão desses gases.

A produção de CO_2 em relação à temperatura e conversão de metano se encontra na figura 8.4.

Figura 8.4: Produção de CO_2 : (a) em função da temperatura da reação e (b) em relação à conversão de CH_4 , para Z90C/Ni, em ambas temperaturas de calcinação. A linha tracejada (em vermelho) representa uma reta a 45° .

Foi possível observar a evolução da produção de CO_2 com a conversão de CH_4 . Nesse gráfico, os pontos experimentais se encontram distribuídos próximos à reta de 45° para praticamente todas as temperaturas. Para a calcinação a 540 °C, os pontos se encontram abaixo da reta, o que pode

indicar a formação de compostos carbonáceos.

A figura 8.5 apresenta a seletividade de CO_2 , $\text{CO} + \text{CO}_2$ e H_2O .

Figura 8.5: Seletividade de CO_2 , $\text{CO} + \text{CO}_2$ e H_2O para Z90C/Ni. Esquerda (c540), direita (c400).

A amostra calcinada a 400°C apresentou 100% de seletividade de CO_2 e $\text{CO} + \text{CO}_2$ para todas as temperaturas de reação. A amostra calcinada a 540°C apresentou seletividade em torno de 80-90%.

Esses resultados indicam que, independente da temperatura de calcinação e características estruturais/texturais, os materiais preparados podem também apresentar alta atividade catalítica para oxidação parcial de metano. A seletividade da água é mais baixa, pois ocorrem perdas na condensação da água no leito catalítico.

A tabela 8.1 apresenta a temperatura correspondente a 50% de conversão de CH_4 nas reações de reforma (eq. 8.1.3), oxidação total (eq. 8.1.1) e parcial (eq. 8.1.2), com materiais descritos na literatura em comparação com esse trabalho.

Tabela 8.1: Temperatura de 50% de conversão de CH_4 ($T_{50\%}$) para $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2/\text{Ni}$ de acordo com algumas referências da literatura.

$\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2/z\%\text{Ni}$	$T_{50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Reação	Referência
$x=0,75; y=0,25/ z=30$	750	Reforma	[119]
$x=0,75; y=0,25/ z=5$	700	Reforma	[120]
$x=0,5; y=0,5/ z=10$	560	Oxidação parcial	[129]
$x=0,9; y=0,1/ z=50$	650	Oxidação parcial	[29]
$x=0,5; y=0,5/ z=10$	800	Oxidação parcial	[115]
$x=0,8; y=0,2/ z=15$	580	Oxidação total	[127]
$x=0,9; y=0,1/ z=60$	630	Oxidação total	[20]
$x=0,9; y=0,1/ z=60$	700	Oxidação total	[30]
$x=0,9; y=0,1/ z=60$ (c400)	573	Oxidação total	esse trabalho
$x=0,9; y=0,1/ z=60$ (c540)	536	Oxidação total	esse trabalho

De acordo com a tabela 8.1, as temperaturas de 50% de conversão para os materiais desenvolvidos nesse trabalho são mais baixas em comparação com materiais de composição similar.

Capítulo 9

Avaliação Catalítica por meio de XANES “in-situ”

9.1 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

X-ray Absorption Fine-Structure (XAFS) é a modulação do coeficiente de absorção em energias próximas ou acima de uma borda de absorção de raios X. XAFS é também conhecida como *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS). A técnica de XAS é uma das mais poderosas ferramentas para mapear a estrutura local atômica de um determinado material. Com essa técnica é possível sondar um átomo específico, utilizando raios X de energia correspondente à energia de camada do elétron de caroço deste átomo. Então, a absorção desses raios X é monitorada como função da energia. O espectro exhibe oscilações que são resultado da influência da estrutura local sobre as ondas associadas ao fotoelétron emitido pelo átomo central. Através desse espectro é possível extrair informações como distâncias entre átomo absorvedor e seus vizinhos próximos, o número e o tipo desses vizinhos, o estado de oxidação do átomo absorvente, ou seja, parâmetros de estrutura local. Selecionando uma energia dos raios X diferente, é possível analisar um elemento diferente numa mesma amostra. Um aspecto fundamental de XAS é que é uma técnica de análise de curto alcance, o elemento alvo não necessita fazer parte de um grande domínio coerente de átomos. A amostra não necessita ter uma estrutura periódica [130–132].

A figura 9.1 apresenta um esquema experimental de XAS. O espectro da faixa de raios X completo emitido pela fonte síncrotrônica passa por uma fenda de entrada (que já colima o feixe) antes de entrar no monocromador de cristal duplo. Os raios X são difratados pelos planos do cristal, que estão inclinados de um ângulo θ em relação ao feixe incidente. Devido a condição de difração de Bragg, $\lambda_i = 2d \sin \theta$, somente raios X com energia $E = hc/\lambda_i$ são refletidos para fora do cristal. Diferentes energias dos raios X podem ser selecionadas dependendo do ângulo θ dos cristais. O feixe monocromático passa através de uma câmara de ionização que monitora a intensidade do feixe, I_0 , absorvendo parte do feixe. Então o feixe passa através da amostra, e a intensidade é medida novamente por uma segunda câmara (I). Tomando o log de (I/I_0) se obtém a absorção. Há possibilidade de medir a absorção da amostra medindo a intensidade da fluorescência de raios X com um detetor fora do

Figura 9.1: Esquema experimental de uma linha de absorção de raios X (adaptado ref. [131]).

caminho do feixe. Finalmente, o feixe passa por uma amostra de referência da qual a borda é conhecida e usada para correção da energia do feixe [131, 132].

De acordo com a figura 9.2 (a), o átomo absorvente (em azul) é mostrado cercado de outros átomos (em vermelho). Quando a energia do feixe de raios X é maior que a energia de ligação de um elétron de caroço do átomo absorvente, o elétron é liberado. De acordo com a fig. 9.2 (b) temos os primeiros orbitais do elétron de caroço: 1s, 2s, 2p_{1/2} e 2p_{3/2}.

A energia potencial de ionização é denotada por E_0 . Com a absorção de um fóton de energia E , o elétron passa por uma transição para um estado não ligado do contínuo e, por conservação de energia, apresenta a energia cinética ($E - E_0$).

Figura 9.2: (a) O átomo absorvente (em azul) é mostrado cercado de outros átomos vizinhos (em vermelho). (b) O diagrama esquemático de níveis de energia do átomo absorvente. (c) O salto abrupto simplificado nesse gráfico do espectro de absorção são as bordas de absorção, que correspondem à excitação de um elétron de um orbital específico (adaptado ref. [131]).

A borda de absorção devido a excitação do elétron 1s é chamada borda K, enquanto excitações de

ligações eletrônicas menos fortes $2s$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, são chamadas de L_I , L_{II} e L_{III} , respectivamente (fig 9.2 (c)) [131].

9.2 Espectroscopia de absorção de raios X na região da borda (XANES)

A absorção de raios X na região da borda se refere às oscilações que modificam a borda de absorção com extensão de até ~ 30 eV além da borda. Esta região do espectro de absorção é chamada de absorção de raios X na região da borda (XANES).

A região de XANES contém informação sobre o potencial de ionização e estado de oxidação de uma espécie química e também pode apresentar informações sobre estruturas moleculares específicas. As oscilações a partir de 30eV da borda de absorção correspondem a região de estrutura fina na absorção dos raios X (EXAFS). Essa região apresenta informações estruturais, como distância, tipo e número de átomos vizinhos. Um espectro completo de XAFS é apresentado na figura 9.3 e as diferenças de coordenação química de 2 compostos com o mesmo átomo central são apresentadas na figura 9.4.

A energia da borda de absorção depende do potencial de ionização E_0 do átomo absorvente, em geral E_0 aumenta quando o átomo absorvedor se apresenta num estado de oxidação mais elevado. Ou seja, a borda de absorção é deslocada para maior energia se o estado de oxidação é maior [130, 132].

Figura 9.3: A figura denota um espectro típico de XAFS de uma folha de Pt, pequenas oscilações modificam o coeficiente de absorção básico do átomo livre μ_0 (linha tracejada) (adaptado ref. [131]).

Através dos espectros de XANES é possível caracterizar o estado de oxidação de amostras, por exemplo, levantando uma curva de calibração, fazendo medidas de vários padrões com diferentes valências em função da energia. Também é possível analisar o estado de oxidação de uma amostra através de uma combinação linear de espectros padrões para cada estado de oxidação [130, 132].

(a) Características do espectro de XANES do composto Ba_2TiO_4 na borda K do Ti: pico de pré-borda (pre-edge), a borda de absorção (edge) e as oscilações de espalhamento múltiplo (XANES).

(b) O espectro de XANES é sensível à coordenação dos compostos, apresentando características distintas para os compostos de coordenação diferentes, Ba_2TiO_4 e $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$, medidos na borda K do Ti.

Figura 9.4: Características relevantes do espectro de XANES: sensível ao estado de oxidação e coordenação química (imagens adaptadas ref. [133]).

A região de XANES é bastante sensível a variações pequenas na estrutura, de forma que dois sítios podem ter um espectro de EXAFS idêntico, mas a região de XANES ser distinta. Essa sensibilidade, em parte, está relacionada com as diferenças geométricas entre sítios, alteradas pelos caminhos de espalhamento múltiplo. E, portanto, apresentando detalhes da vizinhança imediata à borda de absorção. Apesar da técnica ser amplamente utilizada e do progresso em interpretar os

espectros de XANES, ainda há muita diferença entre cálculos teóricos e observações experimentais. Diferentemente de EXAFS, que apresenta uma equação que descreve a oscilação do átomo absorvedor em relação aos vizinhos [130, 132, 134]. Portanto, é mais comum a comparação com espectros de compostos padrão na análise.

Na tabela 9.1 são apresentadas as informações obtidas em cada parte do espectro de XANES.

Tabela 9.1: Características do espectro de XANES de acordo com cada região do espectro [133].

Região	Transições	Informação
Pré-borda	Transições eletrônicas para estados ligados.	Geometria local em torno do
	Probabilidade de transição controlados por regras de seleção de dipolo.	átomo absorvedor. Dependência do estado de oxidação.
Borda	Define a borda de absorção e ionização de transições para estados do contínuo.	Dependência do estado de oxidação, borda principal desloca-se para energias maiores com aumento do estado de oxidação.
XANES	Parte dominada por ressonâncias de espalhamento múltiplo dos fotoelétrons ejetados.	Posição dos átomos vizinhos: distâncias interatômicas e ângulos de ligação. Espalhamento múltiplo pode ser elucidado a partir de cálculos “ <i>ab initio</i> ” (FEFF).

9.2.1 Borda K do Ni

Os espectros de XANES para o Ni metálico e o NiO, na borda K do Ni, são apresentados na figura 9.5.

Figura 9.5: Espectro de XANES do Ni (em azul) e NiO (em vermelho), na borda K do Ni.

Em particular, a borda K de absorção do Ni ocorre devido à transição de um elétron 1s do seu estado atômico de caroço até um estado final desocupado, seguindo as regras de seleção de dipolo

($\Delta l = \pm 1$) ou quadrupolo ($\Delta l = 0, \pm 2$) [135, 136].

A figura 9.5 apresenta as características do espectro de XANES do NiO e do Ni. No Ni metálico, o pico A* pode ser atribuído à transição $1s \rightarrow 3d$, facilitada pela formação da banda de hibridização dos níveis p-d do níquel [136, 137].

No NiO, o pico A corresponde também à transição $1s \rightarrow 3d$ (fig. 9.5). O pico A também pode estar relacionado com a simetria da primeira esfera de coordenação, a intensidade desse pico diminui com o aumento do número de coordenação [136, 138]. Os picos B/C (fig. 9.5) são associados à transição $1s \rightarrow 4p$ [135–138].

A energia da borda K do Ni é $E_K = 8333$ eV e do NiO, $E_K = 8345,8$ eV [139].

9.2.2 Borda L_{III} do Ce

Os espectros de XANES para o CeO_2 (Ce^{4+}) e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ce^{3+}) na borda L_{III} do Ce são apresentados na figura 9.6.

Figura 9.6: Espectro de XANES do CeO_2 (Ce^{4+} , em azul) e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ce^{3+} , em vermelho) na borda L_{III} do Ce.

As características dos espectros das bordas $L_{II,III}$ são devidas às transições eletrônicas $2p \rightarrow nd$. Para o caso particular do Ce, a borda L_{III} , refere-se às transições $2p \rightarrow 5d$ [140].

Na figura 9.6, observa-se que cinco picos fazem parte do espectro de XANES do CeO_2 (Ce^{4+}): A, B, C, D e E. O pico de pré-borda de baixa intensidade A corresponde à transição $2p_{3/2} \rightarrow 4f$ [141]. Essa transição é uma consequência da sobreposição dos níveis 4f e 5d do Ce.

Os picos B e D ocorrem devido ao desdobramento do campo cristalino cúbico dos estados 5d do Ce, a separação de energia entre esses picos é de $\sim 3,5$ eV. O pico E é atribuído a contribuição de um estado final de configuração diferente ($2p_{3/2} \rightarrow 4f^0 5d$) [140].

O pico C (fig. 9.6), muito intenso para o espectro do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ce^{3+}), ocorre devido às transições de dipolo permitidas do Ce, do 2p ao estado final $4f^1 5d$, que caracteriza o estado trivalente

do Ce [140].

A energia da borda L_{III} do Ce^{4+} é $E_{L_{III}} = 5725$ eV e a energia correspondente ao pico C, que caracteriza o Ce^{3+} é de $E_{picoC} = 5725,5$ eV [140].

Condições experimentais

Os experimentos de XANES *in-situ* na borda L_{III} do Ce e na borda K do Ni foram realizadas na linha D06A-DXAS de absorção dispersiva de raios X do LNLS, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, SP.

Os experimentos de XANES *in-situ* foram realizados com a finalidade de observar o estado de oxidação do catalisador durante reações em atmosfera redutora e de oxidação do CH_4 . Em especial a borda L_{III} do Ce exibe picos distintos de absorção, associados ao estado Ce^{3+} e Ce^{4+} , ou seja, nessa borda é possível obter o estado de redução do Ce durante as reações estudadas [142]. A borda K do Ni foi investigada também com o objetivo de observar o estado de oxidação do $Ni \longleftrightarrow NiO$ durante as reações.

Figura 9.7: Esquema de um experimento de XANES “*in-situ*”. O sincrotron gera os raios X, que são selecionados de acordo com a energia através de cristais monocromadores, seguidos de câmaras de ionização. O feixe passa pela amostra, que está dentro do forno, sobre uma determinada atmosfera (dada através de controladores mássicos) e temperatura controlada através do termopar do forno. Os gases são analisados através de um espectrômetro de massas durante a reação (adaptado ref. [133]).

As medidas foram realizadas em modo de transmissão, com um monocromador de Si(111) e uma câmara CCD como detector. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas com ≈ 6 mg de amostra e diluídas com nitreto de boro (BN). Para cada borda medida foi feita uma pastilha diferente da mesma amostra. As pastilhas foram colocadas num porta-amostra especial que é encaixado ao lado do termopar e dentro do forno tubular de quartzo.

As amostras foram medidas durante várias reações de redução com 5% H_2/He (TPRx, $x = 1, 2$,

3, 4) e misturas de 20% CH₄:5% O₂ (balanço de He) com razões de 2:1, 1:1 e 1:2, entre 400 e 600 °C. A figura 9.8 apresenta os passos do experimento realizado. Após cada processo com CH₄ ou CH₄:O₂, foi realizado um processo de redução com 5% H₂/He. As reações foram monitoradas com um espectrômetro de massa. Os processos detalhados com os gases são colocados na tabela 9.2.

Figura 9.8: Rampa de temperatura das reações que ocorreram durante o experimento de XANES na borda K do Ni e na borda L_{III} do Ce.

Tabela 9.2: Processos, gases e temperaturas do experimento de XANES *in-situ*.

#	Processo	Gases	Temperatura
P1	TPR1	5% H ₂ /He	25 a 600 °C + 30min no TPR
P2	CH ₄	20% CH ₄ /He	600 a 400 °C
P3	TPR2	5% H ₂ /He	400 a 600 °C
P4	CH ₄ :O ₂ (2:1)	20% CH ₄ /He e 5% O ₂ /He	600 a 400 °C
P5	TPR3	5% H ₂ /He	400 a 600 °C
P6	CH ₄ :O ₂ (1:1)	20% CH ₄ /He e 5% O ₂ /He	600 a 400 °C
P7	TPR4	5% H ₂ /He	400 a 600 °C
P8	CH ₄ :O ₂ (1:2)	20% CH ₄ /He e 5% O ₂ /He	25 a 600 °C

Após a rampa descrita na figura 9.8 a amostra foi submetida a um novo processo sob a atmosfera de CH₄:O₂ com razão (1:2) (oxidação total), de temperatura ambiente até 600 °C (P8).

Os dados foram analisados através de uma combinação linear de espectros utilizando os espectros dos padrões. A combinação linear de espectros [143] foi realizada com o programa Athena [144] (da suíte de programas iFEFFIT 1.2.11, 2008), exemplificado na figura 9.9. Nesse programa foi possível retirar o “background”, normalizar a absorção dos espectros, calibrar as energias e alinhar os espectros [144].

A combinação linear dos espectros LCF (“*Linear Combination Fitting*”) foi realizada com os parâmetros:

1. Estados de oxidação (pesos) w positivos: $0 < w < 1$.
2. Soma dos pesos é igual a 1: $\sum w = 1$.
3. O fator de concordância $R < 0,02$: onde $R = \frac{\sum[(f_{\text{dados}} - f_{\text{fit}})^2]}{\sum(f_{\text{dados}})^2}$ [144].

(a) LCF para Z90C/Ni (c540) na borda L_{III} do Ce.

(b) LCF para Z90C/Ni (c540) na borda K do Ni.

Figura 9.9: Espectros de XANES na (a) na borda L_{III} do Ce e, (b) Borda K do Ni. Onde μ é o espectro da amostra (em azul), em vermelho está o resultado do ajuste e, em verde, a diferença entre o calculado e o experimental (as barras em cinza representam o intervalo onde o ajuste foi feito).

9.3 Resultados

ZrO₂-CeO₂/Ni

Borda K do Ni

A figura 9.10 apresenta os espectros de XANES para ZDC/Ni, tanto no estado oxidado (NiO) quanto reduzido (Ni).

(a) ZDC/Ni na borda K do Ni, amostras em estado oxidado.

(b) ZDC/Ni na borda K do Ni, amostras em estado reduzido.

Figura 9.10: (a) ZDC/Ni no início do experimento, com espectro similar ao NiO padrão. (b) ZDC/Ni após a reação de redução (TPR1), juntamente com o espectro da folha de Ni metálico.

Os espectros de XANES para ZDC/Ni apresentam características muito semelhantes para o estado completamente oxidado do NiO, indicando que as partículas de NiO na ZDC apresentam a

mesma coordenação química que o NiO padrão. Para o estado reduzido, os espectros das amostras apresentaram um amortecimento das oscilações após a borda, e esse efeito pode estar relacionado à desordem local dos átomos de Ni nas amostras [135].

A borda K do Ni foi medida com objetivo de avaliar o comportamento do Ni como catalisador durante as reações propostas, na ordem: TPR1 $\rightarrow$ CH₄ $\rightarrow$ TPR2 $\rightarrow$ CH₄:O₂ (2:1) $\rightarrow$ TPR3 $\rightarrow$ CH₄:O₂ (1:1) $\rightarrow$ TPR4 $\rightarrow$ CH₄:O₂ (1:2). Dessa forma os resultados da combinação linear de espectros (LCF) são apresentados juntamente com o resultado do espectrômetro de massas. Como os resultados foram similares para todos os conteúdos de CeO₂ estudados, foi escolhida apenas a amostra Z90C/Ni na apresentação gráfica dos resultados.

A figura 9.11 apresenta o resultados do LCF (espécies de Ni), junto com os sinais do espectrômetro de massa para Z90C/Ni para o primeiro processo de redução (TPR1).

Figura 9.11: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR1, para Z90C/Ni na borda K do Ni.

A tabela 9.3 apresenta as temperaturas e a porcentagem de redução do NiO durante o TPR1, para todos os conteúdos de CeO₂ estudados.

Tabela 9.3: Temperatura (T_{TPR1}) e porcentagem de redução (R_{TPR1}) do NiO para ZDC/Ni (c540), na borda K do Ni.

Amostra	T_{TPR1} (°C)	R_{TPR1} (%)
Z50C/Ni	571,5	98,6
Z70C/Ni	500,0	99,5
Z90C/Ni	475,5	100
NiO padrão	600,0	100

A reação de redução do níquel é dada por: $\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l,g)}$. Para todos os conteúdos de CeO_2 , o NiO foi reduzido a Ni abaixo das temperaturas exibidas pelo padrão de NiO , medido nas mesmas condições, assim como nos experimentos de TPR convencional (tabela 7.3).

A partir dos sinais do espectrômetro de massa, foram observados os sinais de formação de água e consumo de hidrogênio. No primeiro estágio de redução (TPR1), em 600 °C, ocorreu consumo da água e redução do CO_2 , que usualmente fica adsorvido na superfície do CeO_2 [20], em CO e H_2 (eq. 8.1.7).

Após o TPR1, a figura 9.12 apresenta os resultados com a injeção do CH_4 .

Figura 9.12: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação com CH_4 , para Z90C/Ni na borda K do Ni.

De acordo com a figura 9.12, após a reação com 20% de CH_4 , para todos os conteúdos de CeO_2 , o Ni permaneceu reduzido durante a reação, com consumo de metano e formação de CO . O que sugere a ocorrência da reforma do metano com água do TPR1, a formação de H_2 ocorre em 600 °C, por volta de 100 minutos de reação. Foi possível observar também a formação de compostos carbonáceos, a partir de sinais de compostos CH_x que não são o do CH_4 .

De acordo com o mecanismo de reação proposto por Dong et. al. para o Ni suportado em ZDC, em reações de oxidação parcial do metano, o CH_4 é adsorvido na superfície do Ni e se dissocia em C e H_2 . Algumas espécies de carbono reagem com o oxigênio ativadas pelo Ni para produzir CO , enquanto outras migram para a interface entre o ZDC e o Ni e obtém oxigênio difundido através da rede do suporte e, também produzir CO [145]. O esquema da reação é representada na figura 9.13.

Figura 9.13: Esquema do mecanismo de oxidação parcial do metano em Ni/ZDC (ZDC = azul, Ni = vermelho) proposto por Dong et al [145] (desenho obtido do “software” LEGO Digital DesignerTM, em <http://www.1dd.lego.com>).

A figura 9.14 apresenta o resultados do LCF, junto com os sinais do espectrômetro de massas para Z90C/Ni para o segundo processo de redução (TPR2).

Figura 9.14: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR2, para Z90C/Ni na borda K do Ni.

No segundo estágio de redução (TPR2) todas as amostras já estavam em estado reduzido (não houve oxidação após a reação com CH_4), por volta de 98,4% para Z50C/Ni, 95,3% para Z70C/Ni e 100% para Z90C/Ni. Observando os resultados do espectrômetro de massa, foi observado um sinal referente a espécies carbonáceas hidrogenadas (sinal CH_x). Há baixa formação de água em relação ao primeiro estágio de redução (TPR1, fig. 9.11) e formação de CO, provavelmente formada com difusão de íons O^{2-} da rede com espécies de carbono formadas na superfície após a injeção de CH_4 [145].

Após o TPR2, a figura 9.15 apresenta os resultados com a injeção do $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (2:1).

Figura 9.15: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (2:1), para Z90C/Ni na borda K do Ni.

Na reação parcial de oxidação do metano (eq. 8.1.2), $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (2:1), ocorreu o consumo de metano, oxigênio e formação de CO e hidrogênio. Ocorreu a formação de H_2 apenas em 600 °C. Assim que a temperatura abaixa para ~ 500 °C, observa-se a reoxidação do Ni.

A figura 9.16 apresenta o resultados para Z90C/Ni para o terceiro processo de redução (TPR3). A tabela 9.4 apresenta as temperaturas e a porcentagem de redução do NiO durante o terceiro processo de redução, TPR3.

Após a injeção da primeira reação com CH_4 e O_2 , o Ni se reoxidou-se em torno de 50%, mas ao ser recolocado sob atmosfera redutora, a partir de 430 °C, ocorreu sua redução novamente. Em 600 °C, todas as amostras apresentaram redução completa do Ni. Novamente foi observado o sinal de espécies carbobáceas, CH_x . Além dos compostos carbonáceos hidrogenados, foram detetados sinais do CO e CO_2 , além de uma pequena formação de hidrogênio, provavelmente da oxidação do CO

Figura 9.16: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR3, para Z90C/Ni na borda K do Ni.

Tabela 9.4: Temperatura (T_{TPR3}) e porcentagem de redução (R_{TPR3}) do NiO para ZDC/Ni (c540), na borda K do Ni.

Amostra	T_{TPR3} (°C)	R_{TPR3} (%)
Z50C/Ni	598,0	100
Z70C/Ni	452,0	100
Z90C/Ni	600,0	96,6
NiO padrão	600,0	98,5

liberado.

Os catalisadores de Ni, em geral, apresentam desativação por espécies carbonáceas formadas na superfície do Ni [20,30], de acordo com as reações descritas no capítulo de avaliação catalítica (cap. 8). Portanto, assim que os materiais foram submetidos à atmosfera de H_2 , ocorreu uma reativação do catalisador, dada pela hidrogenação das espécies carbonáceas.

Após o TPR3, a figura 9.17 apresenta os resultados com a injeção do $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:1). Assim como a razão (2:1), a reação de oxidação parcial também ocorreu na razão (1:1), com formação do CO e H_2 em 600 °C. Não há grandes diferenças nos sinais de formação dos produtos, nos dados do espectrômetro de massa para as razões de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de (2:1) e (1:1).

Figura 9.17: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação CH₄:O₂ (1:1), para Z90C/Ni na borda K do Ni.

A figura 9.18 apresenta o resultados para Z90C/Ni para o quarto processo de redução (TPR4).

Figura 9.18: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR4, para Z90C/Ni na borda K do Ni.

A tabela 9.5 apresenta as temperaturas e a porcentagem de redução do NiO durante o quarto processo de redução, TPR4. Assim como os demais processos de redução, as amostras retornaram

ao estado de redução de $\sim 100\%$ Ni em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Provavelmente não ocorreram outras reações, pois não foi atingida a temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ nessa etapa.

Tabela 9.5: Temperatura (T_{TPR4}) e porcentagem de redução (R_{TPR4}) do NiO para ZDC/Ni (c540), na borda K do Ni.

Amostra	T_{TPR4} ($^{\circ}\text{C}$)	R_{TPR4} (%)
Z50C/Ni	583,5	98,8
Z70C/Ni	430,0	100
Z90C/Ni	583,0	97,0
NiO padrão	600,0	96,8

Após o TPR4, a figura 9.19 apresenta os resultados com a injeção do $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:2). Como o programa não permitiu realizar a continuação da rampa mostrada na figura 9.8, as amostras foram submetidas a uma nova rampa até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, em oxidação total de CH_4 (eq. 8.1.1).

Figura 9.19: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:2), para Z90C/Ni na borda K do Ni.

Na reação de oxidação total do metano, foram observados o sinal correspondente a H_2O e CO_2 . Assim como os dados da avaliação catalítica realizada anteriormente, foi observado que a reação começa a partir dos $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Avaliando os resultados para o NiO padrão, medido nas mesmas condições, as reações começam somente em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, esses resultados apontam a melhoria da atividade catalítica do Ni suportado em ZDC em atmosfera de CH_4 .

Borda L_{III} do Ce

A figura 9.20 apresenta os espectros de XANES para ZDC/Ni, tanto no estado oxidado (como CeO_2) quanto reduzido (CeO_{2-x}).

(a) ZDC/Ni na borda L_{III} do Ce, amostras em estado oxidado.

(b) ZDC/Ni na borda L_{III} do Ce, amostras em estado reduzido.

Figura 9.20: (a) ZDC/Ni no início do experimento, com espectro similar ao CeO_2 padrão. (b) ZDC/Ni após a reação de redução (TPR1), juntamente com o espectro do nitrato de cério, $Ce(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$.

Assim como na borda K do Ni, os espectros de XANES para ZDC/Ni na borda L_{III} do Ce apresentam características muito semelhantes para o estado completamente oxidado, CeO_2 . Para

o estado reduzido, as amostras apresentam características do pico C (fig. 9.6) pronunciada, mas ainda com algumas oscilações provenientes do estado Ce^{4+} , uma vez que as amostras não chegaram a reduzir-se completamente nesse experimento.

O papel do óxido de cério é manter a pressão do oxigênio na vizinhança do metal que funciona como catalisador através da mudança de valência $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Dessa forma foi avaliada a capacidade das amostras de ZDC/Ni em mudar de valência durante as reações propostas, na ordem: TPR1 $\rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{TPR2} \rightarrow \text{CH}_4:\text{O}_2$ (2:1) $\rightarrow \text{TPR3} \rightarrow \text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:1) $\rightarrow \text{TPR4} \rightarrow \text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:2). Os resultados da combinação linear de espectros (LCF) são apresentados com os sinais do espectrômetro de massa. Assim como na borda K do Ni, foi escolhida apenas a amostra Z90C/Ni na apresentação dos resultados.

As figuras 9.21 e 9.22 apresentam os resultados as espécies de Ce, junto com os sinais do espectrômetro de massas para Z90C/Ni, respectivamente para a primeira reação de redução (fig. 9.21) e com CH_4 (fig. 9.22).

Figura 9.21: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR1, para Z90C/Ni na borda L_{III} do Ce.

A tabela 9.6 apresenta as temperaturas e a porcentagem de redução do CeO_2 durante o TPR1, para todos os conteúdos de CeO_2 . A reação de redução do CeO_2 é dada por: $2\text{CeO}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l,g)} + \text{Ce}_2\text{O}_{3(s)}$. Assim como na borda K do Ni, são observados a formação de água e consumo de hidrogênio no TPR1.

Tabela 9.6: Temperatura (T_{TPR1}) e porcentagem de redução (R_{TPR1}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.

Amostra	T_{TPR1} (°C)	R_{TPR1} (%)
Z50C/Ni	600	46,5
Z70C/Ni	600	54,7
Z90C/Ni	600	41,0

Não há como comparar diretamente com a redução do Ce^{4+} no ZDC/Ni obtido por TPR convencional pois parte da redução do Ni pode ter sobreposto o picos do Ce^{4+} superficial (cap. 7). Dessa forma a maior redução ocorreu para 70% de CeO_2 , pois além de apresentar maior área superficial, as partículas de NiO formadas nessa amostra são menores em relação aos demais teores de céria.

Figura 9.22: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação com CH_4 , para Z90C/Ni na borda K do Ni.

Diferentemente da borda K do Ni, durante a reação com CH_4 (fig. 9.22) o Ce volta a se oxidar. Uma hipótese seria a redução do CO_2 (eq. 8.1.7), em que $2CO_2 + H_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$, uma vez que há ainda a presença do hidrogênio da reação anterior, formação de CO e oxigênio (provavelmente vindo junto do He), que seria responsável pela reoxidação o Ce.

Na reação TPR2, depois da reação com CH_4 , também foi detetado o sinal CH_x , referente a espécies carbonáceas hidrogenadas e a redução é muito menor do que a primeira etapa. Provavelmente causada pela decomposição do CH_4 em carbono (eq. 8.1.4), pois o sinal do hidrogênio foi muito

mais baixo. Foi possível observar que o Ce atingiu maior estado de redução assim que permanece mais tempo em 600 °C. Após o consumo de hidrogênio, ocorreu um pico de formação antes do corte do gás, provavelmente da reação de oxidação do CO (eq. 8.1.7), pois ocorre a formação de CO₂ e H₂.

Figura 9.23: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR2, para Z90C/Ni na borda L_{III} do Ce.

Tabela 9.7: Temperatura (T_{TPR2}) e porcentagem de redução (R_{TPR2}) do CeO₂ para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.

Amostra	T_{TPR2} (°C)	R_{TPR2} (%)
Z50C/Ni	600	12,5
Z70C/Ni	600	24,4
Z90C/Ni	600	11,7

Após o TPR2, a figura 9.24 apresenta os resultados com a injeção do CH₄:O₂ (2:1), reação parcial de oxidação do metano (eq. 8.1.2).

Na reação de oxidação parcial de CH₄ (2:1) (fig. 9.24), foram observados a formação de H₂ (em 600 °C) e CO₂. Observou-se que o ZDC/Ni oxida-se completamente até o estado Ce⁴⁺ em 500 °C, mantendo o Ni reduzido, por volta de 50% (fig. 9.15).

A figura 9.25 apresenta o resultados para Z90C/Ni para o terceiro processo de redução (TPR3). E a tabela 9.8 apresenta as temperaturas e a porcentagem de redução do CeO₂ durante o terceiro

Figura 9.24: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (2:1), para ZrO₂/Ni na borda L_{III} do Ce.

processo de redução, TPR3.

Figura 9.25: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR3, para ZrO₂/Ni na borda L_{III} do Ce.

Tabela 9.8: Temperatura (T_{TPR3}) e porcentagem de redução (R_{TPR3}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.

Amostra	T_{TPR3} (°C)	R_{TPR3} (%)
Z50C/Ni	600	9,4
Z70C/Ni	600	23,2
Z90C/Ni	600	13,0

A partir dos dados dos processos TPR2 e TPR3, pode-se observar que o Ce não apresentou a mesma redução que no primeiro processo, TPR1, da mesma forma que o Ni, na borda K do Ni. Durante o TPR3 também foi possível observar a produção de H_2 , logo após o consumo de água e CO, indicando novamente a oxidação do CO (eq. 8.1.7).

Após o terceiro processo de redução, foi realizada outra oxidação parcial do $\text{CH}_4:\text{O}_2$ com razão (1:1), na figura 9.26. Assim como na reação parcial anterior, foi obtido CO e H_2 .

Figura 9.26: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:1), para Z90C/Ni na borda L_{III} do Ce.

A figura 9.27 apresenta os resultados para Z90C/Ni para o quarto processo de redução (TPR4), e a tabela 9.9 apresenta as temperaturas e a porcentagem de redução do CeO_2 durante o quarto processo. Assim como os demais TPR's, as amostras retornaram ao estado de redução aproximado dos estágios TPR2 e TPR3. Provavelmente o Ce não se reduziu mais pois a amostra não permaneceu tempo suficiente em 600 °C antes do início da próxima reação.

Figura 9.27: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa no TPR4, para Z90C/Ni na borda L_{III} do Ce.

Figura 9.28: (a) Resultados do LCF e, (b) resultados do espectrômetro de massa na reação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:2), para Z90C/Ni na borda L_{III} do Ce.

Na reação de oxidação total do metano, $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (1:2) (eq. 8.1.1), também ocorreu formação

Tabela 9.9: Temperatura (T_{TPR4}) e porcentagem de redução (R_{TPR4}) do CeO_2 para ZDC/Ni (c540), na L_{III} do Ce.

Amostra	T_{TPR4} (°C)	R_{TPR4} (%)
Z50C/Ni	583,0	13,0
Z70C/Ni	583,0	24,1
Z90C/Ni	583,0	13,4

de água e CO_2 , a reação começa a partir de 400 °C, concordando com os dados na Borda K do Ni e atividade catalítica (cap. 8).

A partir dos experimentos, foi possível observar que os materiais com alto conteúdo de céria apresentaram reversibilidade de oxirredução, além de atividade catalítica a baixas temperaturas para oxidação total, parcial do CH_4 e oxidação do CO. Os resultados para ambas as bordas são complementares, indicando o que ocorre com o suporte e catalisador durante as reações.

Experimentos de XANES “*in situ*” similares de redução e oxidação para ZDC sintetizado através do método de gelificação-combustão são apresentados na figura 9.29 [116].

Figura 9.29: Esquerda: resultados da porcentagem de redução (α) obtido por XANES na borda L_{III} do Ce em comparação com TPR convencional para (a) amostra sintetizada com glicina (GS) e (b) com lisina (LS), em atmosfera redutora (5% H_2/He). Direita: resultados da oxidação (5% O_2/He) das amostras reduzidas (c) GS e (d) LS (adaptado ref. [116]).

Tanto para os resultados de XANES quanto para os dados de TPR convencional observa-se que

as amostras GS e LS atingem as mesmas porcentagens de redução obtidas nesse trabalho apenas em 800 °C [116]. Assim como a oxidação das amostras após a redução, as amostras de ZDC/Ni nesse trabalho apresentam a oxidação rápida, durante as reações de oxidação parcial e total de CH₄.

Capítulo 10

Avaliação Eletrocatalítica

10.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Espectroscopia de impedância eletroquímica ("*Electrochemical Impedance Spectroscopy*", EIS) é uma técnica empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. É um método não destrutivo utilizado para estudar distintos processos físicos e químicos que ocorrem na interface entre o eletrólito e eletrodo da célula. Através desse tipo de análise é possível obter informação da cinética dos processos que ocorrem nos eletrodos.

A técnica consiste em realizar variações de pequena magnitude, do tipo senóide, ao redor de um ponto de operação pré estabelecido, numa faixa de frequências. Ao aplicar o potencial $V(t)$, se produz um fluxo de corrente que passa através dos diferentes elementos de circuito. Esses elementos têm uma certa resposta característica de impedância (Z) e ângulo de fase (Φ).

A impedância Z é definida como a resistência de um circuito de corrente alternada, analogamente à Lei de Ohm de um circuito de corrente contínua, temos que:

$$Z = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}. \quad (10.1.1)$$

Em que:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t). \quad (10.1.2)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \Phi). \quad (10.1.3)$$

nos quais V corresponde ao valor instantâneo do potencial, V_0 a amplitude máxima e ω a frequência angular $\omega = 2\pi\nu$, $I(t)$ é a corrente associada, que apresenta a mesma frequência ω de $V(t)$, mas defasada de uma fase Φ . Para um comportamento puramente resistivo, a fase da corrente é nula.

Portanto, da definição da impedância temos que é possível representá-la como um número complexo, da forma $Z = Z' + iZ''$, onde Z' é a componente real de Z e Z'' , a componente imaginária [146].

De forma que a representação gráfica da impedância mais utilizada é a representação no plano complexo, chamada de diagrama de Nyquist. Esse gráfico é representado por um diagrama de $-Z''$ no eixo y (convenção eletroquímica) e Z' no eixo x. O diagrama de Bode é dado pela representação do logaritmo do módulo da impedância, o ângulo da fase Φ em relação ao logaritmo da frequência. Exemplos de diagrama de Nyquist e de Bode encontram-se na figura 10.1.

Figura 10.1: Representação esquemática da impedância, (a) pelo diagrama de Nyquist, à esquerda e, (b) o diagrama de Bode, à direita (figura adaptada de [123]) [146].

Ambas representações contêm, a princípio, a mesma informação e podem ser transformadas uma na outra. A diferença entre o diagrama de Nyquist e o de Bode é que no diagrama de Bode as frequências estão claramente identificadas. Dependendo dos dados obtidos, uma representação pode ser preferida à outra.

A partir do diagrama de Nyquist (fig. 10.1(a)) é possível obter uma série de informações, entre elas:

- A resistência de polarização R_p , que corresponde à parte puramente ôhmica da resistência do eletrodo (intersecção no eixo real para baixas frequências).
- A contribuição da resistência do eletrólito R_e , determinada pela parte de altas frequências do diagrama de Nyquist, na intersecção com o eixo real Z' .
- A frequência de relaxação ω^* ($\omega^*RC=1$), que é o valor dado para o máximo de $-Z''$. No caso de vários processos de relaxação, existem as respectivas frequências ω , identificadas nos máximos locais do diagrama de Nyquist.

Os espectros de impedância eletroquímica usualmente são analisados fazendo um ajuste dos dados por meio de circuitos equivalentes, que consistem de resistências, capacitores e indutores. A maior dificuldade desse método é relacionar cada elemento do circuito a fenômenos físicos e químicos e deconvoluir o espectro [123, 146].

10.1.1 Circuitos equivalentes

Para obter informação sobre os processos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos se utiliza da análise de circuitos equivalentes. Este método consiste em construir, a partir de elementos de circuito como resistências, indutores e capacitores, um circuito cujo espectro de impedância ajuste os dados experimentais.

A tabela 10.1 apresenta os elementos de circuito mais comuns, sua relação entre a voltagem/corrente e a impedância. A figura 10.2(a) apresenta a representação no diagrama de Nyquist para esses elementos.

Tabela 10.1: Voltagem/corrente e impedância para elementos simples

Componentes	Voltagem/Corrente	Impedância
Resistor	$V = IR$	$Z = R$
Indutor	$V = L (dI/dt)$	$Z = i\omega L$
Capacitor	$V = C (dV/dt)$	$Z = 1/i\omega C$

(a) Diagrama de Nyquist para elementos simples. (b) Diagrama de Nyquist para alguns circuitos.

Figura 10.2: Diagramas de Nyquist de acordo com os elementos e circuitos [147].

De acordo com a tabela 10.1, a impedância de um resistor é independente da frequência e apresenta apenas componente real, assim a corrente que passa pelo resistor sempre está em fase com a voltagem. Portanto sua representação no diagrama de Nyquist é dada por um ponto no eixo real (fig. 10.2(a)).

A impedância do indutor aumenta à medida que aumenta a frequência, assim o indutor apresenta apenas componente imaginária no diagrama de Nyquist (fig. 10.2(a)). Portanto, a corrente de um

indutor está defasada de 90° em relação à voltagem.

Para o capacitor, a impedância aumenta na medida que a frequência diminui. Assim como o indutor, o capacitor apresenta apenas componente imaginária (fig. 10.2(a)). A corrente de um capacitor está defasada de -90° em relação à voltagem [146, 147]. A impedância é modificada à medida que elementos são colocados num circuito, de acordo com a figura 10.2(b).

Como estão envolvidos muitos processos de transferência de carga no ânodo de uma célula a combustível operando com hidrogênio ou metano, esses circuitos apresentam elementos mais complexos. Esses elementos necessitam incluir processos de transferência de carga, de espécies móveis, difusão, etc.. Os processos de transferência de carga são representados por resistências, enquanto que as características das cargas espaciais que se difundem nas camadas eletroquímicas são representadas por capacitores.

Elemento de fase constante, CPE

É um elemento que pode ser usado para modelar a resposta de sistemas não homogêneos, como nas interfaces entre eletrólito e eletrodos. A impedância do CPE é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (10.1.4)$$

onde Q é a admitância ($1/|Z|$) quando a frequência $\omega = 1$ rad/s (unidade Ss^n). Como consequência, o ângulo de fase da impedância do elemento CPE é independente da frequência, com valor de $-(90n)$ graus. Quando $n=1$, a impedância é a mesma para um capacitor, onde $Q=C$ (com o ângulo um pouco menor que 90°) [20, 146].

Elemento Warburg short (W_S)

Quando a reação eletroquímica é controlada pelo transporte de massa difusivo, a impedância resultante é descrita pela impedância tipo Warburg. O elemento de Warburg short é usado para modelar sistemas com difusão semi-infinita de eletrodos planos. A impedância desse elemento é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{R_W}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \tanh(W_S \sqrt{i\omega}) \quad (10.1.5)$$

na qual R_W é o coeficiente de Warburg, dado por:

$$R_W = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_{S,O}}} + \frac{1}{i \sqrt{D_R C_{S,R}}} \right). \quad (10.1.6)$$

Em unidades de $\Omega/\sqrt{s}$, é a constante de Warburg, em que R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, A a área do eletrodo, D o coeficiente de difusão, $C_{S,O-Ou-R}$ as concentrações superficiais das espécies oxidadas (O) e reduzidas (R).

E o outro parâmetro, W_S , é dado por:

$$W_S = \frac{L}{\sqrt{D}} \quad (10.1.7)$$

na qual L é a espessura da camada de difusão de Nernst [146].

Essas equações são derivadas da solução da equação de difusão de um meio semi-infinito. O modelo do elemento Warburg representa situações ideais, em que os gradientes de concentração são importantes em distâncias de tamanho inferior às distâncias de difusão. Na prática, para a maioria dos sistemas, a difusão ocorre através de distâncias finitas [146].

Elemento Gerischer (G)

Esse elemento modela o comportamento de eletrodos porosos, que implicam processos de difusão acoplados com reações químicas. É caracterizado por um parâmetro de admitância Y_0 ($Y=1/z$), em unidade de $Ss^{1/2}$, e uma constante de velocidade K_a (unidade s^{-1}). As equações para a admitância e impedância são, respectivamente:

$$Y(\omega) = Y_0 \sqrt{K_a + i\omega}. \quad (10.1.8)$$

$$Z(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{K_a + i\omega}}. \quad (10.1.9)$$

Y_0 pode ser usado para calcular o coeficiente de difusão das espécies móveis, usando a mesma equação do coeficiente de Warburg $A_W = 1/\sqrt{2}Y_0$. Para alta frequência, temos:

$$Z(\omega \gg K_a) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2i\omega}}. \quad (10.1.10)$$

E, na região de baixas frequências:

$$Z'(\omega = 0) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{K_a}}. \quad (10.1.11)$$

10.1.2 EIS para eletrodos de condutividade mista

A caracterização eletrocatalítica de materiais para SOFCs é de extrema importância, uma vez que os eletrodos desses dispositivos são compósitos de condutividade eletrônica, condutividade iônica e cataliticamente ativos, com sítios ativos eletrocatalíticos [148]. A partir dessa caracterização é possível determinar a resistência que cada componente oferece à passagem de corrente e através disso, obter a condutividade do material [14, 146, 149].

Uma vez que a célula é estimulada eletricamente ocorrem uma quantidade de processos microscópicos que dão como resultado a resposta elétrica do eletrodo. Esses fenômenos incluem a transferência de elétrons da parte condutora e transferência de elétrons da interface eletrodo-eletrólito que se originam, em um dado ambiente, devido a reações de oxidação/redução. Dessa forma a corrente depende da resistência dos eletrodos e eletrólito, que depende da velocidade da reação química na interface eletrodo-eletrólito [150].

Adler et al. [149] propõem que a impedância do sistema pode ser atribuída principalmente aos processos de transferência de carga. Esses processos envolvem qualquer etapa do mecanismo de reação que envolva cargas sobre o efeito de gradientes elétricos, proporcional ao fluxo de corrente. E, também para processos em que não há transferência de cargas, ou seja, relacionado a etapas em

que envolvam espécies neutras sobre efeito de gradientes de potencial químico independentemente da corrente [149].

Levando em conta esses processos, a impedância pode ser dividida nas seguintes contribuições:

$$Z = R_{\text{eletrólito}} + Z_{\text{interface}} + Z_{\text{química}} \quad (10.1.12)$$

em que $R_{\text{eletrólito}}$ é a resistência do eletrólito, $Z_{\text{interface}}$ é a impedância dos processos de transferência de íons e elétrons na interface eletrodo-coletor de corrente e eletrodo-eletrólito, $Z_{\text{química}}$ é dada pela contribuição dos processos que não envolvem transferência de carga, como a difusão dos gases dentro e fora do eletrodo [30, 149].

Figura 10.3: Diagrama de Nyquist do esquema do modelo ALS (Adler-Lane-Steele) para um eletrodo poroso de condutividade mista. Os processos de transferência de carga são somados em série ($R_{\text{eletrólito}}$ e $Z_{\text{interface}}$). Os processos em que não há transferência de carga são representados por $Z_{\text{química}}$ (adaptado ref. [149]).

Na figura 10.3, temos a representação do diagrama de Nyquist das contribuições da impedância da equação 10.1.12 em relação à interface eletrodo-eletrólito. Dessa forma, o processo de transferência da corrente eletrônica, seguido da transferência para corrente iônica são processos rápidos em comparação à reação química que ocorre no eletrólito.

Condições experimentais

Os experimentos de EIS foram realizados no laboratório de División de Materiales Funcionales para Celdas de Combustible CINSO-UNIDEF-CONICET, Buenos Aires, Argentina com a supervisão da Profa. Inga. Dra. Susana A. Larrondo.

As medições foram realizadas em 5 e 7% molar de H_2 (com balanço de N_2 , umidificado com 3% de água) e 5% molar de CH_4 (balanço de N_2) com vazão de 80 mL(nas CNTP)/min [20]. A célula ficou posicionada dentro de um tubo de quartzo, que se posiciona no centro de um forno. As medições em cada atmosfera foram feitas com um potenciostato/galvanostato Autolab com FRA acoplado, com uma voltagem aplicada de 20 mV (seno simples) e varredura de frequências de 1 MHz a 10 mHz. Foram medidas as temperaturas de 750, 700, 650 e 600 °C.

O forno foi programado para subir a temperatura a 10 °C/min, em atmosfera de N_2 , até 300 °C, então a atmosfera foi modificada para 5 ou 7% de H_2 , para que o NiO se reduzisse até a primeira temperatura de medição, de 750 °C. Os dados foram coletados através do “software” de controle do Autolab, NOVA (1.5 e 1.8). Primeiro estabilizou-se a temperatura a 750 °C, realizou-se a medida, depois o forno foi programado para baixar a temperatura até 700 °C, assim por diante foram medidas as demais temperaturas.

Para os experimentos em CH_4 , a amostra foi reduzida em um fluxo de 80 mL(nas CNTP)/min de 5% molar de H_2 (balanço de N_2) e, ao chegar a 750 °C, o fluxo foi modificado para 5% molar CH_4 (balanço de N_2), onde aguardou-se estabilizar a temperatura e a atmosfera por cerca de 30min antes de cada medida.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando uma célula simétrica, ou seja, na configuração ânodo/eletrólito/ânodo, utilizando eletrólitos de SDC-17¹ comercial (Fuel Cell Materials). A preparação das amostras consistiu em pintar os eletrólitos de SDC com as amostras de ZDC/Ni, descritas abaixo:

- **Eletrólitos:** Para a preparação dos eletrólitos de SDC, foi utilizada uma matriz de 1,2 cm de diâmetro. Cerca de 300 mg de SDC foi prensado a 2 ton/cm² por cerca de 1,5 min. As pastilhas foram sinterizadas em forno tubular, com taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1450°C e mantidas nessa temperatura por 2 horas. Depois de sinterizadas, as pastilhas foram medidas (massa, espessura e diâmetro) e através da densidade teórica da SDC, foi calculada a porosidade. Foram utilizadas as pastilhas com porosidade $\epsilon \leq 5\%$. Antes da pintura com o ânodo, as pastilhas foram lixadas com uma lixa d'água para que tenham uma certa rugosidade (para que a fixação da pintura seja maior).
- **Ânodos:** Para cada amostra de ZDC/Ni foram feitas duas pastilhas. Para a pintura dos ânodos, se utilizou cerca de 50 mg de amostra e ~0,3 mL de Decoflux WB 41 (Zschimmer-Schwarz). Somente o centro do eletrólito foi pintado, com ajuda de um adesivo para certificar que a área pintada do ânodo seria sempre a mesma, e com 2 camadas de pintura em cada lado (cerca de 30 min de intervalo de secagem entre cada camada). A pintura nas pastilhas foi fixada a 1000 °C por 2 horas, a 5 °C/min [20].

¹Céria dopada com samária

- **Contato de Pt:** Assim que a pintura dos ânodos foi fixada, foram pintadas mais 2 camadas de platina (pintura de platina em etanol) em cada lado da pastilha, para formar o contato elétrico e deixar a superfície do ânodo mais regular. A platina foi fixada em 850 °C por 30 min a 5 °C/min [20]. Foi feito um eletrólito de SDC só com 2 camadas de platina, para avaliar a resistência apenas do eletrólito.

A figura 10.4 apresenta um esquema dos elementos do experimento com célula simétrica e, a figura 10.4(b) apresenta os eletrólitos de SDC que passaram pelo processo de pintura e sinterização.

(a) Esquema da montagem das amostras para os experimentos de EIS com célula simétrica na configuração ânodo/eletrólito/ânodo (adaptado ref. [151]).

(b) Da esquerda pra direita: (1) Pastilha de SDC sem sinterizar, (2) pastilha depois de sinterizada, (3) pastilha depois de fixar a pintura do anodo, (4) após fixação com Pt e, por último, (5) pastilha depois da medida na célula (raio do eletrodo de 6 mm).

(c) Posicionamento da pastilha entre os contatos de platina na célula para os ensaios eletroquímicos.

Figura 10.4: Esquema de preparação do experimento de EIS.

10.2 Resultados

ZrO₂-CeO₂/Ni

Os resultados de EIS para Z90C/Ni em 5% H₂, 7% H₂ e 5% CH₄, encontram-se na figura 10.5.

Figura 10.5: Espectros de impedância eletroquímica para Z90C/Ni (c540) em 750, 700, 650 e 600 °C, para todas atmosferas. (a) 5% H₂; (b) 7% H₂; (c) 5% CH₄. (d) apresenta em detalhe o formato do espectro para 5% H₂ a 650 °C.

Os espectros foram subtraídos da resistência de polarização do eletrólito e centrados na origem do diagrama. De acordo com a figura 10.5, os espectros de EIS apresentam um comportamento aproximadamente linear na região de altas frequências e apenas um arco dominante para os espectros de alta temperatura. Esse tipo de espectro assimétrico, apresentado em detalhe na figura 10.5(d), com formato de "meia-gota" é característico de processos de controle de difusão e comum em materiais que apresentam condutividade mista iônica/eletrônica [152, 153]. Ou seja, as amostras de ZDC/Ni desenvolvidas apresentam comportamento característico de materiais de condutividade mista iônica e eletrônica, provavelmente devido sua estrutura nanoporosa, com alta dispersão do NiO, que aumenta a área ativa do eletrodo [154].

Como mostrado na figura 10.3 o espectro de EIS apresenta vários arcos, que representam os

processos que ocorrem em etapas, simultaneamente no interior do grão, na fronteira do grão e na região do eletrólito/ânodo onde ocorre a reação eletroquímica [19, 149, 154]. Nesse caso, temos um arco principal de baixa frequência, característico da difusão dos íons O^{2-} através dos eletrodos, sugerindo que as impedâncias de transferência de carga, representadas pelo arco de alta frequência que aparece para temperaturas mais baixas, são muito pequenas em relação à difusão [149, 153].

Os espectros na atmosfera de H_2 apresentam arcos de mesma ordem de magnitude. Quanto maior a concentração de hidrogênio, menores são os arcos do espectro, ou seja, menor é a resistência de polarização do ânodo. Ao trocar a atmosfera de hidrogênio para metano, os arcos dos espectros aumentam muito mais à medida que a temperatura diminui, indicando maior resistividade do ânodo em atmosfera de CH_4 . Esse aumento da resistência específica pode ser atribuído à baixa reatividade do CH_4 comparado ao H_2 , nessa faixa de temperatura estudada. A diferença de desempenho do CH_4 e do H_2 como combustível diminui à medida que a temperatura de operação da célula aumenta [124, 153].

10.2.1 Resistência específica, ASR

A partir dos dados de EIS da figura 10.5, foi possível calcular os valores da resistência específica (ASR) para cada temperatura. A resistência específica foi calculada a partir da área total do eletrodo (A) e da resistência de polarização (R_p), de acordo com a expressão:

$$ASR = \frac{R_p A}{2} \quad (10.2.1)$$

Os resultados para as ASR's de acordo com cada temperatura e atmosfera são apresentados na figura 10.6(a) para 5% H_2 , a figura 10.6(b) contém os resultados para 7% de H_2 , e a figura 10.6(c), para 5% de CH_4 . Os resultados são apresentados com um gráfico ("plot") de Arrhenius, ou seja, log (ASR) ($\Omega \text{ cm}^2$) em função de $1000/T$ (T corresponde à temperatura, em Kelvin).

Como as curvas não cortaram o eixo x (como exemplificado na figura 10.1(a)), foi necessário fazer um ajuste para obter o corte e calcular R_p (subtraindo o valor da resistência do eletrólito, R_e). Através do programa ZView (Scribner Associates, Inc. versão 2.9b) foi possível simular semicírculos para saber exatamente onde a curva cortaria o eixo x e assim, calcular R_p e a ASR. Nesse caso em que a ASR foi calculada para o espectro como um todo, ela compreende todos os processos de reação, como no interior do grão, na região de fronteira do grão e finalmente, na região da reação eletroquímica. A ASR também está relacionada com a estrutura de poros do ânodo [20, 154].

A resistência específica é menor para maior concentração de H_2 , para todas as amostras e temperaturas medidas. A tabela 10.2 apresenta uma comparação dos valores para a amostra de Z90C/Ni e para o eletrólito de SDC só com platina.

A partir da figura 10.6(a) e 10.6(b) foi possível observar que os valores de ASR são menores em todas as temperaturas para o maior conteúdo de CeO_2 , efeito mais evidente na concentração de 7% de H_2 (fig. 10.6(b)). Para o eletrólito, ocorre o mesmo efeito, há uma diminuição de quase metade da ASR em 7% de H_2 (tab. 10.2). Assim como para ambas concentrações de H_2 , para 5% CH_4 a ASR é menor para maior teor de CeO_2 para todas as temperaturas estudadas, principalmente na faixa de mais baixa temperatura (650-600 °C).

Figura 10.6: Gráfico de Arrhenius da ASR em 750, 700, 650 e 600 °C, nas atmosferas de 5% H₂, 7% H₂ e 5% CH₄, para Z90C/Ni (c540).

Tabela 10.2: Valores de ASR para a amostra Z90C/Ni (c540), em todas as temperaturas medidas, juntamente com o eletrólito de SDC comercial, a 5% e 7% de H₂.

Temperatura	ASR _{5%H₂}	ASR _{7%H₂}	ASR _{5%H₂} ^{SDC}	ASR _{7%H₂} ^{SDC}
750	0,0421(4)	0,02939(22)	0,02546(10)	0,01765(14)
700	0,0835(6)	0,0689(5)	0,0625(3)	0,0404(3)
650	0,2391(17)	0,1630(13)	0,1483(8)	0,1034(8)
600	0,571(4)	0,428(3)	0,4177(20)	0,2864(21)

A tabela 10.3 apresenta uma comparação de valores de ASR para diferentes materiais da literatura e os obtidos nesse trabalho.

Apesar dos materiais desenvolvidos nesse trabalho apresentarem valores inferiores de ASR, a comparação com outros resultados deve ser feita de maneira cautelosa devido à diferenças da micro/nanoestrutura dos diferentes materiais durante os experimentos de EIS em célula simétrica [153]. Mas é importante salientar que foram obtidos valores de ASR menores ou compatíveis com materiais convencionais, como Ni-YSZ [157], materiais sintetizados por gelificação-combustão [20, 30, 153] e materiais sintetizados pelo método réplica [154].

Tabela 10.3: Valores de ASR, temperatura (T_{ASR}) em que a ASR foi calculada, atmosfera correspondente e material (ânodo//eletrólito) para algumas referências da literatura.

ASR (Ωcm^2)	T_{ASR} ($^{\circ}\text{C}$)	Atmosfera	Material (ânodo//eletrólito)	Referência
0,25	675	5% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	Ni-GDC//GDC	[154]
~0,33	700	5% H_2	CeO_2 //GDC	[153]
3,4	600	5% H_2	CeO_2 //GDC	[153]
0,17	700	5% H_2	$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ //GDC	[153]
1,4	600	5% H_2	$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ //GDC	[153]
>20	700	9% $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	GDC//YSZ	[155]
0,98	700	H_2 puro	$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ //LSGM	[156]
0,24	700	95% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	Ni//YSZ	[157]
0,51	900	5% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	LSCM//YSZ	[158]
0,07	700	5% H_2/N_2	Cu-Ni/ZDC//SDC	[30]
0,11	700	5% H_2/N_2	Ni/ZDC//SDC	[20]
0,084	700	5% H_2/N_2	Ni/ZDC//SDC	esse trabalho
9,8	700	5% CH_4	CeO_2 //GDC	[153]
5,8	700	5% CH_4	$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ //GDC	[153]
>30	700	CH_4 puro	GDC//YSZ	[155]
1,0	750	5% $\text{CH}_4/3\%\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	Cu-Ni/ZDC//SDC	[30]
0,80	750	5% $\text{CH}_4/3\%\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	Ni/ZDC//SDC	[20]
0,97	750	5% $\text{CH}_4/3\%\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	Ni/ZDC//SDC	esse trabalho

10.2.2 Simulações de circuitos equivalentes

As simulações dos circuitos equivalentes foram realizadas com o programa Zview (Scribner Associates, Inc. versão 2.9b) para a amostra Z90C/Ni, por apresentar a menor ASR.

Os circuitos foram montados de acordo com a figura 10.7(a), circuito com elemento Warburg, e figura 10.7(b), circuito com elemento Gerischer.

Figura 10.7: Circuitos equivalentes testados [20].

Foram testados dois circuitos, para avaliar principalmente a difusão na nanoestrutura do ânodo (elemento Gerischer), comparado a um modelo de difusão simples (elemento Warburg).

O circuito Warburg consistiu de um elemento de indutância (L_e) ligado em série com uma resistência (R_e), que descrevem um artefato de acoplamento com o FRA. Um resistor (R_1), em paralelo

com um elemento de fase constante (CPE), em série com um elemento Warburg (W).

O circuito Gerischer apresentou um elemento de indutância (Le) ligado em série com uma resistência (Re), um resistor (R_2), em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), em série com um elemento Gerischer (G). A figura 10.8 representa o diagrama de Nyquist teórico com o formato característico da curva para os dois circuitos.

Figura 10.8: Diagrama de Nyquist teórico para o elemento Gerischer (à esquerda) e elemento Warburg (à direita) (adaptado ref. [159]).

A qualidade do ajuste foi avaliada com os resultados de χ^2 calculados pelo programa Zview. Como a variância entre as frequências não é igual para cada intervalo de frequência medido (a variância aumenta com o aumento da frequência), o χ^2 nesse caso é dado como um fator de convergência do ajuste, assim quanto melhor o ajuste, mais baixo é o valor do parâmetro. Valores satisfatórios de χ^2 para esses ajustes são menores que 10^{-3} [20]. Um exemplo de ajuste do programa pode ser mostrado na figura 10.9.

Figura 10.9: Exemplo de ajuste no Zview do circuito Warburg, para Z90C/Ni (c540) a 700 °C. À esquerda, diagrama de Nyquist e à direita, diagrama de Bode.

Circuito Warburg

No circuito com o elemento Warburg (fig. 10.7(a)), tem-se os seguintes parâmetros relevantes do ajuste: R_1 , que é resistência acoplada ao CPE (parte resistiva do sistema), R_W , sendo a resistência do elemento Warburg; e L^2/D é o parâmetro relacionado ao tempo de difusão característico do sistema (W_S)² (eq. 10.1.7). A figura 10.10 apresenta os resultados do ajuste.

(a) Simulação do espectro de Z90C/Ni (c540) a 700°C em 5% de H₂.

(b) Gráfico de Arrhenius dos parâmetros do circuito Warburg: R_1 , R_W e L^2/D .

Figura 10.10: Resultados do ajuste para o circuito Warburg.

De acordo com a figura 10.10(b), as resistências aumentam com a diminuição da temperatura e de forma CH₄ 5% > H₂ 5% > H₂ 7%, assim como calculado anteriormente para a ASR. Todos os

ajustes realizados no programa Zview apresentaram $\chi^2 < 10^{-3}$.

A resistência R_1 , em paralelo com o CPE, poderia ser interpretada como o modelo da reação de oxidação do H_2 , que ocorre na interface do eletrodo em contato com o H_2 , sendo:

Nesse caso, os íons O^{2-} são cedidos da rede da ZDC. No caso da reação ocorrer no ponto triplo ânodo/eletrólito/combustível, os íons podem ser cedidos também do eletrólito de SDC. A interpretação do circuito equivalente com o elemento Warburg foi dada pela difusão dos ânions O^{2-} na rede da ZrO_2 - CeO_2 .

No caso do hidrogênio, dada a rapidez da difusão da fase gasosa (em relação ao CH_4 , por exemplo) e a facilidade da sua dissociação e adsorção, esse parâmetro está relacionado com o processo difusivo iônico no ânodo. Dessa forma, o parâmetro L^2/D , corresponde a um tempo característico de difusão dos íons de oxigênio, que aumenta com a diminuição da temperatura. L^2/D apresenta um comportamento similar para ambas concentrações de H_2 (o que é esperado, uma vez que só a concentração do gás muda). Ou seja, a difusão ocorre mais rapidamente para maiores temperaturas.

Já com o CH_4 , não está claro quais são os processos que governam o mecanismo de difusão, uma vez que ocorrem diversas reações, portanto o parâmetro L^2/D não corresponde somente à difusão iônica. Quando ocorre a troca da atmosfera redutora para CH_4 com água, os gases reagem com o ZDC/Ni e possivelmente formaram-se CO e H_2 (eq. 8.1.3), assim como a decomposição/formação de coque, formando carbono sólido e H_2 , formação de água, oxidação do CO em CO_2 , etc. (figura 9.13).

De acordo com os resultados de XANES "in-situ" (cap. 9), durante o processo com 20% de CH_4 , na figura 9.12, ocorre produção de H_2 e CO, mas como a entalpia da reação da quebra do CH_4 é menor, provavelmente a primeira reação que ocorre é a dissociação do CH_4 em carbono e hidrogênio e esse carbono, em contato com os íons da rede, pode ser oxidado, formando CO [145]. Portanto, o parâmetro de difusão L^2/D a priori deve estar relacionado com a dissociação do CH_4 em carbono, e assim que a temperatura diminui, o rendimento da reação diminui, assim L^2/D aumenta.

Circuito Gerischer

No circuito com o elemento Gerischer (fig. 10.7(b)), temos os seguintes parâmetros relevantes do ajuste: R_2 , que representa a resistência em paralelo ao CPE, Y_0 é o coeficiente de admitância e K_a representa uma constante de velocidade de reação. A figura 10.11 apresenta os resultados do ajuste.

A interpretação do circuito equivalente com o elemento Gerischer é de um processo de difusão (de coeficiente Y_0), acoplado com uma reação química (de coeficiente K_a). No regime de altas frequências, o formato do espectro de impedância é parecido com o elemento Warburg, mas na região de baixa frequências a dispersão é distinta, exemplificada na fig. 10.8. O elemento Gerischer é aplicado para o caso de difusão de O^{2-} superficiais em combinação com uma transferência de carga entre a atmosfera e a superfície do ânodo [160].

(a) Simulação do espectro de Z90C/Ni (c540) a 700°C em 5% de H₂. (b) Gráfico de Arrhenius dos parâmetros do circuito G: R_2 , Y_0 e K_a .

Figura 10.11: Resultados do ajuste para o circuito Gerischer.

O parâmetro K_a correspondeu à constante de velocidade da reação eletroquímica [20], ou seja, quanto maior a temperatura, maior a velocidade da reação no ânodo. Já o parâmetro Y_0 é proporcional a concentração das espécies de O^{2-} que estão se difundindo, que também diminuem com a diminuição da temperatura. Ou seja, as reações ocorrem mais rapidamente a maiores temperaturas. Todos os ajustes realizados no programa Zview apresentaram $\chi^2 < 10^{-3}$.

A resistência R_2 é muito maior para CH₄ do que para H₂, concordando com a tendência dos valores de ASR calculados previamente. Como esperado, R_2 aumenta com a diminuição da temperatura. Essa resistência é responsável pela transferência de cargas no processo de reação eletroquímica [153].

Para as duas concentrações de H_2 , a constante de velocidade K_a diminui com a diminuição da temperatura, assim como a difusão iônica, Y_0 .

No caso do CH_4 , K_a apresenta uma diminuição muito maior com a diminuição da temperatura do que para H_2 , devido à quantidade de reações que ocorrem com o metano. Assim como o parâmetro Y_0 , ele é superior para CH_4 , pois como há uma maior quantidade de reações acontecendo, há uma difusão maior de espécies, de uma maneira geral, em comparação com apenas a dissociação do H_2 .

Avaliando os ajustes para os dois circuitos estudados, foram obtidos melhores resultados para o circuito Gerischer, uma vez que os parâmetros Y_0 e K_a apresentaram comportamento de Arrhenius (linear com relação ao inverso da temperatura). Esse comportamento indica que os ajustes são confiáveis [153].

De maneira geral, o desempenho desses eletrodos é dominado pela reação química que ocorre no ânodo/eletrolito (e não pela difusão eletroquímica), que está ligado principalmente às características texturais e estruturais desses materiais.

Capítulo 11

Considerações finais

“Even the smallest person can change the course of the future.”

Galadriel, The Lord of the Rings - J. R. R. Tolkien

11.1 Sumarização dos resultados

O método de síntese foi desenvolvido a partir da metodologia de síntese de materiais mesoporosos ordenados para a produção de novos materiais a base de óxidos de zircônio e cério. Foi utilizado o polímero P-123 e os cloretos de Zr/Ce como precursores dos óxidos. O diferencial desse método em relação à materiais sintetizados principalmente via gelificação-combustão [20, 30], está na baixa temperatura de preparação com tratamento hidrotérmico em autoclave a 80 °C, o que caracteriza menor gasto energético na síntese desses materiais.

Dentre as propriedades estruturais, avaliadas por difração de raios X, foram obtidos materiais com estrutura cristalográfica bifásica, compostos da fase cúbica tipo fluorita $Fm\bar{3}m$ e da fase tetragonal $P4_2/nmc$. A fração da fase cristalina cúbica apresentou um aumento sistemático com o conteúdo de CeO_2 , assim como o tamanho de cristalito para a estrutura cúbica. A fase única cúbica, $Fm\bar{3}m$, foi obtida somente para 90% de CeO_2 depois de calcinado até 400 °C (Z90C-c400). Foi observado que a retenção da fase única da estrutura cúbica está relacionada com o tamanho de cristalito crítico da fase tetragonal, abaixo de 8 nm. Após a incorporação com NiO não ocorreram modificações estruturais na ZDC, como esperado. O teste de homogeneidade até 1000 °C para Z90C/Ni-c540 revelou que esse material, mesmo sendo bifásico, não apresentou segregação de fases, apenas o aumento do tamanho de cristalito, que é esperado ao se elevar a temperatura de calcinação desses materiais [82].

As características morfológicas e texturais foram avaliadas por diversas técnicas independentes. De acordo com os resultados de adsorção/dessorção de N_2 a área superficial desses materiais ficou em 30-45 m²/g e a distribuição de diâmetro médio de poros alargou-se com o aumento do teor de CeO_2 . O volume de poros, assim como o diâmetro médio dos poros também aumenta com o aumento do teor de CeO_2 . A calcinação até 400 °C apresentou um aumento de ~ 4 vezes da área superficial, maior quantidade de microporos, tamanho de poro ~ 5 vezes menor e o mesmo volume de poros

que a calcinação até 540 °C. Após a impregnação com NiO, a área superficial foi aumentada em ~ 28% devido às partículas de NiO formadas fora da matriz de ZDC e o volume de poros permaneceu o mesmo, ou seja, ocorreu o recobrimento da ZDC com NiO. As imagens de SEM e TEM apontaram aglomerados cristalinos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, formando um sistema bicontínuo, aleatório e sem forma definida. Os poros, que se encontram entre esses aglomerados, variam de tamanho e formato, com tamanho médio compatível com resultados de adsorção/dessorção de N_2 e XRD. Após a incorporação com NiO foi observada a modificação do formato das partículas, devido ao recobrimento da ZDC pelo NiO. As imagens de EDS apresentaram principalmente, a homogeneidade dos materiais de ZDC e o recobrimento do NiO após a impregnação. Os resultados de SAXS revelaram a formação de um sistema poroso sem ordenação de poros, com duas densidades (poros/partículas de ZDC), de acordo com as imagens de microscopia eletrônica. Observou-se uma matriz mais densa para maiores teores de CeO_2 . O método IFT para as simulações das distribuições de intensidade, volume e número revelou sistemas altamente polidispersos com distribuição de tamanho de poros larga. A calcinação até 400 °C apresentou uma distribuição mais estreita, assim como nos resultados de NAI. Após a incorporação com o NiO os materiais apresentaram propriedades texturais similares independentemente do teor de céria. Foram observadas distribuições de volume e número mais estreitas, provavelmente provenientes das partículas de NiO formadas fora da ZDC.

Da capacidade de redução avaliada por TPR foi observado que independente do teor de CeO_2 , os picos do perfil de TPR são deslocados para temperaturas mais baixas em relação ao padrão de CeO_2 , a porcentagem de redução do Ce^{+4} foi maior e ocorreu à menores temperaturas do que o padrão de CeO_2 . Ou seja, a inclusão da ZrO_2 foi imprescindível para o aumento dos defeitos na rede e, consequentemente, o aumento das vacâncias na ZDC, elevando sua capacidade de redução. A redução máxima do Ce^{+4} foi de 41,1%, obtida para o menor teor de CeO_2 . Foi observado que a redução dos íons do Ce^{+4} superficiais apresentou uma competição com a redução do volume, principalmente para a amostra calcinada até 400 °C, provavelmente devido aos poros e partículas de tamanho menor. O perfil de TPR para ZDC/Ni apresentou picos mais estreitos que o padrão de NiO, já que as partículas de NiO formadas na matriz de ZDC são menores, facilitando a difusão e redução à temperaturas mais baixas [29]. As temperaturas dos picos dos perfis também foram deslocadas para temperaturas mais baixas, além disso, os picos subsequentes que são característicos da redução do CeO_2 também foram deslocados para menores temperaturas que o ZDC sem Ni, revelando uma sinergia entre o catalisador e o suporte. O maior consumo de H_2 e consequentemente, maior porcentagem de redução ocorreu para Z90C/Ni, para ambas temperaturas de calcinação.

Os materiais com maior conteúdo de CeO_2 (Z90C/Ni) apresentaram maiores porcentagens de redução, portanto essas amostras foram escolhidas para a avaliação catalítica. Para ambas temperaturas de calcinação, a conversão de metano começou a partir de 450 °C e há uma boa correlação entre conversão de CH_4/O_2 e produção de CO_2 . Portanto, ambas temperaturas de calcinação apresentaram atividade catalítica similar, praticamente independente das características estruturais (fase cristalográfica única ou bifásica) e texturais. A temperatura de 50% de conversão dos materiais desse trabalho foi menor do que materiais sintetizados por processos de gelificação-combustão medidos nas mesmas condições [20]. A técnica de XANES “*in-situ*” revelou principalmente a oxidação/redução dos ZDC/Ni durante reações controladas por um espectrômetro de massa. A partir dos resultados,

na borda K do Ni e na borda L_{III} do Ce, foi possível observar que todos os conteúdos de CeO₂ são ativos para oxidação parcial e total de CH₄, assim como decomposição do CH₄ e oxidação do CO, em torno de 600 °C. Na borda K do Ni, foi constatado que independentemente do conteúdo de CeO₂, após todos as reações de redução, o NiO era reduzido a Ni completamente.

A partir dos experimentos de EIS, foi possível avaliar os valores de resistência de polarização específica (ASR), onde foram obtidos a menor ASR para Z90C/Ni, em praticamente todas as temperaturas e atmosferas. Os valores obtidos de ASR são menores do que a ASR de materiais sintetizados por método gelificação-combustão com as mesmas proporções, foi obtido ASR de 0,571(4) Ωcm² para 600°C em 5% H₂, enquanto para o material sol-gel com 90% de CeO₂ e impregnado com a mesma quantidade de NiO apresentou uma ASR de 0,671 Ωcm² para a mesma temperatura e concentração de H₂ [20]. Em CH₄ úmido, foi obtido um valor de ASR de 2,940(20) Ωcm² em 700 °C, enquanto que para o mesmo conteúdo de CeO₂, para mesma temperatura, uma ASR de 4,5 Ωcm² para outro material sintetizado via gelificação-combustão [153]. Os resultados das simulações de circuitos equivalentes apresentaram melhores ajustes do circuito com o elemento Gerischer. De maneira geral, a difusão das espécies para ambos circuitos aumenta com o aumento da temperatura da reação eletroquímica. E os espectros de EIS apresentaram baixa contribuição da parte resistiva da reação eletroquímica, ou seja, o desempenho desse ânodo de uma forma geral pode ser atribuído à outras características não eletroquímicas, como estrutura e morfologia.

11.2 Conclusões principais

Em relação ao método de síntese, para 90% de CeO₂ foi possível obter reprodutibilidade dos resultados em relação às características principais desse material [62].

Portanto, através dos resultados de caracterização estrutural, morfológica, textural, catalítica e eletrocatalítica foi possível observar que o Ni suportado na ZDC, com 90% de CeO₂, sintetizados nesse trabalho apresentaram propriedades excelentes para aplicação em ânodos de SOFC.

Principalmente devido à sua homogeneidade à altas temperaturas, nanocristalinidade e nanoporosidade. Reversibilidade da oxirredução do NiO e CeO₂ à temperaturas mais baixas (600 °C), o que indicou maior capacidade de liberação/armazenamento de oxigênio, alta atividade catalítica à baixas temperaturas para oxidação parcial/total de CH₄ (além de oxidação do CO e dissociação do CH₄) e baixa resistência específica (ASR) com H₂ e CH₄ úmido.

11.3 Trabalhos decorrentes da tese

Resumos apresentados em congressos durante o doutorado:

- XXIII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 5 a 12 de agosto de 2014 em Montréal - Canadá, com o título “*XANES studies of zirconia-ceria/Ni during partial/total methane oxidation*”.
- Artigo publicado no evento International Academy of Energy, Minerals and Materials (IA-EMM2013), na conferência International Conference on Advanced & Nano Materials (ICANM2013),

em Québec, Canadá de 12 a 14 de agosto de 2013:

- A. D. S. Costa, R. Bacani, M. C. A. Fantini, T. S. Martins, A. L. M. da Silva, “*Effects of synthesis conditions on the nanostructure of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mesoporous ceramics*”, Nano Studies (ISSN 1987-8826) **7**, (2013), 7-20.
- XII Encontro da SBPMat, 29 de setembro a 3 de outubro de 2013, Campos do Jordão - SP, com o resumo de título “*Structural and morphological studies of mesoporous ZrO_2 -x% CeO_2 :Ni for SOFC anodes*”.
- 21^a Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, 18 a 20 de setembro de 2013, Goiânia - GO, com o resumo de título “*Structural and textural studies of NiO impregnation in mesoporous ZrO_2 - CeO_2 for catalysis applications*”.
- 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13) 9 a 12 de julho de 2013, Thessaloniki, Grécia, com o resumo de título “*Structural and reduction studies of ZrO_2 - CeO_2 :Ni for application in SOFC anodes*”.
- 23^a Reunião Anual de Usuários do LNLS, 26 a 27 de fevereiro de 2013, Campinas - SP, com o resumo de título “*In-situ XANES experiments on Ni K-edge in mesoporous ZrO_2 - CeO_2 :Ni*”.
- VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, 31 de outubro a 02 de novembro de 2012 em Santa Fe - Argentina, com o resumo de título “*Temperature-resolved XANES of Mesoporous Zirconia-Ceria*”.
- 20^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 04 a 08 de novembro de 2012 em Joinville - Santa Catarina, com o resumo de título “*Structure Analysis of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides for solid oxide fuel cells catalysis*”.
- XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 14 a 18 de maio de 2012 em Águas de Lindóia - São Paulo, com o resumo de título “*Structural and morphological studies on nanoporous ZrO_2 - CeO_2* ”.
- X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - X SPPMat/X MRS Meeting, 25 a 29 de setembro de 2011 em Gramado - Rio Grande do Sul, com o resumo de título “*Synthesis Studies of Mesoporous ZrO_2 Materials*”.
- XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 22 a 30 de agosto de 2011 em Madri - Espanha, com o título “*XRD, SAXS and XANES studies of mesoporous zirconia-based materials*”.
- XX Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, de 24 a 25 de fevereiro de 2011, em Campinas - São Paulo, com o resumo de título “*Structural and textural studies in mesoporous zirconia-based materials*”.
- 21^a Reunião Anual de Usuários do LNLS - RAU, de 22 a 23 de fevereiro de 2011, em Campinas - São Paulo, com o resumo de título “*XANES studies on zirconia-based materials for catalysis*”.

- IX Encontro da SBPMat, de 24 a 28 de outubro de 2010 em Ouro Preto - MG, com o resumo de título "*Ordered Mesoporous Zirconia*".

11.4 Trabalhos futuros

A continuidade do trabalho será dada principalmente pela avaliação do suporte de ZDC desenvolvida nesse trabalho com outros metais.

- Preparação e caracterização dos materiais:
 - 60% (m/m) Cu/Z90C
 - 5% (m/m) Pt/Z90C
- Obter a caracterização completa dos materiais com Cu e Pt (NAI, SAXS, XRD, TEM, SEM e EDS).
- Avaliar resultados de EIS para obter a condutividade iônica/eletrônica de Pt/ZDC e Cu/ZDC, realizadas na División de Materiales Funcionales para Celdas de Combustible CINSO-UNIDEF-CONICET Buenos Aires, Argentina.
- Avaliar resultados de TPR convencional, para obter informações sobre as propriedades de redução das amostras, realizadas na División de Materiales Funcionales para Celdas de Combustible CINSO-UNIDEF-CONICET, Buenos Aires, Argentina.
- Analisar as medidas de XANES "*in-situ*" obtidas na borda K do Cu e L_{III} da Pt e do Ce, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).
- Realizar novos experimentos de avaliação catalítica em oxidação total e parcial de CH_4 . E a subsequente avaliação do conteúdo de carbono depositado via análise química e com imagens de TEM/SEM.
- Preparar amostras nanocristalinas, sem estrutura ordenada de mesoporos, para comparação com os materiais ordenados, sintetizadas por digestão com NH_4OH [161].
- Testar os materiais como ânodos numa SOFC de duas câmaras operando com H_2/O_2 e CH_4/O_2 [162].

Referências Bibliográficas

- [1] P. B. Bhushan, ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2 ed., 2007.
- [2] A. T. Bell, "The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis," *Science* **299** (2003) 1688–1691.
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature* **359** (1992), no. 6397, 710–712.
- [4] U. Ciesla and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials* **27** (1999) 131–149.
- [5] M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications," *Nature* **417** (June, 2002) 813–821.
- [6] A. Taguchi and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis," *Microporous and Mesoporous Materials* **77** (2005) 1–45.
- [7] C. Perego and R. Millini, "Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials," *Chemical Society Reviews* **42** (2013), no. 3956–3976,.
- [8] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks," *Nature* **396** (1998) 152.
- [9] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework," *Chemical Materials* **11** (1999) 2813–2826.
- [10] M. Mamak, N. Coobs, and G. Ozin, "Self-assembling solid oxide fuel cell materials: Mesoporous yttria-zirconia and metal-yttria-zirconia solid solutions," *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000) 8932–8939.
- [11] M. Mamak, N. Coobs, and G. Ozin, "Mesoporous yttria-zirconia and metal-yttria-zirconia solid solutions for fuel cells," *Advanced Materials* **12** (2000) 198–202.
- [12] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. D. Salvo, and U. Wiesner, "Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores," *Nature Materials* **7** (2008) 222–228.

- [13] V. S. Bagotsky, *Fuel Cells: Problems and Solutions*. Eletrochemical Society Series. John Wiley & Sons Inc., 2 ed., 2012.
- [14] J. C. R. Morales, J. C. Vazquez, D. M. López, J. P. Martinez, D. P. Coll, P. Nunez, C. Savaniu, C. R. Placeres, V. Dorta, and B. B. Perez, *SOFC: Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos*. Centro de la Cultura Popular Canaria, 2008.
- [15] I. EG&G Services Parsons, *Fuel Cell Handbook*. U.S. Department of Energy, 2000.
- [16] L. Guzzella and C. H. Onder, *Introduction to Modeling and Control of Internal Combustion Engine Systems*, vol. 1. Springer, 2 ed., 2009.
- [17] D. Z. de Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, and R. Muccillo, "Materiais cerâmicos para células a combustível," *Cerâmica* **50** (2004) 275–290.
- [18] B. C. H. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature* **414** (2001) 345–352.
- [19] Y. Ma, *Ceria-based Nanocomposite Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel cells*. PhD thesis, Technology Royal Institute of Technology - KTH, Division of Functional Materials School of Information - Functional Materials Division, 2009.
- [20] M. G. Zimicz, *Síntesis y Caracterización de óxidos mixtos apropiados para su uso como ánodos de celdas de combustible de óxido sólido*. PhD thesis, CINSO- CONICET, Buenos Aires-Argentina, 2011.
- [21] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews* **37** (2008) 1568–1578.
- [22] J. P. P. Huijsmans, "Ceramics in solid oxide fuel cells," *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5** (2001) 317–323.
- [23] E. D. Wachsman and K. T. Lee, "Lowering the temperature of solid oxide fuel cells," *Science* **334** (2011) 935–939.
- [24] N. P. Brandon, "Materials engineering for solid oxide fuel cell technology," *Materials Science Forum* **39-543** (2007) 20–27.
- [25] R. S. Amado, L. F. B. Malta, F. M. S. Garrido, and M. E. Medeiros, "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações," *Química Nova* **30** (2007), no. 1, 189–197.
- [26] J. Kaspar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis," *Catalysis Today* **50** (1999) 285–298.
- [27] T. S. Martins, T. L. R. Hewer, and R. Freire, "Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais," *Química Nova* **30** (2007) 2001–2006.

- [28] D. Lamas, M. Bianchetti, M. Cabezas, and N. E. W. de Reca, "Nanostructured ceramic materials: Applications in gas sensors and solid-oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds* **495** (2010) 548–551.
- [29] S. Larrondo, A. Kodjaian, I. O. Fábregas, M. G. Zimicz, D. G. Lamas, B. E. W. de Reca, and N. E. Amadeo, "Methane partial oxidation using Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008) 3607–3613.
- [30] L. M. Toscani, "Nanocatalizadores de NiO-CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ para ánodos de celdas de combustible," tesis de grado presentada para obtener el título de ingeniero químico, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería Química, 2013.
- [31] G. Vlaic, R. D. Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, and M. Graziani, "The CeO₂-ZrO₂ system: Redox properties and structural relationships.," *Studies in Surface Science and Catalysis* **116** (1998) 185–195.
- [32] P. Fornasiero, E. Fonda, R. D. Monte, G. Vlaic, J. Kaspar, and M. Graziani, "Relationships between structural/textural properties and redox behavior in Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ mixed oxides," *Journal of Catalysis* **187** (1999), no. 1, 177–185.
- [33] J. Kaspar and P. Fornasiero, "Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts," *Journal of Solid State Chemistry* **171** (2003) 19–29.
- [34] R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, "Ceramic steel?," *Nature* **258** (1975), no. 703-704,.
- [35] K. Tanabe and T. Yamaguchi, "Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides," *Catalysis Today* **20** (1994) 185–198.
- [36] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials* **20** (1999) 1–25.
- [37] A. V. Chadwick, G. Mountjoy, V. M. Nield, I. J. F. Poplett, M. E. Smith, J. H. Strange, and M. G. Tucker, "Solid-state NMR and X-ray studies of the structural evolution of nanocrystalline zirconia," *Chemical Materials* **13** (2001) 1219–1229.
- [38] R. D. Monte and J. Kaspar, "Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides," *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005) 633–648.
- [39] J. R. Casanova, I. O. Fábregas, D. G. Lamas, N. E. W. de Reca, G. E. Lascalea, R. Kempf, A. F. Craievich, and C. V. Santilli, "Structure of nanoporous zirconia-based powders synthesized by different gel-combustion routes," *Journal of Applied Crystallography* **40** (2006) s147–s152.
- [40] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials," *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **38** (1996), no. 4, 439–520.

- [41] J. Kaspar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. D. Monte, N. Hickey, and V. Sergo, "Effect of ZrO_2 content on textural and structural properties of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions made by citrate complexation route," *Inorganica Chimica Acta* **349** (2003) 217–226.
- [42] G. E. Lascalea, D. G. Lamas, L. Perez, E. D. Cabanillas, and N. W. de Reca, "Synthesis of ZrO_2 -15 mol% CeO_2 nanopowders by a pH-controlled nitrate - glycine process," *Materials Letters* **58** (2004) 2456–2460.
- [43] A. Sayari and P. Liu, "Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress," *Microporous and Mesoporous Materials* **12** (December, 1997) 149–177.
- [44] D. Gu and F. Schüth, "Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides," *Chemical Society Reviews* **43** (2014) 313–344.
- [45] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992), no. 27, 10834–10843.
- [46] C. Yu, Y. Yu, and D. Zhao, "Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer," *Chemical Communications* (2000), no. 7, 575–576.
- [47] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chemical Reviews* **97** (1997) 2373–2420.
- [48] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores," *Science* **279** (January, 1998) 548–552.
- [49] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *Journal of the American Chemical Society* **120** (June, 1998) 6024–6036.
- [50] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, and J. Y. Ying, "Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas," *Langmuir* **16** (2000) 8291–8295.
- [51] B. Liu and R. T. Baker, "Factors affecting the preparation of ordered mesoporous ZrO_2 using the replica method," *Journal of Materials Chemistry* **18** (2008) 5200–5207.
- [52] L. M. Acuna, F. F. Munoz, M. D. Cabezas, D. G. Lamas, A. G. Leyva, M. C. A. Fantini, R. T. Baker, and R. O. Fuentes, "Improvement in the reduction behavior of novel ZrO_2 - CeO_2 solid solutions with a tubular nanostructure by incorporation of Pd," *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 19687–19696.

- [53] J. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. D. Angel, and A. Monzón, "Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel," *Catalysis Today* **63** (2000), no. 1, 71–85.
- [54] I. Fabregas, R. Fuentes, D. Lamas, M. F. de Rapp, N. W. de Reca, M. Fantini, A. Craievich, R. Millen, and M. Temperini, "Local structure of the metal-oxygen bond in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO₂-CeO₂ solid solutions synthesised by a gel-combustion process," *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) 7863–7881.
- [55] I. O. Fábregas, A. F. Craievich, M. C. A. Fantini, R. P. Millen, M. L. A. Temperini, and D. G. Lamas, "Tetragonal-cubic phase boundary in nanocrystalline ZrO₂-Y₂O₃ solid solutions synthesized by gel-combustion," *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 5177–5182.
- [56] D. G. Lamas, M. D. Cabezas, I. O. Fábregas, N. E. W. de Reca, G. E. Lascalea, A. Kodjaian, M. A. Vidal, N. E. Amadeo, and S. A. Larrondo, "NiO/ZrO₂-CeO₂ anodes for single-chamber solid-oxide fuel cells operating on methane/air mixtures," *The Electrochemical Society Transactions* **7** (2007), no. 1, 961–970.
- [57] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado, L. Perez, and N. E. W. Reca, "Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria powders synthesised by gel-combustion," *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003) 904–910.
- [58] B. M. Reddy, P. Bharali, Y.-H. Seo, E. A. Prasetyanto, and S.-E. Park, "Surfactant-controlled and microwave-assisted synthesis of highly active Ce_xZr_{1-x}O₂ nano-oxides for co oxidation," *Catalysis Letters* **126** (2008) 125.
- [59] S. Pengpanich, V. Meeyooa, T. Rirksomboonb, and K. Bunyakiatb, "Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis," *Applied Catalysis A: General* **234** (2002), no. 1-2, 221–233.
- [60] Y. Quan, L.-L. Li, S.-L. Lu, Duan, H.-H. L. Zhen-Xing, Y.-X. Zhu, and C.-H. Yan, "Facile synthesis of Zr-based functional materials with highly ordered mesoporous structures," *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 4117–4124.
- [61] H. Li, L. Zhang, H. Dai, and H. He, "Facile synthesis and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous magnesium oxide, gamma-alumina, and ceria-zirconia solid solutions with crystalline mesoporous walls.," *Inorganic Chemistry* **48** (2009) 4421–4433.
- [62] A. D. S. Costa, R. Bacani, M. C. A. Fantini, T. S. Martins, and A. L. M. da Silva, "Effects of synthesis conditions on the nanostructure of Ce_xZr_{1-x}O₂ mesoporous ceramics," *Nano Studies* **7** (2013) 7–20.
- [63] R. Bacani, "Sistemas porosos de zircônia-céria," Master's thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dezembro, 2009.

- [64] S. Khan, "Synthesis and characterization of mesoporous ceria-zirconia solid solution," Master's thesis, Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Madras Chennai, 2011.
- [65] V. Meynen, P. Cool, and E. F. Vasant, "Verified syntheses of mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials* **125** (2009) 170–233.
- [66] R. Bacani, T. S. Martins, and M. C. A. Fantini, "Structural studies of mesoporous $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides: Increasing ordered zirconia-ceria stability with SiO_2 for catalytic applications," *In preparation* (2014).
- [67] W. Zhu and S. Deevi, "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering* **A362** (2003) 228–239.
- [68] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- [69] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons, 1974.
- [70] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica* **22** (1967), no. 1, 151–152.
- [71] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography* **2** (1969), no. 2, 65–71.
- [72] R. A. Young, *The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystal)*. Oxford University Press, USA, 1995.
- [73] L. B. McCusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. Loueoe, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography* **32** (1999) 36–50.
- [74] A. D. S. B. Costa, *Estudo da estabilidade térmica e estrutural de matrizes de $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Y}_{1/2}) \times \text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{Y}=\text{Bi}$, Fe e $\text{Ca}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3}) \times \text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\alpha}$ e seu uso em antenas dielétricas ressoadoras (DRAs) em micro-ondas*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará - Departamento de Engenharia de Teleinformática, Fortaleza - Ceará, 2001.
- [75] J. Rodriguez-Carbajal, "Fullprof Suite; Versão 3.5d." Institute Laue-Langevin, Grenoble, France, 2009-2012.
- [76] J. Rodriguez-Carvajal, "An introduction to the program Fullprof 2000." Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 2001.
- [77] M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana, and M. Yoshimura, "Determination of cubic-tetragonal phase boundary in $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions by Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics* **74** (1993), no. 12, 7603–7605.
- [78] M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, and M. Yoshimura, "Structural changes of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary," *Physical Review B* **51** (1995), no. 13, 8018–8025.

- [79] M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application," *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1131–1149.
- [80] D. G. Lamas, R. O. Fuentes, I. O. Fábregas, M. E. F. de Rapp, G. E. Lascalea, J. R. Casanova, N. E. W. de Reça, and A. F. Craievich, "Synchrotron X-ray diffraction study of the tetragonal-cubic phase boundary of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ synthesized by a gel-combustion process," *Journal of Applied Crystallography* **38** (2005) 867–873.
- [81] E. Rossignol, F. Gerard, and D. Duprez, "Effects of the preparation on the properties of zirconia-ceria materials," *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) 1615–1620.
- [82] F. Zhang, C.-H. Chen, J. C. Hanson, R. D. Robinson, I. P. Herman, and S.-W. Chan, "Phases in ceria-zirconia binary oxide $(1-x)\text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ nanoparticles: The effect of particle size," *Journal of the American Ceramic Society* **89** (2006), no. 3, 1028–1036.
- [83] S. Brunauer, P. H. Emmet, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309–319.
- [84] B. C. Lippens and J. H. de Boer, "Studies on pore systems via the t method," *Journal of Catalysis* **4** (1965) 319–323.
- [85] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical Society* **73** (1951), no. 1, 373–380.
- [86] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [87] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure & Applied Chemistry* **57** (1985) 603–619.
- [88] J. Tóth, ed., *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker, University of Miskolc, Hungary, 2001.
- [89] A. F. Padilha, "Microscopia eletrônica de transmissão." Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.
- [90] B. Hafner, "Energy dispersive spectroscopy on the SEM: A primer." Characterization Facility, University of Minnesota-Twin Cities, 2000.
- [91] "Introduction to SEM." Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis.
- [92] "Introduction to TEM." Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis.

- [93] F. Krumeich, "Properties of electrons, their interactions with matter and applications in electron microscopy." Laboratory of Inorganic Chemistry, ETH Zurich, HCI-H111, CH-8093 Zurich, 2000.
- [94] T. Collins, "ImageJ for Microscopy," *BioTechniques* **43** (2007) 25.
- [95] A. F. Craievich, *Small-angle X-ray scattering by nanostructured materials - Handbook of Sol-Gel Science and Technology - Volume II: Materials characterization. Chapter 8*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [96] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, London, 1982.
- [97] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley and Sons, New York, 1955.
- [98] D. I. Svergun and M. H. J. Koch, "Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution," *Reports on Progress in Physics* **66** (2003) 1735–1782.
- [99] O. Glatter, "A new method for the evaluation of small-angle scattering data," *Journal of Applied Crystallography* **10** (1977) 415–421.
- [100] L. Feigin and D. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, 1987.
- [101] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. D. Baas, S. C. Kloet, and J. W. Jenkins, "Determination of reducibility and identification of alloying in copper–nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction," *Journal of Catalysis* **37** (1975) 424–431.
- [102] J. Kanervo, *Kinetic analysis of temperature-programmed reactions*. PhD thesis, Department of Chemical Technology - Helsinki University of Technology, 2003.
- [103] C. T. Herbschleb, *Reactor STM - Imaging Catalysts under Realistic Conditions*. PhD thesis, University of Leiden, Holanda, 2011.
- [104] M. Fadoni and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. theoretical aspects, instrumentation and applications," *Studies in Surface Science and Catalysis* **120** (1998), no. 177,.
- [105] P. Malet and A. Caballero, "The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments," *Journal of Chemistry Society Faraday Transactions I* **84** (1988), no. 7, 2369–2375.
- [106] P. Fornasiero, G. Balducci, R. D. Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, and M. Graziani, "Modification of the redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂," *Journal of Catalysis* **164** (1996) 173–183.

- [107] F. Giordano, A. Trovarelli, C. Leitenburg, and M. Giona, "A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria," *Journal of Catalysis* **193** (2000), no. 273-282,.
- [108] G. R. Rao and B. G. Mishra, "Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials," *Bulletin of the Catalysis Society of India* **2** (2003) 122–134.
- [109] C. E. Hori, H. Permana, K. S. Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller, and D. Belton, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ system," *Applied Catalysis B: Environmental* **16** (1998) 105–117.
- [110] P. Fornasiero, J. Kaspar, and M. Graziani, "On the rate determining step in the reduction of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides," *Applied Catalysis B: Environmental* **22** (1999) L11–L14.
- [111] H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordon, V. Perrichon, and F. Fally, "Redox behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides I. influence of redox treatments on high surface area catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental* **27** (2000) 49–63.
- [112] H.-S. Roh, W.-S. Dong, K.-W. Jun, and S.-E. Park, "Partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on Ce-ZrO₂ mixed oxide," *Chemistry Letters* **1** (2001) 88–89.
- [113] B. Agula, Q.-F. Deng, M.-L. Jia, Y. Liu, B. Zhaorigetu, and Z.-Y. Yuan, "Catalytic oxidation of CO and toluene over nanostructured mesoporous $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **103** (2011) 101–112.
- [114] P. Biswas and D. Kunzru, "Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst: Effect of support and metal loading," *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 969–980.
- [115] S. C. Dantas, J. C. Escritori, R. R. Soares, and C. E. Hori, "Effect of different promoters on Ni/CeZrO_2 catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane," *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 380–387.
- [116] M. Zimicz, S. A. Larrondo, R. J. Prado, and D. G. Lamas, "Time-resolved in situ XANES study of the redox properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ mixed oxides," *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012), no. 19, 14881–14886.
- [117] H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, S.-E. Park, , and Y.-S. Baek, "Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane," *Catalysis Letters* **74** (2001), no. 1-2, 31–36.
- [118] W. Shan, M. Fleys, F. Lapicque, D. Swierczynski, A. Kiennemann, Y. Simon, and P.-M. Marquaire, "Syngas production from partial oxidation of methane over $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$ catalysts prepared by complexation–combustion method," *Applied Catalysis A: General* **311** (2006) 24–33.

- [119] W.-S. Dong, H.-S. Roh, K.-W. Jun, S.-E. Park, and Y.-S. Oh, "Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content," *Applied Catalysis A: General* **226** (2002) 63–72.
- [120] J. Chen, Q. Wu, J. Zhang, and J. Zhang, "Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄-CO₂ reforming," *Fuel* **87** (2008) 2901–2907.
- [121] M. H. Youn, J. G. Seo, K. M. Cho, S. Park, D. R. Park, J. C. Jung, and I. K. Song, "Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: Effect of Ce/Zr molar ratio," *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008) 5052–5059.
- [122] F. R. F. Dias, V. F. Ferreira, and A. C. Cunha, "Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica," *Revista Virtual de Química* **4** (2012), no. 6, 840–871.
- [123] A. Bieberle, *The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations*. PhD thesis, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, ETH, 2000.
- [124] S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell," *Nature* **404** (2000), no. 16, 265–267.
- [125] J. H. Lee and D. L. Trimm, "Catalytic combustion of methane," *Fuel Processing Technology* **42** (1995) 339–359.
- [126] Y. Wang, "Review of anodic development of solid oxide fuel cell." Project Report - Dept. of Energy Sciences, Faculty of Engineering, Lund University, Sweden, 2012.
- [127] A. Larimi and S. Alavi, "Ceria-zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas," *Fuel* **102** (2012) 366–371.
- [128] H.-S. Roh, H. S. Potdar, and K.-W. Jun, "Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts," *Catalysis Today* **93-95** (2004) 39–44.
- [129] S. Xu and X. Wang, "Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane," *Fuel* **84** (2005) 563–567.
- [130] G. Bunker, *Introduction to XAFS - A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2010.
- [131] S. D. Conradson, "XAFS a technique to probe local structure," *Los Alamos Science* (2000), no. 26,.
- [132] M. Newville, *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, Chicago, IL, 2004.
- [133] S. R. Bare, "XANES measurements and interpretation." EXAFS Data Collection and Analysis Course, Honeywell's UOP, 2005.

- [134] J. E. Penner-Hahn, "X-ray absorption spectroscopy." The University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA, 2005.
- [135] M. Choi, D. M. Pease, W. A. Hines, G. H. Hayes, J. I. Budnick, S. M. Heald, R. Hasegawa, and H. E. Schone, "Unoccupied-state electronic structure in $(\text{Ni}_y\text{Pt}_{1-y})_{75}\text{P}_{25}$ and $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ metallic glasses," *Physical Review B* **32** (1985), no. 12, 7670–7675.
- [136] A. Anspoks and A. Kuzmin, "Interpretation of the Ni K-edge exafs in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations," *Journal of Non-Crystalline Solids* **357** (2011) 2604–2610.
- [137] W. F. Pong, K. P. Lin, Y. K. Chang, M.-H. Tsai, H. H. Hsieh, J. Y. Pieh, P. K. Tseng, J. F. Lee, and L. S. Hsu, "Electronic structure of Ni_3Al and Ni_3Ga alloys," *Journal of Synchrotron Radiation* **6** (1999) 731–733.
- [138] Y. Hattori, T. Konishi, and K. Kaneko, "XAFS and XPS studies on the enhancement of methane adsorption by NiO dispersed ACF with the relevance to structural change of NiO," *Chemical Physics Letters* **355** (2002) 37–42.
- [139] J. A. Bearden and A. F. Burr, "Reevaluation of X-ray atomic energy levels," *Reviews of Modern Physics* **39** (1967), no. 1, 125–142.
- [140] J. Zhang, Z. W. Tao, L. Tiandou, H. Z. Wu, and X. Ju, "XANES study on the valence transitions in cerium oxide nanoparticles," *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2000) 531–532.
- [141] A. M. Shahin, F. Grandjean, G. J. Long, and T. P. Schuman, "Cerium L_{III} -Edge XAS investigation of the structure of crystalline and amorphous cerium oxides," *Chemical Materials* **17** (2005) 315–321.
- [142] H. Yoshida, L. Yuliaty, T. Hamajima, and T. Hattori, "Valence of highly dispersed cerium oxide species on silica quantitatively estimated by Ce L_{III} -edge XANES," *Materials Transactions* **45** (2004), no. 7, 2062–2067.
- [143] R. Bacani, *Tutorial Athena LCF*. Universidade de Sao Paulo, Instituto de Física, 1 ed., Julho, 2012.
- [144] B. Ravel and M. Newville, "Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005) 537–541.
- [145] W.-S. Dong, K.-W. Jun, H.-S. Roh, Z.-W. Liu, and S.-E. Park, "Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO_2 , Ni/CeO_2 and $\text{Ni}/\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ catalysts," *Catalysis Letters* **78** (2002), no. 1-4, 215–222.
- [146] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons, New York, 1987.

- [147] L. G. Babe, *Nonlinear dynamic per-unit models for electrochemical energy systems. Application to a hardware-in-the-loop hybrid simulation*. PhD thesis, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2009.
- [148] D. Lee, D. Kim, J. Kim, and J. Moon, "Characterizing nano-scale electrocatalysis during partial oxidation of methane," *Scientific Reports* **4** (2014), no. 3937, 1–8.
- [149] S. B. Adler, "Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes," *Solid State Ionics* **135** (2000) 603–612.
- [150] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy theory, experiment and applications*. John Wiley and Sons, 2005.
- [151] L. M. Acuña, *Conductores mixtos nanoestructurados para electrodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia*. PhD thesis, Universidad de Buenos Aires, CITEDEF-CONICET, Buenos Aires-Argentina, 2012.
- [152] W. Lai and S. M. Haile, "Impedance spectroscopy as a tool for chemical and electrochemical analysis of mixed conductors: A case study of Ceria," *Journal of the American Ceramic Society* **88** (2005), no. 11, 2979–2997.
- [153] S. Song, R. O. Fuentes, and R. T. Baker, "Nanoparticulate ceria–zirconia anode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells using hydrocarbon fuels," *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010) 9760–9769.
- [154] L. Almar, B. Colldeforns, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, A. Morata, T. Andreu, and A. Tarancón, "High-temperature long-term stable ordered mesoporous Ni–CGO as an anode for solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) 4531–4538.
- [155] A. O. Stoermer, P. Holtappels, H. Y. Tu, and U. Stimming, "Electrochemical behaviour of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ SOFC-anodes," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **33** (2002) 339–342.
- [156] H. Lv, H. yong Tub, B. yuan Zhao, Y. ji Wu, and K. ao Hu, "Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ as a possible SOFC anode materials," *Solid State Ionics* **177** (2007) 3467–3472.
- [157] A. Hagen, Y. Liu, R. Barfod, and P. Hendriksen, "Anode supported solid oxide fuel cells - deconvolution of degradation into cathode and anode contributions," *The Electrochemical Society Transactions* **7** (2007), no. 1, 301–309.
- [158] T. S and J. T. S. Irvine, "A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells," *Nature Materials* **2** (2003) 320–323.
- [159] J.-P. Diard, B. L. Gorrec, and C. Montella, "Handbook of electrochemical impedance spectroscopy: Diffusion impedance." Bio-Logic Science Instruments, 2012.

- [160] B. A. Boukamp and H. J. Bouwmeester, "Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics," *Solid State Ionics* **157** (2003) 29–33.
- [161] G. Chuah and S. Jaenicke, "The preparation of high surface area zirconia - influence of precipitating agent and digestion," *Applied Catalysis A: General* **163** (1997) 261–273.
- [162] M. Zimicz, P. Nunez, J. Ruiz-Morales, D. Lamas, and S. Larrondo, "Electro-catalytic performance of 60%NiO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ cermets as anodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources* **238** (2013) 87–94.