



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária a etanol direto com camada catalítica à base de céria.**

**FRANCISCO NOBUO TABUTI**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca**

**São Paulo  
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária a etanol direto com camada catalítica à base de céria**

Versão Corrigida

Versão Original Disponível no IPEN

FRANCISCO NOBUO TABUTI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:**

**Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca**

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

TABUTI, F. N. . ***Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária a etanol direto com camada catalítica à base de céria***. 2023. 106 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Tabuti, Francisco Nobuo

Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária a etanol direto com camada catalítica à base de céria / Francisco Nobuo Tabuti; orientador Dr. Fabio Coral Fonseca. -- São Paulo, 2023. 106 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. células a combustível de óxidos sólidos. 2. reforma interna. 3. temperatura intermediária. 4. camada catalítica . 5. operação com etanol. I. Fonseca, Dr. Fabio Coral, orient. II. Título.

Autor: Tabuti, Francisco N.

Título: **Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária a etanol direto com camada catalítica à base de céria.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência.

Data: 06/03/2023

### **Banca Examinadora**

**Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca – Presidente da Banca**  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)  
São Paulo, Brasil

**Prof. Dr. Daniel Zanetti di Florio**  
Universidade Federal do ABC (UFABC)  
São Paulo, Brasil

**Prof. Dr. José Fernando Queiruga Rey**  
Universidade Federal do ABC (UFABC)  
São Paulo, Brasil

**Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)  
São Paulo, Brasil

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca por todo seu apoio, conselhos e tempo despendido que foram fundamentais para condução e conclusão deste trabalho.

Gostaria de agradecer à Prof. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar e ao Prof. Dr. Daniel Zanetti di Florio que me acompanharam e deram importantes contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. José Fernando Queiruga Rey e ao Prof. Dr. Leandro da Conceição que deram importantes contribuições para a finalização deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e aos seus funcionários cujas instalações permitiram a realização dos experimentos e testes empreendidos. Também gostaria de expressar minha consideração e apreço pelo apoio e incentivo aos meus colegas de trabalho e estudantes do CECCO – Centro de Células a Combustível.

E aos meus pais, esposa e família minha gostaria de expressar minha profunda gratidão.

## RESUMO

### **Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária a etanol direto com camada catalítica à base de céria.**

As células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) apresentam diversas vantagens com relação a dispositivos tradicionais geradores de energia, inclusive se comparadas a outros tipos de célula a combustível. Entre as principais características das SOFC destacam-se: elevada eficiência de conversão, descentralização da produção de energia, possibilidade de uso de combustíveis diversos como gás natural e etanol – que são estratégicos para Brasil - e a baixa emissão de poluentes. Entretanto, existem várias barreiras a serem superadas para a difusão dessa tecnologia. Entre elas, a alta temperatura de operação da célula - que resulta em vários problemas para montagem e operação de um sistema de potência elevando o custo do sistema - e a desativação da célula devido à deposição de carbono na superfície do anodo de níquel quando a célula é alimentada com hidrocarbonetos. Muitas pesquisas têm buscado superar estes problemas garantindo a estabilidade da SOFC. A estratégia escolhida para se tentar solucionar esse problema é a utilização de componentes anódicos ativos para reforma catalítica do combustível, associado a um processo de reforma interna do combustível, fornecendo  $H_2$  e  $CO$ , passíveis de oxidação eletroquímica. Desta maneira, este trabalho de doutoramento aborda estes dois aspectos: (I) baixar a temperatura de operação da célula para temperaturas intermediárias, ou seja, de  $850\text{ }^{\circ}C$  para  $600\text{ }^{\circ}C$  e (II) utilização direta do etanol como combustível pelo processo de reforma interna. São apresentados os resultados de testes de células operando com etanol direto em alta temperatura e resultados de células suportadas no anodo com camadas catalíticas - sem a presença de metais preciosos – operando com etanol direto em temperaturas intermediárias. São descritos os procedimentos para fabricação da célula suportada no eletrólito e para preparação e aplicação das suspensões utilizadas nas diferentes camadas da célula. Também são descritos os sistemas utilizados nos testes de célula. Como principal resultado, obteve-se a estabilização da corrente de saída da célula

operando com etanol direto tanto a 850 °C quanto a 700 °C sem adição de água ao combustível.

Palavras-chave: Células a combustível de óxido sólido; operação com etanol; camada catalítica; reforma interna; temperatura intermediária.

## ABSTRACT

### **Development of direct ethanol intermediate temperature solid oxide fuel cell with ceria-based catalytic layer.**

Solid oxide fuel cells (SOFC) have several advantages over traditional energy-generating devices, even when compared to other types of fuel cell. Among the main characteristics of SOFC are: high conversion efficiency, decentralization of energy production, possibility of using different fuels such as natural gas and ethanol - which are strategic for Brazil - and low emission of pollutants. However, there are several barriers to be overcome for the diffusion of this technology. Among them, the high operating temperature of the cell - this results in several problems for assembling and operating a power system, increasing the cost of the system - and the deactivation of the cell due to the deposition of carbon on the nickel anode surface when the cell is fueled with hydrocarbons. Many studies have sought to overcome these problems by ensuring cell stability. The strategy investigated to solve this problem is the use of active anodic components for catalytic fuel reform associated with internal fuel reforming process, providing H<sub>2</sub> and CO, susceptible to electrochemical oxidation. In this way, this doctoral work approaches these two aspects: (I) lowering the operating temperature of the cell to intermediate temperatures, that is, from 850 °C to 600 °C and (II) direct use of ethanol as fuel by the process of internal reform. Test results of cells operating with direct ethanol at high temperature and results of cells supported on the anode with catalytic layers - without the presence of precious metals - operating with direct ethanol at intermediate temperatures are presented. The procedures for manufacturing the cell supported on the electrolyte and for preparing and applying the suspensions used in the different layers of the cell are described. Also described are the systems used in the cell tests. As a main result, it was obtained the stabilization of the output current of the cell operating with direct ethanol both at 850 °C and 700 °C without adding water to the fuel.



Keywords: Solid oxide fuel cells; ethanol operation; catalytic layer; internal reform; intermediate temperature.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das possíveis trajetórias de reação da reforma a vapor do etanol apresentado por Haryanto.....	9
Figura 2 - Esquema dos possíveis caminhos de reação da reforma a vapor do etanol apresentado por OGO e SEKINE. ....	10
Figura 3 – Reações básicas da reação de reforma a vapor do etanol apresentado por VIZCAÍNO <i>et al.</i> ....	11
Figura 4 – Micrografias de transmissão eletrônica de alta resolução de Co/CeO <sub>2</sub> após a reação de reforma a vapor de etanol a 500 °C e utilizando razão molar H <sub>2</sub> O/Etanol = 3 ..	14
Figura 5 – Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado para várias R = H <sub>2</sub> O/EtOH em função da temperatura.....	15
Figura 6 - Diagrama de fase ternário com a região de deposição de carbono para várias temperaturas.....	25
Figura 7 – Composição de equilíbrio (símbolos) e potencial (linha sólida) em função da temperatura. As espécies são: (●) CH <sub>4</sub> , (○) CO, (▼) CO <sub>2</sub> , (Δ) H <sub>2</sub> , (■) H <sub>2</sub> O, e (□) C (grafítico).....	26
Figura 8 – Composição de equilíbrio e força eletromotriz para a SOFC operando com etanol anidro a: (a) 800 °C, (b) 700 °C e (c) 600 °C . As espécies em equilíbrio são: (●) CH <sub>4</sub> , (○) CO, (▼) CO <sub>2</sub> , (Δ) H <sub>2</sub> , (■) H <sub>2</sub> O e (□) C (grafite).....	30
Figura 9 - Região de formação de carbono em função da temperatura da SOFC abastecida com etanol anidro. ....	31
Figura 10- Microscopia de varredura eletrônica de diferentes morfologias de carbonos depositados: (a) Cu/ZDC não exposto ao etanol e (b) Ni/8YSZ, (c) Ni/CeO <sub>2</sub> , (d) Cu/CeO <sub>2</sub> expostos entre 20 e 100 h ao etanol a 800 °C. ....	34
Figura 11 – Espectro Raman do carbono depositado sobre o catalisador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> exposto ao etanol e etanol-piridina. ....	36
Figura 12 - Esquema ilustrando a diferença entre as configurações da célula: (a) células suportadas no eletrólito (8YSZ) e (b) células suportadas no anodo. ....	41
Figura 13 - Fluxograma de fabricação da célula suportada no eletrólito de 8YSZ.....	42
Figura 14 - Fluxograma de fabricação da célula suportada no anodo (FCM) com camada catalítica.....	43
Figura 15 – Ilustração com as camadas da célula para as configurações: (a) CC – catalisador como parte do anodo no qual o contato elétrico é feito na parte superior do catalisador e (b) CL – configuração do catalisador como camada catalítica na qual o contato elétrico é feito sobre o anodo padrão da célula.....	48
Figura 16 - Imagem do contato elétrico da célula - trilhas e fio de ouro .....	49
Figura 17 - Sistema de Teste de Células a combustível unitária. São indicados o painel de controle de fluxo de gases, o forno bipartido com o tubo de quartzo em seu interior e o sistema de fornecimento de etanol. ....	52
Figura 18 – Sistema de teste de células de flange aberta. São destacados o forno, o suporte da célula e o painel de controle de fluxo de gases. ....	53
Figura 19 – Imagem do porta-amostra do sistema de testes de flanges abertas (Fiaxell) com a célula e o feltro de alumina já posicionados e a representação de sua montagem.....	54
Figura 20 - Conversão do etanol e distribuição dos produtos da reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador Ir/CGO (a) 600 °C e (b) 700 °C. TG/DTA dos catalisadores após a reação a (c) 600 °C e a (d) 700 °C. Espectroscopia Raman dos catalisadores após reação (e).....	60
Figura 21 - Conversão do etanol e distribuição dos produtos da reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador Ni/CeO <sub>2</sub> a (a) 600 °C e (b) 700 °C. TG/DTA dos catalisadores após	

a reação a (c) 600 °C e a (d) 700 °C . Espectroscopia Raman dos catalisadores após a reação (e) a 600 °C e 700 °C.....	61
Figura 22 – (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeO <sub>2</sub> CL 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.....	64
Figura 23 – (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeO <sub>2</sub> CC a 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade. ....	65
Figura 24 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeZr CL - 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade. ....	66
Figura 25 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeZr CC - 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade. ....	67
Figura 26 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeNb CL - 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade. ....	68
Figura 27 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeNb CC a 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade. ....	69
Figura 28– Imagens de MEV da interface eletrólito / anodo / camada catalítica pós-teste das células com camada catalítica CL de (a) CeNb/18%Ni e (b) CeZr/18%Ni. Operaram com etanol (anidro) a 850 °C [79]. ....	74
Figura 29 - Curvas j x V das células a combustível suportada no anodo comercial, com e sem camada catalítica de Ir/CGO, operando com H <sub>2</sub> a 700 °C com fluxos de ar e de H <sub>2</sub> de 200 mL / min. O valor de corrente nominal do fabricante (~0,42 A cm <sup>-2</sup> a 0,95 V) é indicado como referência. ....	76
Figura 30 - Diagramas de impedância das células a combustível suportada no anodo comercial, com e sem camada catalítica de Ir/CGO, operando com H <sub>2</sub> a 700 °C com fluxos de ar e de H <sub>2</sub> de 200 mL / min.....	77
Figura 31 - Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula a combustível comercial, sem camada catalítica, operando com H <sub>2</sub> e etanol a 600 °C com os respectivos fatores de utilização (U <sub>f</sub> ) e TD. ....	79
Figura 32 - Imagem do suporte do sistema de medidas com a célula (ao fundo) o contato de ouro do sistema e o carbono formado (mais à frente). ....	79
Figura 33 – Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula sem camada catalítica usando hidrogênio e etanol a 700 °C. ....	80
Figura 34 - (a) curvas j x V e (b) diagramas de impedância da célula sem camada catalítica operando a 700 °C com etanol a 7%, 27% e 46% de concentração.....	81
Figura 35 - Imagens de MEV pós-teste da célula suportada no anodo, sem camada catalítica, operando a 700 °C, (a) seção transversal da célula com depósito de carbono; (b) a magnificação da região com carbono ....	82
Figura 36 – Espectroscopia Raman dos pós formados sobre o anodo da célula após testes a 600 °C e 700 °C sob etanol. ....	83
Figura 37 - Gráfico da variação da densidade de corrente (0,6 V e 700 °C) em função da variação do fluxo do N <sub>2</sub> que conduz o etanol (a) 7% a T = 24 °C e (b) 17% a T = 40 °C para a célula sem camada catalítica.....	84
Figura 38 –Imagem da célula ainda presa ao suporte (célula sem camada catalítica -700 °C); b) imagem do carbono formado durante a operação sob etanol. ....	85
Figura 39 - Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula com camada catalítica de Ni/CeO <sub>2</sub> operando a 600 °C.....	86
Figura 40 - (a) curvas j x V; (b) curvas de impedância da célula com camada catalítica de Ni/CeO <sub>2</sub> . Operando a 600 °C.....	87
Figura 41 – (a) imagem do anodo da célula e o contato do suporte da célula ainda recoberto por carbono; (b) imagem do suporte da célula com o contato do sistema e o carbono que foi removido de sua superfície. ....	88

Figura 42 - (a) Gráfico da densidade de corrente em função do tempo da célula operando a 700 °C com camada catalítica de NiCeO <sub>2</sub> ao longo de ~210 h; (b) curvas j x V e (c) medidas de impedância tomadas a 0,6 V durante o teste de estabilidade da célula operando sob etanol.....	90
Figura 43 - (a) Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula a 700 °C com camada catalítica de Ir/CGO ao longo de ~65 h; (b) curvas j x V e (c) medidas de impedância tomadas a 0,6 V durante o teste de estabilidade da célula operando sob etanol. ....	91
Figura 44 – a) imagem da célula (lado do catodo) com catalisador de Ir/CGO após teste de estabilidade operando a 700 °C; b) carbono formado durante a operação.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mínimo fator de reforma necessário para evitar a formação de carbono na reforma a vapor do etanol e os rendimentos resultantes de H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e a fração H <sub>2</sub> /CO [126].	27
Tabela 2 - Lista dos reagentes utilizados.	39
Tabela 3 - Composição das suspensões	44
Tabela 4 - Codificação dos materiais catalíticos utilizados neste trabalho	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASR	Resistência específica por área (“ASR”)
ATD	Análise térmica diferencial
CC	Camada coletora de corrente
CDB	Limite de deposição de carbono (“Carbon depositon boundary”)
cermet	material composto de materiais cerâmicos e metálicos
CF	Camada funcional
CGO	Céria dopada com gadolína
CL	Camada catalítica – catalytic layer
CO	Óxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DE	Decomposição do etanol
DIR	Reforma interna direta
DRX	Difração de raios X
EMF	Força eletromotriz, Potencial de circuito aberto
EtOH	Etanol, álcool etílico
FCM	Empresa Fuel Cell Materials – comercializa materiais para células
FU ou $U_f$	Fator de utilização do combustível
HAPs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	Condutor misto iônico/eletrônico
OCV	Potencial de circuito aberto, também EMF
PEM	Célula a combustível de membrana trocadora de prótons
$pO_2$	Pressão parcial de oxigênio
PVB	Poli vinil buriral
PVP	Poli vinil pirrolidona

$R_{ohm}$	Resistência ôhmica da célula
$R_{pol}$	Resistência de polarização da célula
$R_t$	Resistência total da célula
RV	Reforma a vapor
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido ( <i>"Solid oxide fuel cell"</i> )
TD	Taxa de degradação
TG	Análise termogravimétrica
TPB	Contorno de fase tripla
WGSR	Reação de deslocamento de monóxido de carbono com água ( <i>"Water gás shift reaction"</i> )
8YSZ	Zircônia estabilizada com ítria

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Revisão bibliográfica .....	6
2.1	Reforma a vapor do etanol .....	6
2.2	Mecanismos de deposição de carbono.....	16
2.2.1	Breve fundamentação teórica. ....	16
2.2.2	Mecanismos relacionados á deposição de carbono sobre a célula .....	19
2.3	Mecanismos relacionados à degradação da célula .....	36
3	Objetivos.....	38
4	Procedimento experimental .....	39
4.1	Lista de materiais empregados nesta pesquisa.....	39
4.2	Fabricação de células a combustível suportadas no eletrólito de 8YSZ e de células suportadas no anodo .....	39
4.2.1	Etapas para fabricação da célula a combustível .....	40
4.2.2	Fabricação do eletrólito de 8YSZ.....	43
4.2.3	Fabricação do anodo.....	43
4.2.4	Fabricação do Catodo .....	45
4.2.5	Catalisadores utilizados .....	45
4.2.6	Configurações e aplicação da camada catalítica .....	46
4.2.7	Fabricação das células suportadas no anodo .....	49
4.3	Teste de Células unitárias – montagem e protocolo de teste.....	50
4.3.1	Sistema de teste de célula unitária com selagem .....	50
4.3.2	Sistema de teste de células unitárias de flange aberta .....	52
4.3.3	Caracterização eletroquímica das células a combustível.....	55
5	Caracterizações complementares .....	56
5.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	56
5.2	Decomposição do etanol (DE) e reforma a vapor (RV) .....	56
5.3	Espectroscopia Raman.....	57
5.4	Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas.....	57
6	Resultados e discussão .....	58
6.1	Testes de reforma a vapor de etanol dos catalisadores .....	58
6.2	Testes de células a combustível a etanol suportadas no eletrólito (YSZ) com catalisador à base de níquel / céria-dopada.....	62
6.3	Teste de célula a combustível suportadas no anodo a etanol direto operando a 600 e 700 °C.....	74



6.3.1	Teste de estabilidade de células a combustível a etanol a 600 e 700 °C sem camada catalítica. ....	78
6.3.2	Teste de estabilidade de células a combustível a etanol com camada catalítica a 600 e 700 °C.....	85
7	Conclusões.....	92
8	Trabalhos futuros .....	93
9	Produções Acadêmicas .....	95
9.1	Artigos Publicados .....	95
	Referências.....	96

## 1 INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxidos sólidos são os dispositivos conhecidos mais eficientes para a conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica [1]–[10]. Comparada com os métodos convencionais de geração de energia, e mesmo com outros tipos de células a combustível, as SOFC apresentam diversas vantagens como: (I) alta eficiência – já que este dispositivo faz a conversão direta da energia química do combustível em energia elétrica sem se submeter às limitações impostas pelo ciclo de Carnot dos sistemas à combustão; (II) construção modular, permitindo o projeto de dispositivos para diferentes tipos de aplicação; (III) potencial para co-geração de energia elétrica e calor; (IV) utilização de metais não preciosos (baixo custo se comparado às células do tipo PEM); (V) ausência de componentes no estado líquido (eliminando problemas de corrosão e permitindo a produção de componentes com formas variadas); (VI) possibilidade de reforma interna de diferentes combustíveis (ex.: etanol, metanol, gás natural, biogás, etc.), já que as altas temperaturas de operação ( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) resultam em altas velocidades cinética das reações [2]–[4], [10], [11]–[19]. Na SOFC o CO é um combustível, que pode ser oxidado a  $\text{CO}_2$ .

O combustível ideal para as células é o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) puro, mas a possibilidade de se empregar outros combustíveis (hidrocarbonetos) ao invés do  $\text{H}_2$  constitui uma vantagem importante tendo-se em vista as limitações impostas pela produção, armazenamento, transporte e distribuição deste último [20]–[23].

Uma SOFC consiste basicamente de dois eletrodos, anodo e catodo, que fundamentalmente devem ser porosos (para favorecer a difusão do gás combustível até os sítios ativos da reação eletroquímica e a remoção dos produtos da reação [2][5]) separados por um eletrólito denso. Os eletrólitos mais utilizados nas SOFC são de zircônia estabilizada com ítria (8YSZ – yttria stabilized zirconia), visto que essas cerâmicas apresentam alta condutividade iônica (íons  $\text{O}^{2-}$ ) e estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras. Para os eletrodos é comum o emprego de materiais que apresentem condução mista, iônica e eletrônica, e alta atividade catalítica; por exemplo, Ni/8YSZ. As células planares constituem a maior

parte das SOFC em estudo, e se dividem em dois principais grupos: as suportadas no anodo e as suportadas no eletrólito [2][5]. As células suportadas no anodo são as mais promissoras para se reduzir a temperatura de operação para valores inferiores a 800 °C [2][24].

Temperaturas elevadas (> 800 °C) implicam em custos mais elevados. Materiais, interconectores e selantes mais caros, sistemas de isolamento térmico mais complexos, mecanismos de degradação térmica mais intensos, corrosão e reação com outros componentes da célula [25] e ciclos térmicos mais intrincados. Além disso, esses problemas limitam o acesso das SOFC aos mercados de transporte e unidades de energia portátil. Outra razão para se diminuir a temperatura de operação da célula é que sua eficiência teórica diminui com o aumento da temperatura [12]. A diminuição da temperatura de operação é uma questão chave para a redução de custos e maior durabilidade das células do tipo SOFC [12].

Com relação aos anodos (eletrodo do lado do combustível) o composto mais utilizado é o Ni/8YSZ [10][26]–[28], entretanto, alguns problemas ainda impedem sua utilização com combustíveis contendo carbono, pois a atividade catalítica do níquel promove a formação de depósitos de carbono em sua superfície [10][29]–[31]. A deposição progressiva de carbono decorrente das reações complexas que ocorrem no ânodo resulta na rápida desativação do anodo [1][3][32][33]. Um dos principais desafios é a desidrogenação do combustível nas partículas de metal do composto metal/cerâmico (cermet) anódico [34]. A fim de aumentar a vida útil do anodo, existem grandes esforços no desenvolvimento de alternativas como: (I) - adicionar um agente oxidante (geralmente, água) ao combustível para evitar condições termodinâmicas favoráveis à formação de carbono [30][35], no entanto, tal estratégia requer grandes quantidades de água e aumenta a complexidade do sistema, reduzindo significativamente sua eficiência[36]; (II) - reforma interna, com desenvolvimento de novos materiais com alta atividade de reforma e alta resistência à formação de coque [20][37], que sejam eficientes, que tenham baixo custo e compatibilidade com os demais componentes. Vários compostos têm sido sugeridos como ânodos alternativos,

incluindo diferentes compósitos cerâmica-metal (cermet), principalmente à base de zircônia e céria, e compostos cerâmicos monofásicos, como cromita-manganita e titanatos [30][13]; (III) - um projeto de ânodo que separa as reações catalíticas e eletroquímicas em diferentes camadas funcionais anódicas foi considerado uma abordagem promissora [38]–[41]. Além da vantagem de manter o anodo de Ni/8YSZ que é uma tecnologia otimizada e amadurecida, o uso da camada catalítica evita a formação de depósitos de carbono no cermet, uma vez que o combustível é convertido em H<sub>2</sub> e CO antes de atingir o ânodo Ni/8YSZ [34][42]–[45], processa-se um desacoplamento dos requisitos funcionais de catálise termoquímica e eletroquímica [20][46][47]. Estudos para o desenvolvimento de camadas catalíticas são bastante frequentes [38][42][48][49]. Mas para serem empregados como camadas catalíticas diretamente sobre uma SOFC os materiais devem atender alguns requisitos como: adequado coeficiente de expansão térmica, condutividade elétrica e compatibilidade química [50]. Zhan e Barnett [38][42] utilizaram camada catalítica (CeO<sub>2</sub> dopado com Ru) em anodos convencionais (Ni/8YSZ) permitindo reforma interna do combustível (octano e propano) sem deposição de carbono e densidade de potência estável. Assim como Nobrega *et al.* [51] que utilizaram camada catalítica de Ir/CGO (CeO<sub>2</sub>:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para reforma interna de etanol em SOFC. Em condições operacionais, a oxidação eletroquímica do hidrogênio produz água para a reação de reforma a vapor do etanol [34][48][51]. Ou seja, sob polarização, a célula a combustível se assemelha às condições observadas nas reações de reforma a vapor. Idealmente, a oxidação eletroquímica do hidrogênio produz uma quantidade equimolar de água, enquanto na reforma a vapor um mol de etanol consome 3 mols de água para produzir 6 mols de hidrogênio ( $C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$ ). Portanto, desde que a célula de combustível funcione com uma utilização mínima de combustível (~ 30%), a combustão eletroquímica de hidrogênio gera água em excesso estequiométrico para a reação catalítica de produção de hidrogênio e, assim, ambas as reações se sustentam [34][52]. Recentemente, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos com catalisadores com estrutura do tipo perovskita, que promoveria melhor adsorção de água, e partículas metálicas

exsolvidas após redução, que resultaria em melhor atividade catalítica e maior resistência à deposição de carbono [50]. Além disso, tais estruturas também têm a vantagem de ser mecanicamente resistentes aos ciclos redox [53].

Com relação ao setor automobilístico, no Brasil, a principal fonte de emissões é o setor de transporte, tendo sido responsável pela emissão de 200,2 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (CO<sub>2</sub>e) em 2018, o que representa 49% do total emitido pelo setor de energia [61][62]. Aqui quase 90% dos carros rodam a etanol, e uma sólida infraestrutura industrial é responsável pela produção em larga escala e ampla distribuição em todo o país [34][56]. O bioetanol com seu alto teor de hidrogênio, alta densidade de energia e não toxicidade é provavelmente o exemplo de maior sucesso de biocombustível sustentável [20][34][54][55]. O lançamento do veículo elétrico conceito e-bio da Nissan aumenta ainda mais o interesse por este combustível. Esse protótipo usa bioetanol, que é pré-reformado e convertido em eletricidade por um sistema SOFC a bordo [32]. A conversão da energia química de um biocombustível líquido em eletricidade traz vantagens notáveis (por exemplo, facilidade de manuseio, armazenamento e transporte) para superar as limitações do hidrogênio e das baterias [32][34][48][51][57]–[60].

Para a utilização comercial das SOFC em veículos alguns obstáculos precisam ser superados e três critérios precisam ser satisfeitos [1] [63]–[68]: (I) alto desempenho e durabilidade, (II) partida rápida a frio (até atingir ~700 °C) e (III) ter um custo compatível com o mercado. Uma forma de se reduzir o custo e a complexidade do sistema é a utilização de uma SOFC que opere diretamente com etanol. Nesse caso, H<sub>2</sub> e CO/CO<sub>2</sub> são obtidos por meio da reforma interna do bioetanol sem o uso de reformador externo. A reação eletroquímica da célula a combustível consome H<sub>2</sub> formado no lado do ânodo, aumentando a conversão do bioetanol e a eficiência geral do processo [69][70], num processo de reforma interna direta (DIR) [71]. A utilização direta e a reforma interna de combustíveis líquidos como o etanol [11][14][15][70], [72]–[77] são alvo de muitas pesquisas devido ao interesse global na melhoria da eficiência energética no setor de transportes e na redução da emissão de gases de efeito estufa. Recentemente,

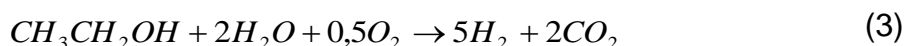
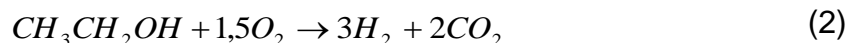
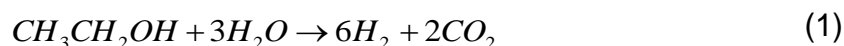
foram realizados estudos sobre emissões negativas, que têm recebido cada vez mais atenção devido às mudanças climáticas. Além disso, alguns estudos abordam o conceito de biocombustíveis de segunda geração seguidos de circulação de carbono em uma cadeia indefinidamente fechada [78]. Nesse estudo, os autores consideraram um veículo elétrico com uma SOFC funcionando com biocombustíveis. De acordo com a proposta, a SOFC no veículo elétrico pode resultar em emissões negativas, capturando um fluxo concentrado de monóxido de carbono que é armazenado em um segundo tanque, sendo posteriormente recuperado, transportado para locais de armazenamento ou usado para aplicações locais [61][78].

O presente trabalho de pesquisa pode ser dividido em três etapas principais visando à operação estável de SOFC a etanol direto em temperaturas intermediárias: (I) células suportadas no anodo com camada catalítica de Ir / céria-gadolínia (CGO) operando de forma estável a 850 °C por até 700 h [51]; (II) substituição do catalisador com metal precioso (irídio) por catalisadores à base de céria e níquel, nos quais foram testadas células suportadas no eletrólito medidas a 850 °C por até 80h [34][79][80]; (III) testes com células suportadas no anodo usando camada catalítica com catalisadores à base de céria-níquel operando a 600 e 700 °C por até 200 h [81]. Suas contribuições vão desde o estudo dos catalisadores utilizados na operação da SOFC com etanol direto sem adição de água ao combustível, visando o estudo da estabilização da corrente e o correspondente equilíbrio entre as reações de reforma e eletroquímicas. Abrange, ainda, a fabricação das células, a concepção utilizada para aplicação da camada catalítica e o desenvolvimento dos sistemas de testes utilizados. Estas pesquisas representam uma trajetória em busca da operação estável e com baixo custo de SOFC a etanol direto em temperaturas intermediárias e envolveram parcerias com a Universidade de Grenoble-Alpes (UGA), França, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e com a Nissan.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 REFORMA A VAPOR DO ETANOL

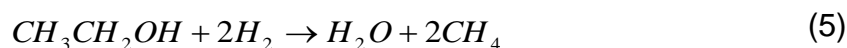
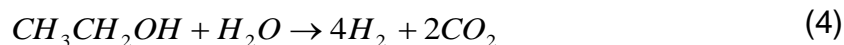
Há quatro tipos de reações de reforma catalítica para produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários: (I) a reforma a vapor, (II) a oxidação parcial, (III) a reforma a vapor oxidativa que é basicamente a resultante da combinação das duas primeiras, conforme Reações (1) - (3), respectivamente [82][83] e (IV) a reforma autotérmica (íntegra a reforma a vapor com a oxidação parcial). A escolha da tecnologia a ser empregada na geração de hidrogênio é fortemente vinculada à sua aplicação e às características de cada uma delas [84].



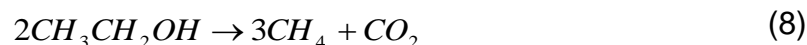
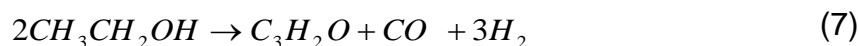
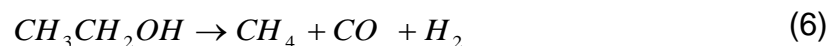
Uma desvantagem comum a estes processos é, de acordo com HARYANTO *et al.* [85], a existência de uma série de outras reações termodinamicamente possíveis [84]. A reforma a vapor do etanol é uma reação bastante complexa, onde caminhos de reação distintos são possíveis envolvendo várias etapas/reações catalisadas [86]–[90] que podem ocorrer simultaneamente ou sucessivamente [91][92] dependendo das condições reacionais destacando-se o teor de água, a temperatura, o catalisador, a taxa de conversão do etanol, a formação de carbono e a pressão parcial do etanol na alimentação [35], [93]–[95]. Os subprodutos formados, bem como suas quantidades relativas, dependem fortemente das condições reacionais e o catalisador empregado exerce papel fundamental no favorecimento de um ou de outro caminho. A determinação precisa das espécies resultantes do processo de reforma pode ser uma tarefa difícil [51][96][97]. Além disso, em uma SOFC, devem-se considerar ainda fatores como a utilização do combustível, fluxo dos gases e corrente de saída. É interessante ressaltar para efeito de avaliação do desempenho de uma SOFC, que

para cada mol de etanol utilizado são previstos teoricamente a produção de 6 mols de hidrogênio. As principais reações que podem ocorrer são representadas a seguir :

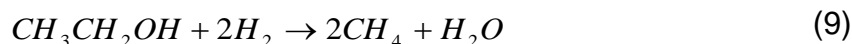
- Reforma a vapor com suprimento deficiente de vapor



- Decomposição do etanol



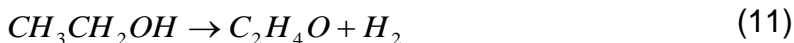
- Hidrogenólise do etanol a CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O



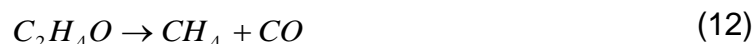
- Desidratação do etanol a etileno



- Desidrogenação do etanol a acetaldeído



- Decomposição do acetaldeído a CH<sub>4</sub> e CO



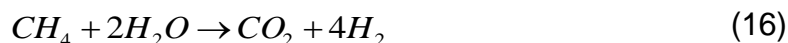
- Reforma a vapor do acetaldeído



- Formação de acetona



- Reforma a vapor do CH<sub>4</sub>



- Reforma seca do CH<sub>4</sub>



- Deslocamento da água (*Water gas shift reaction*)

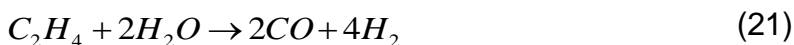


- Metanação





- Reforma a vapor do etileno



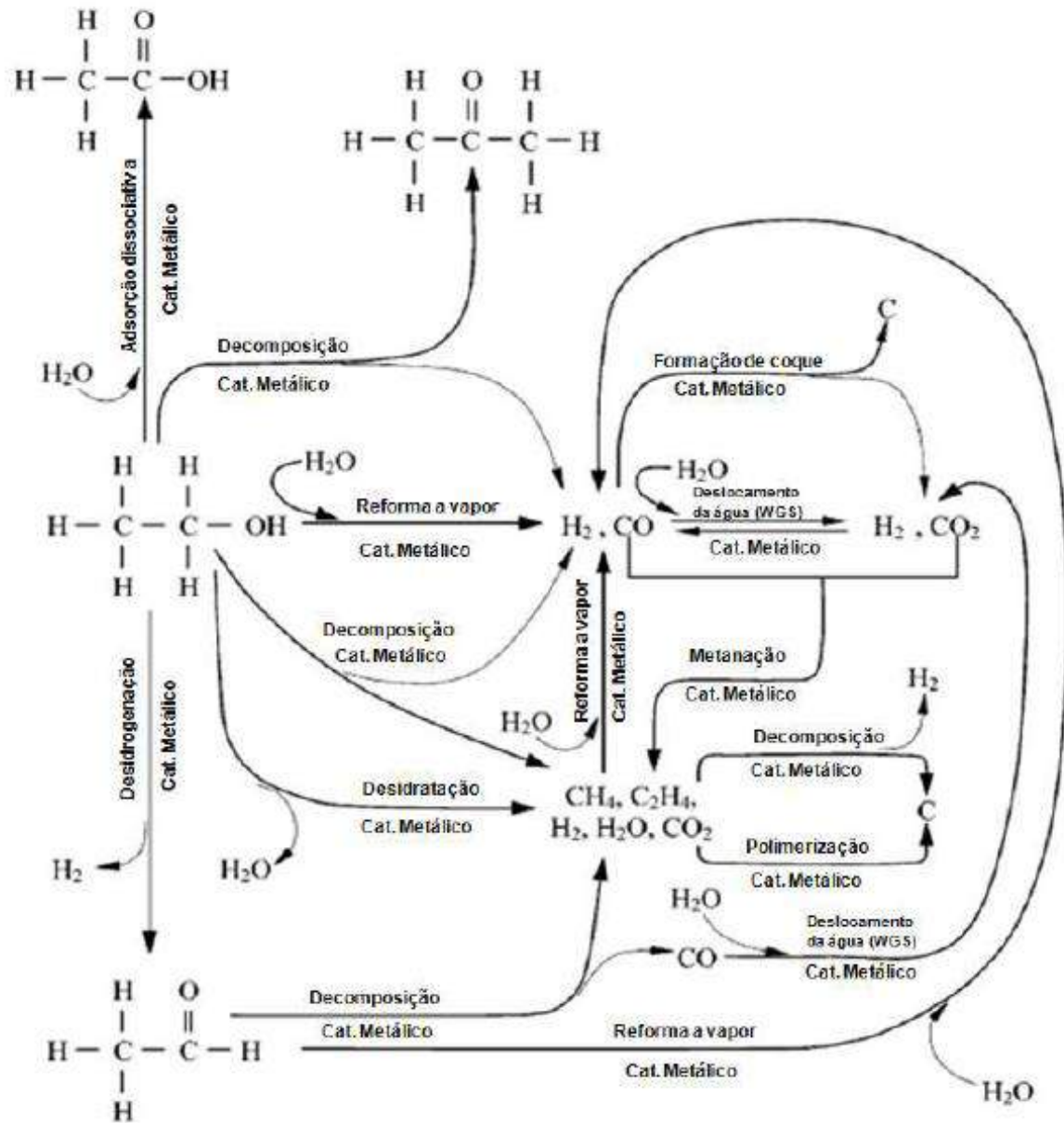
O processo de reforma a vapor possui a vantagem de produzir um maior rendimento de hidrogênio, mas é uma reação fortemente endotérmica e, portanto, requer grande quantidade de energia para o processo catalítico de quebra das moléculas de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na presença de vapor d'água para a formação de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, Reação (1) [82].

Um dos processos típicos de enriquecimento da corrente de hidrogênio do reformador é a remoção de parte do CO com água, pela reação de deslocamento da água (*shift*) [98], Reação (18).

A decomposição do acetaldeído, Reação (12) deve ser evitada porque produz metano inativo. As reações de metanação, Reações (19) e (20) são acompanhadas de grande consumo de hidrogênio diminuindo sua seletividade e por isso são muito indesejáveis. Foram reportados que a formação de espécies de acetato adsorvidos a partir do acetaldeído são eficazes na promoção preferencial da reforma a vapor de acetaldeído, Reação (13) e na supressão da decomposição do acetaldeído em CH<sub>4</sub>, Reação (12) [99]–[101]. A metanação de CO, Reação (19) ou CO<sub>2</sub>, Reação (20) com H<sub>2</sub> é uma reação indesejada que consome hidrogênio, relatada em pesquisas anteriores em que a reação ocorre apenas superficialmente em catalisadores à base de Co [99][100][102].

HARYANTO *et al.* [85] apresentaram um esquema que mostra as diferentes trajetórias reacionais que podem ocorrer na reforma a vapor do etanol [85], Figura 1.

Figura 1 - Esquema das possíveis trajetórias de reação da reforma a vapor do etanol apresentado por Haryanto.



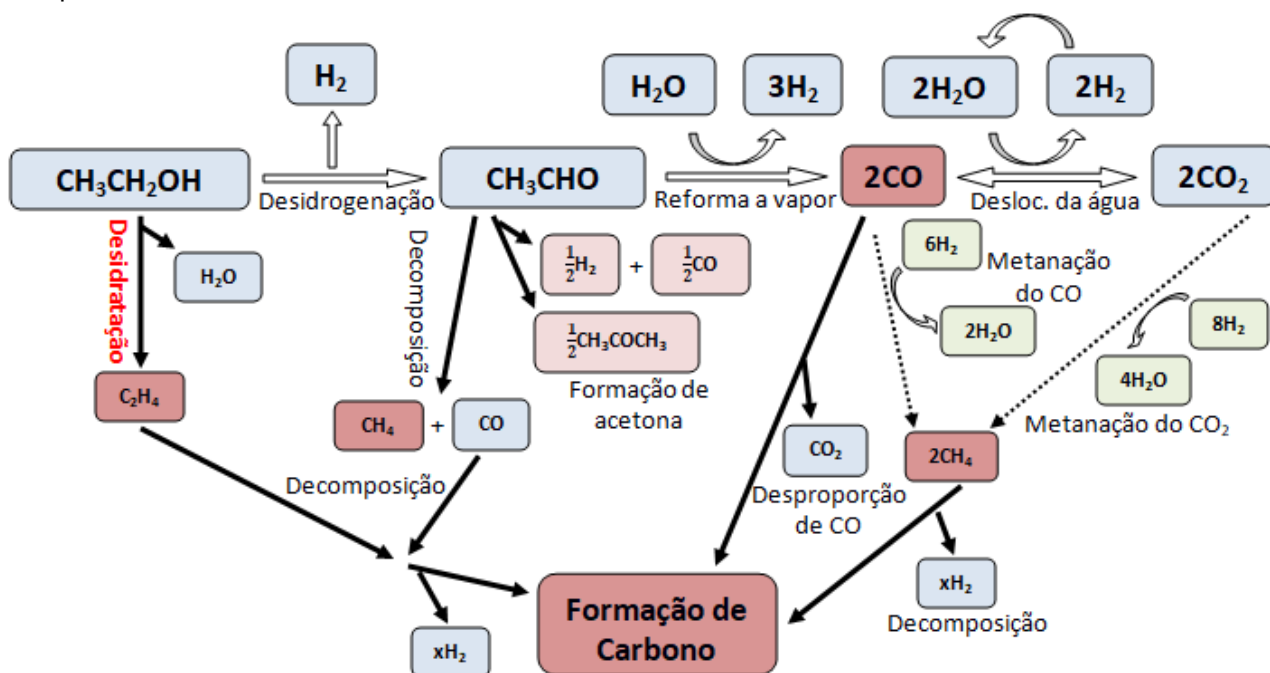
Fonte: Haryanto, A. *et al.*, 2005

Na Figura 2 pode-se observar outro caminho proposto por OGO e [85][99] para a reação de reforma a vapor do etanol [85][92][103][104]. O caminho principal das reações de reforma a vapor incluem três reações: (I) desidrogenação do etanol, Reação (11), (II) reforma a vapor do acetaldéido, Reação (13) e (III) a reação de deslocamento da água Reação (18). Em temperaturas mais baixas, a

desidrogenação do etanol, Reação (11) prosseguiu e foram produzidos principalmente acetaldeído e hidrogênio. Com o aumento da temperatura da reação houve um aumento não apenas da conversão de etanol, mas também das seletividades do hidrogênio e  $\text{CO}_x$  devido às reações de reforma a vapor do acetaldeído e a reação de deslocamento da água que também ocorrem em temperaturas mais altas.

Porém, o etanol também pode ser desidratado para etileno que é uma conhecida fonte de depósitos de carbono e deve ser totalmente convertido para garantir a estabilidade operacional do sistema [51][97].  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  são os dois produtos indesejáveis resultantes da reforma a vapor ou pirólise homogênea do etanol. Assim, uma SOFC a etanol direto requer ânodos ativos para a conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  [51].

Figura 2 - Esquema dos possíveis caminhos de reação da reforma a vapor do etanol apresentado por OGO e SEKINE.



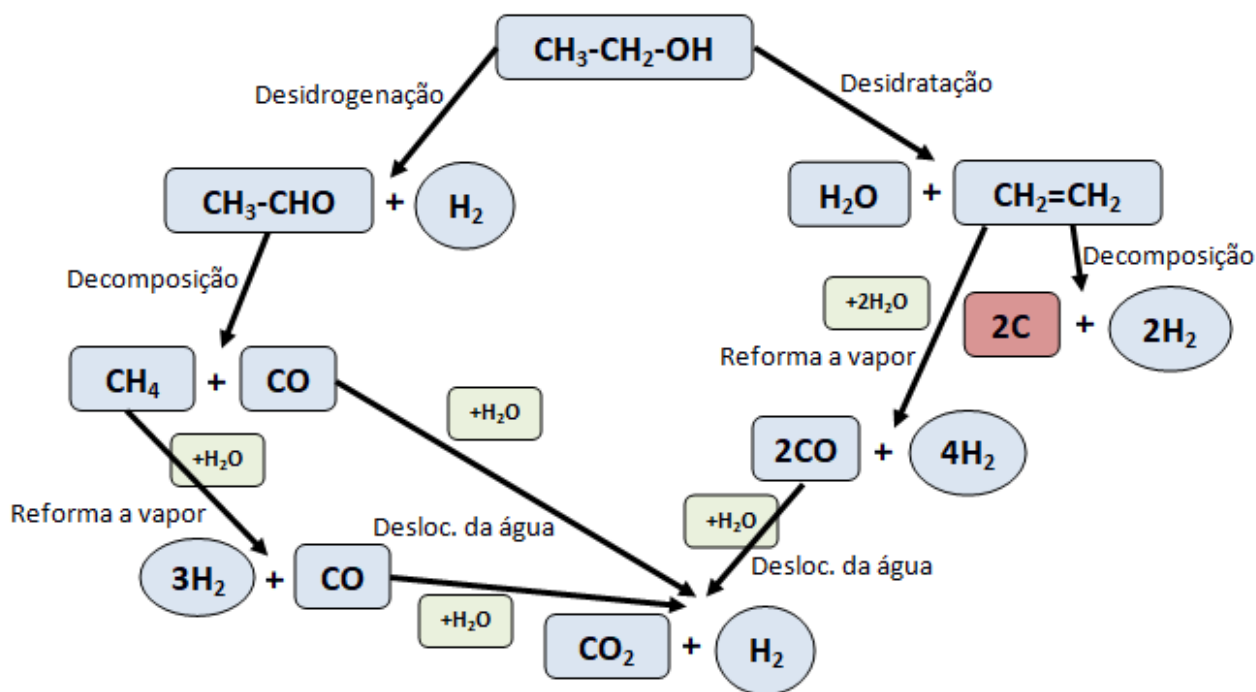
Fonte: Ogo, S. e Sekine, Y.,2020.

Para catalisadores de Ni, outro mecanismo também foi proposto por OGO e SEKINE [99]. Como os catalisadores de Ni são ativos para a quebra da ligação C-C, as reações de decomposição do etanol Reação (6) e/ou acetaldeído, Reação

(12) em metano e CO, ocorrem facilmente em sua presença. Em seguida, a reforma a vapor de metano, Reação (15) e a reação de deslocamento da água, Reação (18) vão produzir hidrogênio e CO<sub>2</sub>.

Uma outra rota proposta por VIZCAÍNO *et al.* [105][106] pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 – Reações básicas da reação de reforma a vapor do etanol apresentado por VIZCAÍNO *et al.*



Fonte: VIZCAÍNO, A. J. *et al.*, (2007, 2008).

Nesta rota, a reação de desidrogenação produz acetaldeído como produto intermediário que pode favorecer a descarbonização do metano e do monóxido de carbono. O metano por sua vez, pode produzir hidrogênio e monóxido de carbono. Por outro lado, as reações de desidratação produzem etileno como produto intermediário, facilmente transformado em carbono que é depositado na fase ativa provocando a desativação do catalisador. O etileno também pode reagir com a água na reforma a vapor produzindo hidrogênio e CO que pode ser transformado em CO<sub>2</sub> através da reação de deslocamento da água. Salienta-se que a reação

de simples troca é limitada pelo equilíbrio e que, portanto, a conversão do monóxido de carbono é incompleta. Para se reduzir a deposição de carbono as reações de desidratação devem ser evitadas [107].

No que se refere à desativação de catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol, a deposição de carbono é o principal fenômeno presente. Existem basicamente três reações, representadas pelas, Reações (23) - (25), responsáveis pela desativação envolvendo a formação de estruturas de carbono sobre os catalisadores [108][109]. A desativação é acompanhada de forte aumento na produção de acetaldeído [110]. Este é um problema da maioria dos catalisadores à base de metais suportados em óxidos de natureza ácida, como zircônia, céria ou alumina. A adição de espécies alcalinas ao catalisador para neutralizar sítios ácidos é uma das opções possíveis para melhorar o rendimento do hidrogênio na reforma a vapor de etanol [98][111][105][112]. A neutralização de sítios ácido pode inibir a formação de produtos provenientes de reações de desidratação, prováveis responsáveis pela produção de carbono. A adição de espécies de caráter básico ao catalisador visando minimizar a formação de carbono tem exibido sucesso, principalmente quanto ao aumento da estabilidade do catalisador [111] [113]– [117].

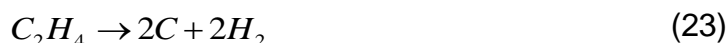
Várias reações de formação de coque, como decomposição de etileno, Reação (23), decomposição de metano, Reação (24) e a desproporção de CO (reação de Boudouard, Reação (25)) também ocorrem na reforma a vapor.

Suprimir a formação de etileno e a formação de metano e promover a reação de deslocamento da água podem suprimir a deposição de carbono [92][103][118] bem como, o aumento da razão molar vapor/etanol [92].

- Reação reversa de gaseificação do carbono



- Decomposição do Etileno



- Decomposição do Metano



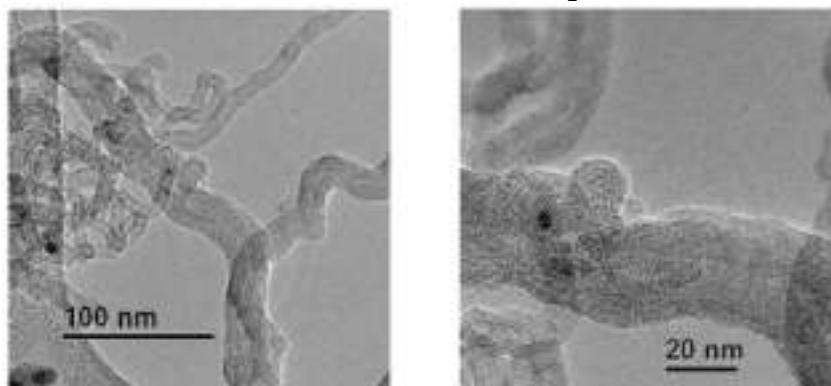
- Desproporção de CO (reação de Boudouard)



De acordo com LIMA *et al.* [119] e SILVA *et al.* [120] as reações representadas pelas Reações (22) e (25) são favorecidas quando as reações se processam a temperaturas mais baixas, enquanto que a reação de decomposição do metano, Reação (24) é promovida quando a reação ocorre a temperaturas elevadas. Quando metais como Ni e Co são utilizados como fase ativa para os catalisadores, o carbono formado se difunde através destes podendo arrastar as partículas metálicas através da formação de estruturas filamentosas que crescem a partir destas partículas podendo soltá-las do suporte. Por outro lado, quando metais nobres são empregados, ocorre o encapsulamento dos metais ou a formação de uma cobertura de carbono sobre o suporte [84].

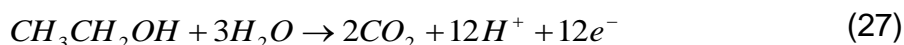
WANG *et al.* [121] estudaram a desativação por carbono de catalisadores de Co/CeO<sub>2</sub> e mostraram que a temperatura de reação influencia na natureza do carbono formado. Neste caso, empregando 450 °C ou temperaturas inferiores os autores mostraram que há severo encapsulamento das partículas de cobalto por carbono. Já a 500 ou 550 °C a desativação foi mais branda e resultante da formação de nanofibras/nanotubos de carbono sobre as partículas. Por fim, a temperaturas elevadas a desativação é bastante reduzida. LIMA *et al.* [119], mostraram, através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), a formação de estruturas filamentosas de carbono sobre o catalisador Co/CeO<sub>2</sub> empregado na reação de reforma a vapor do etanol Figura 4.

Figura 4 – Micrografias de transmissão eletrônica de alta resolução de Co/CeO<sub>2</sub> após a reação de reforma a vapor de etanol a 500 °C e utilizando razão molar H<sub>2</sub>O/Etanol = 3



Fonte: Lima, S. M. de *et al.*, 2009.

Ainda não há entendimento preciso sobre a reação do hidrogênio decorrente da reforma do etanol no anodo, particularmente na SOFC com reforma direta [33]. O anodo pode converter o etanol a hidrogênio e, em uma reação posterior, o hidrogênio é oxidado a H<sup>+</sup>, Reações (1) e (26). Alternativamente, o anodo também pode converter diretamente os átomos de hidrogênio presentes na molécula de etanol em H<sup>+</sup>, Reação (27) [122]:



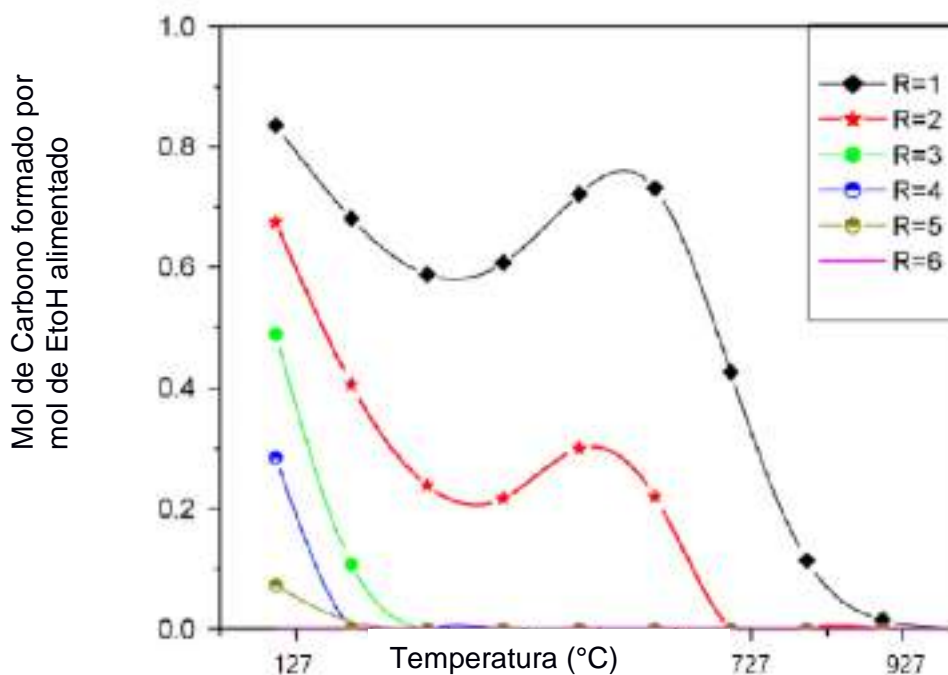
Entretanto, esse tipo de configuração apresenta grandes problemas quanto à formação de carbono [76]. Isto ocorre principalmente porque o Ni é, tradicionalmente, o metal mais usado nos anodos e é, também, um forte indutor da reação de formação de carbono [123].

A regeneração do anodo pode ser feita por meio de oxigênio ou vapor de água, alimentados à célula degradada; embora não haja garantias de uma boa eficiência de regeneração. Estas maneiras de regeneração do anodo podem promover a oxidação da sua fase metálica. Esta reação pode causar dilatações térmicas e trincas na célula; este efeito é principalmente observado na interface anodo-eletrólito podendo comprometer o transporte de portadores de cargas: H<sup>+</sup>, na região do anodo e O<sup>2-</sup>, na região de interface anodo-eletrólito. Adicionalmente,

durante a regeneração do anodo, a fase metálica pode apresentar forte sinterização com conseqüente redução da atividade catalítica [124].

ALBERTON *et al.* [125] avaliaram a formação do carbono e sua influência na reforma a vapor de etanol. Realizaram uma análise termodinâmica da reação de formação de carbono feita a partir da minimização da energia livre de Gibbs em função da temperatura e de várias razões  $H_2O/EtOH$ . O resultado pode ser observado na Figura 5. Para razões acima de 3, a deposição do carbono é praticamente zero para temperaturas acima de 327 °C.

Figura 5 – Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado para várias  $R = H_2O/EtOH$  em função da temperatura.



Fonte: Alberton, A. L. *et al.*, 2007

A gaseificação do carbono e a reação de Boudouard podem ser rotas importantes para remoção ou deposição de carbono dependendo das condições empregadas, Reações (28) e (29) [107].





## 2.2 MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO DE CARBONO

### 2.2.1 Breve fundamentação teórica.

Nesta seção são apresentados, resumidamente, as considerações teóricas utilizadas na obtenção dos gráficos e tabelas da seção seguinte, 1.3.2 [126]. As composições de equilíbrio no ânodo da célula foram calculadas considerando o compartimento anódico como um reator isotérmico perfeitamente homogêneo (pressão e temperaturas homogêneas) alimentado com gás combustível a uma taxa constante. O tipo de carbono que se forma em um anodo é complexo e depende de muitos fatores [127]. Para os cálculos considerou-se o grafite como a única espécie alotrópica de carbono sólido presente no equilíbrio.

Em condições de temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs para um sistema em equilíbrio assume um valor mínimo. Assim, o critério básico para o estabelecimento do equilíbrio químico é dado por

$$(dG_{SYS}) = 0 \quad (1)$$

Existem duas abordagens diferentes para se resolver esse problema. A primeira, denominada de formulação estequiométrica [128], requer essencialmente a solução de um sistema de equações não lineares obtidas por meio das equações estequiométricas das reações químicas consideradas para obter o mínimo da Equação (1). A segunda abordagem, chamada de formulação não estequiométrica, minimiza a energia livre de Gibbs em função dos mols de uma grande coleção de espécies usando, por exemplo, o método dos multiplicadores de Lagrange, e não requer a suposição de quaisquer reações químicas. As soluções obtidas com os dois procedimentos são equivalentes, desde que um conjunto completo de reações seja usado na primeira abordagem [126][128]–[130]. As composições de equilíbrio foram calculadas numericamente usando o software CEA (*Chemical Equilibrium with Applications*) desenvolvido pela NASA [33].

As composições de equilíbrio são expressas como conversão fracionária máxima, rendimento de equilíbrio e seletividade de acordo com as seguintes definições [131]:

$$X_{\max} = \frac{n_{\text{fuel-in}} - n_{\text{fuel-eq}}}{n_{\text{fuel-in}}} \quad (2)$$

$$Ey_i = \frac{n_{i\text{-eq}}}{n_{\text{fuel-in}} - n_{\text{fuel-eq}}} \quad (3)$$

$$ES_{i-j} = \frac{n_{i\text{-eq}}}{n_{j\text{-eq}}} \quad (4)$$

onde  $X_{\max}$  é a conversão de combustível no equilíbrio,  $Ey_i$  é o rendimento de equilíbrio para a espécie  $i$ ,  $ES_{i-j}$  é a seletividade de equilíbrio para espécies relacionadas à espécie  $j$ ,  $n_{\text{fuel-in}}$  e  $n_{\text{fuel-eq}}$  são, respectivamente, as taxas de fluxo molar inicial e de equilíbrio do combustível e  $n_{i\text{-eq}}$  é a taxa de fluxo molar de equilíbrio para espécie  $i$ .

Quando uma SOFC está produzindo corrente, há uma entrada líquida de íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) no compartimento anódico que muda as condições de equilíbrio, portanto, os cálculos foram realizados para vários valores de corrente. No caso de utilização direta, a nova composição de equilíbrio pode ser previsível considerando que o influxo de oxigênio devido à oxidação eletroquímica está relacionado à utilização de combustível por Equação (5):

$$n_{O_2\text{-echem}} = 0.25zU_f n_{\text{fuel-in}} \quad (5)$$

Onde  $z$  é o número de elétrons produzidos pela oxidação de uma molécula de álcool (ou seja, 12 elétrons para o EtOH),  $n_{O_2\text{-echem}}$  é a taxa de fluxo molar de

oxigênio e o  $U_f$  é o fator de utilização do combustível. O  $U_f$  está relacionada à corrente produzida pela célula ( $I_{TOT}$ ) por:

$$I_{TOT} = zFU_f n_{fuel-in} \quad (6)$$

onde  $F$  é a constante de Faraday.

As composições de equilíbrio foram calculadas como uma função da utilização do combustível para misturas de álcool combustível e  $O_2$  de acordo com razão dada pela Equação (5). Os limites de deposição de carbono (CDB) foram obtidos calculando a composição de equilíbrio entre o etanol e suas respectivas frações de  $H_2O$ ,  $CO_2$  ou  $O_2$ . A região de formação de carbono é identificada pelas condições nas quais a quantidade de grafite presente no equilíbrio é maior que a fração molar de  $1E^{-6}$ . Da mesma forma, a região livre de carbono corresponde a condições para as quais o grafite em equilíbrio é menor que a fração molar de  $1E^{-6}$ . A força eletromotriz foi calculada usando a equação de Nernst, incluindo todas as espécies presentes em equilíbrio (incluindo grafite) no anodo e apenas ar no catodo ( $p_{O_2} = 0,206 P_{TOT}$ ). As capacidades térmicas, entalpias e entropias de formação utilizadas foram aquelas tabuladas no banco de dados DIPPR [132]. A atividade para o grafite foi assumida com igual à unidade, enquanto a fugacidade das espécies gasosas foi assumida como equivalente às pressões parciais de equilíbrio. Em uma célula real, a utilização máxima de combustível para uma determinada taxa de fluxo de combustível depende do desempenho real da célula (isto é, curva  $i - V$ ) de acordo com a Equação (7):

$$U_{f-max} = \frac{I_{lim}}{zFn_{fuel-in}} \quad (7)$$

Onde  $I_{lim}$  é o limite ou a corrente máxima para a célula. A corrente máxima alcançável com a SOFC depende de vários fatores, por exemplo, limitações ôhmicas e de transferência de massa, potencial eletroquímico do anodo e do catodo. A Equação (7) pode ser utilizada para verificar se uma SOFC experimental

está operando fora da região de formação de carbono durante experimentos com utilização direta de Etanol.

O  $U_f$  do combustível é definido como a razão entre o combustível consumido e o combustível fornecido. No caso do hidrogênio pode ser expresso conforme Equação (8) [133].

$$U_f = \frac{M_{H_2}(I/2F)}{\dot{m}_{H_2}} \quad (8)$$

Onde,  $I$  é a corrente elétrica,  $\dot{m}_{H_2}$  é a taxa de fluxo mássico de hidrogênio na entrada do anodo,  $M_{H_2}$  peso molecular do hidrogênio e  $F$  é a constante de Faraday.

### 2.2.2 Mecanismos relacionados á deposição de carbono sobre a célula

A utilização direta de alcoóis na SOFC envolve muitos processos e reações tanto na fase gasosa quanto no anodo, incluindo: (I) pirólise nos canais gasosos, (II) decomposição catalítica na superfície do ânodo, (III) oxidação eletroquímica nas proximidades do contorno da fase tripla, (IV) reforma a vapor e a anidro na superfície do anodo e/ou oxidação do combustível, (V) reação de deslocamento água-gás na superfície do anodo e (VI) deposição e remoção de carbono [73][126][135][136][134].

A extensão de cada reação está relacionada às condições de fluxo, gradientes de temperatura e corrente elétrica produzida. A deposição de carbono, que pode desativar e/ou destruir mecanicamente o anodo, ocorrerá sempre que houver uma força motriz positiva para as reações de deposição [126]. De acordo com o conceito de afinidade [136], essa força motriz é em uma primeira aproximação proporcional à diferença entre as atividades reais e de equilíbrio das espécies reagentes.

Normalmente, as condições operacionais SOFC (por exemplo, relação vapor/carbono) são escolhidas para evitar a formação de carbono. Embora o SOFC possam operar fora das condições de equilíbrio, a análise termodinâmica das composições da fase gasosa e a formação de carbono fornecem informações úteis [107].

As SOFC operando com hidrocarbonetos podem apresentar um desempenho relativamente menor em relação ao hidrogênio resultando em perdas de até 50% no pico de densidade de potência [32]. Essa diferença é atribuída à dificuldade na oxidação direta dos hidrocarbonetos e/ou na dissociação térmica e nas reações de reforma dos hidrocarbonetos resultando numa menor concentração de hidrogênio e no decréscimo da atividade eletroquímica da célula [57]. Quando a célula está operando com etanol direto e realizando uma reforma interna, o desempenho da célula é limitado pela tensão de circuito aberto (OCV), que é afetada primariamente pela concentração de hidrogênio no anodo e é difícil melhorar para um determinado conteúdo de combustível e vapor, pela resistência específica por área eletroquímica, reforma incompleta (que está relacionada com o catalisador), pelo coque (que pode ser abordado pelo conteúdo de vapor no combustível e pela composição do catalisador) e pela limitação de transporte de massa (que pode ser abordado pela modificação estrutural do anodo) [32]. Um pequeno decréscimo da OCV (100 mV quando comparado com hidrogênio) é uma forte indicação da eletro-oxidação catalítica indireta do etanol sobre o anodo [137], na qual o etanol é decomposto quimicamente e, então, o H<sub>2</sub>, CO, e CH<sub>4</sub> são ainda mais oxidados eletroquimicamente para gerar eletricidade.

O baixo desempenho da célula pode ser resultado de células inerentemente de baixo desempenho, reforma incompleta do combustível ou ambos os fatores. Muitos trabalhos têm relatado uma severa limitação no transporte de massa para o etanol resultando numa limitação da densidade de corrente que não é observada quando se utiliza hidrogênio[63][138][139]. Presumivelmente, isso se deve à polarização por concentração de hidrogênio resultante da densidade e espessura do ânodo que suporta a célula e da baixa concentração de hidrogênio do combustível reformado. É importante notar que a comparação de desempenho da

célula operando com hidrogênio e etanol deveria levar em consideração fatores importantes como: (I) concentração de hidrogênio (menor conteúdo de hidrogênio no combustível reformado e a polarização por concentração ao longo do anodo), (II) reforma interna (atividade catalítica para a reforma do combustível), (III) coque (deposição de carbono sólido que pode bloquear a reforma ou o sítios ativos dos catalisadores eletroquímicos) [32] e a área ativa do anodo também é um fator importante a ser considerado na operação da célula com etanol direto [51]. A obtenção de uma densidade de potência ( $P_{max}$ ) acima de  $0,8 \text{ Wcm}^{-2}$  com etanol em temperaturas entre  $600$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  é um desafio que limita aplicações das SOFC convencionais [32].

O desempenho da célula quando o  $\text{H}_2$  é trocado por etanol pode ser avaliado nos diagramas de impedância. A resistência específica por área (ASR – “*Area Specific Resistance*”) possui uma contribuição ôhmica  $R_{ohm}$  e outra de polarização  $R_{pol}$  [140]. A variação da  $R_{ohm}$  quando o combustível é trocado por etanol pode ser atribuído a dois mecanismos. O primeiro está relacionado ao aumento da pressão parcial de oxigênio ( $p\text{O}_2$ ) no anodo que pode resultar num decréscimo da condutividade total do anodo acompanhada de uma maior condutividade mista eletrônica/iônica. Esses mecanismos de condução, eletrônica/iônica, competiriam entre si resultando no decréscimo da condutividade total com o aumento da  $p\text{O}_2$ . Em segundo lugar, reações endotérmicas na câmara do anodo resultariam numa pequena queda na temperatura, inferior a  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  no anodo conforme observado por Dogdibegovic [32], que poderia contribuir para o aumento da  $R_{ohm}$ . Além disso, sob alta densidade de corrente a ASR é amplificada pela restrição ao transporte de massa resultante da resistência à difusão no anodo devido à sua espessura, sua densidade e tortuosidade [32].

A  $R_{ohm}$  corresponde a intersecção de alta frequência do espectro de impedância, inclui a  $R_{ohm}$  do eletrólito,  $R_{ohm}$  do ânodo e do cátodo, a resistência de contato da interface eletrodo/eletrólito e a resistência de contato entre os eletrodos e o coletor de corrente [76][141][142]. A segunda intersecção representa o valor da resistência total ( $R_t$ ), enquanto a diferença entre os dois valores é a resistência de polarização ( $R_{pol}$ ). Sob etanol, o diagrama de impedância apresenta-se mais

convoluído com um aumento da  $R_{pol}$  e com a presença de um pico no limite de baixa frequência. Essa componente de baixa frequência está relacionado a processos complexos de transporte de massa que ocorrem na célula a combustível com reforma interna [51][58][79]. O aumento das resistências ôhmicas e de polarização estão de acordo com a menor densidade de corrente da célula sob etanol e podem ser atribuídos a vários fatores relacionados às reações complexas que ocorrem nas camadas anódicas. A reação de reforma a vapor (RV) é fortemente endotérmica e pode induzir uma diminuição local da temperatura. Etanol e vapor contribuem para uma  $p_{O_2}$  mais alta em comparação com  $H_2$ , que pode promover uma oxidação parcial do Ni. Tais efeitos podem estar associados ao aumento dos componentes de impedância medidos sob etanol [34][137].

A formação de carbono é uma das causas de instabilidade da SOFC operando com hidrocarbonetos como combustível. Os hidrocarbonetos podem reagir na superfície metálica do anodo e também na fase gasosa via quebra de radicais livres e polimerização formando resíduos que eventualmente precipitarão e degradarão a superfície do anodo [63]. A deposição de carbono é termodinamicamente favorável nas condições do compartimento do anodo (i.e.  $p_{O_2} < 10^{-20}$  atm e  $T > 700$  °C) e resulta da rápida quebra da ligação C – C, da difusão do carbono e de reações aromáticas que ocorrem durante a conversão dos hidrocarbonetos [57]. Como consequência tem-se o bloqueio dos sítios reacionais do catalisador, interferência no fluxo dos gases ao longo da área ativa da célula [143], redução da área ativa do contorno de fase tripla (TPB) envolvido nos processos eletroquímicos de alta temperatura [144] e o aumento do tempo de exposição que pode levar a uma deterioração significativa das propriedades físicas e químicas dos materiais e da camada funcional do ânodo [145] resultando em sua ruptura.

As reações catalíticas, as reações de reforma, o tipo e a concentração dos combustíveis, as taxas dessas reações, as diferentes condições operacionais, os tipos de catalisadores, a morfologia dos catalisadores e as temperaturas de operação, todos esses fatores estão inter-relacionados e vão impactar os resultados finais do processo.

Normalmente, os testes com combustíveis contendo hidrocarbonetos são realizados com altas densidades de corrente, a fim de promover a reação de deslocamento da água [146], maior utilização de combustível [147] e em proporções adequadas de vapor/carbono (V/C). Definir uma relação V/C apropriado ajuda a criar condições em que a deposição de carbono é termodinamicamente desfavorável [130][148]. Por outro lado, uma quantidade menor de vapor favorece as reações de formação de carbono - uma relação V/C mais baixa resulta na deflexão do equilíbrio da reação de Boudouard ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ) em favor da deposição de carbono e do aumento da atividade do monóxido de carbono ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ). Também a oxidação a vapor dos depósitos de carbono ( $CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$ ) torna-se mais improvável. Entretanto, cabe salientar que Prasad *et al.* [149] verificaram que nanopartículas de níquel de anodos operando em condições ricas em vapor (V/C = 1,5) sofreram sinterização enquanto que para condições pobres em vapor (V/C = 0,5) a sinterização não foi observada. A velocidade do gás anódico também pode potencializar a deposição de carbono. Motylinski *et al.* [148] variaram a velocidade do gás anódico entre 0,1 e 0,7 m/s e verificaram que a deposição de carbono é acelerada com o aumento da referida velocidade.

A deposição de carbono pode ser controlada de duas formas: uma abordagem termodinâmica e outra catalítica. De acordo com leis termodinâmicas, a deposição de carbono é controlada pelo diagrama de fase ternário como mostrado na Figura 6 [134]. É a maneira mais compacta de representar os sistemas bifásicos (gás e sólidos) C-H-O em equilíbrio [134][134].

Para cada temperatura (isotermas), uma linha indica o limite de deposição de carbono que define duas regiões [150]: de um lado do limite (acima da linha na Figura 6), a fase gasosa e o carbono sólido coexistem; do outro lado (abaixo da linha na Figura 6), o carbono sólido é instável e apenas espécies na fase gasosa estão presentes em equilíbrio. A Figura 6 indica que combustíveis como CH<sub>4</sub> e etanol caem dentro da região de deposição de carbono para temperaturas inferiores a 800 °C. Entretanto, estudos apontam que operar a célula com



temperaturas entre 700 e 650 °C apresentam a melhor relação entre desempenho e durabilidade (longevidade)[151][152].

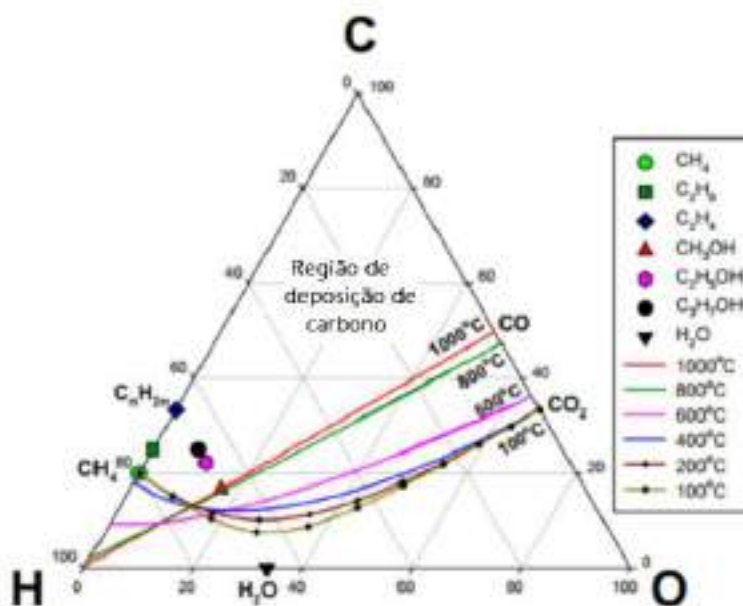
Hidrocarbonetos ou misturas com alta razão C/H ou C/O formam carbonos sólidos facilmente. Temperaturas mais altas favorecem a decomposição do combustível e a formação de carbono para uma dada razão C/H. Com base nisso, a adição de água ou oxigênio/CO<sub>2</sub> ao combustível pode diminuir a formação de carbono. As quantidades mínimas de H<sub>2</sub>O e/ou CO<sub>2</sub> necessárias para evitar a formação de carbono podem ser calculadas usando a regra da alavanca.

Embora alguns trabalhos indiquem que a adição de água possa evitar a formação de depósitos de carbono sobre a célula [142][153], existem outros problemas relacionados a essa adição e à formação de água no anodo. Kim *et al.* [154] verificaram que a densidade de corrente é afetada pela geração de vapor de água no interior da célula que interfere no fluxo e concentração dos gases combustíveis. As reações eletroquímicas geram vapores de água que impedem a difusão dos gases e devem ser levadas em consideração na determinação das condições operacionais do sistema. Bessler *et al.* [155] verificaram que os produtos das reações aumentam com o  $U_f$  do combustível causando um gradiente de concentração de combustível entre a entrada e a saída, proporcional à área de reação e ao consumo de combustível. Isso provocaria pequenas diferenças de densidade de corrente na superfície da célula, resultando em uma distribuição diferenciada de temperatura e de desempenho. Janardhanan *et al.* [156] num estudo numérico dos processos químicos e eletroquímicos que ocorrem numa SOFC com combustível rico em metano sob condições de reforma interna, verificaram que o teor de vapor no fluxo de alimentação do anodo tem enorme influência nos sobrepotenciais da célula. Lim *et al.* [157] investigaram a estabilidade e o desempenho a longo prazo de uma SOFC suportada no anodo. Eles concluíram que o principal mecanismo de degradação foi a mudança microestrutural do anodo causada pela alta pressão de vapor de água na zona de saída de gás [158]. Mudanças na microestrutura diminuiriam o número de sítios eletrocatalíticos ativos resultando num aumento da polarização por ativação. Esses resultados indicam que um novo tipo de estrutura seria necessário para

impedir o fenômeno de polarização devido à deposição de carbono sobre a célula. Mosqueda *et al.* [159] observaram quedas repentinas da tensão de polarização em testes de longa duração que foram atribuídas ao acúmulo de água em determinadas regiões do anodo resultando na degradação da célula. Esse fenômeno foi descrito como um problema particular das células com grande área [4][160][157] ou quando a diluição do combustível com água é alta [71][156], resultando em menor eficiência geral [51][161][162] e afetando estabilidade operacional das células [163].

Além disso, deve-se observar que a adição de espécies contendo oxigênio podem reduzir a OCV e a eficiência do combustível na SOFC. Deve-se considerar ainda, que as leis termodinâmicas apenas mostram a possibilidade de deposição de carbono. Em condições reais, a região de deposição de carbono pode diferir muito do diagrama de fases ternário devido aos intensos efeitos dinâmicos na atividade catalítica em relação ao craqueamento e às reações de reforma dos hidrocarbonetos. Na prática, a eletroquímica, a cinética bem como a termodinâmica é que vão determinar quanto de carbono será depositado [63].

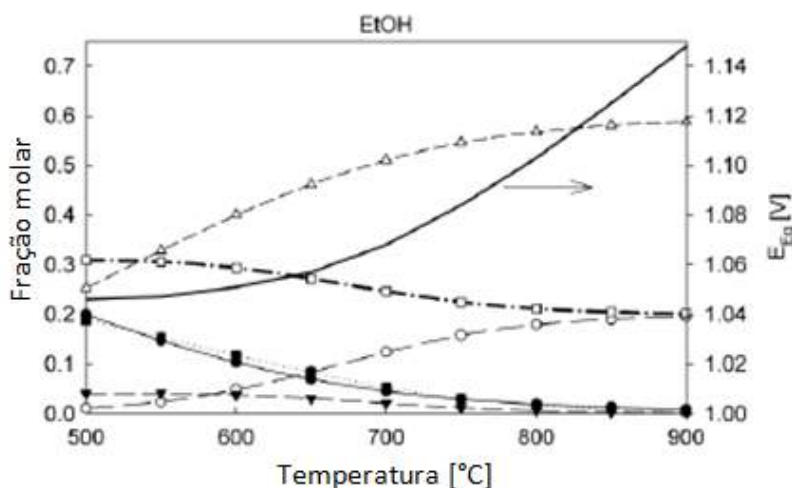
Figura 6 - Diagrama de fase ternário com a região de deposição de carbono para várias temperaturas



Fonte: Shi, N. *et al.*, 2020.

Outra maneira de expressar as condições de equilíbrio de um determinado combustível é traçar as composições de equilíbrio e os perfis de potencial em relação à temperatura como na Figura 7. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, o carbono (como grafite, que é a forma de carbono com menor energia) é menos favorecido termodinamicamente enquanto o monóxido de carbono e o hidrogênio são mais favorecidos termodinamicamente. O aumento da fração de hidrogênio na fase gasosa resulta em um aumento no potencial de equilíbrio com a temperatura.

Figura 7 – Composição de equilíbrio (símbolos) e potencial (linha sólida) em função da temperatura. As espécies são: (●) CH<sub>4</sub>, (○) CO, (▼) CO<sub>2</sub>, (Δ) H<sub>2</sub>, (■) H<sub>2</sub>O, e (□) C (grafítico).



Fonte: Cimenti, M. e Hill, J. M., 2008

Os cálculos de equilíbrio foram realizados para identificar as condições nas quais a deposição de carbono pode ser evitada para a reforma a vapor do etanol. Os resultados de mínimo fator de reforma necessário para evitar a formação de carbono na reforma a vapor do etanol foram resumidos na Tabela 1 com os rendimentos resultantes de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e a fração H<sub>2</sub>/CO. O fator de reforma da corrente ( $RF_{H_2O}$ ) foi definido como a razão molar de H<sub>2</sub>O/etanol necessária para evitar a deposição de carbono (como grafite). As composições de equilíbrio para um dado fator de reforma foram reportados em termos de rendimentos de equilíbrio ( $E_{y_{H_2}}$ ,  $E_{y_{CH_4}}$ ) e seletividades ( $ES_{H_2/CO}$ ,  $ES_{H_2/CH_4}$ ) conforme definido nas Equações (3) e (4). A Tabela 1 contém os fatores de reforma, os rendimentos e

as seletividades para a reforma a vapor do etanol a temperaturas entre 500 e 900 °C. Para a reforma a vapor do etanol, o valor mínimo do fator de reforma a ser usado para evitar a formação de carbono é 1,125 a 800 °C (isto é, 112,5 mol de H<sub>2</sub>O por 100 mol de etanol). Um fator de reforma a vapor igual a 1,125 corresponde a uma mistura líquida de EtOH-H<sub>2</sub>O contendo 25,7% em volume de H<sub>2</sub>O. O fator de reforma correspondente ao limite de deposição de carbono diminui com a temperatura e se aproxima de 1 para temperaturas acima de 850 °C, de acordo com a estequiometria da reforma do etanol (isto é, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O = 4H<sub>2</sub> + 2CO). Consistentemente, o rendimento de hidrogênio ( $E_{y_{H_2}}$ ) aumenta com a temperatura e se aproxima de um valor 4, enquanto a razão hidrogênio/monóxido de carbono ( $ES_{H_2/CO}$ ) diminui com a temperatura e se aproxima do valor 2. A quantidade de CH<sub>4</sub> presente no equilíbrio diminui com a temperatura, condizente com a conversão em H<sub>2</sub> e CO como sendo a reação dominante [126] .

Tabela 1 – Mínimo fator de reforma necessário para evitar a formação de carbono na reforma a vapor do etanol e os rendimentos resultantes de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e a fração H<sub>2</sub>/CO [126].

T (°C)	EtOH reforma a vapor			
	$RF_{H_2O}$	$E_{y_{H_2}}$	$E_{y_{CH_4}}$	$ES_{H_2/CO}$
500	2,709	1,660	1,051	12,232
550	2,670	2,314	0,841	7,209
600	2,416	2,898	,0617	4,568
650	2,051	3,341	0,407	3,244
700	1,583	3,530	0,267	2,519
750	1,269	3,700	0,176	2,149
800	1,125	3,787	0,100	2,090
850	1,046	3,818	0,073	2,020
900	1,014	3,869	0,050	2,002

Fonte: Cimenti, M. e Hill, J. M., 2008.

A composição de equilíbrio e a força eletromotriz de uma célula a combustível a uma determinada temperatura podem ser representadas em função

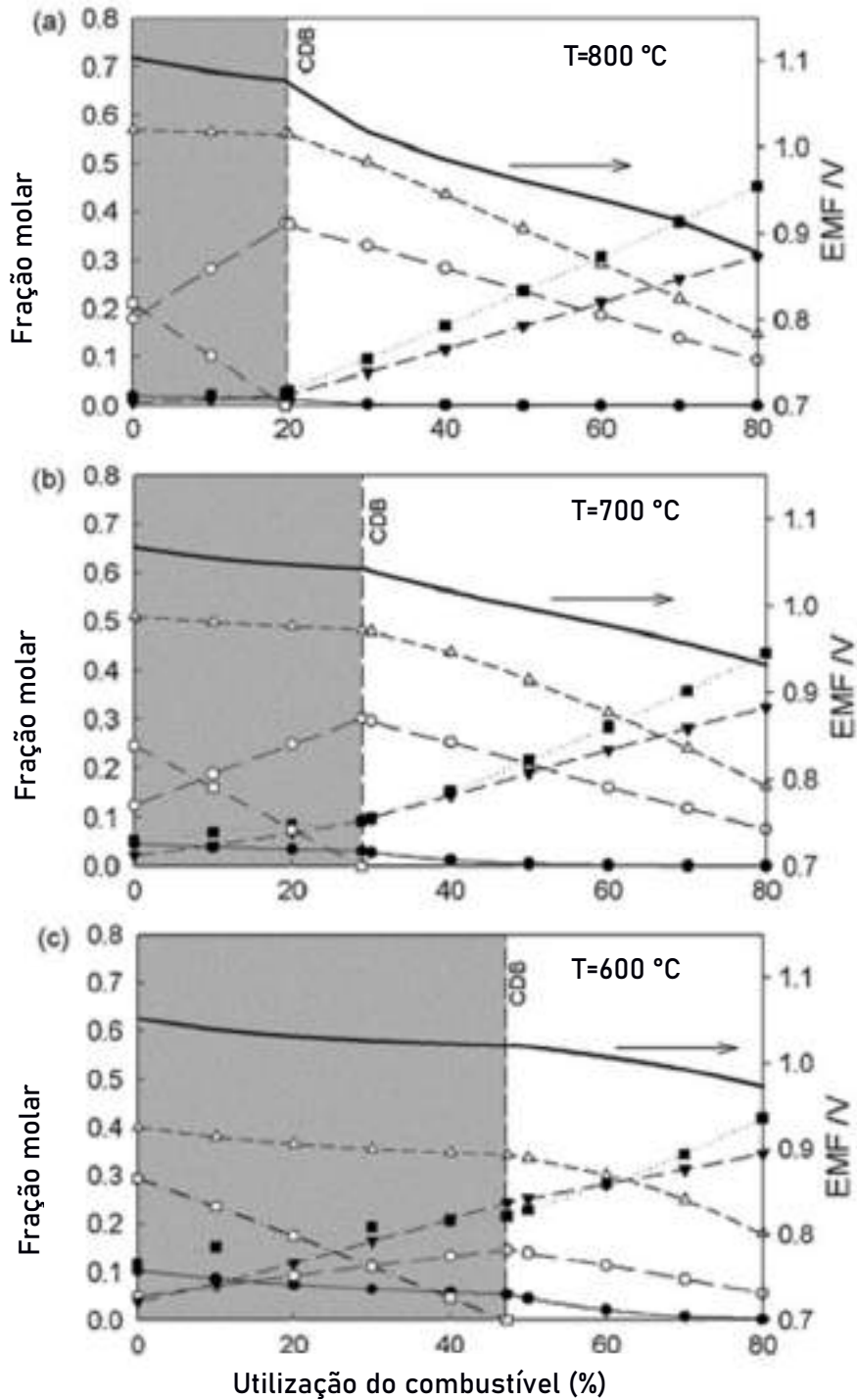
da utilização do combustível, que está relacionada à corrente produzida e à taxa de fluxo de oxigênio através do eletrólito. Quando a célula estiver operando, H<sub>2</sub>O e/ou CO<sub>2</sub> serão produzidos e esses produtos influenciarão a estabilidade termodinâmica do carbono. A Figura 8 mostra as condições de equilíbrio para um SOFC operando com EtOH a 800 °C, 700 °C, e 600 °C. As áreas sombreadas na figura indicam as regiões nas quais a formação de carbono é prevista. A utilização do combustível necessária para evitar a formação de carbono diminuiu com a temperatura [126].

Na Figura 8 a-c [126] podem-se observar as composições de equilíbrio e a força eletromotriz (EMF) (tensão de circuito aberto, OCV) para a utilização direta de EtOH em função da utilização do combustível. Para que a SOFC opere em uma região livre de carbono é necessária uma utilização de combustível de 19,5% a 800 °C, de 28,7% a 700 °C e de 46,8% a 600 °C respectivamente, conforme pode-se observar na Figura 8, composição de equilíbrio e força eletromotriz para a SOFC operando com etanol anidro. Especificamente, com o aumento da utilização do combustível, as concentrações de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> aumentam, enquanto a concentração de H<sub>2</sub> diminui. A concentração de CO aumenta inicialmente, atinge o máximo no CDB e depois diminui com a utilização do combustível. A relação H<sub>2</sub>/CO diminui para utilização de combustível maior que o CDB. A concentração de CH<sub>4</sub> diminui significativamente com a temperatura. Em 600 °C, a concentração máxima de CH<sub>4</sub> é 14,6 vol%, enquanto em 800 °C a concentração máxima é de 2,4 vol%. Nos dois casos, esses máximos ocorrem com 0% de utilização de combustível. A EMF com 0% de utilização de combustível são 1,103, 1,068 e 1,052 V a 800 °C, 700 °C e 600 °C, respectivamente. A EMF diminui com o aumento da utilização de combustível, diminuindo aproximadamente 0,225V entre 0% e 80% da utilização de combustível em 800 °C [126]. A região de formação de carbono pode ser visualizada na Figura 9, Utilização do Combustível em função da Temperatura.

O etanol se decompõe de acordo com a reação:  $C_2H_5OH = 3H_2 + CO + C$ . Essa reação determina os produtos de equilíbrio acima de 850 °C; abaixo desta temperatura, outras reações não podem ser negligenciadas. Os resultados de

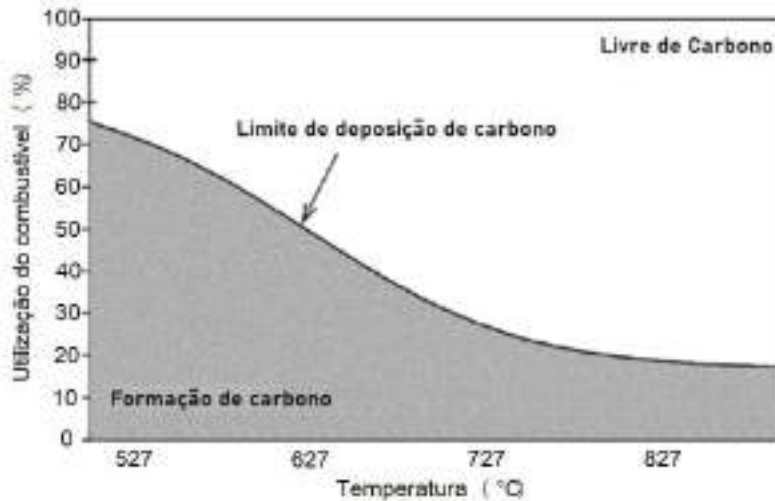
equilíbrio para a reforma a vapor do EtOH indicam que quantidades relativamente grandes de H<sub>2</sub>O devem ser adicionadas ao EtOH puro para evitar coqueificação. Por exemplo, pelo menos 1,125 moles de H<sub>2</sub>O devem ser adicionados por mol de EtOH para evitar coqueificação a 800 °C no caso de operações com reforma interna [63].

Figura 8 – Composição de equilíbrio e força eletromotriz para a SOFC operando com etanol anidro a: (a) 800 °C, (b) 700 °C e (c) 600 °C . As espécies em equilíbrio são: (●) CH<sub>4</sub>, (○) CO, (▼) CO<sub>2</sub>, (Δ) H<sub>2</sub>, (■) H<sub>2</sub>O e (□) C (grafite).



Fonte: Cimenti, M. e Hill, J. M., 2008.

Figura 9 - Região de formação de carbono em função da temperatura da SOFC abastecida com etanol anidro.



Fonte: Cimenti, M. e Hill, J. M., 2008.

Mapas de estabilidade e perfis de concentração são extremamente úteis para definir o estado de equilíbrio de um sistema, mas não há garantia de que qualquer mistura de componentes realmente atinja o equilíbrio e a composição identificada no diagrama. Em altas temperaturas ( $> 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o equilíbrio é normalmente alcançado rapidamente, mas as complexidades associadas aos processos reais que ocorrem no anodo da SOFC ainda trazem incertezas que os cálculos de equilíbrio não podem resolver. De fato, o compartimento anódico de uma SOFC alimentado com hidrocarbonetos ou alcoóis nunca está em equilíbrio. O acoplamento da fase catalítica, da fase gasosa e da conversão catalítica heterogênea do combustível com os processos de oxidação e transporte eletroquímicos podem gerar condições locais em que a formação de carbono é fortemente favorável, mesmo quando não é prevista a partir de cálculos de equilíbrio. Além disso, uma vez depositado o carbono, pode ser muito difícil removê-lo, mesmo quando ele se torna instável termodinamicamente. No entanto, as condições de equilíbrio são indicativas do estado final para o qual o sistema evolui [63].

Os processos que envolvem as reações de oxidação eletroquímica, a reação de reforma, a pirólise do combustível e a reação de deslocamento da água são acoplados e dependem da temperatura da célula, pressão e condições de



fluxo, bem como das propriedades catalíticas do anodo. A taxa de oxidação eletroquímica é uma função da densidade de corrente na qual a célula é operada. A taxa de fluxo de combustível e a corrente geral determinam a utilização do combustível que é proporcional à quantidade de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> produzida no compartimento do anodo. Conseqüentemente, a importância relativa das reações de reforma e de deslocamento da água dependem diretamente da utilização do combustível. Essa dependência significa que a variação da corrente produzida modula esses processos. À medida que a utilização de combustível aumenta, as quantidades de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> produzidas aumentam, fornecendo reagentes para as reações de reforma. Quando a utilização de combustível é maior que o valor crítico, há H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> suficientes para que as reações de reforma se tornem predominantes e não haja formação de coque.

Os processos pirolíticos no compartimento do anodo são relevantes porque influenciam a composição do gás que atinge a superfície do anodo. A taxa das reações de pirólise depende principalmente da temperatura, velocidade espacial e condições de fluxo no compartimento anódico.

A decomposição catalítica e a reforma do combustível nos poros do anodo são o segundo processo mais importante (após a oxidação eletroquímica) na utilização direta de combustíveis líquidos na SOFC. As propriedades catalíticas do material do anodo quanto à decomposição do combustível determinam a composição da fase gasosa. Uma conversão mais alta em H<sub>2</sub> e CO resultará em oxidação eletroquímica mais rápida (ou seja, menor potencial de ativação). A decomposição e reforma catalíticas podem gerar gradientes de concentração através da espessura do anodo. Esses gradientes dependem da atividade intrínseca do catalisador, da estrutura dos poros e das taxas de transferência de massa e reação na camada porosa [63].

O mecanismo de formação de carbono é complexo. É feita uma distinção geral entre o carbono originário da fase gasosa (carbono pirolítico) e o depositado com a intervenção de uma superfície catalítica (carbono catalítico). O carbono pirolítico, conhecido também como fuligem, é geralmente composto por carbono amorfo que pode ser parcialmente hidrogenado. Acredita-se que a formação de

fuligem envolva a formação de espécies precursoras, incluindo etileno ( $C_2H_4$ ), acetileno ( $C_2H_2$ ), radicais (como  $\cdot CH_3$ ), bem como hidrogênio monoatômico e diatômico. Os precursores se recombinaem para formar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) [164][165] que crescem e aglomeram, condensam e precipitam na superfície do anodo. Depois que a fuligem é depositada no compartimento do anodo, ela pode se reorganizar e mudar de fase, dependendo das condições locais. Esse processo de envelhecimento normalmente fornece carbono grafítico mais estável [63].

O carbono catalítico é tipicamente formado em metais (por exemplo, Ni, Fe e Co). Este problema foi extensivamente estudado para processos de reforma de hidrocarbonetos [109][132][166][167][168]. A morfologia do depósito de carbono depende de muitos fatores, incluindo temperatura, tipo e condições de fornecimento do combustível [98,99], condições de operação [148], polarização anódica [127] e tipo de catalisador usado.

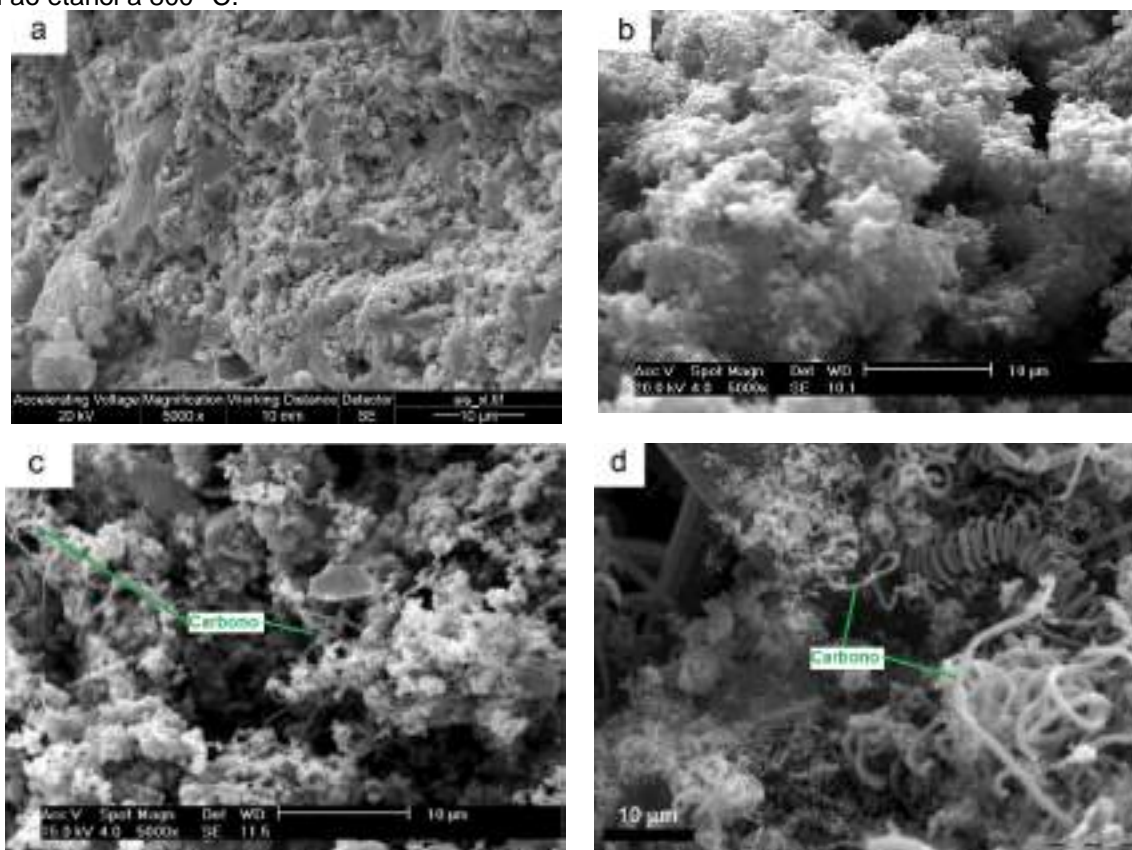
Vários estudos mostraram que o tipo de carbono depositado no SOFC depende do tipo de hidrocarboneto usado como combustível [1], do material anódico [169] e, possivelmente também de outros fatores, como envelhecimento e histórico térmico e operacional da amostra [127]. Análises termodinâmicas demonstram que o grafite é mais estável que o carbono amorfo.

Em uma SOFC em operação, pode haver desvios significativos do equilíbrio. Um desses desvios, por exemplo, está relacionado à conversão incompleta dos alcoóis. No entanto, as condições de equilíbrio descritas dão uma indicação de como o sistema pode evoluir.

Exemplos das diferentes morfologias de carbono em vários anodos de SOFC testados com utilização direta de EtOH são mostrados na Figura 10, microscopia de varredura eletrônica (MEV) de diferentes morfologias de carbonos depositados. A imagem na Figura 10 (a) é típica dos anodos antes do teste. Várias fibras de carbono foram formadas no anodo de Ni/8YSZ após exposição ao EtOH, Figura 10 (b), enquanto vários tipos de carbono (fibras e amorfas) foram formados no anodo de Ni/CeO<sub>2</sub>, Figura 10 (c). A Figura 10 (d) é um exemplo extremo de

formação de carbono no anodo de Cu/CeO<sub>2</sub> exposto ao EtOH, no qual foram formadas fibras de carbono do tamanho de 1 µm [63].

Figura 10- Microscopia de varredura eletrônica de diferentes morfologias de carbonos depositados: (a) Cu/ZDC não exposto ao etanol e (b) Ni/8YSZ, (c) Ni/CeO<sub>2</sub>, (d) Cu/CeO<sub>2</sub> expostos entre 20 e 100 h ao etanol a 800 °C.



Fonte: Cimenti, M. e Hill, J. M., 2009.

Nos catalisadores de Ni, o mecanismo de formação de carbono a partir de hidrocarbonetos é a dissolução-precipitação. O carbono dissocia-se do hidrocarboneto, dissolve-se entre as partículas de níquel, difunde-se através do níquel e precipita-se como carbono [163][170]. O carbono depositado pode ser classificado como carbono filamentos, carbono pirolítico e filme de carbono encapsulado de acordo com sua morfologia [167]. A morfologia do carbono depositado depende da temperatura da reação, do tipo de combustível, dos catalisadores e do conteúdo de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Com níquel como catalisador e alimentado com baixa razão H<sub>2</sub>O/Combustível, o carbono dissolvido no níquel

deve nuclear e crescer como carbono filamentosos na superfície do níquel. Isso é fatal para a operação da SOFC, pois o crescimento desse tipo de carbono pode romper o ânodo e danificar a integridade da célula, levando à queda rápida do desempenho da célula [57].

A espectroscopia Raman é uma técnica útil para estudar as estruturas de carbono depositadas. Os espectros Raman relativos ao grafite reportam duas linhas, uma relativa aos cristais de grafite e outra relacionada com outros tipos de materiais. Monocristais de grafite mostram uma única linha em  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Para os outros materiais, como grafite pirolítico, grafites comerciais, carvão ativado, negro de fumo e carvão vítreo, outra linha é detectada em  $1355\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade relativa das duas linhas depende do tipo de material gráfitico. A intensidade da linha  $1355\text{ cm}^{-1}$  aumenta à medida que se vai do grafite pirolítico ao grafite comercial e o negro de fumo. Este aumento corresponde a um aumento na quantidade de carbono "não organizado" nas amostras e a uma diminuição no tamanho do cristal de grafite. A intensidade Raman desta banda é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito e permite uma estimativa do tamanho do cristalito [171].

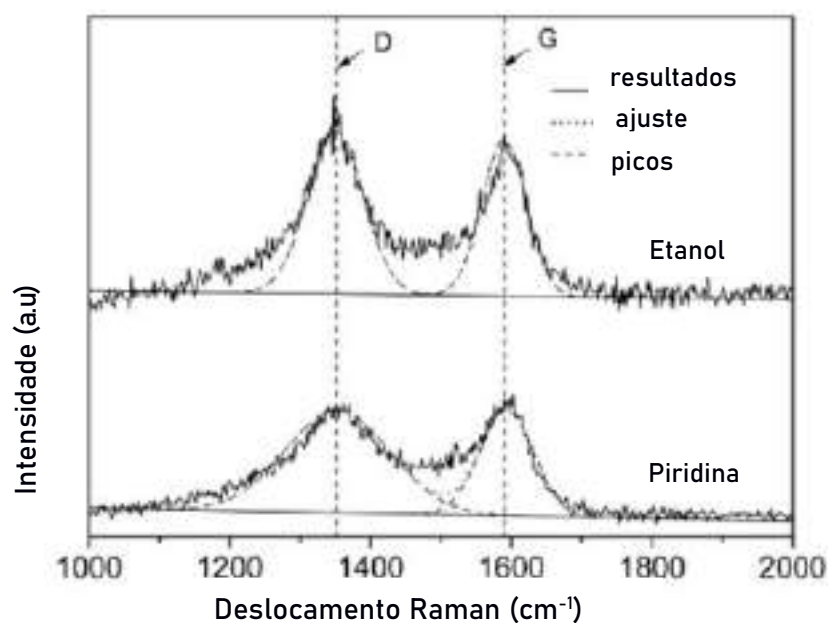
Para os materiais gráfiticos as linhas características correspondem às bandas D e G, onde a banda G ( $1500\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ ) é atribuído ao estiramento das ligações de todos os pares de átomos  $sp^2$  tanto em anéis quanto em cadeias. Já as bandas D ( $1200\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ ) e D' ( $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ ) são associadas aos modos de estiramento dos átomos  $sp^2$  nos anéis de carbono. A origem das bandas D e D' em materiais carbonosos têm sido comumente atribuídas à característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, ou seja, do tamanho do domínio planar do cristal de grafite [172][173][174].

Na Figura 11 pode-se observar um exemplo das bandas D e G dos espectros Raman do catalisador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tratados sob atmosfera de etanol e etanol-piridina [137]. O grau de grafitação do carbono está intimamente relacionado à razão da intensidade das bandas D e G, a razão R ( $I_D/I_G$ ) diminuiu com o grau de grafitação [171]. O valor de R para grafite é tipicamente muito

menor que 1,0 [175][176][177]. Um grande valor de R corresponde a um alto grau de desordem/defeito em uma amostra de carbono [137]. Informações sobre o grau de grafitação de um material, baseado na razão das intensidades dos picos D e G, devem apenas ser comparadas utilizando o mesmo comprimento de onda de excitação.

É possível identificar se um material carbonáceo é amorfo ou cristalino pela forma das bandas. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta, uma vez que existe menos coerência dos fótons espalhados durante o processo Raman devido à falta de cristalinidade [172].

Figura 11 – Espectro Raman do carbono depositado sobre o catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exposto ao etanol e etanol-piridina.



Fonte: Aslannejad, H. *et al.*, 2016

### 2.3 MECANISMOS RELACIONADOS À DEGRADAÇÃO DA CÉLULA

Outro ponto importante a ser abordado diz respeito à degradação da célula a combustível [159]. As vantagens quanto à flexibilidade do combustível nas SOFC têm como contraponto problemas em termos de gerenciamento térmico e não homogeneidade dos gradientes químicos. Como a reforma a vapor é uma

reação fortemente endotérmica, ela pode causar severos gradientes de temperatura na célula. Distribuições não uniformes de temperatura levam à quebra dos materiais cerâmicos na SOFC e aceleram a degradação da célula [178]. Portanto, quando a reforma interna direta (DIR) é usada, o gerenciamento térmico da célula torna-se uma questão importante e desafiadora.

A maioria dos estudos sobre a degradação da SOFC encontrados na literatura foram realizados com células de escala laboratorial, tipicamente com diâmetro de cerca de 20 mm (chamadas de células botão), [179][161][162][180][24][181][182][183] e em altas temperaturas operacionais [160]. A confiabilidade e a durabilidade da SOFC podem ser, simplificada, divididas em 3 categorias: intrínseca, extrínseca e cíclica. Fontes extrínsecas de degradação ocorrem quando um material externo é introduzido involuntariamente ou acidentalmente na célula induzindo a degradação. Fontes intrínsecas de degradação estão relacionados aos processos que ocorrem com as estruturas e os materiais constituintes da célula. A degradação extrínseca é causada principalmente por impurezas no combustível enquanto a intrínseca é um fenômeno resultante do tempo de operação na qual a interdifusão de elementos e fenômenos químicos interfaciais associados, como a formação de fases isolantes, afetarão a durabilidade da célula[184]. A degradação intrínseca é causada pela alta temperatura de fabricação e pelo tempo de operação enquanto a degradação cíclica está relacionada com as mudanças de temperatura e de combustível durante a operação (transientes que ocorrem durante a operação).

Além disso, pode-se distinguir duas condições de operação da SOFC: (I) modo contínuo e (II) modo transitório. No modo contínuo a degradação está diretamente relacionada ao tempo. No modo de operação transitório o número de oxirreduções e os ciclos térmicos são os parâmetros mais críticos. O modo transitório resulta em uma acelerada degradação e, muitas vezes, um rápido decaimento do desempenho. Particularmente, a estabilidade redox do anodo e trincas no eletrólito são os maiores problemas para as células suportadas no anodo submetidas a ciclos redox [163][185] que ocorrem devido à falhas no sistema (por exemplo, um retorno de combustível, que pode ser observada no

gráfico de corrente como um momento de interrupção e uma pequena queda de intensidade). Esses fenômenos estão associados a variações de volume que resultam em expansões irreversíveis, mudança na microestrutura e trincas. Uma interrupção no fluxo de combustível do lado do anodo acrescido de um fluxo alto do lado do catodo pode resultar numa sobrepressão sobre a célula resultando em rachaduras. Sarruf *et al.* também relataram rachaduras quando a célula deixou de operar sob carga [53].

A taxa de degradação (TD) pode ser calculada de acordo com a Equação (9) [159].

$$TD(\% h^{-1}) = \left| \frac{j_f - j_i}{j_i} \right| * \frac{1}{h} * 100 \quad (9)$$

Onde  $j_f$  é a densidade de corrente final,  $j_i$  é a densidade de corrente inicial e  $h$  é o intervalo de tempo considerado.

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho pretende contribuir para o avanço da tecnologia das SOFC desvinculando-as da necessidade de se dispor de hidrogênio, ainda sem uma infraestrutura bem estabelecida para sua produção, distribuição e armazenamento. Neste sentido, este trabalho de doutoramento visa o desenvolvimento de SOFC capazes de operar com combustíveis renováveis, especificamente o etanol, pelo processo de reforma interna direta, e buscando a operação em temperaturas intermediárias. Foram testados catalisadores sem metais preciosos visando a redução dos custos de fabricação das células. Os catalisadores foram aplicados sobre a célula em duas configurações diferentes, buscando-se alternativas que não prejudicassem o desempenho original da célula. Também com o objetivo de redução dos custos e aumento da durabilidade da célula buscou-se a estabilização operacional da célula em temperaturas intermediárias. Para realização dos testes operacionais das células foram desenvolvidos dois sistemas para operação direta com etanol.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 LISTA DE MATERIAIS EMPREGADOS NESTA PESQUISA

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes para fabricação da célula, preparação das suspensões, Tabela 2.

Tabela 2 - Lista dos reagentes utilizados.

<b>Sigla</b>	<b>Denominação</b>	<b>Fornecedor/Fabricante</b>
LSMYSZ-I	50% em massa LSM e 50% de 8YSZ	Fuel Cell Materials
	Acetato de níquel ( $\geq 99.0\%$ -KT)	Sigma-Aldrich
ASC-2.0	Célula suportada no anodo 20 mm de diâmetro	Fuel Cell Materials
	Cimento para selagem 552 e 571	Aremco
	Etil celulose	Sigma-Aldrich
LSM20-I	Manganita de lantânio dopada com estrôncio - $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}MnO_{3-x}$	Fuel Cell Materials
Grafite	Micrograf 99507LJ	Nacional de Grafite LTDA
	Óxido de cério IV	Sigma-Aldrich
PVB	Polivinil butiral	Mayercryn
PVP	Polivinilpirrolidona	Labysynth
	Terpineol ( $\leq 0.5\%$ água)	Sigma-Aldrich
8YSZ	Zircônia estabilizada com 8% mol de ítria $13,2 \text{ m}^2/\text{g}$	Tosoh

Fonte: autor da tese.

### 4.2 FABRICAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL SUPORTADAS NO ELETRÓLITO DE 8YSZ E DE CÉLULAS SUPORTADAS NO ANODO

Foram usados dois tipos de células a combustível para os testes de operação a etanol direto: células suportadas no eletrólito fabricadas no IPEN foram usadas para o estudo de catalisadores à base de Ni/céria-dopada operando



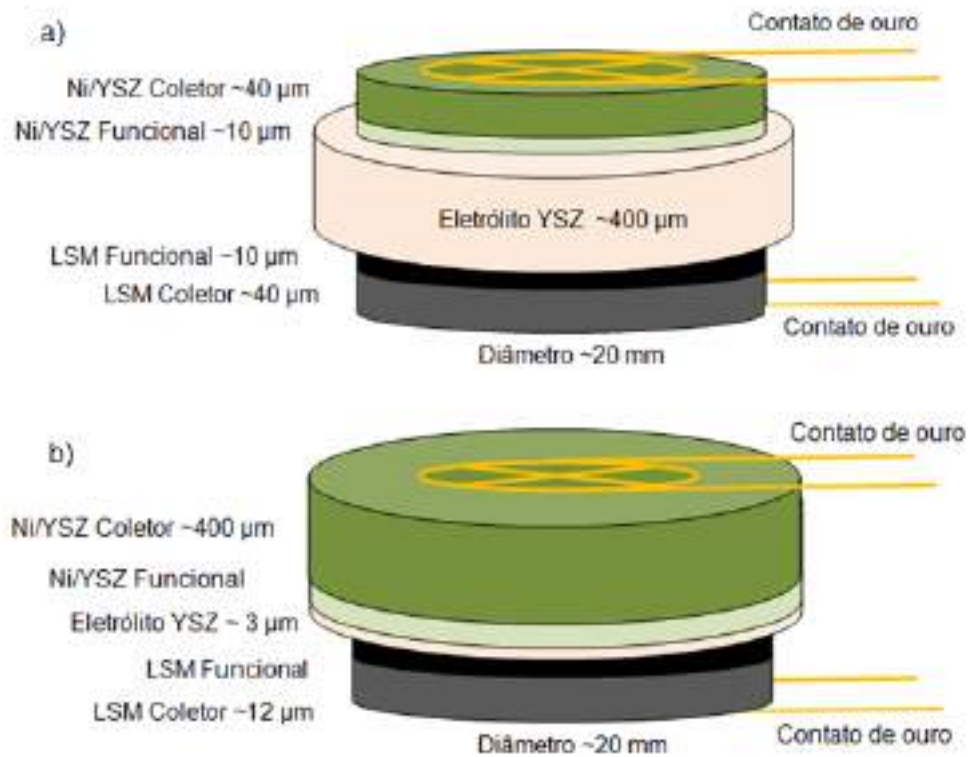
a 850 °C, e células suportadas no anodo comerciais para os testes em temperaturas intermediárias, 600 e 700 °C.

#### **4.2.1 Etapas para fabricação da célula a combustível**

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de células. As células suportadas no eletrólito (8YSZ), utilizadas nos testes em altas temperaturas, 850 °C. Essas células foram inteiramente fabricadas para este trabalho. Seu eletrólito é mais espesso que seus eletrodos e sua resistência elétrica é mais elevada quando comparada à célula suportada no anodo. O esquema ilustrando as diferentes camadas da célula pode ser observado na Figura 12 (a).

O segundo tipo de célula utilizada foi célula suportada no anodo, destinada aos testes em temperaturas intermediárias, 600 e 700 °C. Essas têm o anodo coletor de corrente como camada mais espessa. Sua resistência é significativamente inferior às células suportadas no eletrólito. Essas células foram adquiridas da Fuel Cell Materials (FCM). A Figura 12 (b) ilustra as camadas da célula de forma simplificada.

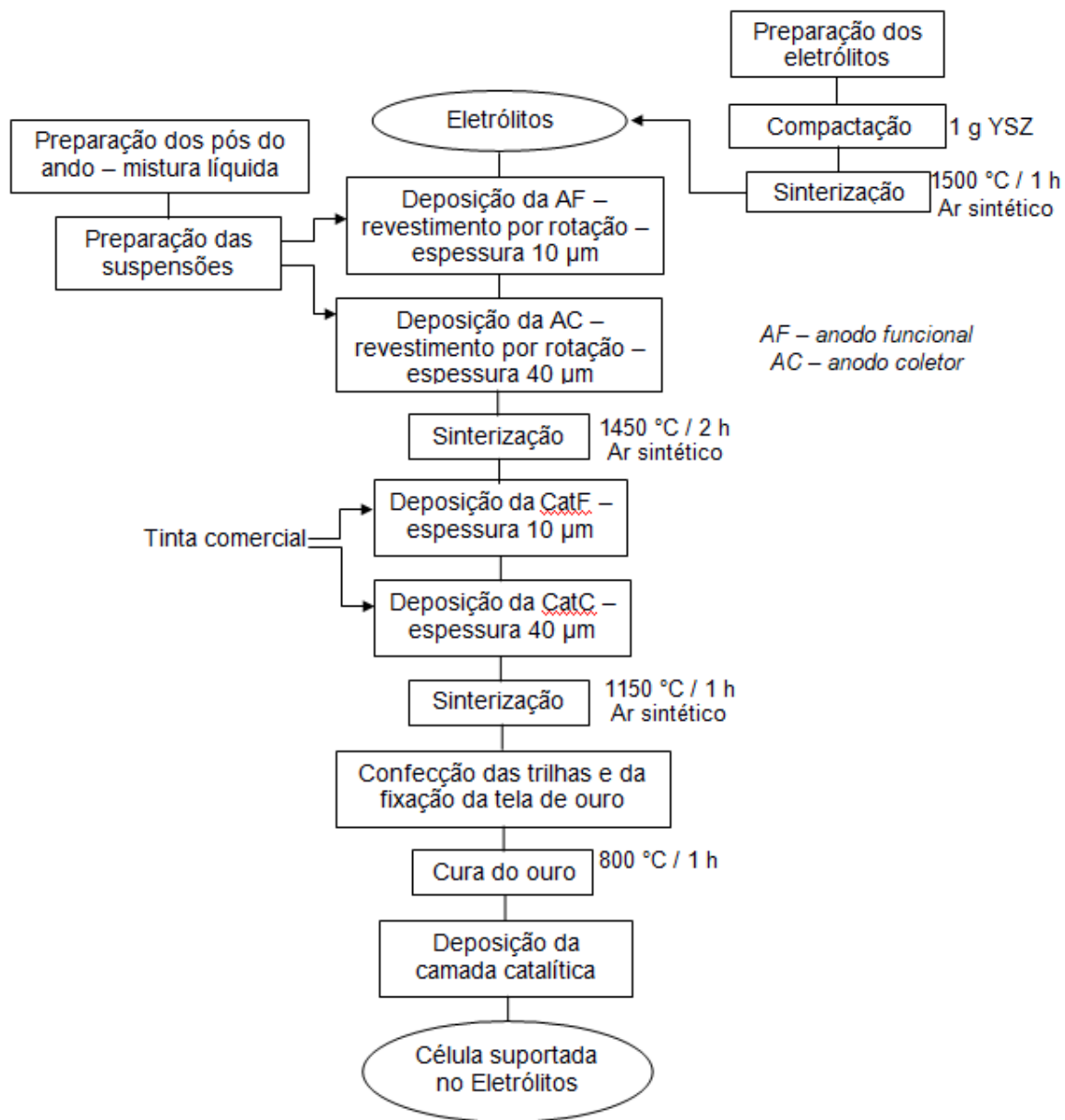
Figura 12 - Esquema ilustrando a diferença entre as configurações da célula: (a) células suportadas no eletrólito (8YSZ) e (b) células suportadas no anodo.



Fonte: autor da tese.

As etapas de fabricação da célula suportada no eletrólito foram esquematizadas no fluxograma da Figura 13.

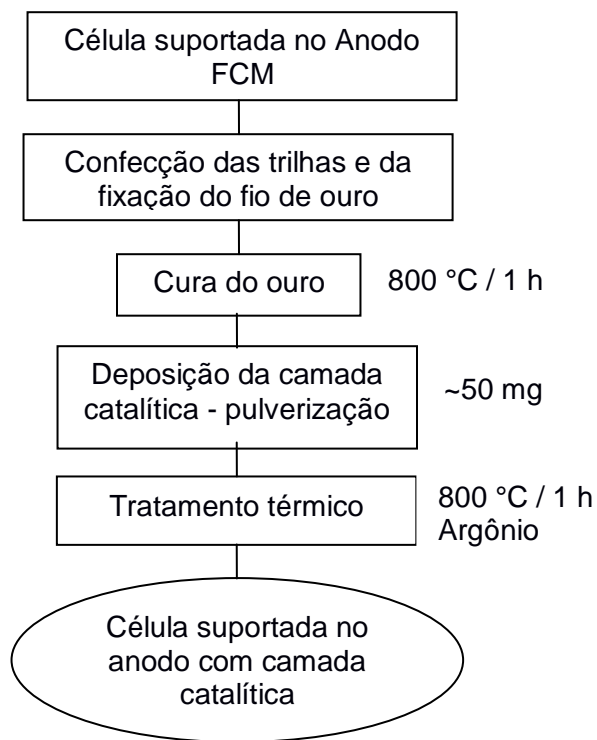
Figura 13 - Fluxograma de fabricação da célula suportada no eletrólito de 8YSZ



Fonte: autor da tese.

As etapas de fabricação da célula suportada no anodo com a camada catalítica são mostradas no fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma de fabricação da célula suportada no anodo (FCM) com camada catalítica.



Fonte: autor da tese.

#### 4.2.2 Fabricação do eletrólito de 8YSZ

Os eletrólitos foram fabricados a partir de pós de 8YSZ (Tosoh) conformados por compactação uniaxial a frio com carga de 10 MPa em matriz de 25 mm de diâmetro, com massa de ~1 g. Em seguida, os eletrólitos foram sinterizados a 1500 °C por 1 h.

#### 4.2.3 Fabricação do anodo

O anodo foi fabricado a partir de pós preparados pela técnica de mistura líquida [186]. O pó do anodo funcional (AF) foi preparado com uma composição de 40 vol% de óxido de níquel e 60 vol% de 8YSZ (zircônia estabilizada com 8 mol% ítria – Tosoh). O anodo coletor (AC) de corrente foi preparado com uma composição de 60 vol% de óxido de níquel e 40 vol% de 8YSZ. Ao pó do anodo

coletor de corrente foi acrescentado 15% em massa de grafite (Micrograf LJ – Nacional de Grafite) para induzir a formação de poros (30 vol%) na camada correspondente. A camada funcional (AF) é uma camada intermediária cuja função é a de melhorar o contato entre o eletrólito e os eletrodos promovendo o aumento do contorno de fase tripla (TPB) da célula e, conseqüentemente, diminuindo sua impedância[187][188]. A camada coletora de corrente (AC) é majoritariamente condutora eletrônica fazendo a conexão ao circuito externo.

Em seguida, foram preparadas suspensões com os pós Ni/8YSZ para deposição do anodo (viscosidade ~1840 mPa·s). A composição das suspensões pode ser observada na Tabela 3 [51]. Para preparação da suspensão, primeiramente os componentes sólidos da suspensão foram diluídos (PVP, PVB e etil celulose) na solução contendo terpineol e álcool etílico sob agitação magnética e aquecimento (~40 °C). Posteriormente, os pós (anodo/catalisador) foram acrescentados e a mistura foi submetida a um processo de homogeneização/moagem em um moinho planetário (700 rpm por 10 min).

Tabela 3 - Composição das suspensões

<b>Reagente</b>	<b>Função</b>	<b>Em porcentagem da massa total</b>
PVP	Plastificante	1
PVB	Ligante	2
Etil Celulose	Ligante	4
Terpineol	Solvente	27
Álcool Etílico	Solvente	30
Pó (anodo ou catalisador)		36

Fonte: autor da tese.

As suspensões foram depositadas pela técnica de recobrimento por rotação (spin-coating) a 6000 rpm por 6 s. Primeiramente, foi feita a deposição do AF (10 µm de espessura) seguida do AC (40 µm de espessura) [189]. A massa correspondente foi de ~7 mg/cm<sup>2</sup> para o AF e de ~27 mg/cm<sup>2</sup> para o AC. Entre cada de ciclo do recobrimento, para se evitar trincas na camada final, a célula foi

submetida a um aquecimento de 330 °C por 30 min com taxa de aquecimento de 2 °C/min para eliminação dos componentes orgânicos da suspensão. Para finalizar, o anodo foi sinterizado a 1450 °C por 2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### 4.2.4 Fabricação do Catodo

Os catodos das células foram feitos utilizando-se tintas comerciais de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM – FCM). No catodo funcional foi utilizada a tinta LSMYSZ-I (mistura de 50% em massa de 8YSZ e LSM). No catodo coletor foi utilizada a LSM20-I ( $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{MnO}_{3-x}$ . As tintas foram aplicadas pela técnica de recobrimento por pasta (slurry coating). Foram depositadas massas de  $\sim 5 \text{ mg/cm}^2$  para o catodo funcional e de  $\sim 8 \text{ mg/cm}^2$  para a catodo coletor para camadas com espessuras de  $\sim 10 \mu\text{m}$  e  $\sim 50 \mu\text{m}$ , respectivamente. Após secagem prévia as camadas foram sinterizadas a 1100 °C por 1h com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min.

#### 4.2.5 Catalisadores utilizados

Os catalisadores de Ni/céria-dopada (Zr, Nb) foram preparados por coprecipitação [139][190] com uma proporção molar de cério/dopante de 9:1. Posteriormente, visando uma alta dispersão da fase metálica para obter ânodos com boa condutividade elétrica e, ao mesmo tempo, minimizando possíveis depósitos de carbono, 18% em peso de Ni foi adicionado aos suportes de céria por impregnação úmida de uma solução aquosa de nitrato de níquel. Estes catalisadores foram extensivamente caracterizados [34][191][192][193] como parte dos trabalhos em parceria com o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e a com a Nissan.

O catalisador contendo irídio foi preparado com céria dopada com gadolínio ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ , CGO, Praxair,  $43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e 0,1% em peso de Ir (acetilacetato de irídio, Aldrich) por meio da técnica de impregnação úmida. A caracterização

detalhada deste catalisador fez parte do trabalho conjunto com a Universidade de Grenoble-alpes (UGA) [51][58][189][194].

A codificação das amostras foi feita conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Codificação dos materiais catalíticos utilizados neste trabalho

Identificação	Descrição
Ni/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub> / 18% em massa de Ni
Ni/CeZr	CeZr (proporção molar de cério/dopante de 9:1) / 18% em massa de Ni
Ni/CeNb	CeNb (proporção molar de cério/dopante de 9:1) / 18% em massa de Ni
Ir/CGO	Céria dopada com gadolínia (Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-x</sub> , Praxair) contendo 0,1% em peso de Ir

Fonte: autor da tese.

#### 4.2.6 Configurações e aplicação da camada catalítica

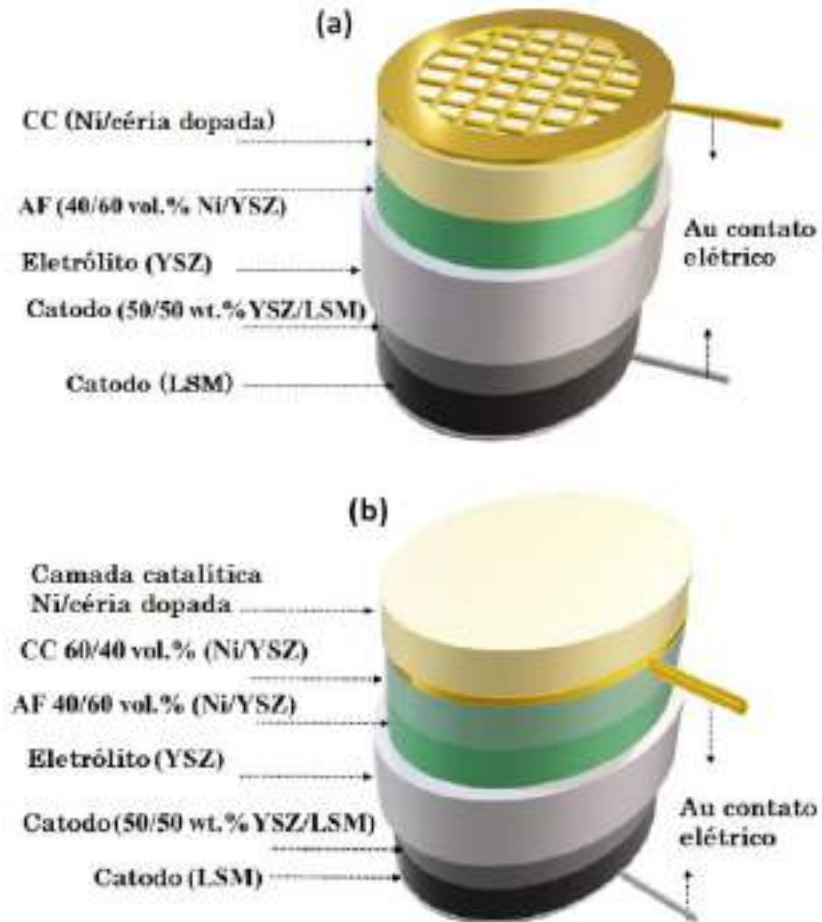
Os materiais catalíticos foram depositados sobre as células em duas configurações. Na primeira configuração, o material catalítico foi aplicado diretamente sobre o anodo padrão da célula. Desta forma a camada catalítica passou a fazer parte da camada externa do anodo, a camada coletora de corrente (CC) da célula [79]. A suspensão com o catalisador foi depositada utilizando-se as técnicas: recobrimento por rotação (spin-coating), revestimento por pasta (slurry coating) [195] e pulverização. Na técnica de recobrimento por rotação utilizou-se 6000 rpm por 6 s, na técnica por revestimento por pasta utilizou-se um pincel e na técnica por pulverização utilizou-se um aerógrafo. A formulação da suspensão foi a mesma utilizada para o anodo, seção 4.2.3. Após aplicação, a camada foi colocada para secagem a uma temperatura de ~40 °C. Em seguida foi feita a aferição da massa depositada para controle da espessura da camada, sendo que, para se obter uma camada com ~25 µm [48][51] de espessura a massa correspondente foi de ~50 mg cm<sup>-2</sup>. Em seguida a camada foi submetida a um tratamento térmico a 800 °C por 1 h sob atmosfera de argônio. Na Figura 15 (a)

pode-se observar uma ilustração da disposição das camadas da célula na configuração CC [81].

Na segunda configuração o material catalítico foi depositado de forma a constituir uma camada catalítica adicional depositada sobre o anodo (CL) [38][42][79][195]. Nesta configuração CL, a corrente elétrica é coletada diretamente da camada coletora de corrente do anodo padrão (cermet Ni/8YSZ). Neste caso, a camada catalítica não interfere nas propriedades elétricas da célula, protege o anodo da célula do contato direto com o combustível e promove a reforma do etanol [38][195]. A diferença está no contato elétrico de ouro feito sobre o anodo padrão da célula. Trilhas de ouro são feitas sobre o anodo (suspensão de ouro > 70% em peso de Au, Fuel Cell Materials) sobre as quais um fio de ouro é colado deixando-se dois terminais para o contato elétrico, de acordo com a Figura 16. A seguir, a tinta de ouro é curada a 800 °C por 1 h. Em seguida, o catalisador é depositado na sobre o coletor de corrente de ouro pelo mesmo processo descrito anteriormente. Na Figura 15 (b) pode-se observar a ilustração correspondente [81].

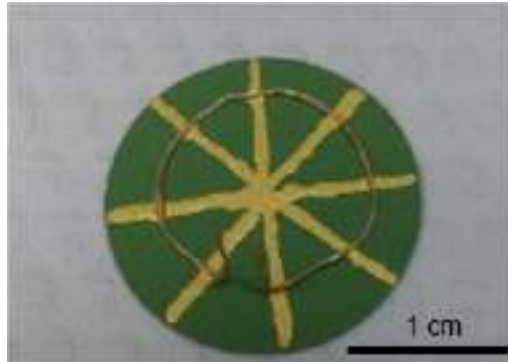


Figura 15 – Ilustração com as camadas da célula para as configurações: (a) CC – catalisador como parte do anodo no qual o contato elétrico é feito na parte superior do catalisador e (b) CL – configuração do catalisador como camada catalítica na qual o contato elétrico é feito sobre o anodo padrão da célula.



Fonte: Fonseca, F. C. *et al.*, 2021.

Figura 16 - Imagem do contato elétrico da célula - trilhas e fio de ouro



Fonte: autor da tese.

#### 4.2.7 Fabricação das células suportadas no anodo

As células suportadas no eletrólito por terem resistência ôhmica ( $R_{ohm}$ ) elevada operam em mais altas temperaturas. Isto representaria um grande problema neste experimento resultando na queda da corrente e no fator de utilização ( $U_f$ ) do combustível e conseqüentemente na formação da água necessária para a reforma interna a vapor. Por outro lado, as células suportadas no anodo, com camada fina de eletrólito, podem ser operadas em menores temperaturas, mesmo podendo exibir taxas de degradação intrínseca consideráveis, são o estado da arte da tecnologia de SOFC e mais adequadas para estudos em temperaturas intermediárias (600 a 800 °C).

A fabricação de células suportadas no anodo é um processo complexo, custoso e demorado que pode adicionar mais variáveis nos resultados e desviar o foco desse estudo que é a operação com reforma direta de etanol em temperaturas intermediárias. Portanto, as amostras foram preparadas a partir de células comerciais suportadas no anodo adquiridas da Fuel Cell Materials (FCM). Foram utilizadas células com 20 mm de diâmetro, eletrólito de 8YSZ com 3  $\mu\text{m}$  de espessura, anodo de Ni/8YSZ com 400  $\mu\text{m}$  de espessura, com uma camada de barreira de GDC com 3  $\mu\text{m}$  de espessura e o catodo de cobaltita de lantânio dopada com estrôncio com 12  $\mu\text{m}$  de espessura (NextCell-HP-2.0). Essa opção foi feita com o objetivo de se obter correntes mais elevadas em temperaturas

intermediárias e para garantir maior uniformidade na análise das células operando em reforma direta de etanol.

A preparação das amostras para as experiências de reforma interna de etanol se baseou deposição dos catalisadores conforme descrito na seção 4.2.6.

### **4.3 TESTE DE CÉLULAS UNITÁRIAS – MONTAGEM E PROTOCOLO DE TESTE**

Foram usados dois sistemas de caracterização eletroquímica para medidas de células a combustível a etanol direto. No sistema de células unitárias construído no IPEN, com selagem usando cimento cerâmico, foram estudados catalisadores à base de Ni/céria-dopada, visando ao uso de catalisadores sem metais preciosos. Uma segunda parte do estudo foi a operação da célula a etanol direto em temperaturas intermediárias usando os catalisadores desenvolvidos, os quais foram realizados no sistema de testes comercial de flange aberta.

#### **4.3.1 Sistema de teste de célula unitária com selagem**

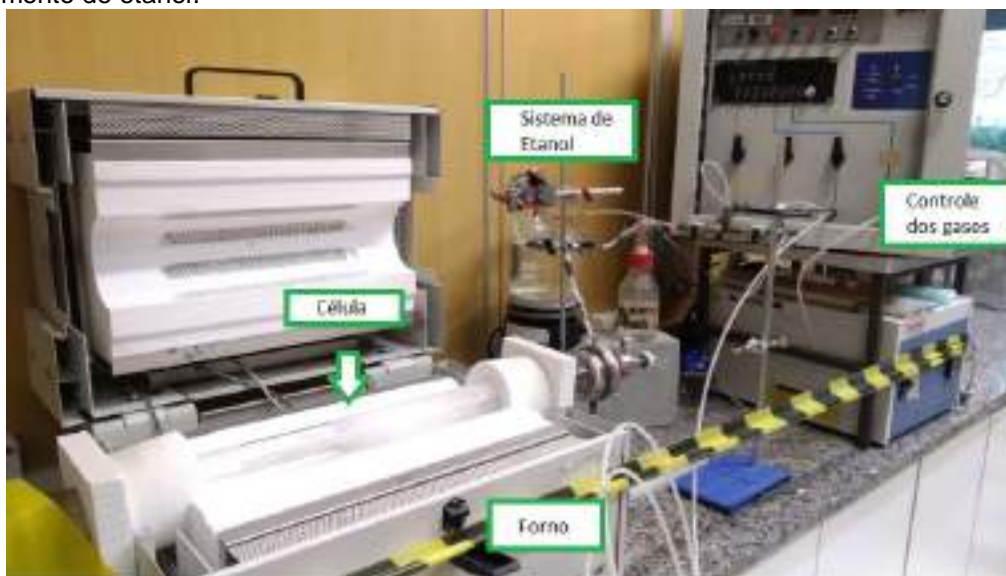
A célula unitária suportada no eletrólito com área de eletrodo ativo de  $1,33 \text{ cm}^2$  foi selada na extremidade de um tubo de alumina usando cimento Aremco 552/571, com o lado do ânodo voltado para a parte interna do tubo. O cimento foi curado por 3 h a temperatura ambiente seguido de um aquecimento a  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $93 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, novo aquecimento a  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e resfriado a  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente. O tubo de alumina com a célula previamente selada foi fixado a uma flange metálica passando pelo interior de um tubo de quartzo, o qual é inserido em um forno horizontal. Nessa montagem o combustível ( $\text{H}_2$  ou etanol) percorre o interior do tubo de alumina chegando até o anodo da célula isolado do ar sintético que percorre o tubo de quartzo. Os fluxos dos gases são ajustados por meio de controladores de fluxo mássico e o etanol foi controlado por meio de um banho térmico usando nitrogênio como gás de arraste. Este sistema é controlado por um microcomputador e foi construído no laboratório do grupo de SOFC do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN. Por

ocasião da realização destes testes, este sistema era o que apresentava as maiores vantagens em termos de facilidade de montagem e confiabilidade dos resultados.

O protocolo de teste seguiu os seguintes passos. A célula a combustível foi aquecida até 850 °C sob fluxo de N<sub>2</sub> para evitar que oxidações e/ou reduções pudessem ocorrer durante essa etapa. Na temperatura máxima de operação da célula o N<sub>2</sub> foi substituído por H<sub>2</sub>, para que a redução ocorresse simultaneamente ao longo de todo o anodo, objetivando obter-se um anodo mais resistente [196][197]. O H<sub>2</sub> foi fornecido a 50 mL min<sup>-1</sup> e umidificado (3 vol.% H<sub>2</sub>O) para redução do ânodo até a estabilização do sistema. No lado do catodo, ar sintético foi entregue com um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura foi monitorada por um termopar (tipo K) colocado próximo do catodo e os fluxos dos gases monitorado por controladores de fluxo de massa (MKS). Na Figura 17 pode-se observar uma imagem do sistema.

As curvas potencioestáticas registraram os dados da célula operando inicialmente com hidrogênio a 850 °C. Em seguida a célula foi polarizada a 0,6 V e o hidrogênio foi trocado por etanol (anidro) transportado por um fluxo de N<sub>2</sub>. O etanol foi gaseificado em um saturador contendo etanol anidro mantido a 40 °C para se obter uma composição de gás de ~ 17% de etanol em nitrogênio, com vazão total (N<sub>2</sub> + etanol) de ~ 50 mL min<sup>-1</sup>. Essa concentração de etanol foi ajustada para manter-se constante o número teórico de elétrons para ambos os combustíveis [48]. As células unitárias foram operadas continuamente enquanto a densidade de corrente a 0,6 V foi monitorada para avaliar-se a estabilidade sob etanol direto (anidro).

Figura 17 - Sistema de Teste de Células a combustível unitária. São indicados o painel de controle de fluxo de gases, o forno bipartido com o tubo de quartzo em seu interior e o sistema de fornecimento de etanol.

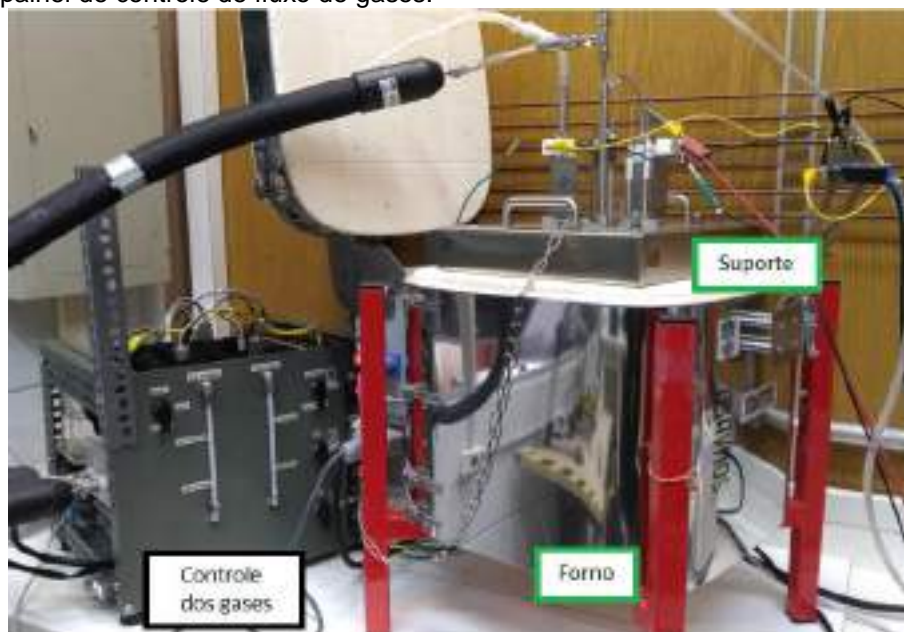


Fonte: autor da tese.

#### **4.3.2 Sistema de teste de células unitárias de flange aberta**

As células suportadas no anodo, cujos testes foram conduzidos a 600 e 700 °C, foram caracterizadas no sistema de flange aberta, que pode ser observado na Figura 18. Nesta etapa dos trabalhos optou-se por este novo sistema que eliminava a necessidade de selamento e possibilitava um contato elétrico mais efetivo entre a célula e os aparelhos de medida.

Figura 18 – Sistema de teste de células de flange aberta. São destacados o forno, o suporte da célula e o painel de controle de fluxo de gases.

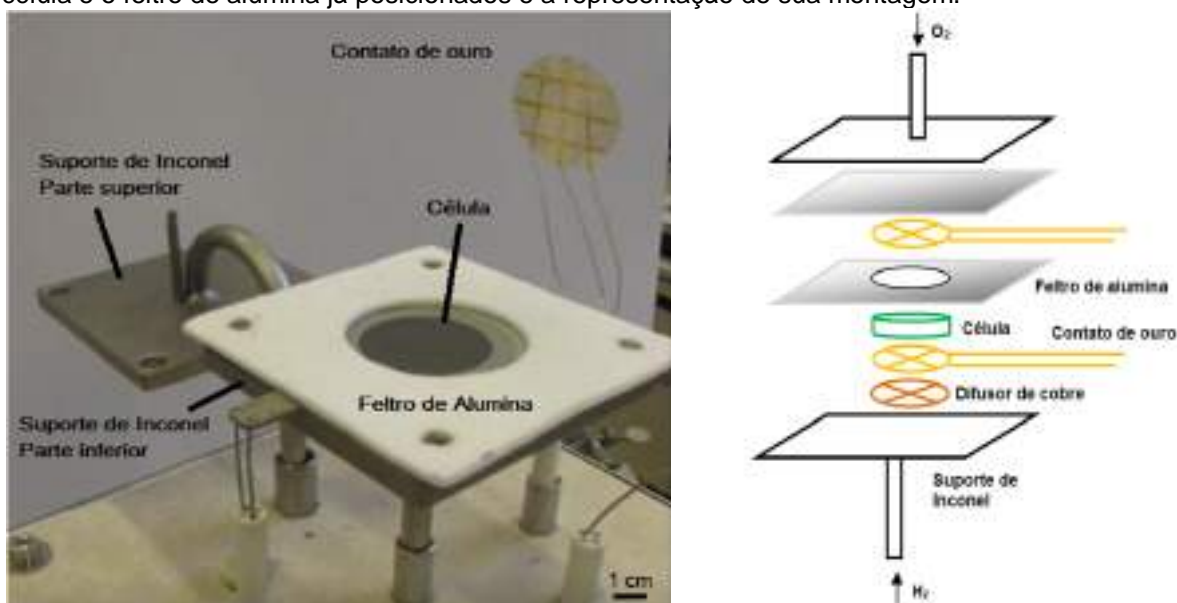


Fonte: autor da tese.

A célula unitária é posicionada em um suporte de inóculo seguindo as instruções do fabricante do sistema de testes, a Fiavell. Na Figura 19 pode-se observar a imagem do porta-amostra e a representação da montagem da célula entre as placas do suporte de inóculo. Sobre a parte inferior foi colocado um difusor de cobre para promover a dispersão do combustível na superfície do anodo da célula. O contato de ouro do anodo foi colocado sobre o difusor de cobre e a amostra sobre o difusor. Um primeiro feltro de alumina foi colocado ao redor da célula isolando os contatos do anodo e do catodo. Posicionou-se o contato do catodo e um segundo feltro para isolar o contato e evitar que os gases entregues ao catodo e ao anodo se fluam desordenadamente. Posicionou-se a parte superior do suporte de inóculo e um sistema de molas forneceu a pressão para que se promovesse um bom contato elétrico entre a célula e o sistema. Um termopar tipo K foi posicionado próximo à amostra para monitoramento da temperatura local. Após a montagem da célula, o porta-amostra é inserido no forno. Um sistema de controle de gases foi construído no IPEN para o controle do fluxo de etanol,  $N_2$ ,  $H_2$  e ar sintético. O painel conta com dois saturadores (água e etanol) com controle eletrônico de temperatura e quatro linhas de gases independentes:  $H_2$ , ar sintético

e duas de  $N_2$ . O fluxo dos gases é ajustado por controladores de fluxo mássico e o etanol foi fornecido à célula utilizando-se  $N_2$  como gás de arraste passando através de um saturador de etanol com controle eletrônico de temperatura. A concentração do etanol foi controlada pela temperatura do saturador do etanol (geralmente, entre 25 a 40 °C, correspondendo a 7 e 17% de etanol, respectivamente). O monitoramento e controle do sistema de testes foi feito através de um microcomputador.

Figura 19 – Imagem do porta-amostra do sistema de testes de flanges abertas (Fiaxell) com a célula e o feltro de alumina já posicionados e a representação de sua montagem.



Fonte: autor da tese.

Os reagentes ( $H_2$  ou etanol e ar) foram injetados com um fluxo total de 200 mL/min para garantir uma distribuição homogênea dos gases do lado do ânodo e do cátodo, garantindo uma OCV ~ 1,1 V para o funcionamento da célula a combustível.

Para operação com etanol foram feitas algumas adaptações no sistema. Foi usada uma mangueira aquecida instalada entre o sistema de controle de gases e o forno e foi usada uma malha de cobre (depois substituído por lã de fibra de quartzo) para melhorar a dispersão do combustível sobre o anodo da célula.

O protocolo de teste seguiu os seguintes passos. As células unitárias com área de eletrodo ativo de 1,22  $cm^2$  foram testadas a 600 e 700 °C. A célula foi

aquecida até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min com fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min. Ao atingir 800 °C os gases H<sub>2</sub> e ar sintético foram ligados para redução do níquel do anodo da célula enquanto a OCV era monitorada. Após ~1 h a temperatura foi baixada até a temperatura de operação 600 ou 700 °C, com os fluxos de H<sub>2</sub> e ar sintéticos mantidos constantes em 200 mL/min. Em 700 °C foram feitas medidas de polarização para comparação do desempenho da célula com os dados do fabricante. Ao atingirem a temperatura de operação os fluxos dos gases foram alterados visando a maximização do fator de utilização (U<sub>f</sub>) e para compatibilização com fluxo de etanol, o fluxo de H<sub>2</sub> passou para 84 mL/min no balanço com 116 mL/min de N<sub>2</sub> (fluxo total de 200 mL/min com H<sub>2</sub> a 42%). O fluxo de ar sintético permaneceu em 200 mL/min. As células foram polarizadas na faixa entre 0,4 - 0,6 V por um período de tempo de 20 h. Em seguida, procedeu-se a troca de combustível para etanol. O saturador de etanol anidro foi colocado a 24 °C e um fluxo de 186 mL/min de N<sub>2</sub>. O saturador foi aquecido a 24 °C para se obter uma composição de gás de ~ 7% de etanol na entrada da célula. Esta concentração de etanol foi definida para manter o número de elétrons constante para ambos os combustíveis na razão teórica de 1/6 = Eth/H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> 42% e etanol 7%) [38][195].

Para avaliar a estabilidade na conversão direta de etanol (anidro), a densidade de corrente foi monitorada durante toda a operação da célula e medidas de impedância e de polarização foram feitas em diferentes instantes durante a operação mantendo-se a célula sempre polarizada para não interferir nas reações de reforma interna a vapor.

#### **4.3.3 Caracterização eletroquímica das células a combustível**

As curvas de polarização, e as medidas de impedância e potenciostáticas foram tomadas usando-se um potenciostato Zahner IM6 (Zahner-Elektrik GmbH) e foram realizadas em dois sistemas: selado e no sistema de teste de flange aberta (Fiixell SOFC technologies, Suíça).

As medidas de polarização sob H<sub>2</sub> foram feitas de OCV a 0,2 V, com resolução de 15 mV e intervalo de 1 s. Durante o teste de estabilidade com etanol



a faixa de potencial das curvas  $j \times V$  foi limitada a faixa de 0,6 V - 0,2 V para garantir a formação de água pela oxidação eletroquímica do hidrogênio. Os dados de espectroscopia de impedância foram coletados sob polarização (0,6 V), com amplitude de 10 mV ac na faixa de frequência de 100 kHz -1 Hz.

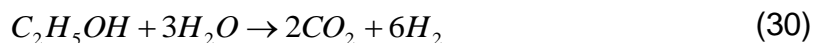
## 5 CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES

### 5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia dos materiais produzidos, a espessura das camadas, porosidade, a presença de depósitos de carbono, a qualidade da interface entre as camadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Jeol JSM-6010LA.

### 5.2 DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL (DE) E REFORMA A VAPOR (RV)

Os catalisadores foram testados para a reação de decomposição e reforma a vapor de etanol em um reator de leito fixo a 600 ° C e 700 ° C em uma bancada de ensaios catalíticos e à pressão atmosférica. Antes da reação, as amostras (50 mg) foram reduzidas com H<sub>2</sub> puro (30 mL/min) a 600 ° C por 1 h e, em seguida, purgadas sob N<sub>2</sub> por 30 min. A mistura dos reagentes (2,5% de etanol; 7,5% de água, 90,0% nitrogênio) foi obtida pela junção de duas linhas de N<sub>2</sub> (30 mL/min) cada uma passando através de saturadores contendo etanol e água separadamente, que foram mantidas na temperatura necessária para se obter a fração molar H<sub>2</sub>O/etanol de 3,0, conforme estequiometria da seguinte reação:



Os reagentes e os produtos da reação foram analisados por cromatógrafo gasoso (Agilent 7890A), equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID) conectados em série [198].

### **5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN**

A espectroscopia Raman foi utilizada para detecção e identificação morfológica de depósitos de carbono, constatados pela presença de seus modos vibracionais característicos e pela relação entre eles. Os catalisadores foram caracterizados após os testes de reforma a vapor e dos testes de células e foram conduzidos com o equipamento Horiba Scientific MacroRam utilizando-se comprimento de onda do laser excitante de 785 nm.

### **5.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL SIMULTÂNEAS**

As propriedades térmicas das suspensões e dos catalisadores após a reação de reforma foram estudados por meio de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) simultâneas, usando equipamento Setaram Labsys, entre a temperatura ambiente e 1400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e de resfriamento de 20 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético de 3 Lh<sup>-1</sup>.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 TESTES DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL DOS CATALISADORES

Antes de serem testados nas célula a combustível, os catalisadores foram estudados por meio de testes de reforma a vapor catalítica (RV) de etanol em um reator de leito fixo a pressão atmosférica. As reações foram feitas sob condição padrão de razão molar de  $H_2O/etanol = 3$ .

Os catalisadores à base de Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/CeZr, Ni/CeNb e Ir/CGO foram testados anteriormente a 850 °C apresentando conversão total do etanol, boa estabilidade e sem a formação de depósitos de carbono [34][48][193]. Neste trabalho, visando a operação de células a combustível em temperaturas intermediárias, são apresentados os resultados de RV dos catalisadores de Ir/CGO e Ni/CeO<sub>2</sub> medidos a 600 e 700 °C.

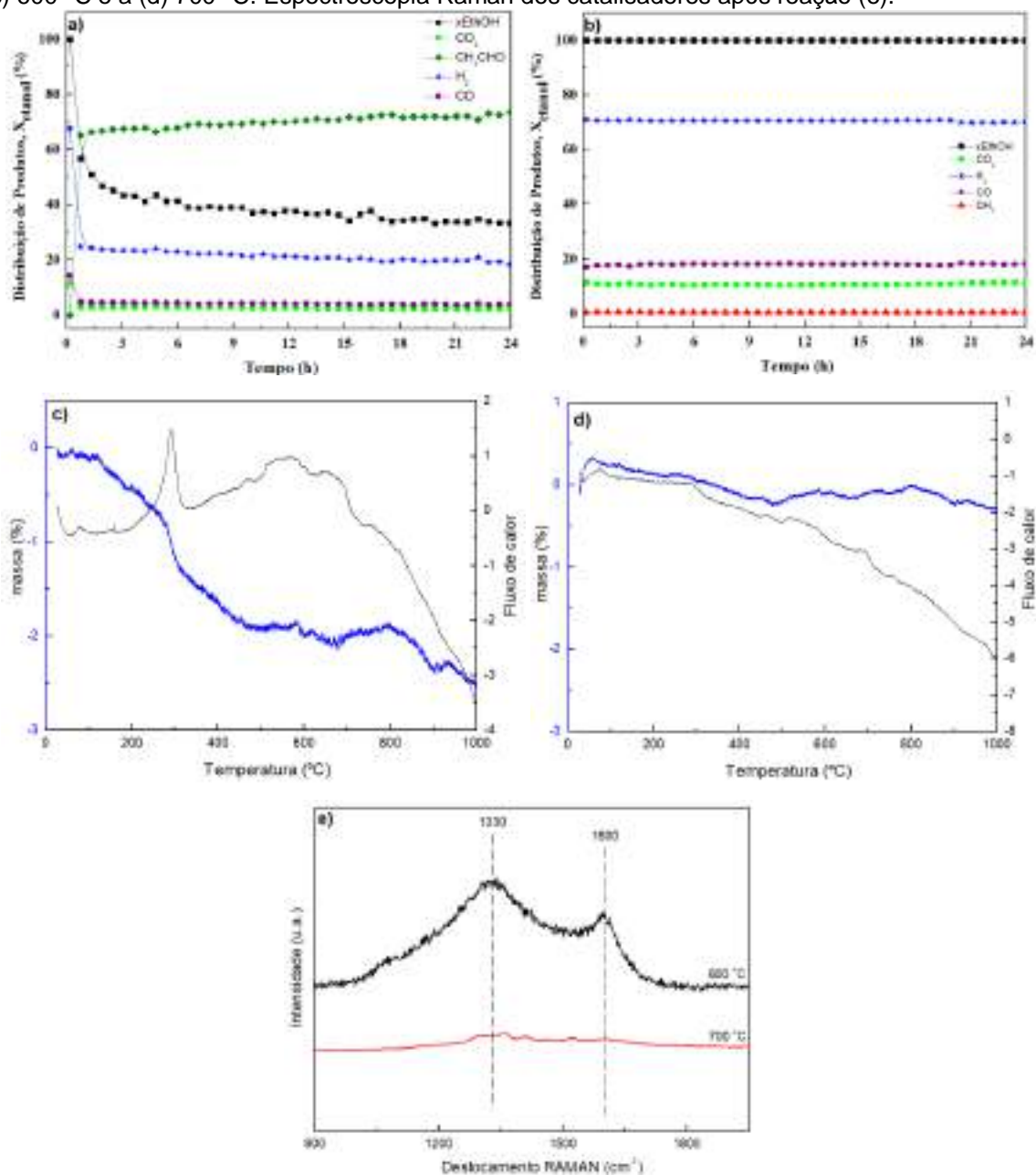
Na Figura 20 pode-se observar os valores de conversão de etanol e distribuição dos produtos utilizando-se o catalisador Ir/CGO bem como os respectivos resultados de análise termogravimétrica (TG/DTA) e espectroscopia Raman após a reação.

A 600 °C o catalisador Ir/CGO apresentou uma rápida desativação. A conversão do etanol foi reduzida para ~40% nas 5 horas iniciais da reação e o acetaldeído foi o principal produto da RV. A 700 °C o catalisador não apresentou desativação nas condições testadas, com conversão de etanol de 100% e seletividade de H<sub>2</sub> de ~ 70% durante as 24 h de teste.

As análises pós-reação mostraram uma perda de massa correspondente à oxidação do carbono que ocorreu a uma temperatura relativamente baixa (intervalo de ~ 300 – 500 °C) para o catalisador testado a 600 °C, indicando a formação de carbono amorfo. Os dados da espectroscopia Raman após reação a 600 °C mostraram as bandas D (1330) e G (1600), características de carbono confirmando a formação de depósitos de carbono para o catalisador Ir/CGO . Pelas intensidades dos picos verificados na espectroscopia Raman verifica-se que

a relação R (ID/IG)~1,2 confirmando que o carbono formado é do tipo amorfo [172]. O catalisador Ir/CGO testado a 700 °C não apresentou uma perda significativa de massa no perfil TG/DTA nem foram detectadas bandas significativas nos espectros Raman, confirmando a ausência de depósitos de carbono nessa condição de reação. Os resultados revelam que o Ir/CGO é estável para a RV do etanol a 700°C, mas é desativado para menores temperaturas devido à formação de depósitos de carbono.

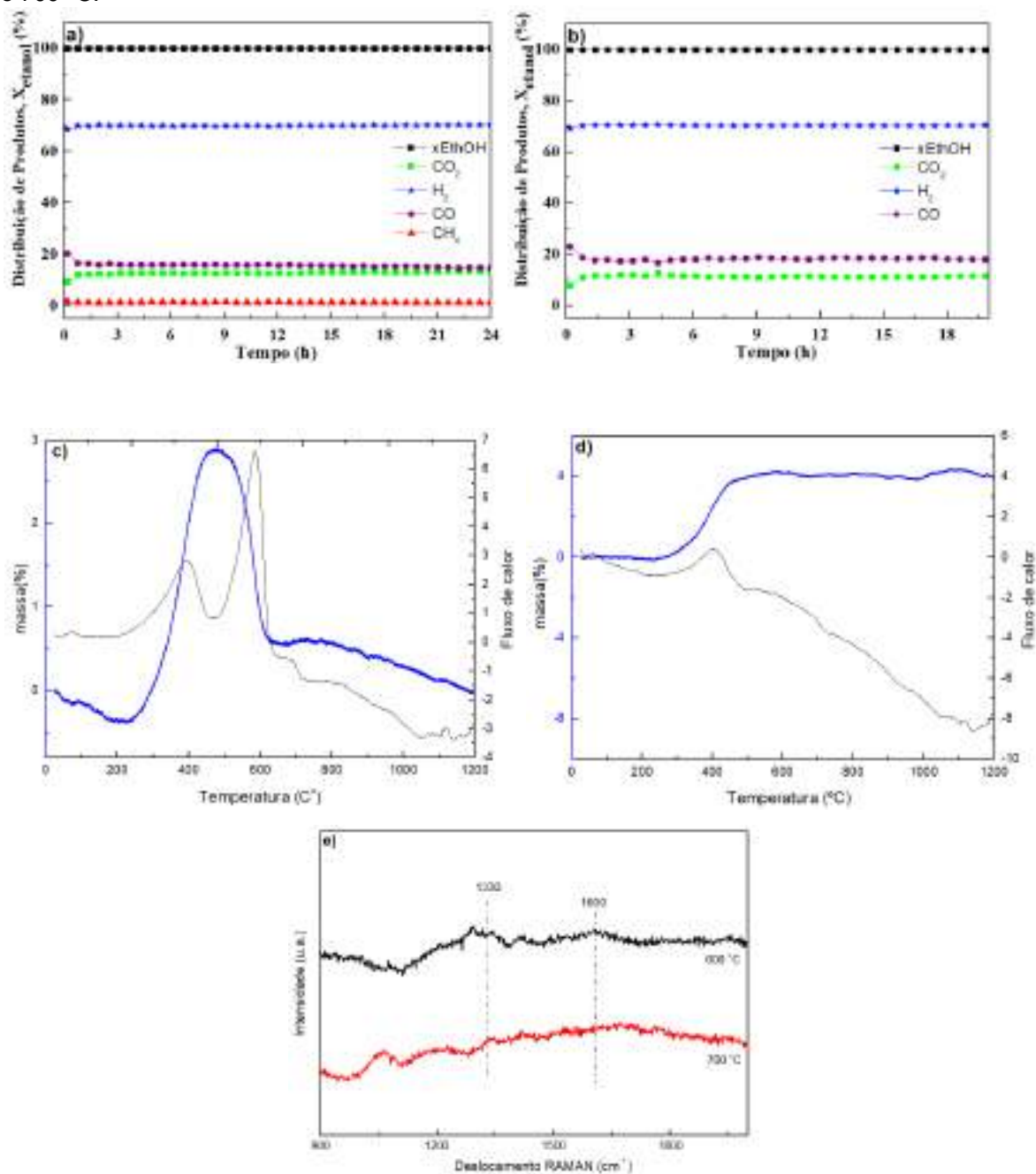
Figura 20 - Conversão do etanol e distribuição dos produtos da reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador Ir/CGO (a) 600 °C e (b) 700 °C. TG/DTA dos catalisadores após a reação a (c) 600 °C e a (d) 700 °C. Espectroscopia Raman dos catalisadores após reação (e).



Fonte: autor da tese.

Na Figura 21 pode-se observar os resultados da RV do etanol a 600 °C e 700 °C e os resultados das caracterizações pós reação, TG/DTA e espectroscopia Raman, do catalisador de Ni/CeO<sub>2</sub>.

Figura 21 - Conversão do etanol e distribuição dos produtos da reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub> a (a) 600 °C e (b) 700 °C. TG/DTA dos catalisadores após a reação a (c) 600 °C e a (d) 700 °C . Espectroscopia Raman dos catalisadores após a reação (e) a 600 °C e 700 °C.



Fonte: autor da tese.

Tanto a 600 °C quanto a 700 °C o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub> apresentou uma conversão estável de 100% do etanol e ~70% de seletividade para H<sub>2</sub> durante a reação RV. A 600 °C o perfil da TG/DTA apresentou um ganho de massa (~3,5%)

em baixa temperatura (200 a 500 °C) relacionado à oxidação do Ni (18% em peso) seguido por uma perda de massa (~2,5%) possivelmente relacionada à oxidação do carbono. Na comparação dos dados Raman antes e depois da reação as bandas características de carbono foram detectadas (amorfo, R~1). A 600 °C, os resultados de Raman e TG/DTA indicam que, embora nenhuma desativação clara do catalisador tenha sido observada, há formação de carbono durante a reação. A 700 °C, os resultados de Raman e TG/DTA não identificaram formação de carbono.

Como resultado geral dos testes de RV verificou-se que a 600 °C os catalisadores apresentaram desativação por formação de carbono. A 600 °C, o catalisador Ir/CGO apresentou rápida desativação o catalisador de Ni/CeO<sub>2</sub> apresentou uma pequena formação de carbono nas 24 h de teste, indicando que catalisadores mais ativos devem ser desenvolvidos para operação com etanol direto. Por outro lado, aumentando-se a temperatura de RV, como a 700 °C, os resultados obtidos nos experimentos de leito fixo indicam que os catalisadores estudados podem ser usados como camada catalítica em testes de SOFC a etanol direto nestas condições.

## **6.2 TESTES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL SUPOSTAS NO ELETRÓLITO (YSZ) COM CATALISADOR À BASE DE NÍQUEL / CÉRIA-DOPADA**

Os estudos iniciais de SOFC a etanol direto visaram demonstrar a viabilidade do uso da camada catalítica para se realizar a reforma interna, evitando-se o desenvolvimento de novos anodos para SOFC [51]. Neste sentido, foram realizados testes em temperaturas relativamente altas (850 °C) e utilizou-se um catalisador previamente determinado como sendo ativo para a RV do metano, o Ir/céria-gadolínia. Os resultados obtidos nestas condições foram excelentes [51], com boa estabilidade e durabilidade de SOFC a etanol direto. Motivado por estes resultados prévios, este doutoramento tem como objetivo avançar o desenvolvimento destes dispositivos demonstrando a operação de SOFC em

temperaturas intermediárias (entre 600 e 700 °C). Um dos pontos de interesse é usar catalisadores mais econômicos e sustentáveis que não dependam de metais preciosos e raros na crosta terrestre como o Ir. Neste cenário o primeiro tema de investigação foi o desenvolvimento de catalisadores sem uso de metal precioso mantendo-se a temperatura de operação (850 °C) para avaliação de catalisadores. Foram usados catalisadores de Ni/céria-dopada nos quais foi estudado o efeito do dopante da céria nas propriedades catalíticas visando seu uso como camada catalítica em SOFC.

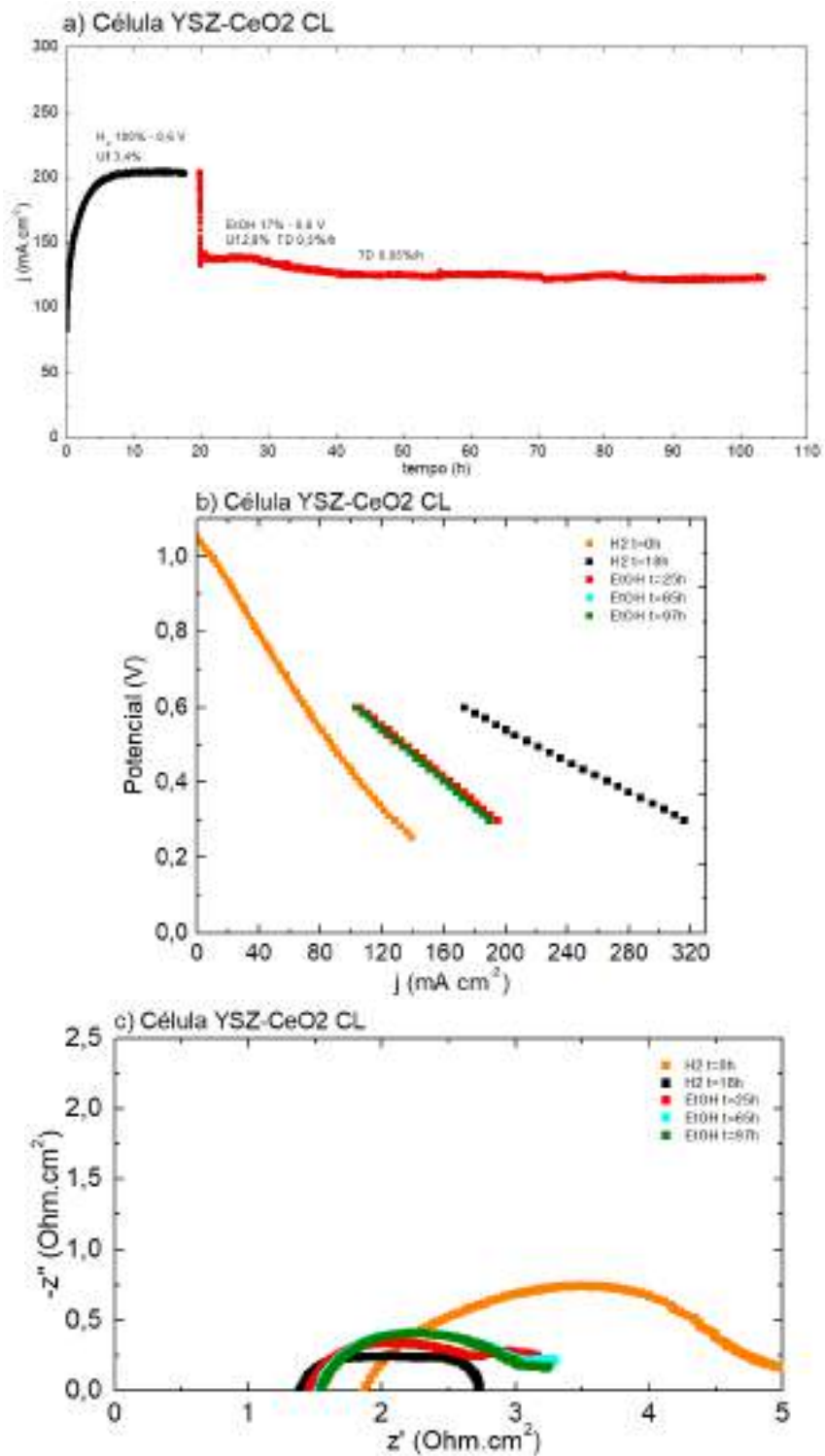
Foram testados três tipos de catalisadores: CeO<sub>2</sub>/18%Ni, CeZr/18%Ni, CeNb/18%Ni nas duas configurações: como camada coletora de corrente, parte do anodo (CC) e camada catalítica adicional (CL).

Os principais objetivos deste trabalho foi testar camadas de anodo e camada catalítica utilizando etanol como combustível visando à estabilidade da célula a combustível e à reprodutibilidade dos resultados. Os testes foram conduzidos em condições severas, nas quais o etanol é entregue diretamente à célula sem qualquer oxidante [79], como a água, para se avaliar a estabilidade do catalisador. Assim, o vapor produzido pela oxidação do hidrogênio reage com o etanol, gerando mais hidrogênio que sustenta o funcionamento da célula a combustível com etanol (anidro) [79]. Neste sentido foram realizados diversos experimentos em duplicata e, em alguns casos, em triplicata.

Nas Figuras (Figura 22 - Figura 27) pode-se observar os resultados de densidade de corrente em função do tempo de operação a 850 °C e os correspondentes diagramas de impedância e curvas  $j \times V$  tomadas durante a operação da célula para os catalisadores Ni/céria-dopada nas configurações CC e CL, mostradas na Figura 15, que ilustra as duas configurações.

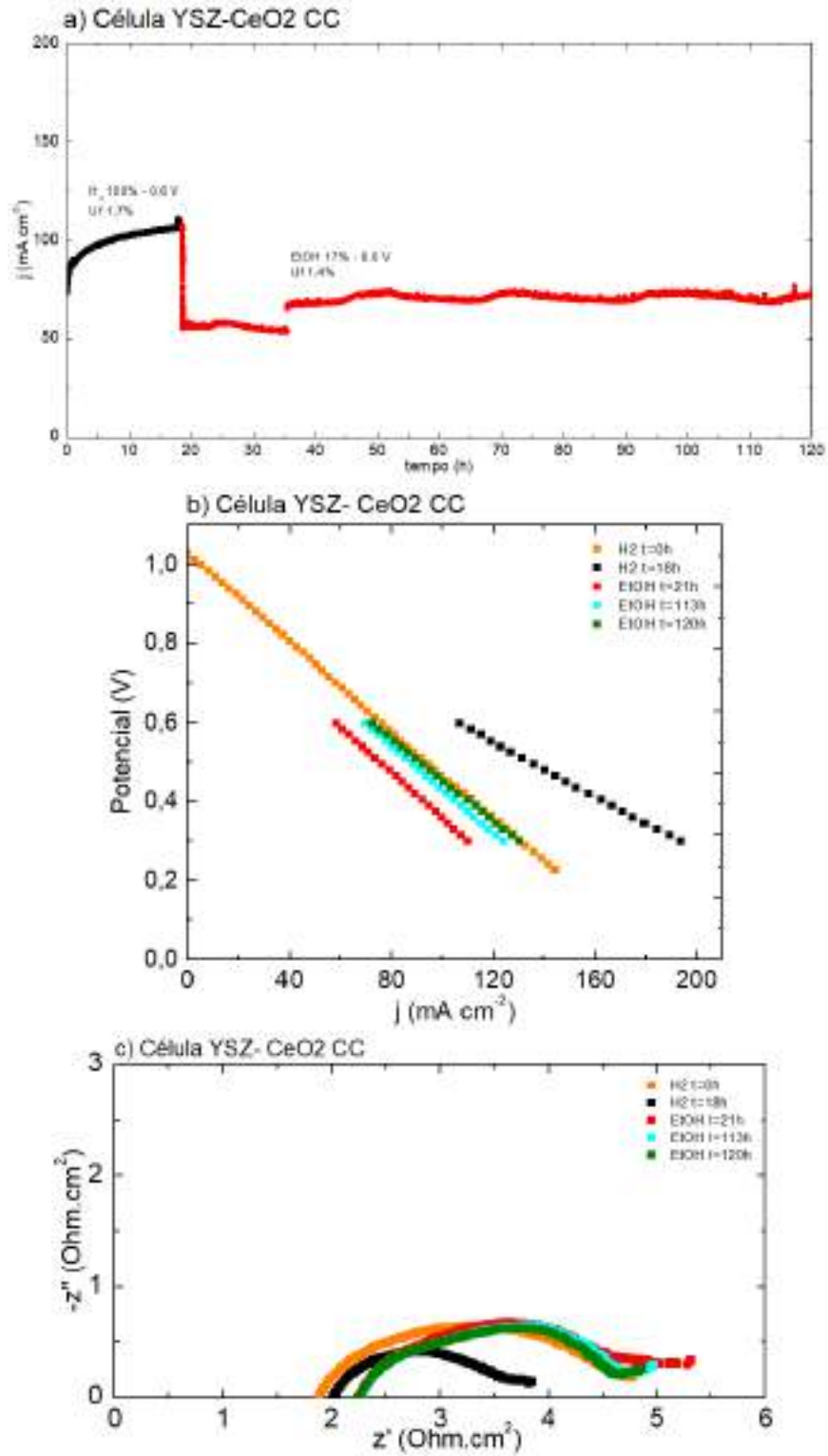


Figura 22 – (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeO<sub>2</sub> CL 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.



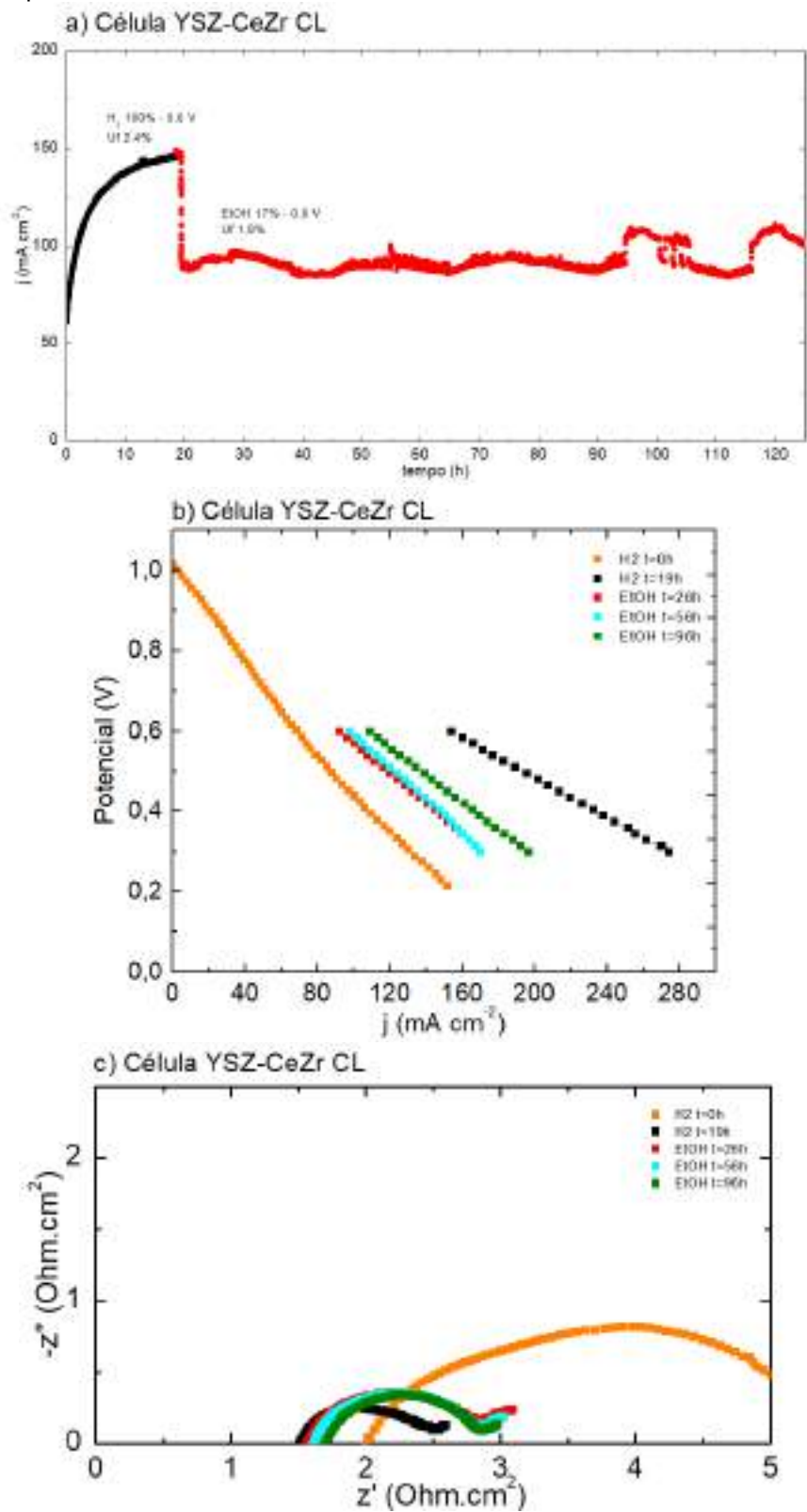
Fonte: autor da tese.

Figura 23 – (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeO<sub>2</sub> CC a 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.



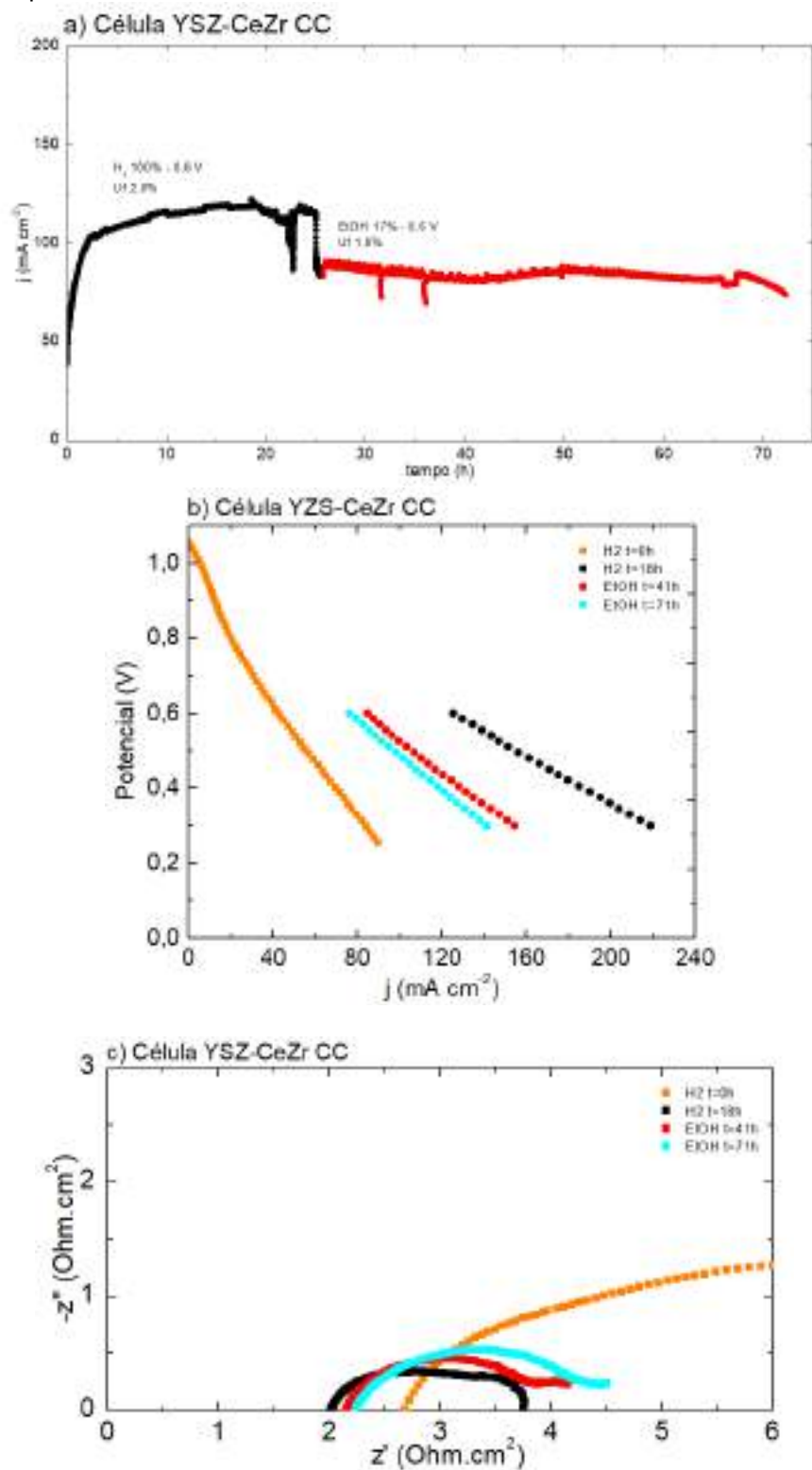
Fonte: autor da tese.

Figura 24 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeZr CL - 850 °C e 0,6 V, (b) curva j x V e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.



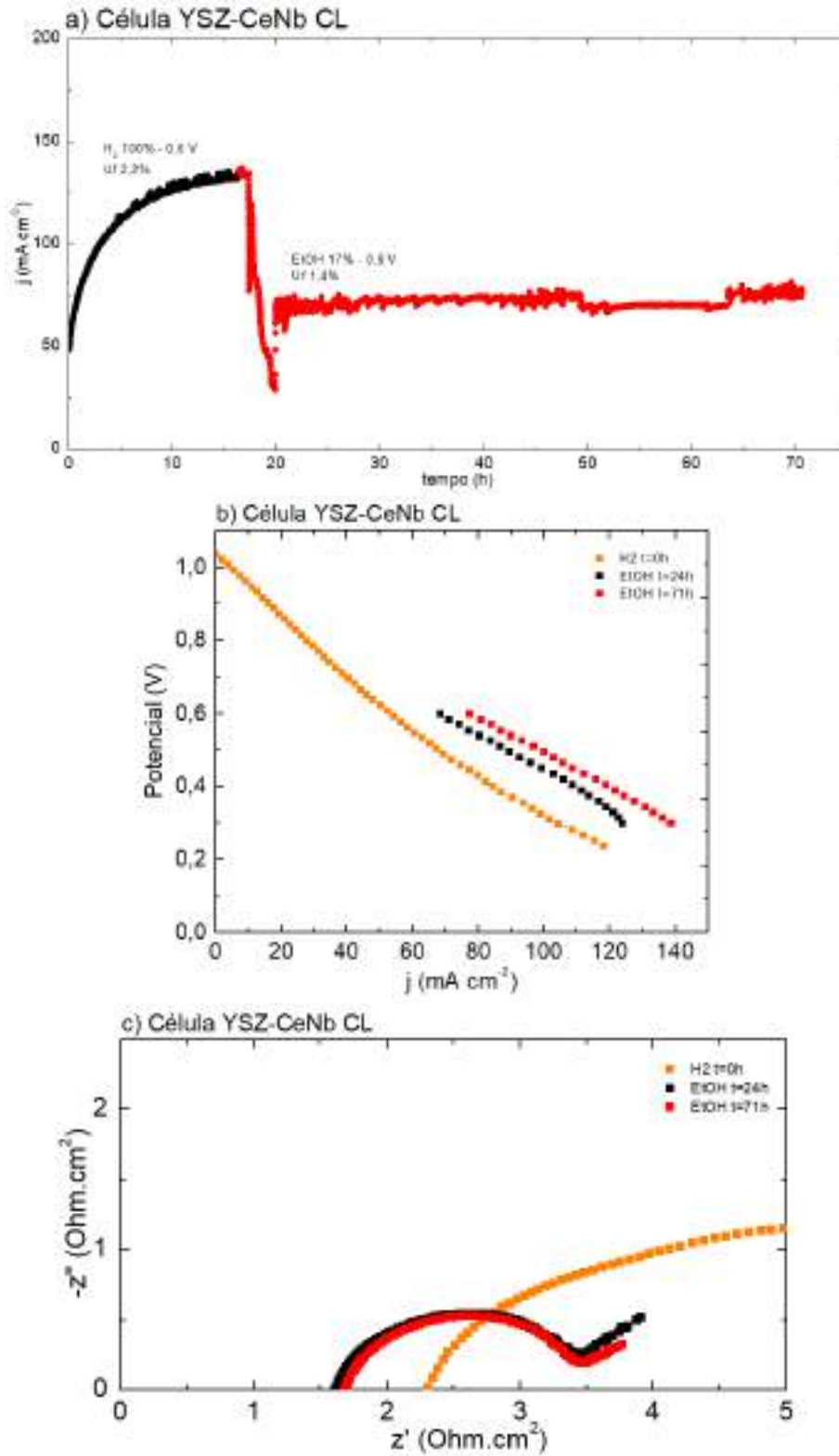
Fonte: autor da tese.

Figura 25 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeZr CC - 850 °C e 0,6 V, (b) curva  $j \times V$  e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.



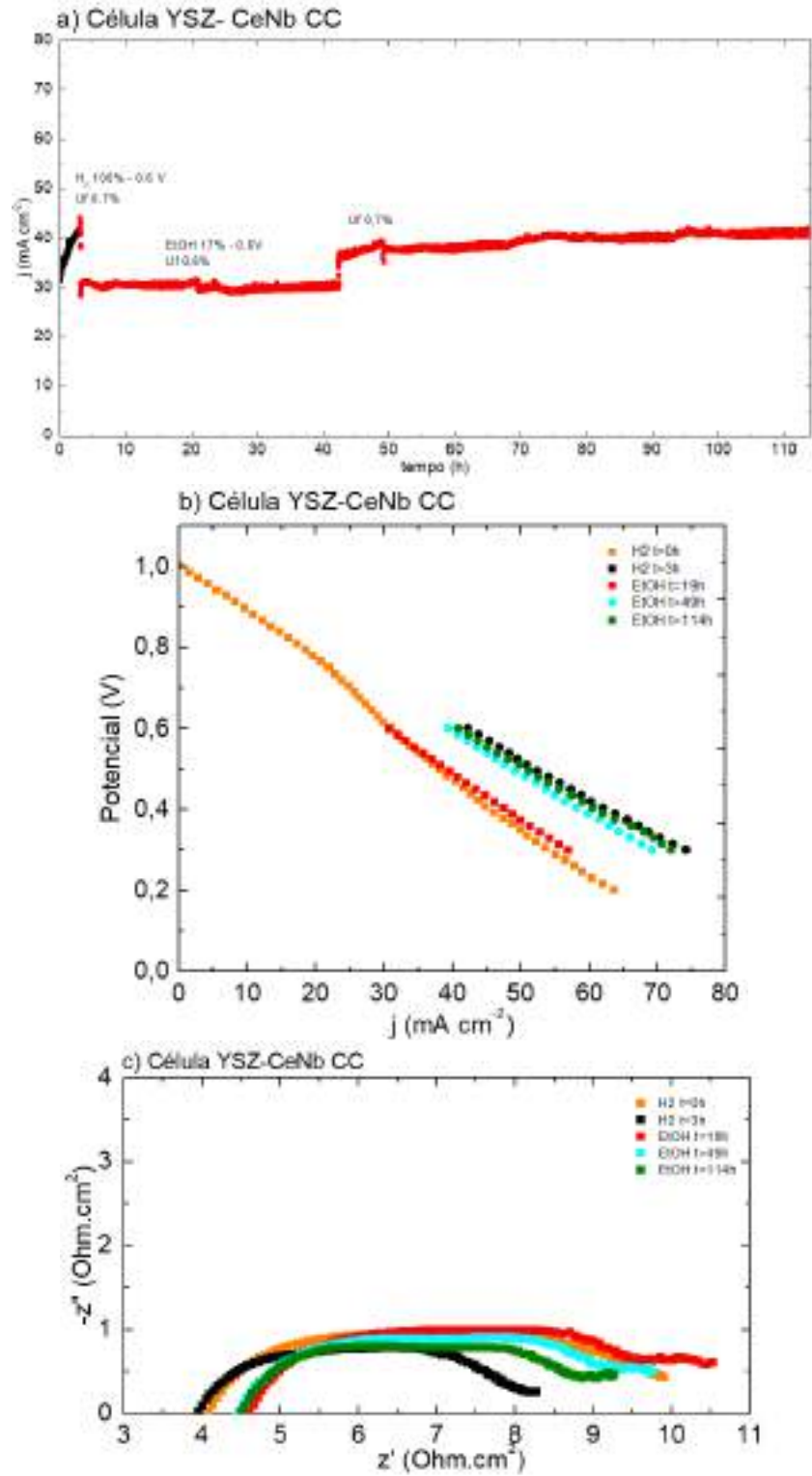
Fonte: autor da tese.

Figura 26 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeNb CL - 850 °C e 0,6 V, (b) curva  $j \times V$  e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.



Fonte: autor da tese.

Figura 27 - (a) Teste de durabilidade da célula YSZ-CeNb CC a 850 °C e 0,6 V, (b) curva  $j \times V$  e (c) diagrama de impedância medidos durante o teste de durabilidade.



Fonte: autor da tese.

De uma maneira geral, todas as células apresentaram um aumento da corrente de operação ao longo das ~10 h iniciais sob H<sub>2</sub>. De forma correspondente, pode-se observar pela espectroscopia de impedância sob polarização e sob H<sub>2</sub> que ambas as resistências ôhmica e de polarização diminuíram nesse período inicial. Essa redução da resistência pode estar relacionada à ativação catódica e à lenta cinética da redução da camada anódica relativamente densa. Tal característica está possivelmente relacionada à baixa porosidade das camadas anódicas resultantes do processo de fabricação da célula, conforme evidenciado pela densidade aparente das amostras após medidas de dilatométrica. As amostras de Ni/céria-dopada apresentaram alta sinterabilidade com taxa de retração máxima ocorrendo em temperaturas ~1050 °C[34][193]. Essa temperatura é significativamente mais baixa do que a usada para a fabricação da célula (1400 °C) e revela a boa sinterabilidade dos pós catalíticos de Ni/céria-dopada. A baixa porosidade da camada à base de céria dificulta a redução do anodo no início da operação sob hidrogênio. Provavelmente, conforme a redução do NiO se desenvolve a porosidade do anodo aumenta e promove o aumento da fase tripla reacional na interface anodo/eletrólito, diminuindo a resistência de polarização da célula.

Parâmetros importantes como porosidade e espessura da camada anódica e da camada catalítica devem ser otimizados para obtenção de células a combustível de alto desempenho. Entretanto, controlar os parâmetros de processamento para obter microestruturas comparáveis da céria e da céria dopada com diferentes dopantes como o Zr e Nb foi uma tarefa difícil devido às diferentes características físicas dos materiais (tamanho e distribuição de tamanho de partículas, aglomeração). Portanto, foram adotadas condições iguais de deposição e de tratamentos térmicos para comparação dos diferentes catalisadores.

Os testes de durabilidade das células fornecem uma comparação importante para avaliar a estabilidade das SOFC com etanol direto (anidro). Neste contexto, as espessuras das camadas catalíticas foram mantidas a ~10 µm para evidenciar qualquer possível desativação do catalisador devido aos depósitos de

carbono. Como pode ser observado nos gráficos de durabilidade Figura 22 a Figura 27, ao trocar o combustível de hidrogênio para etanol (anidro), houve uma diminuição acentuada (~ 35%) na densidade de corrente. É importante notar que a taxa de fluxo de etanol foi reduzida a 1/6 da concentração de hidrogênio para manter o número teórico de elétrons constante [48][58]. Em estudos realizados anteriormente, usando camadas catalíticas à base de céria com ~25 µm de espessura, células operando com etanol direto apresentaram densidade de corrente comparável em H<sub>2</sub> e em etanol [48][51][58]. Esses valores de corrente em ambos os combustíveis foi uma evidência de que a reforma a vapor (RV) do etanol na camada catalítica produziu hidrogênio que foi oxidado eletroquimicamente com boa eficiência [51][58]. No presente estudo, possivelmente devido às diferença entre o sistema de medida anterior e às diferentes características microestruturais das camadas catalíticas/anódicas, a troca de combustível H<sub>2</sub> para etanol ocasionou a diminuição da eficiência Faradáica da célula e correspondente densidade de corrente. Diminuições da corrente sob etanol em comparação ao H<sub>2</sub> são esperadas devido a vários fatores envolvidos nas complexas reações que acontecem nas camadas anódicas e comportamentos semelhantes foram descritos em vários trabalhos [32] [138], [139], [151], [152]. Um fator a ser considerado é a limitação no transporte de massa (polarização por concentração) quando se utiliza uma molécula como o etanol, muito maior que o hidrogênio, que pode resultar em limitações da densidade de corrente. Evidenciado pelo aumento da resistência específica por área (ASR) em todos os testes quando se compara a impedância sob H<sub>2</sub> (após estabilização, t > 10 h) e etanol.

Todos os testes realizados a 850 °C deram bons resultados destacando-se que as células a combustível operaram por cerca de 100 horas sob etanol anidro sem degradação perceptível devido ao acúmulo de depósitos de carbono. É importante observar que as células em questão operaram por um tempo consideravelmente superior àquele esperado caso houvesse deposição de carbono sobre o anodo, que fatalmente levaria à desativação da célula[51][119][199]. Essa rápida desativação é semelhante à observada nas reações de decomposição de etanol devido à formação de carbono e é evidente



durante as horas iniciais de teste de células a combustível [51][79][199]. Os testes eletroquímicos dão uma forte indicação de que os materiais catalíticos estudados são eficientes para evitar a formação de carbono nas condições de operação da célula com etanol, sendo que a célula com catalisador de Ni/CeO<sub>2</sub> foi a que apresentou a densidade de corrente mais elevada e estável.

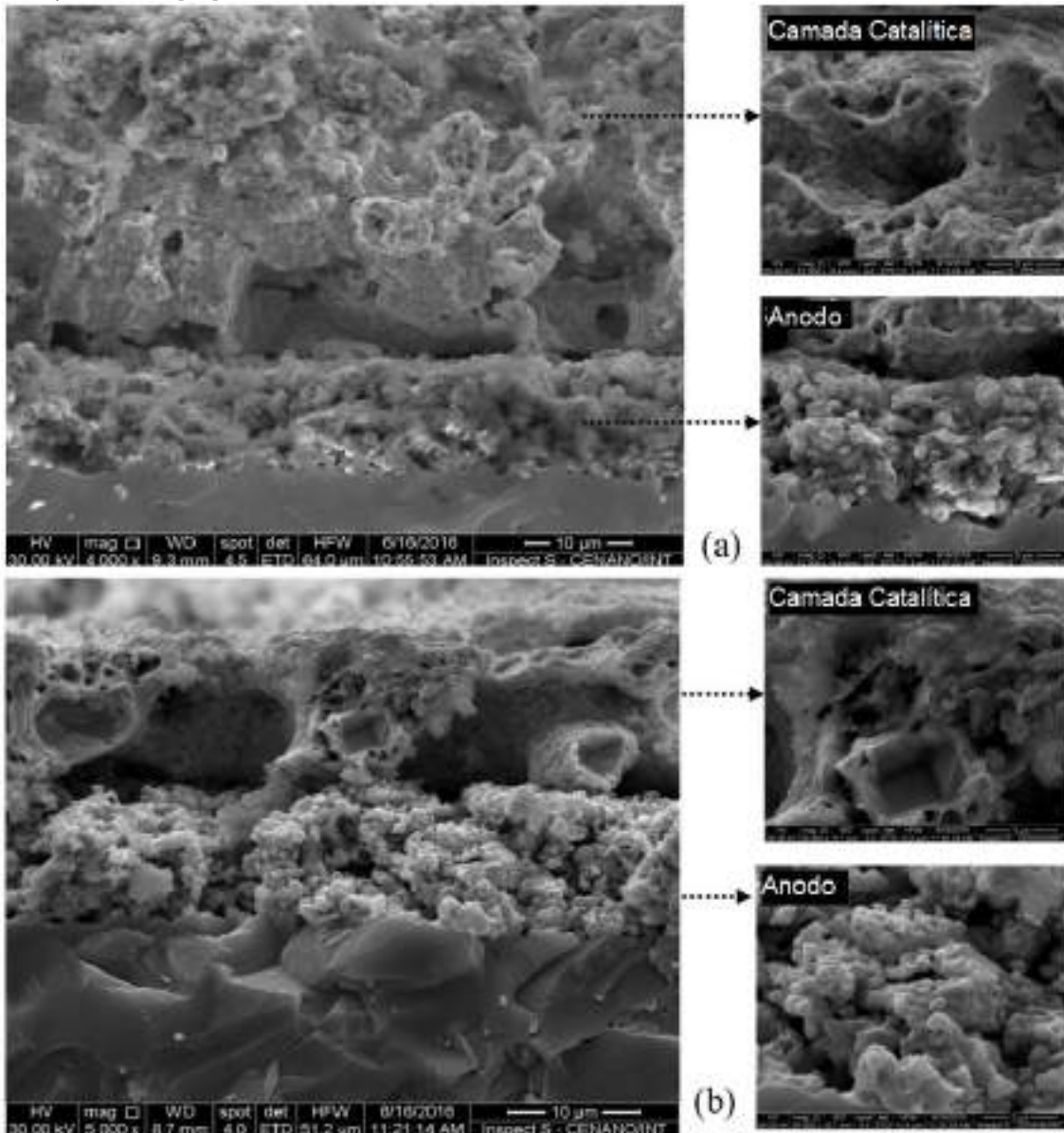
O fator de utilização (U<sub>f</sub>) foi calculado e apresentado nos gráficos de densidade de corrente, Figura 22 - Figura 27. As células foram fabricadas utilizando o eletrólito como suporte o que resultou numa maior resistência e, conseqüentemente, menores densidades de corrente elétrica e, conseqüentemente, menores U<sub>f</sub>. As condições operacionais utilizadas também contribuíram para os baixos valores de U<sub>f</sub> ~2,3%. Apesar do baixo U<sub>f</sub> as células apresentaram estabilidade operacional ao longo dos testes.

Observa-se que os diagramas j x V são lineares em sua maioria, refletindo a preponderância da queda ôhmica. Polarizações por concentração foram observadas apenas em densidades de corrente altas conforme indicados pelas quedas de tensão da célula com a corrente de polarização. Assim, a camada do catalisador depositada sobre a camada do ânodo não bloqueou significativamente a difusão dos gases [137].

Comparando-se os diagramas de impedância nas configurações CC e CL, observa-se que a resistência total das células na configuração CC é significativamente maior que as das células na configuração CL evidenciando o benefício desta última, benefício que se estende à sua densidade de corrente. Pode-se observar ainda, que os diagramas de impedância das amostras na configuração camada catalítica mostraram que os componentes de baixa e alta frequência do arco de polarização têm comportamentos distintos: o componente de alta frequência aumenta (componente relacionada com o transporte de carga), enquanto a componente de baixa frequência diminui com o tempo de operação (relacionada com processos de difusão gasosa) [142]. No geral, a resistência total das células a combustível sob etanol não é alterada significativamente durante os testes de longa duração, de acordo com a estabilidade observada nos gráficos de densidade de corrente.

Ambas as configurações de células estudadas demonstraram boa estabilidade sob etanol. Na configuração como camada catalítica, esta camada não faz parte do transporte elétrico da amostra. Observa-se nestas células que a  $R_{ohm}$  de todas as amostras ( $\sim 1,5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ) corresponde à  $R_{ohm}$  da célula com configuração padrão usando Ni/8YSZ (60% massa de Ni) como ânodo. Por outro lado, na configuração anodo (CC) o cermet Ni/céria(dopada) é usado como parte do anodo e suas propriedades elétricas alteraram as propriedades elétricas da célula. Os valores da  $R_{ohm}$  foram maiores do que na configuração camada catalítica devido à menor fração de volume de Ni (18% em massa de Ni) no ânodo Ni/céria-dopada em comparação com o ânodo Ni/8YSZ padrão (60% em massa de Ni). Além disso, a solução sólida de céria-zircônia é conhecida por exibir boa condutividade de íons de oxigênio, enquanto a céria dopada com Nb tem uma forte contribuição eletrônica [79][200]. Nota-se que o CeNb/18%Ni como anodo exibiu densidade de corrente menor devido a resistências ôhmicas e de polarização mais altas do que o CeZr/18%Ni, conforme inferido a partir dos dados de impedância. A maior resistência justifica-se pela formação de uma fase secundária resistiva observada no suporte de CeNb [34]. A ausência de depósitos de carbono foi posteriormente confirmada por análises MEV após testes de estabilidade sob etanol. A imagem MEV da seção transversal das amostras na configuração com camada catalítica é mostrada na Figura 28. A investigação detalhada por MEV não revelou nenhuma indicação da formação de filamentos de carbono tipicamente observada nos catalisadores após os testes de reforma de etanol [34].

Figura 28– Imagens de MEV da interface eletrólito / anodo / camada catalítica pós-teste das células com camada catalítica CL de (a) CeNb/18%Ni e (b) CeZr/18%Ni. Operaram com etanol (anidro) a 850 °C [79].



Fonte: autor da tese.

### 6.3 TESTE DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL SUPOSTADAS NO ANODO A ETANOL DIRETO OPERANDO A 600 E 700 °C.

Nesta etapa do trabalho de doutorado foram realizados testes eletroquímicos com células suportadas no anodo visando a redução da

temperatura de operação. As células foram montadas a partir de células comerciais suportadas no anodo adquiridas da Fuel Cell Materials (FCM). Os testes foram feitos em 600 °C e 700 °C utilizando hidrogênio e etanol seco como combustíveis. Foram testados dois tipos de camada catalítica, Ir/CGO e Ni/CeO<sub>2</sub>. O catalisador de Ni/CeO<sub>2</sub> foi selecionado com base nos resultados da seção anterior, 6.2 “Testes de células a combustível a etanol suportadas no eletrólito (YSZ) com catalisador à base de níquel / céria-dopada”.

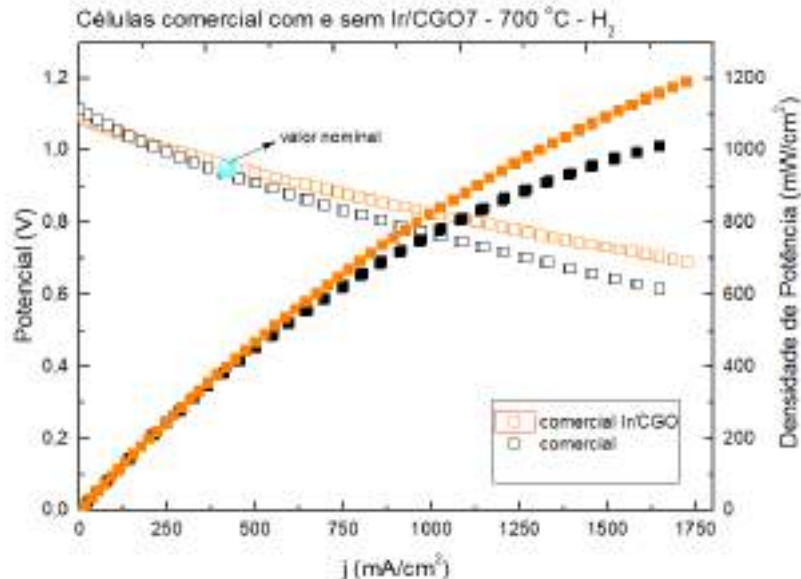
Os testes de célula a combustível em temperatura intermediária foram realizados no sistema comercial de testes de flange aberta (Fiaxell). Medições de  $j \times V$  e de impedância são realizadas sob H<sub>2</sub> usando um potenciostato Zahner IM6; para as medições de estabilidade sob etanol, em primeiro lugar a célula é polarizada (tipicamente a 0,6 V) sob H<sub>2</sub> (ou misturas de H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>) por cerca de 24 horas, então o combustível é progressivamente trocado por etanol seco transportado por N<sub>2</sub>. A célula é mantida na tensão de polarização (0,6 V) para garantir a produção de água para a reação de reforma a vapor do etanol. Curvas  $j \times V$  e medições de impedância são feitas periodicamente durante o teste de estabilidade sob polarização.

Inicialmente os testes compreenderam o comissionamento do sistema de testes de flange aberta. Foram verificados os principais parâmetros de operação de operação da célula com a variação dos fluxos de gases.

A primeira série de medidas foi realizada com células a combustível comercial (Fuel Cell Materials) idênticas, com e sem a adição de camada catalítica Ir/CGO. Usamos esses dados para definir uma referência sob hidrogênio, comparar amostras com e sem a camada catalítica e certificar a metodologia de teste, confrontando os resultados eletroquímicos com os valores nominais do fabricante.

Na Figura 29 pode-se observar as curvas  $j \times V$  de duas células a combustível, comercial e comercial com camada catalítica de Ir/CGO, operando a 700 °C.

Figura 29 - Curvas  $j \times V$  das células a combustível suportada no anodo comercial, com e sem camada catalítica de Ir/CGO, operando com  $H_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  com fluxos de ar e de  $H_2$  de  $200\text{ mL / min}$ . O valor de corrente nominal do fabricante ( $\sim 0,42\text{ A cm}^{-2}$  a  $0,95\text{ V}$ ) é indicado como referência.



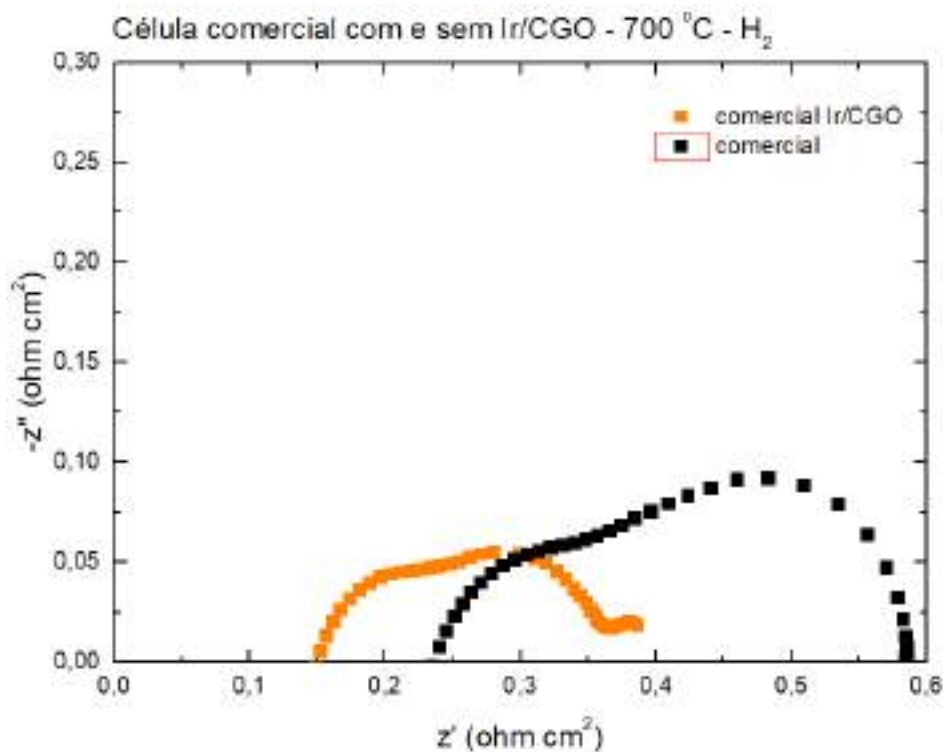
Fonte: autor da tese.

Ambas as amostras exibiram OCV  $\sim 1,1\text{ V}$  e densidade de corrente próximas ao valor do fabricante ( $\sim 0,42\text{ A cm}^{-2}$  a  $0,95\text{ V}$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), confirmando as propriedades básicas das amostras e indicando a validade dos dados obtidos no sistema de flange aberta.

É interessante notar que a amostra com a camada catalítica apresentou valores de corrente maiores, para o mesmo potencial, do que a amostra sem a camada catalítica. Essa diferença pode ser atribuída a variações de propriedades entre amostras e pequenas diferenças de coleta de corrente (área ativa de contato), que é favorecida na amostra com a adição de uma camada de catalisador sinterizado.

Os dados de espectroscopia de impedância, Figura 30, confirmam os resultados de  $j \times V$  e mostram menores valores de  $R_{ohm}$  e  $R_{pol}$  da amostra com camada catalítica. É interessante notar que a  $R_{pol}$  apresenta diferença mais pronunciada no semicírculo de baixa frequência. Como observado em outras amostras com camada catalítica, a  $R_{pol}$  exibe um pico na extremidade de baixa frequência [58] que foi atribuído a uma polarização por difusão.

Figura 30 - Diagramas de impedância das células a combustível suportada no anodo comercial, com e sem camada catalítica de Ir/CGO, operando com H<sub>2</sub> a 700 °C com fluxos de ar e de H<sub>2</sub> de 200 mL / min.



Fonte: autor da tese.

Deve-se considerar que é fundamental ter o controle microestrutural da camada catalítica ajustando-se sua porosidade e espessura para não adicionar impedâncias relacionadas ao transporte de massa, normalmente refletido no limite de baixas frequências dos diagramas de impedância. No entanto, o resultado a ser destacado é que a camada catalítica não causa nenhum tipo de degradação evidente da célula a combustível. Os dados mostraram que as amostras têm um desempenho eletroquímico semelhante e que a camada adicional não interfere significativamente nas propriedades eletroquímicas da célula a combustível nas condições testadas.

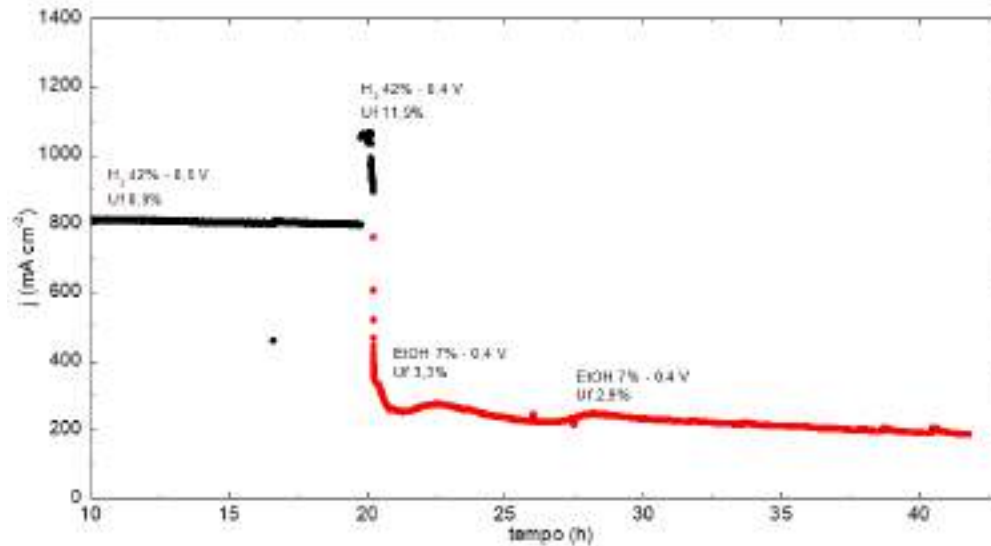
### 6.3.1 Teste de estabilidade de células a combustível a etanol a 600 e 700 °C sem camada catalítica.

Inicialmente, as células a combustível comerciais foram testadas com hidrogênio. Na Figura 31 pode-se observar o gráfico da densidade de corrente em função do tempo de operação da célula sem camada catalítica a 600 °C. Durante a operação com H<sub>2</sub>, para aumentar o fator de utilização (U<sub>f</sub>) do combustível (e a densidade de corrente), aumentando assim a quantidade de água produzida pela reação eletroquímica (necessária para as reações de reforma) foi necessário polarizar a célula a 0,5 V e 0,4 V. No entanto, essas condições podem acelerar a degradação eletroquímica intrínseca da célula a combustível[24][39][163][178]-[185]. A taxa de degradação (TD) da célula nas primeiras ~10 h sob H<sub>2</sub> (42%) foi de 0,1% h<sup>-1</sup>.

Ao mudar o combustível de H<sub>2</sub> para etanol a 7% (T<sub>banho</sub> = 24 °C), a célula a combustível exibiu uma redução da corrente elétrica em relação ao H<sub>2</sub>, mas a célula a combustível funcionou com boa estabilidade por ~ 20 horas.

Sob etanol a TD foi de 5,5% h<sup>-1</sup> indicando uma degradação extra à degradação experimentada sob H<sub>2</sub> (intrínseca), possivelmente relacionada à deposição de carbono no anodo da célula. Na Figura 32 pode-se observar uma imagem feita após a operação da célula, que mostra o carbono formado durante a operação.

Figura 31 - Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula a combustível comercial, sem camada catalítica, operando com H<sub>2</sub> e etanol a 600 °C com os respectivos fatores de utilização (Uf) e TD.



Fonte: autor da tese.

Figura 32 - Imagem do suporte do sistema de medidas com a célula (ao fundo) o contato de ouro do sistema e o carbono formado (mais à frente).



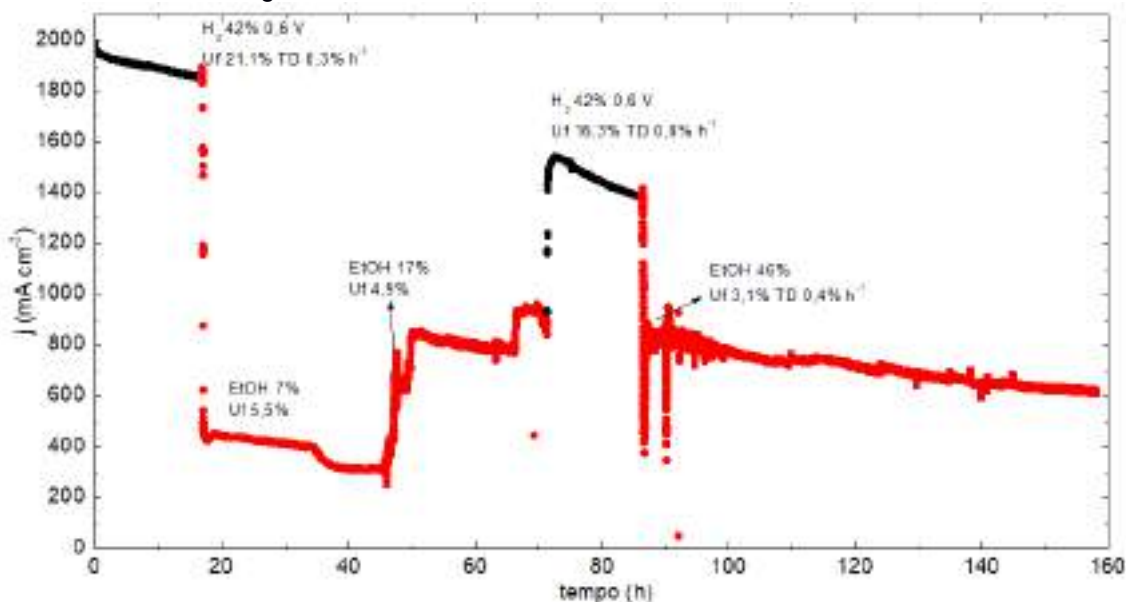
Fonte: autor da tese.

Na Figura 33 pode-se observar o gráfico da densidade de corrente da célula sem camada catalítica a 700 °C ao longo de ~160 h de operação. Nas primeiras ~20 h a célula operou com H<sub>2</sub> (42%) com um Uf de ~17% polarizada a 0,6 V. A TD intrínseca nessas ~20 h foi de 0,3% h<sup>-1</sup> [24][39][163][178]-[185]. Na sequência, com o objetivo de explorar o funcionamento do sistema, a célula passou a operar com etanol a diferentes concentrações. As concentrações foram elevadas gradativamente de 7% para 17% e depois para 46% para obtenção de uma



corrente mais elevada. E de fato, a corrente elevou-se, entretanto, o  $U_f$  caiu. Por se tratar de uma célula sem camada catalítica um fluxo maior de etanol estaria relacionado a uma maior taxa de deposição de carbono e conseqüentemente a um menor aproveitamento do combustível. A TD sob etanol a 700 °C ( $1,2\% \text{ h}^{-1}$ ) foi significativamente inferior à medida a 600 °C ( $5,5\% \text{ h}^{-1}$ ), mas superiores à TD sob  $\text{H}_2$ , indicando a formação de depósitos de carbono na célula.

Figura 33 – Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula sem camada catalítica usando hidrogênio e etanol a 700 °C.

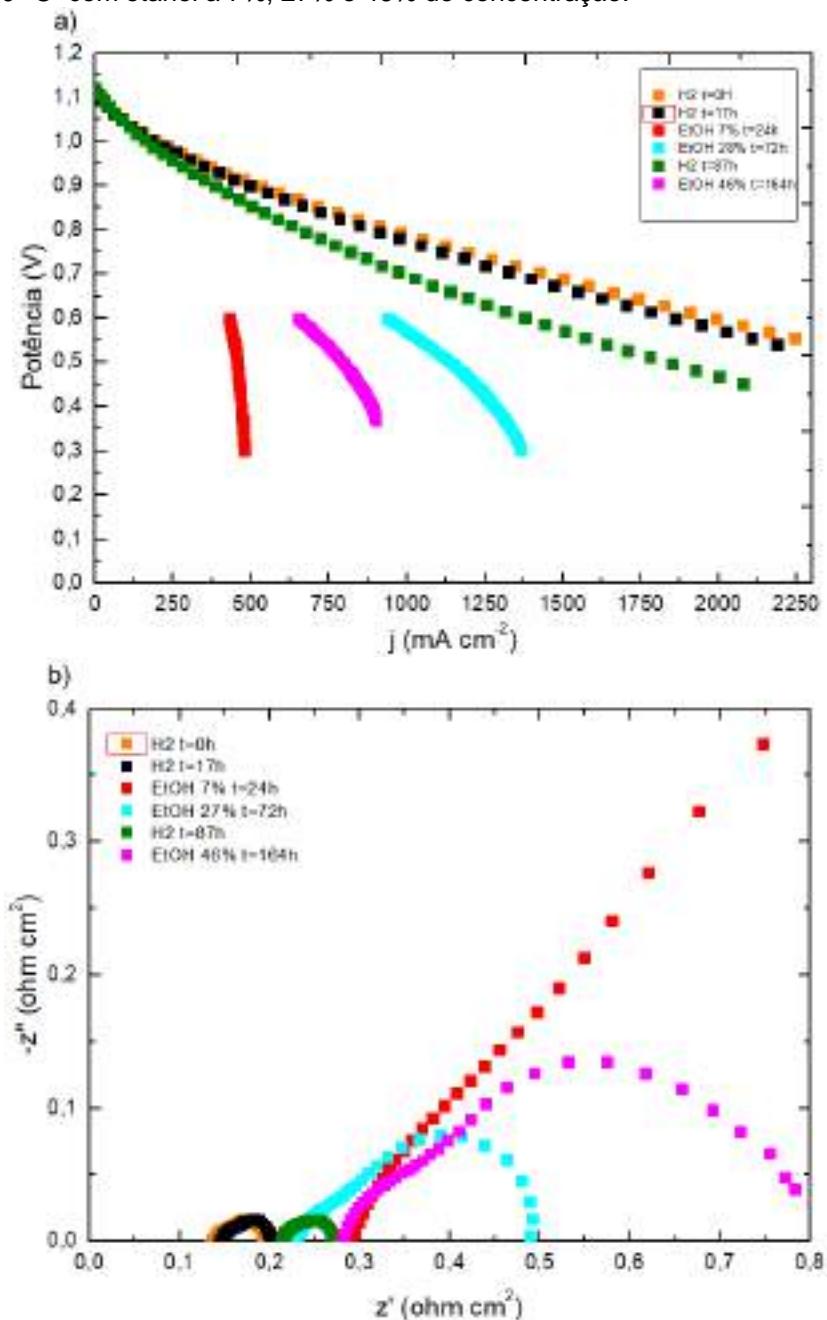


Fonte: autor da tese.

Na Figura 34 pode-se observar as curvas  $j \times V$  e de impedância da célula. Observa-se que os dados coletados sob  $\text{H}_2$  em diferentes instantes dão uma indicação da degradação intrínseca sofrida pela célula. A maior inclinação das curvas  $j \times V$  com etanol a 7% indica insuficiência no suprimento de combustível. A máxima densidade de potência de  $573 \text{ mW cm}^{-2}$  foi obtida com etanol a 27%. Pelo diagrama de impedância é possível observar que o aumento da concentração de etanol diminuiu a polarização por concentração com correspondente diminuição da componente de baixa frequência das respectivas curvas [142]. Song *et al.* [142] realizaram um estudo de variação da pressão parcial do etanol entre 30 e 60% obtendo maior densidade de potência com o aumento da pressão parcial do etanol acompanhado pela redução da polarização por concentração. Os dados de

impedância sob H<sub>2</sub> coletados após 87 horas mostraram aumento da R<sub>ohm</sub>, mas R<sub>pol</sub> semelhante quando comparados aos dados iniciais.

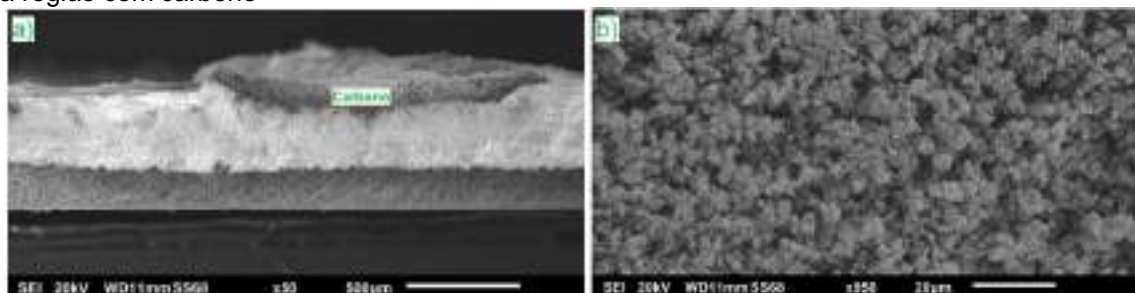
Figura 34 - (a) curvas j x V e (b) diagramas de impedância da célula sem camada catalítica operando a 700 °C com etanol a 7%, 27% e 46% de concentração.



Fonte: autor da tese.

Sob etanol a célula exibiu degradação por deposição de carbono confirmada pela análise pós-teste da amostra. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas após os testes de estabilidade mostrando depósitos de carbono, Figura 35. Os depósitos de carbono detectados mostraram poucos filamentos.

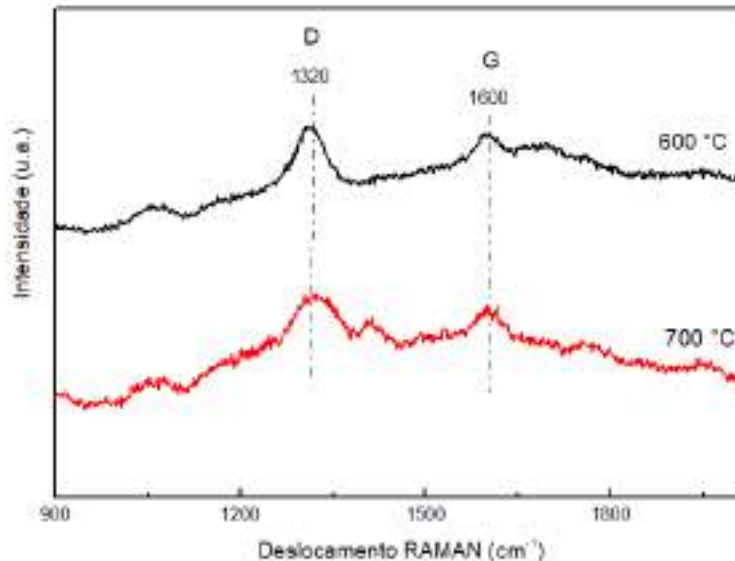
Figura 35 - Imagens de MEV pós-teste da célula suportada no anodo, sem camada catalítica, operando a 700 °C, (a) seção transversal da célula com depósito de carbono; (b) a magnificação da região com carbono



Fonte: autor da tese.

A intensidade relativa das bandas detectadas nos espectros Raman realizadas com os pós coletados sobre o anodo da célula após testes, Figura 36, revelaram tratar-se de carbono amorfo, com valores de  $R (I_D/I_G) \sim 1$  tanto a 600 quanto a 700 °C [172] .

Figura 36 – Espectroscopia Raman dos pós formados sobre o anodo da célula após testes a 600 °C e 700 °C sob etanol.

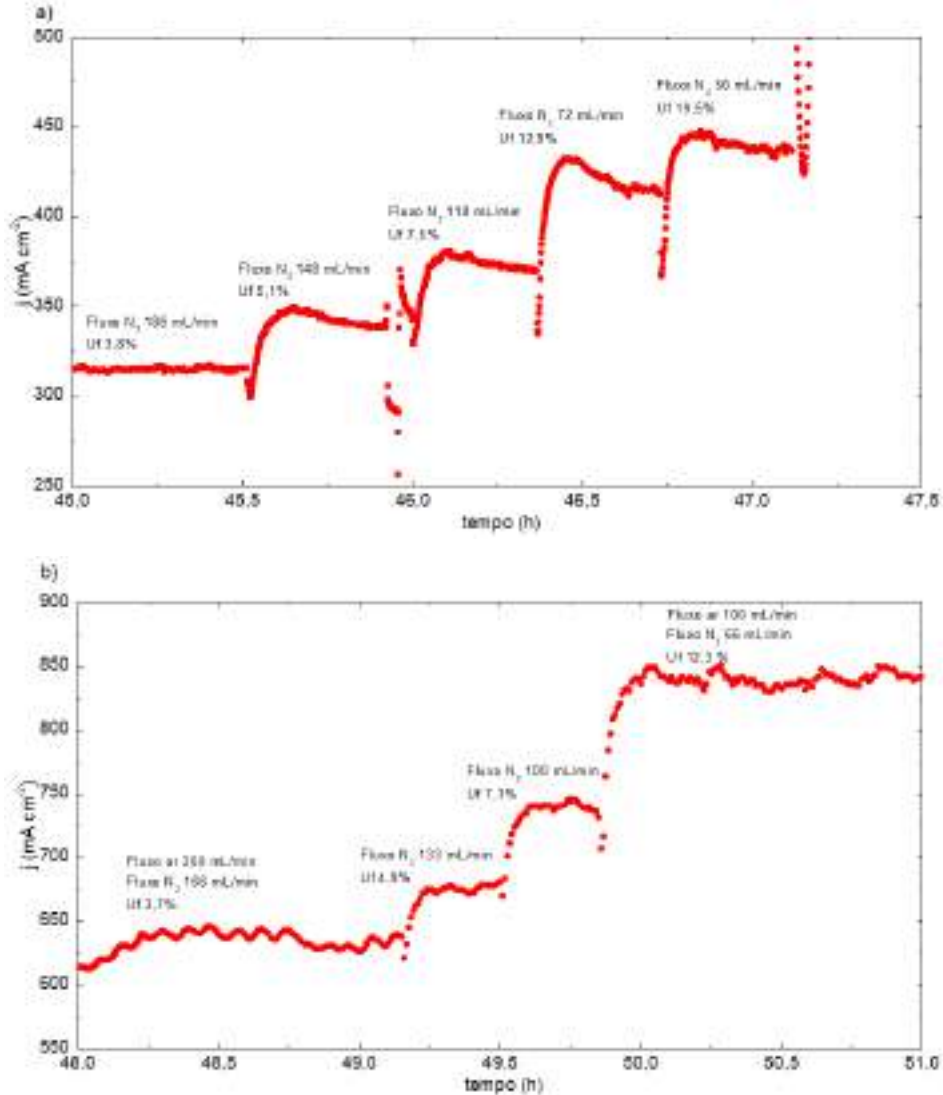


Fonte: autor da tese.

Os testes de estabilidade a 700 °C incluíram um teste de verificação da dependência da corrente em função da concentração de etanol e taxa de fluxo, conforme mostrado na Figura 37. Observou-se que a densidade de corrente aumenta com a concentração de etanol e com a redução da vazão de N<sub>2</sub> (que corresponde a um aumentando no tempo de residência do combustível). Assim, na Figura 37 (a), observa-se o aumento da densidade de corrente (total de ~40%) com a diminuição do fluxo do gás de arraste (N<sub>2</sub>), variando entre 186 mL/min e 50 mL/min com o etanol a 24 °C (~7% de concentração de etanol). E, na Figura 37 (b), observa-se o aumento da densidade de corrente (total de ~31%) em função da variação do fluxo de N<sub>2</sub>, com o etanol a 40 °C (~17% de concentração de etanol). Os fluxos iniciais de N<sub>2</sub> observados na Figura 37, foram escolhidos de forma a totalizar 200 mL/min e os intervalos entre as medidas foi de ~30 mL/min. Comparando-se os gráficos Figura 37 (a) e (b) pode-se observar a diferença da densidade de corrente com o etanol a 24 °C e 40 °C. Pode-se observar uma pequena queda no U<sub>f</sub> do combustível com a elevação da concentração do etanol. Experimentou-se reduzir o fluxo do ar no catodo, Figura 37 (b), verificando-se uma elevação de ~14% na densidade de corrente. Estes estudos foram importantes

para entender o comportamento do sistema quando operando com etanol. Apesar dos testes indicarem um aumento do  $U_f$  e da densidade de corrente com a redução dos fluxos dos gases e com o aumento da concentração do etanol, todos os testes de célula foram conduzidos conforme descrição feita na seção 4.3.2 (Sistema de teste de células unitárias de flange aberta).

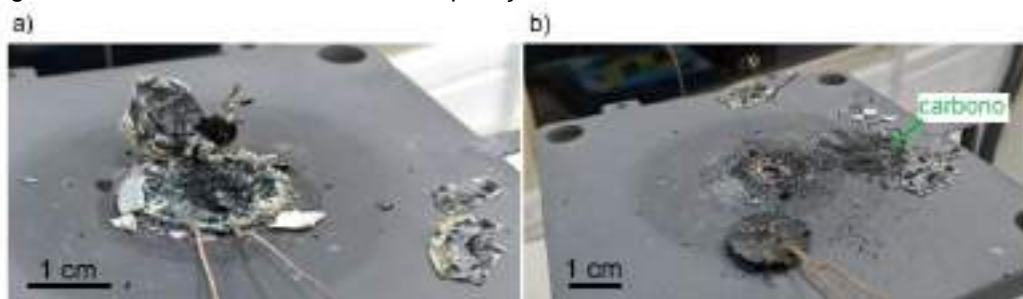
Figura 37 - Gráfico da variação da densidade de corrente (0,6 V e 700 °C) em função da variação do fluxo do  $N_2$  que conduz o etanol (a) 7% a  $T = 24\text{ °C}$  e (b) 17% a  $T = 40\text{ °C}$  para a célula sem camada catalítica.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 38 pode-se observar a imagem do suporte e da célula após o teste, bem como o carbono formado durante o processo.

Figura 38 – (a) Imagem da célula ainda presa ao suporte (célula sem camada catalítica -700 °C); (b) imagem do carbono formado durante a operação sob etanol.



Fonte: autor da tese.

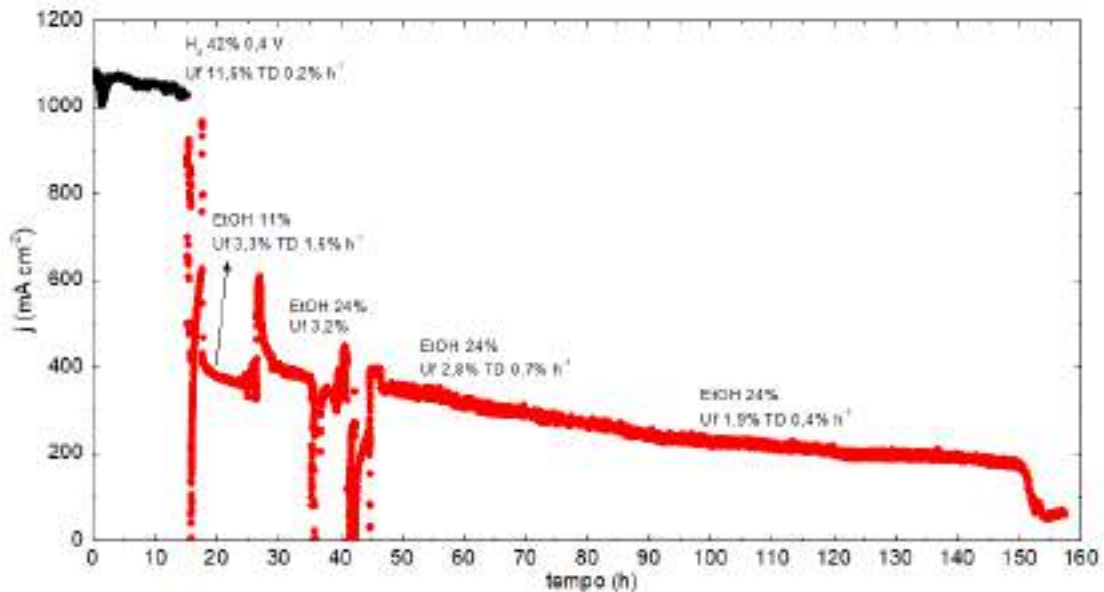
### 6.3.2 Teste de estabilidade de células a combustível a etanol com camada catalítica a 600 e 700 °C.

Apesar dos testes de reforma a vapor do catalisador Ni/CeO<sub>2</sub>, seção 6.1 “Testes de reforma a vapor de etanol dos catalisadores”, exibirem a formação de carbono a 600 °C, foram realizados testes de célula com os catalisadores sob etanol nessa temperatura. Além disso, conforme visto na seção 2.2.2, “Mecanismos relacionados á deposição de carbono sobre a célula”, as condições termodinâmicas também contribuem para a formação de carbono. Pelo diagrama de fase ternário, o etanol a 600 °C estaria dentro da região de deposição de carbono. A produção de água através das reações eletroquímicas que ocorrem durante a operação da célula poderiam reduzir a formação de carbono. Para tanto, a célula deveria operar com um Uf de 46,8% a 600 °C, também conforme visto na seção 2.2.2., entretanto, o sistema utilizado nos testes (flange aberta) não possibilitou operar nessa condição.

Na Figura 39 observa-se o gráfico da densidade de corrente em função do tempo da amostra com camada catalítica Ni/CeO<sub>2</sub> operando a 600 °C. A célula operou continuamente por ~155 h. Inicialmente, utilizando H<sub>2</sub> (42%) como combustível, a célula foi polarizada a 0,6 V e em seguida a 0,4 V para elevar o Uf (11,6 %). Na troca de combustível para etanol (7% de concentração) observou-se uma queda abrupta na densidade de corrente ocasionado, possivelmente, pela

falta de combustível. Na tentativa de estabilizar a corrente foram tomadas várias ações. Alterações no fluxo do gás de arraste não surtiram efeito na recuperação da corrente, então, a temperatura do saturador do etanol foi elevada para 31°C (11% de concentração). A célula produziu corrente, ~400 mA, mas estava declinando rapidamente, então a temperatura do saturador foi elevada para 46°C (24% de concentração). No instante ~35 h a densidade de corrente sofreu novas quedas, então, alterou-se o fluxo de ar sintético de 100 mL min<sup>-1</sup> para 200 mL min<sup>-1</sup>. A densidade de corrente foi restabelecida, mas caiu continuamente até o colapso da célula no instante ~150 h.

Figura 39 - Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula com camada catalítica de Ni/CeO<sub>2</sub> operando a 600 °C.

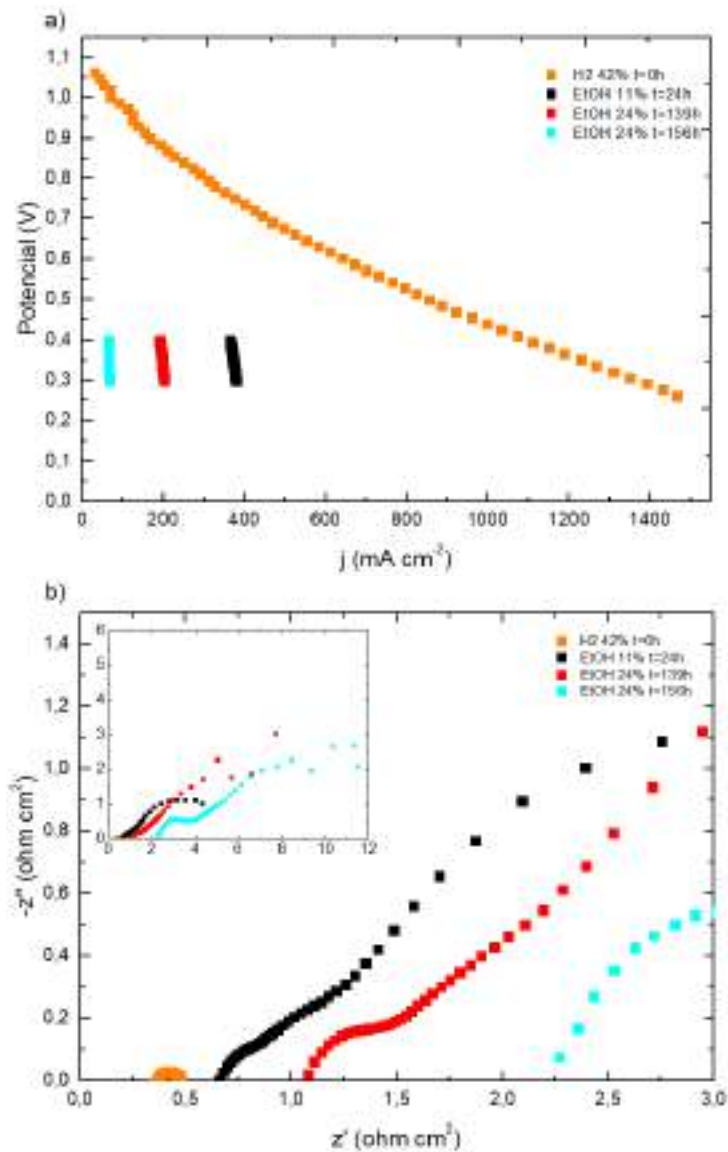


Fonte: autor da tese.

Na Figura 40: (a) podem-se observar as curvas  $j \times V$ ; (b) curvas de impedância. Sob etanol observa-se uma elevada  $R_{pol}$  e o aumento da impedância total da célula ao longo do teste. A elevada queda na densidade de potência e a correspondente elevação da impedância corroboram a degradação sofrida pela célula. O deslocamento das curvas de impedância bem como a maior curvatura de seus arcos são indícios de degradação da célula relacionada principalmente à deposição de carbono e consequente bloqueio dos sítios catalíticos de níquel do

anodo. A forte inclinação da curva de polarização evidencia dificuldades com o transporte de massa (do combustível) agravados pela deposição de carbono sobre a célula.

Figura 40 - (a) curvas  $j \times V$ ; (b) curvas de impedância da célula com camada catalítica de Ni/CeO<sub>2</sub>. Operando a 600 °C.

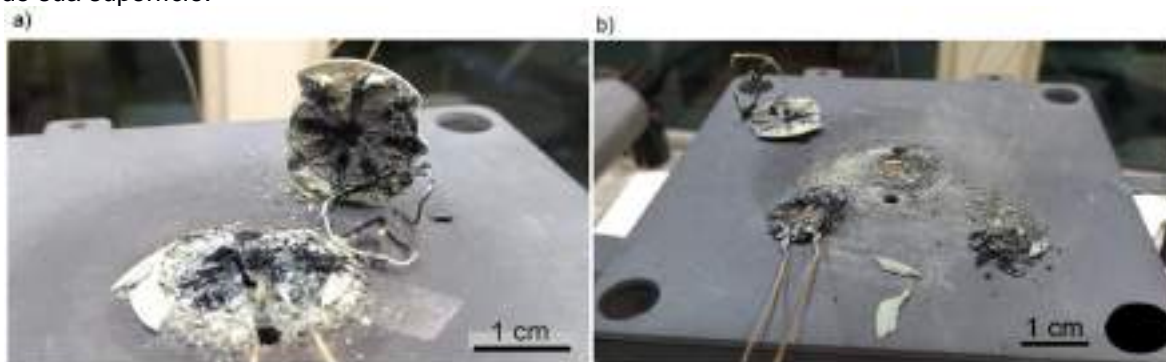


Fonte: autor da tese.



Como pode ser observado na Figura 41, imagem da célula e do suporte do sistema após a operação, houve uma grande deposição de carbono sobre a célula.

Figura 41 – (a) imagem do anodo da célula e o contato do suporte da célula ainda recoberto por carbono; (b) imagem do suporte da célula com o contato do sistema e o carbono que foi removido de sua superfície.



Fonte: autor da tese.

No teste a 600 °C, os diversos fatores: termodinâmicos, de equilíbrio, reforma a vapor e de limitação do sistema de teste contribuíram para o acúmulo de carbono sobre a célula até sua desativação.

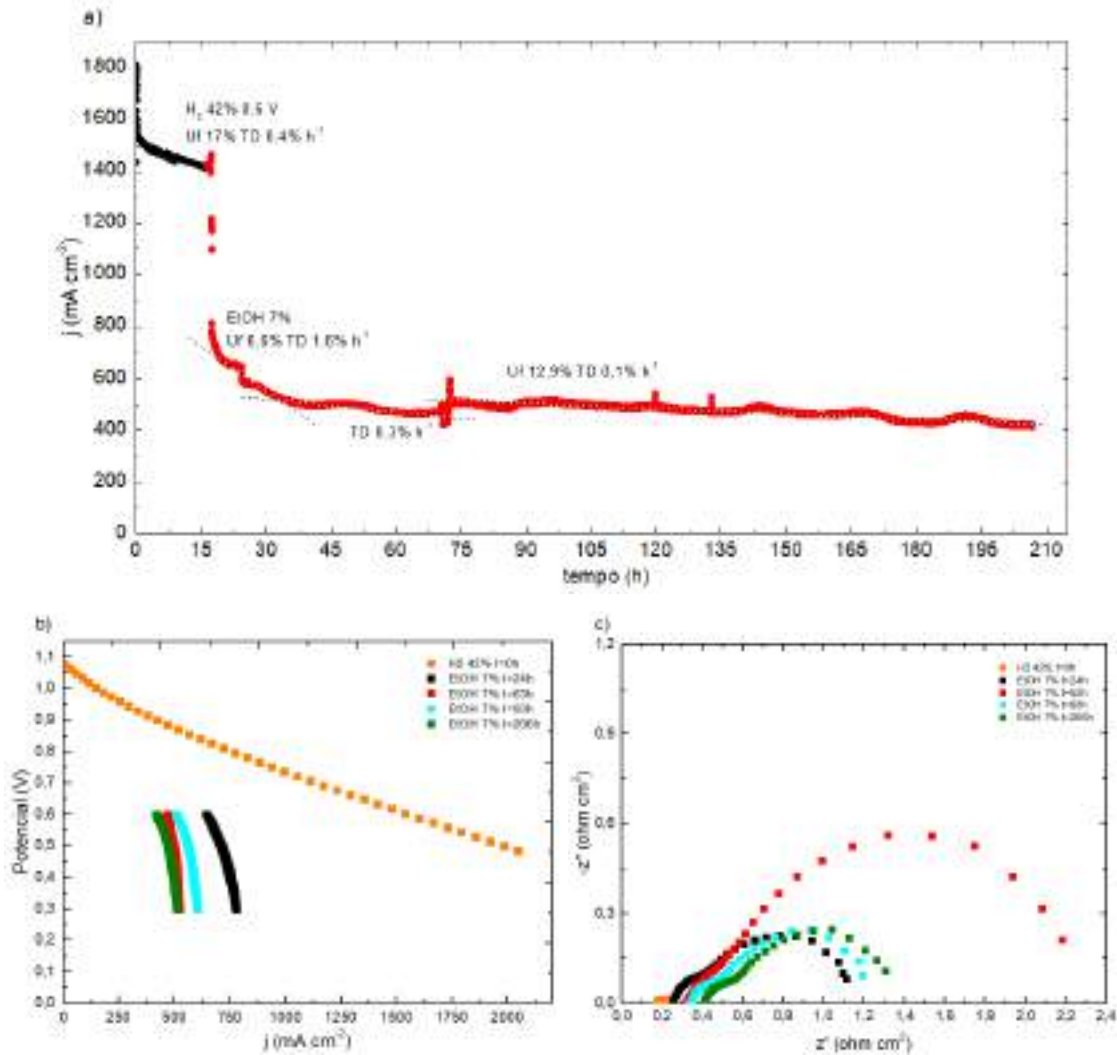
Nos testes de reforma a vapor do catalisador  $\text{NiCeO}_2$  a 700 °C, não foi detectada a formação de carbono. Procedeu-se o teste de estabilidade da célula nessa temperatura. Apesar da densidade de corrente ter sofrido uma redução expressiva (~40%) no instante da troca de combustível, a célula não apresentou as quedas abruptas vistas a 600 °C. Na Figura 42 pode-se observar o gráfico da densidade de corrente em função do tempo. Sua TD inicial sob  $\text{H}_2$  foi de 0,4%  $\text{h}^{-1}$ . A TD sob etanol foi de 1,6%  $\text{h}^{-1}$  nas primeiras ~8 h reduzindo-se para 0,3%  $\text{h}^{-1}$  e depois para 0,1%  $\text{h}^{-1}$ .

Sob o ponto de vista da termodinâmica, a 700 °C as condições ainda são favoráveis à formação de carbono. Sob o ponto de vista da eletroquímica, para evitar a formação de carbono a célula deveria operar com um  $U_f$  de ~28,7%. O sistema de medidas de flange aberta não permite uma mensuração exata do  $U_f$  visto que exige um fluxo mínimo de operação e parte desse fluxo é perdido.

Apesar das condições desfavoráveis, a célula apresentou uma boa estabilidade. De acordo com estudo realizado por Wu *et al.* [201], a maior TD inicial sob etanol estaria relacionada à de deposição de carbono sobre a célula. No teste realizado, observa-se que após esse período inicial, a TD sob etanol se igualou à do H<sub>2</sub> permanecendo nessa condição. Uma explicação para a diferença na TD e posterior estabilidade seria que a camada de carbono depositada na superfície do anodo poderia estar atuando como uma camada de barreira dificultando a difusão de produtos como H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> para fora do anodo, aumentando sua concentração. Como resultado, a deposição de carbono seria significativamente reduzida ou eliminada possibilitando a estabilidade a longo prazo. A maior concentração de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> devido à menor porosidade teria a capacidade de mover o estado dos gases do anodo de uma condição favorável à formação de carbono para uma condição livre de carbono resultando na estabilidade da célula a longo prazo.

Durante a operação da célula, com o intuito de aumentar sua densidade de corrente e promover sua estabilidade, os fluxos do gás de arraste e do ar sintético foram alterados. Com a concentração do etanol mantida constante em 7%, no instante ~70 h o fluxo do gás de arraste foi reduzido gradativamente de 184 mL min<sup>-1</sup> para 88 mL min<sup>-1</sup> com isso o tempo de permanência do combustível aumentou e o U<sub>f</sub> elevou-se de 6,6% para 13%. No instante ~86 h o fluxo de ar sintético foi reduzido gradativamente de 200 mL min<sup>-1</sup> para 60 mL min<sup>-1</sup>, a corrente sofreu uma pequena elevação. Essas alterações mudaram a tendência de degradação da célula e reduziram sua R<sub>pol</sub> por transporte de massa como pode ser observado na Figura 42 (b) e (c), curvas  $j \times V$  e de impedância da célula. Pelas curvas de impedância podem-se observar que a resistência total da célula não sofreu aumento significativo ao longo do tempo, indicando uma boa estabilidade da célula com etanol seco. A célula operou por ~200 h sob etanol sem desativar. O aumento de sua R<sub>Ohm</sub> pode ser atribuída à sua degradação intrínseca.

Figura 42 - (a) Gráfico da densidade de corrente em função do tempo da célula operando a 700 °C com camada catalítica de NiCeO<sub>2</sub> ao longo de ~210 h; (b) curvas  $j \times V$  e (c) medidas de impedância tomadas a 0,6 V durante o teste de estabilidade da célula operando sob etanol.

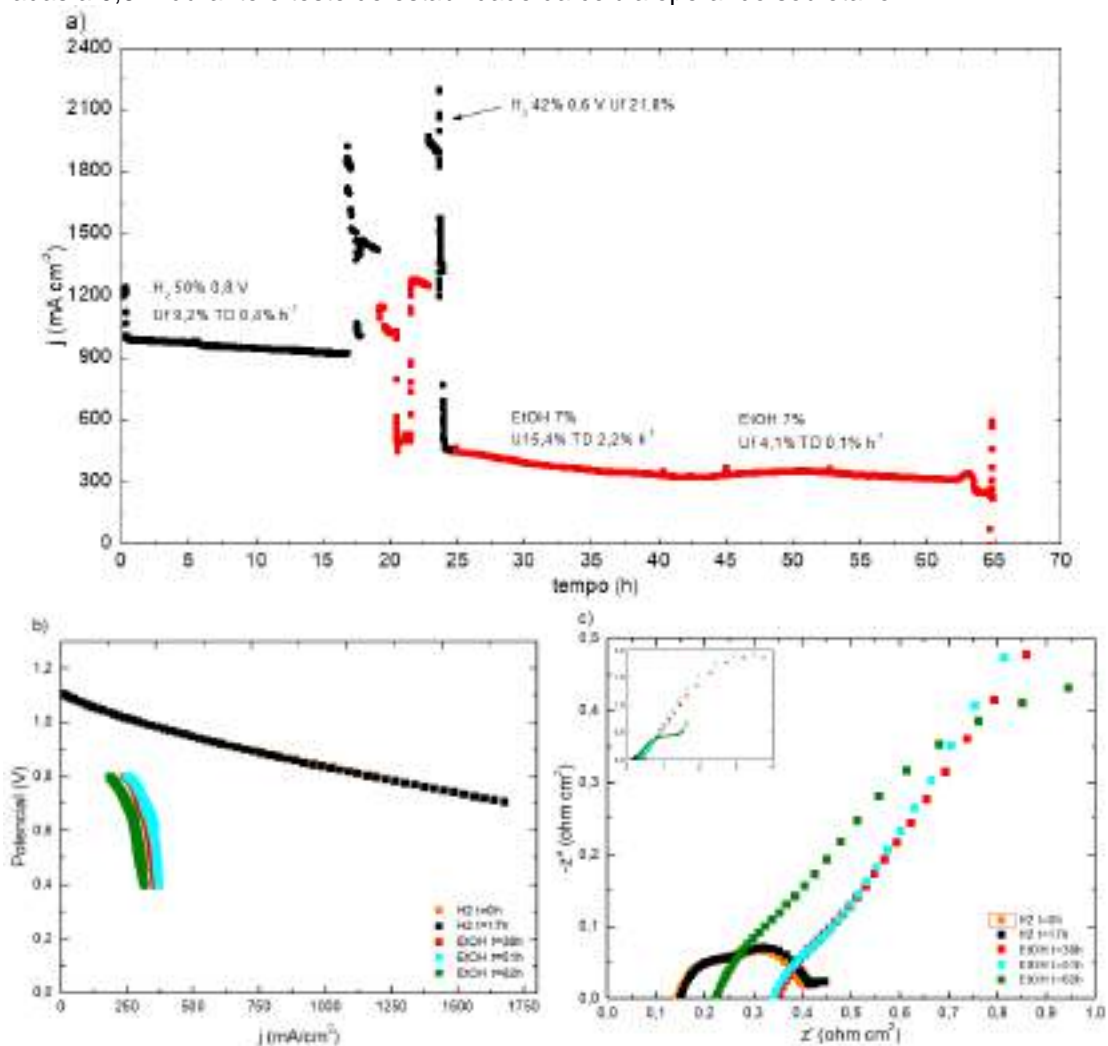


Fonte: autor da tese.

A amostra com camada catalítica de Ir/CGO operando a 700 °C apresentou uma diminuição acentuada na densidade de corrente quando H<sub>2</sub> foi trocado por etanol, Figura 43 (a). A célula operou sob etanol seco com boa estabilidade por ~ 62 horas, mas desativou devido à deposição de carbono. Análises pós-teste eletroquímico mostrou extensa formação de carbono como pode ser observado na Figura 44, imagem da célula e do carbono formado durante a operação. As curvas de polarização tomadas durante os testes de estabilidade sob etanol, Figura 43 (b) mostraram uma polarização por transporte de massa pronunciada em comparação

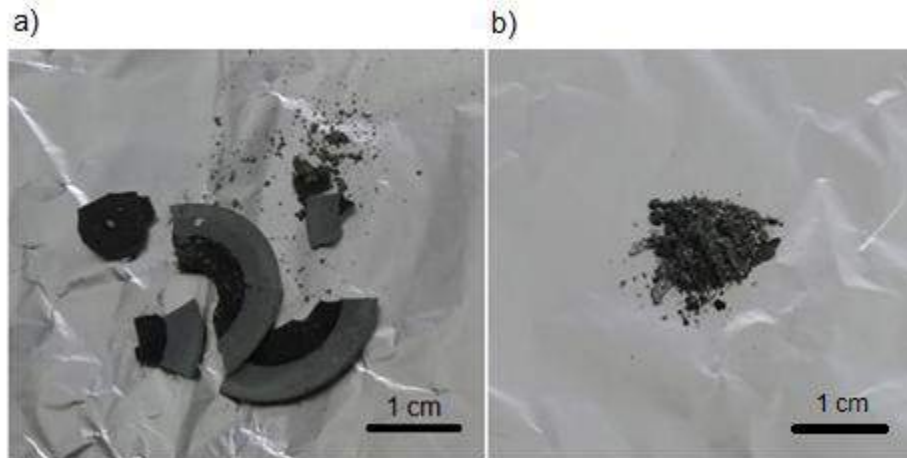
com a curva sob H<sub>2</sub> (42%). Tal característica foi refletida nos dados de impedância Figura 43 (c). Os diagramas de impedância mostraram uma R<sub>ohm</sub> maior em comparação com o hidrogênio, mas a característica mais evidente é a dimensão da componente de baixa frequência da curva de polarização, que geralmente, está associado ao transporte de massa (provavelmente está relacionado à baixa concentração de etanol) e ao carbono depositado.

Figura 43 - (a) Densidade de corrente em função do tempo de operação da célula a 700 °C com camada catalítica de Ir/CGO ao longo de ~65 h; (b) curvas j x V e (c) medidas de impedância tomadas a 0,6 V durante o teste de estabilidade da célula operando sob etanol.



Fonte: autor da tese.

Figura 44 – (a) Imagem da célula (lado do catodo) com catalisador de Ir/CGO após teste de estabilidade operando a 700 °C; (b) carbono formado durante a operação.



Fonte: autor da tese.

## 7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados testes de células a 850, 700 e 600 °C utilizando-se etanol direto como combustível sem acréscimo de água.

Os testes conduzidos a 850 °C utilizando células suportadas no eletrólito, demonstraram boa estabilidade ao longo de ~100 h de operação sem formação de carbono demonstrando que os catalisadores estudados ( $\text{CeO}_2/18\%\text{Ni}$ ,  $\text{CeZr}/18\%\text{Ni}$  e  $\text{CeNb}/18\%\text{Ni}$ ) são eficientes nessas condições de operação.

Abaixo de 800 °C as condições termodinâmicas e as condições no compartimento do anodo da célula favorecem a deposição de carbono. A redução da temperatura também torna necessária a elevação do  $U_f$  para que as condições de equilíbrio não resultem na deposição de carbono. Apesar das dificuldades crescentes com a redução da temperatura de operação, os testes realizados a 700 °C utilizando células suportadas no anodo com catalisador de  $\text{CeO}_2/18\%\text{Ni}$ , também demonstraram boa estabilidade ao longo de ~200 h de operação embora tenham apresentado depósitos de carbono. Nesse teste, durante as primeiras 17 h operando sob etanol a célula apresentou uma TD mais elevada ( $1,6\% \text{ h}^{-1}$ ), a partir daí a TD estabilizou-se ( $\sim 1,1\% \text{ h}^{-1}$ ). Neste caso o carbono depositado nas

primeiras 17 h resultaram numa nova condição de equilíbrio estabilizando a operação da célula a partir daí até o final do teste.

Os resultados, tanto a 850 °C como a 700 °C demonstraram que é possível utilizar catalisadores sem metais preciosos na operação de células a combustível com etanol direto e que a camada catalítica exerce papel fundamental nesse processo.

A célula com catalisador de Ir/CGO operando a 700 °C desativou após ~65 h e apresentou depósitos de carbono.

As células testadas a 600 °C com os catalisadores de CeO<sub>2</sub>/18%Ni e Ir/CGO não tiveram boa estabilidade e apresentaram depósitos de carbono.

Os testes com as células a combustível foram realizadas sem acréscimo de água diferentemente dos testes de reforma a vapor que foram feitas com fração molar H<sub>2</sub>O/etanol de 3,0.

A aplicação do catalisador sobre a célula na configuração camada catalítica (CL) demonstrou ser um boa concepção sem alteração do desempenho original da célula a combustível. Entretanto, deve-se atentar para seu controle microestrutural e porosidade de forma a otimizar as reações e o transporte dos gases nessa região.

O grande objetivo deste trabalho, a redução da temperatura de operação e a operação direta com etanol foi alcançado, embora, com uma pequena deposição de carbono. Para o aprimoramento destes resultados são necessários células mais robustas para operação em temperaturas intermediárias, catalisadores mais eficientes, uma melhor integração/estruturação das camadas catalítica e anódica que favoreça o fluxo dos gases, o transporte de massa e as reações de reforma a vapor do etanol e eletroquímicas no compartimento do anodo. Dessa forma será possível eliminar a pequena deposição de carbono visto neste trabalho.

## **8 TRABALHOS FUTUROS**

Dando sequência aos trabalhos aqui apresentados novas células estão sendo testadas, células suportadas em metal. Novo catalisador, cromita de

lantânio dopada com rutênio. Novo sistema de fornecimento de combustível, bomba peristáltica para operação com microlitros.

Novos testes estão sendo conduzidos com diferentes concentrações/fluxo de combustível inclusive com acréscimo de água. Aditivos como ácido oxálico e ascórbico estão sendo analisados para melhorar a porosidade da camada catalítica.

Novos sistemas de teste de célula estão sendo instalados, um da CHINO Corporation e outro da HORIBA Fuelcon. O sistema da Horiba permitirá testar células com 5 cm de diâmetro e foi preparado em fábrica para operação com etanol. O equipamento da CHINO tem como principal vantagem a simplicidade de montagem e selagem dos gases.

## 9 PRODUÇÕES ACADÊMICAS

### 9.1 ARTIGOS PUBLICADOS

1 – Fonseca, F. C.; Tabuti, F. N.; Moraes, T.; Abe, R.; Guimarães, R. M.; Miura, Y.; Fukuyama, Y. Exploring the Stability of Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperature. ECS Transactions, 103 (1) 169-178 (2021).

2 - Silva, A. A. da; Steil, M. C.; Tabuti, F. N.; Rabelo-Neto, R. C.; Noronha, F. B.; Mattos, L. V.; Fonseca, F. C. The role of the ceria dopant on Ni / doped-ceria anodic layer cermet for direct ethanol solid oxide fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 46 (5) 4309-4328 (2021).

3 - Silva, A. A. da; Tabuti, F. N.; Mattos, L. V., Steil, M. C.; Noronha, F. B.; Fonseca, F. C. Anodic Layers Based on Doped-Ceria/Ni Cermet for Direct Ethanol Fuel Cells. ECS TRANSACTIONS, 78 (1) 1437-1445 (2017).

4 – Nobrega, S. D. da; Monteiro, N. K.; Tabuti, F. N.; Florio, D. Z. de; Fonseca, F. C. Optimization of spin-coated electrodes for electrolyte-supported solid oxide fuel cells. Revista Matéria v22, N01 (2017).

5 - M. Machado, F. Tabuti, F. Piazzolla, T. Moraes, R. Abe, R. M. Guimarães, Y. Miura, Y. Fukuyama, and F. C. Fonseca. Steam Reforming Catalytic Layer on Anode-Supported and Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells for Direct Ethanol Operation. ECS Transactions.



## REFERÊNCIAS

- [1] S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications," 2003.
- [2] S. C. Singhal, "Science and technology of solid-oxide fuel cells," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 3, pp. 16–21, 2000, doi: 10.1557/mrs2000.13.
- [3] S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*, vol. 404, no. 6775. *Nature*, 2000, pp. 265–267. doi: 10.1038/35005040.
- [4] H.-T. Lim, C. Yang, S. C. Hwang, and Y.-J. Choi, "Experimental Study of Internal Reforming on Large-area Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells," *Fuel Cells*, vol. 15, no. 4, pp. 555–565, Aug. 2015, doi: 10.1002/fuce.201400070.
- [5] N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 3, pp. 563–588, Mar. 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.
- [6] A. J. Jacobson, "Materials for Solid Oxide Fuel Cells †," *Chem. Mater*, vol. 22, pp. 660–674, 2010, doi: 10.1021/cm902640j.
- [7] Z. Shao and S. M. Haile, "A high-performance cathode for the next generation of solidoxide fuel cells," *Nature*, vol. 431, pp. 170–173, 2004, doi: 10.1038/nature02863.
- [8] S. Tao and J. T. S. Irvine, "A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells," 2003, doi: 10.1038/nmat871.
- [9] B. C. H. Steele and A. Heinzel, *Materials for fuel-cell technologies*, vol. 414, no. 6861. *Nature*, 2001, pp. 345–352. doi: 10.1038/35104620.
- [10] S. Sengodan *et al.*, "Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. October 2017, pp. 761–780, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.071.
- [11] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 8, pp. 1568–1578, Jul. 2008, doi: 10.1039/B612060C.
- [12] E. D. Wachsman and K. T. Lee, "Lowering the temperature of solid oxide fuel cells," *Science*, vol. 334, no. 6058. American Association for the Advancement of Science, pp. 935–939, Nov. 18, 2011. doi: 10.1126/science.1204090.
- [13] A. Atkinson *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nature Materials*, vol. 3, no. 1. European Association for Cardio-Thoracic Surgery, pp. 17–27, 2004. doi: 10.1038/nmat1040.
- [14] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology - Features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 271–277, Oct. 2004, doi: 10.1016/J.SSI.2004.07.042.
- [15] S. Tao, J. T. S. Irvine, and S. M. Plint, "Methane Oxidation at Redox Stable Fuel Cell Electrode La 0.75 Sr 0.25 Cr 0.5 Mn 0.5 O 3-δ," 2006, doi: 10.1021/jp062376q.
- [16] S. Tao and J. T. S. Irvine, "Catalytic Properties of the Perovskite Oxide La 0.75 Sr 0.25 Cr 0.5 Fe 0.5 O 3-δ in Relation to Its Potential as a Solid Oxide Fuel Cell Anode Material," 2004, doi: 10.1021/cm049341s.
- [17] S. Sengodan *et al.*, "Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells," 2015, doi: 10.1038/NMAT4166.
- [18] S. Sengodan, M. Liu, T.-H. Lim, J. Shin, M. Liu, and G. Kim, "Enhancing Sulfur Tolerance of a Ni-YSZ Anode through BaZr 0.1 Ce 0.7 Y 0.1 Yb 0.1 O 3-δ Infiltration," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 5, pp. F668–F673, Mar. 2014, doi: 10.1149/2.068405JES/XML.

- [19] S. Sengodan, H. J. Yeo, J. Y. Shin, and G. Kim, "Assessment of perovskite-type  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  oxides as anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells using hydrocarbon fuels," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3083–3088, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.11.161.
- [20] M. A. Elharati *et al.*, "Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell System Operating under Direct Ethanol Feed Condition," *Energy Technol.*, vol. 8, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.1002/ente.202000350.
- [21] J. J. Brey, R. Brey, and A. F. Carazo, "Eliciting preferences on the design of hydrogen refueling infrastructure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13382–13388, May 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.135.
- [22] J. J. Brey, A. F. Carazo, and R. Brey, "Exploring the marketability of fuel cell electric vehicles in terms of infrastructure and hydrogen costs in Spain," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 2893–2899, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.10.042.
- [23] J. G. Kim and M. Kuby, "The deviation-flow refueling location model for optimizing a network of refueling stations," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 6, pp. 5406–5420, Mar. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.08.108.
- [24] J. Qu, W. Wang, Y. Chen, X. Deng, and Z. Shao, "Stable direct-methane solid oxide fuel cells with calcium-oxide-modified nickel-based anodes operating at reduced temperatures," *Appl. Energy*, vol. 164, pp. 563–571, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.014.
- [25] G. Nurk *et al.*, "Mobility of Sr in Gadolinia Doped Ceria Barrier Layers Prepared Using Spray Pyrolysis, Pulsed Laser Deposition and Magnetron Sputtering Methods," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 2, pp. F88–F96, 2016, doi: 10.1149/2.0531602jes.
- [26] J. M. Vohs and R. J. Gorte, "High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 943–956, Mar. 2009, doi: 10.1002/adma.200802428.
- [27] J. B. Goodenough and Y. H. Huang, "Alternative anode materials for solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 1–10, Nov. 2007, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.08.011.
- [28] R. J. Gorte and J. M. Vohs, "Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 236–244, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.COCIS.2009.04.006.
- [29] M. Liu *et al.*, "Direct octane fuel cells: A promising power for transportation," *Nano Energy*, vol. 1, no. 3, pp. 448–455, May 2012, doi: 10.1016/J.NANOEN.2012.02.006.
- [30] S. McIntosh and R. J. Gorte, "Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4845–4865, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020725g.
- [31] L. Yang *et al.*, "Promotion of water-mediated carbon removal by nanostructured barium oxide/nickel interfaces in solid oxide fuel cells," *Nat. Commun.*, 2011, doi: 10.1038/ncomms1359.
- [32] E. Dogdibegovic, Y. Fukuyama, and M. C. Tucker, "Ethanol internal reforming in solid oxide fuel cells: A path toward high performance metal-supported cells for vehicular applications," *J. Power Sources*, vol. 449, p. 227598, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227598.
- [33] M. Cimenti and J. M. Hill, "Direct utilization of methanol and ethanol in solid oxide fuel cells using  $\text{Cu-Co(Ru)/Zr}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}_{2-\delta}$  anodes," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 13, pp. 3996–4001, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.122.
- [34] A. A. A. da Silva *et al.*, "The role of the ceria dopant on Ni / doped-ceria anodic layer cermets for direct ethanol solid oxide fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no.

- 5, pp. 4309–4328, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.155.
- [35] M. Ni, D. Y. C. Leung, and M. K. H. Leung, “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15 SPEC. ISS. Elsevier Ltd, pp. 3238–3247, Oct. 01, 2007. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.
- [36] C. Thanomjit, Y. Patcharavorachot, P. Ponpesh, and A. Arpornwichanop, “Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell system using different ethanol reforming processes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 21, pp. 6950–6958, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.155.
- [37] P. Boldrin, E. Ruiz-Trejo, J. Mermelstein, J. M. Bermúdez Menéndez, T. Ramírez Reina, and N. P. Brandon, “Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials, Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 22, pp. 13633–13684, Nov. 2016, doi: 10.1021/ACS.
- [38] Z. Zhan and S. A. Barnett, “Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 9–10, pp. 871–879, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2004.12.005.
- [39] Y. Chen *et al.*, “A robust fuel cell operated on nearly dry methane at 500 °C enabled by synergistic thermal catalysis and electrocatalysis,” *Nat. Energy*, vol. 3, no. 12, pp. 1042–1050, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0262-5.
- [40] J. M. Klein, M. Hnault, P. Glin, Y. Bultel, and S. Georges, “A solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming conditions under pure dry methane,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, no. 8, 2008, doi: 10.1149/1.2936228.
- [41] P. Vernoux, J. Guindet, and M. Kleitz, “Gradual Internal Methane Reforming in Intermediate- Temperature Solid- Oxide Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10, pp. 3487–3492, Oct. 1998, doi: 10.1149/1.1838832.
- [42] Z. Zhan and S. A. Barnett, “An octane-fueled solid oxide fuel cell,” *Science (80-. )*, vol. 308, no. 5723, pp. 844–847, May 2005, doi: 10.1126/science.1109213.
- [43] K. Wang, R. Ran, and Z. Shao, “Methane-fueled IT-SOFCs with facile in situ inorganic templating synthesized mesoporous Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> as catalytic layer,” *J. Power Sources*, vol. 170, no. 2, pp. 251–258, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.04.030.
- [44] W. Wang, R. Ran, and Z. Shao, “Combustion-synthesized Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites as anode catalyst layer of a solid oxide fuel cell operating on methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 755–764, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.09.048.
- [45] B. Hua *et al.*, “Toward highly efficient in situ dry reforming of H<sub>2</sub>S contaminated methane in solid oxide fuel cells via incorporating a coke/sulfur resistant bimetallic catalyst layer †,” 2016, doi: 10.1039/c6ta02809h.
- [46] K. Zhao, M. G. Norton, and S. Ha, “NiMo-Ceria-Zirconia Catalyst for Inert-Substrate-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cells Running on Model Gasoline,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2018-01, no. 46, p. 2647, Apr. 2018, doi: 10.1149/MA2018-01/46/2647.
- [47] K. Zhao, X. Hou, Q. Bkour, M. G. Norton, and S. Ha, “NiMo-ceria-zirconia catalytic reforming layer for solid oxide fuel cells running on a gasoline surrogate,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 500–507, May 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.10.067.
- [48] S. D. Nobrega *et al.*, “A Fuel-Flexible Solid Oxide Fuel Cell Operating in Gradual Internal Reforming,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 3, pp. 354–359, 2014, doi: 10.1149/2.107403jes.
- [49] D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller, H. Ménard, and J. T. S. Irvine, “In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 11,

- pp. 916–923, Nov. 2013, doi: 10.1038/nchem.1773.
- [50] N. Li *et al.*, “Catalyst with CeO<sub>2</sub> and Ni Nanoparticles on a LaCrO<sub>3</sub>-Based Perovskite Substrate for Bio-Alcohol Steam Reforming and SOFC Power Generation,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 12570–12580, 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c02356.
- [51] M. C. Steil, S. D. Nobrega, S. Georges, P. Gelin, S. Uhlenbruck, and F. C. Fonseca, “Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell,” *Appl. Energy*, vol. 199, pp. 180–186, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.04.086.
- [52] S. M. de Lima, I. O. da Cruz, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, and F. B. Noronha, “Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst,” *J. Catal.*, vol. 257, no. 2, pp. 356–368, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.JCAT.2008.05.017.
- [53] B. J. M. Sarruf, J. E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, and P. E. V. de Miranda, “Ceria-Co-Cu-based SOFC anode for direct utilisation of methane or ethanol as fuels,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 8, pp. 5297–5308, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.075.
- [54] F. Auprêtre, C. Descorme, and D. Duprez, “Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 3, no. 6, pp. 263–267, Jun. 2002, doi: 10.1016/S1566-7367(02)00118-8.
- [55] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, and S. Freni, “Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *J. Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 10–16, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00437-3.
- [56] J. Brito *et al.*, “Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer,” *Sci. RepORts |*, vol. 8, p. 10679, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-29138-7.
- [57] N. Shi *et al.*, “Review of anodic reactions in hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells and strategies to improve anode performance and stability,” *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 9, no. 1, pp. 1–18, 2020, doi: 10.1007/s40243-020-0166-8.
- [58] S. D. Nobrega *et al.*, “Direct ethanol solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming,” *J. Power Sources*, vol. 213, pp. 156–159, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.104.
- [59] E. N. Armstrong, J. W. Park, and N. Q. Minh, “High-performance direct ethanol solid oxide fuel cells,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 15, no. 5, p. B75, Mar. 2012, doi: 10.1149/2.010206ESL/XML.
- [60] B. Farrell and S. Linic, “Direct electrochemical oxidation of ethanol on SOFCs: Improved carbon tolerance of Ni anode by alloying,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 386–393, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.11.002.
- [61] D. Rodrigues, D. M. Laene, O. Soares, and V. De Almeida, “Energy - ecological efficiency of the fuel cell electric vehicle powered by different biofuels,” no. 0123456789, 2021.
- [62] “System Gas Emissions Estimation (SEEG) Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa,” 2019.
- [63] M. Cimenti and J. Hill, “Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes,” *Energies*, vol. 2, no. 2, pp. 377–410, Jun. 2009, doi: 10.3390/en20200377.
- [64] S. C. Singhal, “Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications,” in *Solid State Ionics*, Dec. 2002, vol. 152–153, pp. 405–410. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00349-1.
- [65] A. M. Hussain and E. D. Wachsman, “Liquids-to-Power Using Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells,” *Energy Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 20–32, Jan. 2019, doi: 10.1002/ente.201800408.

- [66] B. C. Yang, J. Koo, J. W. Shin, D. Go, J. H. Shim, and J. An, "Direct Alcohol-Fueled Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review," *Energy Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 5–19, Jan. 2019, doi: 10.1002/ente.201700777.
- [67] W. Wang, J. Qu, P. S. B. Julião, and Z. Shao, "Recent Advances in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Liquid Oxygenated Hydrocarbon Fuels: A Mini Review," *Energy Technology*, vol. 7, no. 1. Wiley-VCH Verlag, pp. 33–44, Jan. 01, 2019. doi: 10.1002/ente.201700738.
- [68] B. Zhu, "Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for traction applications," *J. Power Sources*, vol. 93, no. 1–2, pp. 82–86, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00564-4.
- [69] S. L. Douvartzides, F. A. Coutelieris, A. K. Demin, and P. E. Tsiakaras, "Electricity from ethanol fed SOFCs: The expectations for sustainable development and technological benefits," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 4, pp. 375–379, Mar. 2004, doi: 10.1016/S0360-3199(03)00047-8.
- [70] A. Arpornwichanop, N. Chalermpanchai, Y. Patcharavorachot, S. Assabumrungrat, and M. Tade, "Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 18, pp. 7780–7788, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.006.
- [71] K. Eguchi, "Performance and Degradation of Ni-based Cermet Anode for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 58, no. 2, pp. 79–85, Mar. 2015, doi: 10.1627/jpi.58.79.
- [72] H. J. Jeong, J. W. Kim, D. Y. Jang, and J. H. Shim, "Atomic layer deposition of ruthenium surface-coating on porous platinum catalysts for high-performance direct ethanol solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 291, pp. 239–245, May 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.005.
- [73] K. Sasaki, K. Watanabe, and Y. Teraoka, "Direct-Alcohol SOFCs: Current-Voltage Characteristics and Fuel Gas Compositions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 7, p. A965, 2004, doi: 10.1149/1.1756884.
- [74] B. Huang *et al.*, "Performance of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 1, pp. 39–46, May 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.022.
- [75] X. F. Ye, B. Huang, S. R. Wang, Z. R. Wang, L. Xiong, and T. L. Wen, "Preparation and performance of a Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel," *J. Power Sources*, vol. 164, no. 1, pp. 203–209, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.056.
- [76] B. Huang, S. R. Wang, R. Z. Liu, and T. L. Wen, "Preparation and performance characterization of the Fe-Ni/ScSZ cermet anode for oxidation of ethanol fuel in SOFCs," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 288–294, May 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.075.
- [77] M. Cimenti and J. M. Hill, "Direct utilization of ethanol on ceria-based anodes for solid oxide fuel cells," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 45–54, Jan. 2009, doi: 10.1002/APJ.182.
- [78] P.-C. Kuo, B. C. Jaspers, A. Amladi, W. van Neerbos, and P. V Aravind, "Negative CO<sub>2</sub> Emissions for Transportation," 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.626538.
- [79] A. A. A. da Silva, F. N. Tabuti, L. V. Matos, M. C. Steil, F. B. Noronha, and F. C. Fonseca, "Anodic Layers Based on Doped-Ceria/Ni Cermet for Direct Ethanol Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 78, no. 1, pp. 1437–1445, May 2017, doi: 10.1149/07801.1437ecst.
- [80] A. A. A. da Silva *et al.*, "Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO<sub>2</sub> SOFC anode for ethanol internal reforming," *Appl. Catal. B Environ.*, vol.

- 206, pp. 626–641, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.01.069.
- [81] F. C. Fonseca *et al.*, “Exploring the Stability of Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperature,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2021-03, no. 1, p. 28, Jul. 2021, doi: 10.1149/MA2021-03128MTGABS.
- [82] P. Ramírez de la Piscina and N. Homs, “Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes),” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 11, pp. 2459–2467, Nov. 2008, doi: 10.1039/b712181b.
- [83] G. Rabenstein and V. Hacker, “Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis,” *J. Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1293–1304, Dec. 2008.
- [84] E. F. Mai, “Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio,” *Diss. (Mestrado em Eng. Química) Univ. Fed. do Rio Janeiro*, p. 126, 2011.
- [85] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, and S. Adhikari, “Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review,” *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 5. American Chemical Society , pp. 2098–2106, Sep. 2005. doi: 10.1021/ef0500538.
- [86] A. N. Fatsikostas and X. E. Verykios, “Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts,” *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 439–452, Jul. 2004.
- [87] J. Comas, F. Marino, M. Laborde, and N. Amadeo, “Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *Chem. Eng. J.*, vol. 98, no. 1–2, pp. 61–68, Mar. 2004, doi: 10.1016/S1385-8947(03)00186-4.
- [88] J. Comas, M. L. Dieuzeide, G. Baronetti, M. Laborde, and N. Amadeo, “Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides,” *Chem. Eng. J.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 11–15, May 2006.
- [89] D. R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, and K. K. Pant, “Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *Chem. Eng. J.*, vol. 125, no. 3, pp. 139–147, Jan. 2007.
- [90] M. Verónica, B. Graciela, A. Norma, and L. Miguel, “Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor: Kinetic study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 602–607, May 2008, doi: 10.1016/J.CEJ.2007.08.035.
- [91] H. Ballat, “Prospects of biofuels for a sustainable energy future: A Critical Assessment,” *Energy, Educ. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 2, pp. 85–111, 2010.
- [92] L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, and F. B. Noronha, “Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 7, pp. 4094–4123, Jul. 2012, doi: 10.1021/cr2000114.
- [93] A. J. Vizcaíno, A. Carrero, and J. A. Calles, “Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 10–11, pp. 1450–1461, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2006.10.024.
- [94] C. Resini *et al.*, “Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 83–93, Feb. 2009.
- [95] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, “Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC,” vol. 163, no. 2, pp. 943–951, Jan. 2007.
- [96] G. K. Gupta, A. M. Dean, K. Ahn, and R. J. Gorte, “Comparison of conversion and deposit formation of ethanol and butane under SOFC conditions,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 497–503, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.036.
- [97] L. O. O. Da Costa, A. M. Da Silva, F. B. Noronha, and L. V. Mattos, “The study of

- the performance of Ni supported on gadolinium doped ceria SOFC anode on the steam reforming of ethanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5930–5939, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.008.
- [98] M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, "Energy and exergy analysis of hydrogen production by solid oxide steam electrolyzer plant," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4648–4660, Dec. 2007.
- [99] S. Ogo and Y. Sekine, "Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 199, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.FUPROC.2019.106238.
- [100] Y. Sekine, Y. Nakazawa, K. Oyama, T. Shimizu, and S. Ogo, "Effect of small amount of Fe addition on ethanol steam reforming over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 472, pp. 113–122, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.11.026.
- [101] S. Ogo, T. Shimizu, Y. Nakazawa, K. Mukawa, D. Mukai, and Y. Sekine, "Steam reforming of ethanol over K promoted Co catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 495, pp. 30–38, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.01.018.
- [102] S. Ogo, S. Maeda, and Y. Sekine, "Coke resistance of Sr-hydroxyapatite supported Co catalyst for ethanol steam reforming," *Chem. Lett.*, vol. 46, no. 5, pp. 729–732, 2017, doi: 10.1246/cl.170072.
- [103] D. Zanchet, J. B. O. Santos, S. Damyanova, J. M. R. Gallo, and J. M. C. Bueno, "Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming," *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 6. American Chemical Society, pp. 3841–3863, Jun. 05, 2015. doi: 10.1021/cs5020755.
- [104] J. H. Song, S. J. Han, and I. K. Song, "Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol Over Mesoporous Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> Catalysts," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 21, no. 3. Springer Science and Business Media, LLC, pp. 114–129, Sep. 01, 2017. doi: 10.1007/s10563-017-9230-5.
- [105] A. J. Vizcaíno *et al.*, "Ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of Mg addition," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 13, pp. 3489–3492, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.012.
- [106] A. J. Vizcaíno, A. Carrero, and J. A. Calles, "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 10–11, pp. 1450–1461, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.024.
- [107] M. E. Silva, "Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos," *Tese (Doutorado em Eng. Mecânica) Univ. Estadual Paul.*, p. 160, 2010.
- [108] M. Dömök, M. Tóth, J. Raskó, and A. Erdohelyi, "Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 262–272, Jan. 2007.
- [109] D. L. Trimm, "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions," *Catal. Today*, vol. 37, no. 3, pp. 233–238, Aug. 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(97)00014-X.
- [110] S. M. de Lima *et al.*, "H<sub>2</sub> production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Today*, vol. 138, no. 3–4, pp. 162–168, Nov. 2008.
- [111] P. D. Vaidya and A. E. Rodrigues, *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*, vol. 117, no. 1. Elsevier, 2006, pp. 39–49.
- [112] F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, and M. Laborde, "Cu-Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 238, no. 1, pp. 41–54, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00113-8.
- [113] J. H. Koh, Y. S. Yoo, J. W. Park, and H. C. Lim, "Carbon deposition and cell

- performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel," *Solid State Ionics*, vol. 149, no. 3–4, pp. 157–166, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00243-6.
- [114] A. Bshish, Z. Yaakob, B. Narayanan, R. Ramakrishnan, and A. Ebshish, "Steam-reforming of ethanol for hydrogen production," *Chemical Papers*, vol. 65, no. 3. Springer, pp. 251–266, Jun. 07, 2011. doi: 10.2478/s11696-010-0100-0.
- [115] C. Resini, S. Cavallaro, F. Frusteri, S. Freni, and G. Busca, "Initial steps in the production of H<sub>2</sub> from ethanol: A FT-IR study of adsorbed species on Ni/MgO catalyst surface," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 90, no. 1, pp. 117–126, Dec. 2007, doi: 10.1007/s11144-007-5027-2.
- [116] X. Deng, J. Sun, S. Yu, J. Xi, W. Zhu, and X. Qiu, "Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 1008–1013, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2007.10.056.
- [117] I. Gavrielatos, V. Drakopoulos, and S. G. Neophytides, "Carbon tolerant Ni-Au SOFC electrodes operating under internal steam reforming conditions," *J. Catal.*, vol. 259, no. 1, pp. 75–84, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.07.011.
- [118] Y. C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, and S. N. Upadhyay, "Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74. Elsevier Ltd, pp. 89–103, Jul. 01, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.02.049.
- [119] S. M. De Lima *et al.*, "Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst," *J. Catal.*, vol. 268, no. 2, pp. 268–281, Dec. 2009.
- [120] A. M. da Silva, L. O. O. da Costa, K. R. Souza, L. V. Mattos, and F. B. Noronha, "The effect of space time on Co/CeO<sub>2</sub> catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol," *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 8, pp. 736–740, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.CATCOM.2010.02.005.
- [121] C. Wang, S. Guo, X. Pan, W. Chen, and X. Bao, "Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 47, pp. 5782–5786, Nov. 2008.
- [122] F. R. da Paz, M. A. da Silva, L. A. M. Pontes, L. S. G. Teixeira, and J. B. S. Soares, "A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido," *Quim. Nov.*, vol. 35, no. 8, pp. 1635–1643, 2012.
- [123] S. P. Jiang and S. H. Chan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 14, pp. 4405–4439, Jul. 2004, doi: 10.1023/b:jmsc.0000034135.52164.6b.
- [124] S. Q. Chen, Y. D. Li, Y. Liu, and X. Bai, "Regenerable and durable catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 5849–5856, May 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.126.
- [125] A. L. Alberton, M. M. V. M. Souza, and M. Schmal, "Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Catal. Today*, vol. 123, no. 1–4, pp. 257–264, May 2007.
- [126] M. Cimenti and J. M. Hill, "Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol and ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions," *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 377–384, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.043.
- [127] V. Alzate-Restrepo and J. M. Hill, "Effect of anodic polarization on carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 342, no. 1–2, pp. 49–55, Jun. 2008.
- [128] W. R. (William R. Smith and R. W. (Ronald W. Missen, *Chemical reaction equilibrium analysis : theory and algorithms*. Wiley, 1982.
- [129] H. A. Liebhafsky and E. J. Cairns, *Fuel cells and fuel batteries. Guide to their*



- research and development. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1968.
- [130] E. J. Cairns, A. D. Tevebaugh, and G. J. Holm, "Thermodynamics of Hydrocarbon Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 10, p. 1025, Oct. 1963, doi: 10.1149/1.2425577/XML.
- [131] W. Wang, R. Ran, C. Su, Y. Guo, D. Farrusseng, and Z. Shao, "Ammonia-mediated suppression of coke formation in direct-methane solid oxide fuel cells with nickel-based anodes," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 232–240, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.04.014.
- [132] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [133] S. Lee *et al.*, "The effect of fuel utilization on heat and mass transfer within solid oxide fuel cells examined by three-dimensional numerical simulations," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 97, pp. 77–93, 2016, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.001.
- [134] K. Sasaki and Y. Teraoka, "Equilibria in Fuel Cell Gases I," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 7, p. A885, 2003, doi: 10.1149/1.1577338.
- [135] S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, V. Pavarajarn, W. Sangtongkitcharoen, A. Tangjitmatee, and P. Prasertdam, "Thermodynamic analysis of carbon formation in a solid oxide fuel cell with a direct internal reformer fuelled by methanol," *J. Power Sources*, vol. 139, no. 1–2, pp. 55–60, Jan. 2005, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2004.06.065.
- [136] M. Boudart, "Kinetics of Chemical Processes: Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering," 2014.
- [137] W. Wang *et al.*, "Coking suppression in solid oxide fuel cells operating on ethanol by applying pyridine as fuel additive," *J. Power Sources*, vol. 265, pp. 20–29, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.111.
- [138] X. F. Ye, S. R. Wang, Q. Hu, J. Y. Chen, T. L. Wen, and Z. Y. Wen, "Improvement of Cu-CeO<sub>2</sub> anodes for SOFCs running on ethanol fuels," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 2–3, pp. 276–281, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2008.11.010.
- [139] M. Lo Faro *et al.*, "Solid oxide fuel cells fed with dry ethanol: The effect of a perovskite protective anodic layer containing dispersed Ni-alloy @ FeO<sub>x</sub> core-shell nanoparticles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, pp. 98–110, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.010.
- [140] H. A. Tarôco, S. T. A. Andrade, M. C. Brant, R. Z. Domingues, and T. Matencio, "Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PACOS)," *Quim. Nov.*, vol. 32, no. 5, pp. 1297–1305, 2009.
- [141] Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, and S. P. Jiang, "Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 10, pp. 1025–1033, Aug. 2004, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2004.01.009.
- [142] W. Song, Z. Ma, Y. Yang, S. Zhang, X. Ou, and Y. Ling, "Characterization and polarization DRT analysis of direct ethanol solid oxide fuel cells using low fuel partial pressures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 28, pp. 14480–14490, 2020. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.146.
- [143] M. S. Khan, S. B. Lee, R. H. Song, J. W. Lee, T. H. Lim, and S. J. Park, "Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review," *Ceram. Int.*, vol. 1 Part A, no. 42, pp. 35–48, 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.09.006.
- [144] A. Lanzini, P. Leone, C. Guerra, F. Smeacetto, N. P. Brandon, and M. Santarelli, "Durability of anode supported Solid Oxides Fuel Cells (SOFC) under direct dry-reforming of methane," *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 254–263, Mar. 2013, doi:

- 10.1016/J.CEJ.2013.01.003.
- [145] B. Stoeckl, V. Subotić, M. Preininger, H. Schroettner, and C. Hochenauer, "SOFC operation with carbon oxides: Experimental analysis of performance and degradation," *Electrochim. Acta*, vol. 275, pp. 256–264, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.04.036.
- [146] D. Penchini, G. Cinti, G. Discepoli, E. Sisani, and U. Desideri, "Characterization of a 100 W SOFC stack fed by carbon monoxide rich fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 525–531, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.09.060.
- [147] I. Gholaminezhad, M. H. Paydar, K. Jafarpur, and S. Paydar, "Multi-scale mathematical modeling of methane-fueled SOFCs: Predicting limiting current density using a modified Fick's model," *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 222–237, 2017, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2017.05.071.
- [148] K. Motylinski *et al.*, "Analysis of soot deposition mechanisms on nickel-based anodes of SOFCs in single-cell and stack environment," *Processes*, vol. 8, no. 11, pp. 1–21, 2020, doi: 10.3390/pr8111370.
- [149] D. H. Prasad *et al.*, "Effect of steam content on nickel nano-particle sintering and methane reforming activity of Ni–CZO anode cermets for internal reforming SOFCs," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 411–412, pp. 160–169, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.APCATA.2011.10.035.
- [150] V. Subotic *et al.*, "In-Operando Detection of Carbon Depositions and Carbon Formation Predictions for Industrial-Sized SOFCs Fueled with Synthetic Diesel Reformate," *ECS Trans.*, vol. 78, no. 1, pp. 2451–2460, May 2017, doi: 10.1149/07801.2451ECST/META.
- [151] E. Dogdibegovic, R. Wang, G. Y. Lau, and M. C. Tucker, "High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes," *J. Power Sources*, vol. 410–411, pp. 91–98, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.004.
- [152] E. Dogdibegovic, R. Wang, G. Y. Lau, A. Karimaghloo, M. H. Lee, and M. C. Tucker, "Progress in durability of metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes," *J. Power Sources*, vol. 437, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226935.
- [153] D. Lee, S. J. Ahn, J. Kim, and J. Moon, "Influence of water vapor on performance of co-planar single chamber solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6504–6509, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.03.101.
- [154] J. Kim, E. Ali, M. Kim, H. Lim, and H. Park, "Effect of water vapor generation on cell polarization in active area of anode-supported solid oxide fuel cells," *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 56, no. 2, pp. 617–625, 2020, doi: 10.1007/s00231-019-02732-9.
- [155] W. G. Bessler, S. Gewies, C. Willich, G. Schiller, and K. A. Friedrich, "Spatial Distribution of Electrochemical Performance in a Segmented SOFC: A Combined Modeling and Experimental Study," *Fuel Cells*, vol. 10, no. 3, pp. 411–418, Jun. 2010, doi: 10.1002/FUCE.200900083.
- [156] V. M. Janardhanan and O. Deutschmann, "CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1192–1202, Nov. 2006, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.08.017.
- [157] H. T. Lim, S. C. Hwang, Y. M. Park, and I. S. Lee, "Performance and long term stability of large area anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs)," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 124–130, 2012. doi: 10.1016/j.ssi.2012.03.023.
- [158] S. Koch *et al.*, "Solid oxide fuel cell performance under severe operating conditions," *Fuel Cells*, vol. 6, no. 2, pp. 130–136, Apr. 2006, doi: 10.1002/fuce.200500112.
- [159] D. M. Silva-Mosqueda, F. Elizalde-Blancas, D. Pumiglia, F. Santoni, C. Boigues-

- Muñoz, and S. J. McPhail, "Intermediate temperature solid oxide fuel cell under internal reforming: Critical operating conditions, associated problems and their impact on the performance," *Appl. Energy*, vol. 235, pp. 625–640, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.10.117.
- [160] H. T. Lim *et al.*, "Degradation mechanism of anode-supported solid oxide fuel cell in planar-cell channel-type setup," *Fuel Cells*, vol. 13, no. 5, pp. 712–719, Oct. 2013, doi: 10.1002/fuce.201300005.
- [161] J. Qu, W. Wang, Y. Chen, F. Wang, R. Ran, and Z. Shao, "Ethylene glycol as a new sustainable fuel for solid oxide fuel cells with conventional nickel-based anodes," *Appl. Energy*, vol. 148, pp. 1–9, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.03.051.
- [162] H. Aslannejad, L. Barelli, A. Babaie, and S. Bozorgmehri, "Effect of air addition to methane on performance stability and coking over NiO-YSZ anodes of SOFC," *Appl. Energy*, vol. 177, pp. 179–186, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.05.127.
- [163] W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, and Z. Shao, "Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels," *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 10. American Chemical Society, pp. 8104–8151, Oct. 09, 2013. doi: 10.1021/cr300491e.
- [164] C. Y. Sheng and A. M. Dean, "Importance of gas-phase kinetics within the anode channel of a solid-oxide fuel cell," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 17, pp. 3772–3783, Apr. 2004, doi: 10.1021/JP037839W/SUPPL\_FILE/JP037839WSI20040227\_020934.PDF.
- [165] S. R. Turns, *An introduction to combustion : concepts and applications*. 2011.
- [166] D. L. Trimm, "Catalysts for the control of coking during steam reforming - University of Westminster," *Catal. Today*, vol. 49, pp. 3–10, 1999.
- [167] C. H. Bartholomew, "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation," *Catal. Rev-Sci. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 67–112, Jan. 1982, doi: 10.1080/03602458208079650.
- [168] C. H. Bartholomew, "Catalyst Deactivation," *Chem. Eng. J.*, vol. 91, pp. 96–112, 1984.
- [169] S. McIntosh *et al.*, "An Examination of Carbonaceous Deposits in Direct-Utilization SOFC Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 4, p. A604, 2004, doi: 10.1149/1.1650837.
- [170] J. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, "Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts," *J. Catal.*, vol. 48, no. 1–3, pp. 155–165, Jun. 1977, doi: 10.1016/0021-9517(77)90087-2.
- [171] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [172] A. O. Lobo, A. A. Martin, E. F. Antunes, and E. J. Corat, "Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman," *Ceramics*, vol. 24, no. 2, pp. 98–103, 2004.
- [173] W. Li *et al.*, "Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 20, p. 2684, Jun. 1997, doi: 10.1063/1.118993.
- [174] R. J. Nemanich and S. A. Solin, "First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite," *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 2, p. 392, Jul. 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.20.392.
- [175] D. Goers, H. Buqa, L. Hardwick, A. Würsig, and P. Novák, "Raman spectroscopic and structural studies of heat-treated graphites for lithium-ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 9, no. 3–4, pp. 258–265, 2003, doi: 10.1007/BF02375977.
- [176] J. Lachter and R. H. Bragg, "Interstitials in graphite and disordered carbons," *Phys.*

- Rev. B*, vol. 33, no. 12, p. 8903, Jun. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.8903.
- [177] H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae, and B. Humbert, "Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 12, p. 6552, Nov. 1998, doi: 10.1063/1.369027.
- [178] M. Andersson, J. Yuan, and B. Sundén, "Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells," *Applied Energy*, vol. 87, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 1461–1476, 2010. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.11.013.
- [179] L. Lei, J. M. Keels, Z. Tao, J. Zhang, and F. Chen, "Thermodynamic and experimental assessment of proton conducting solid oxide fuel cells with internal methane steam reforming," *Appl. Energy*, vol. 224, pp. 280–288, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.062.
- [180] K. Park, S. Yu, J. Bae, H. Kim, and Y. Ko, "Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 16, pp. 8670–8677, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.005.
- [181] L. Holzer *et al.*, "Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1279–1294, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.017.
- [182] T. H. Lee *et al.*, "Degradation analysis of anode-supported intermediate temperature-solid oxide fuel cells under various failure modes," *J. Power Sources*, vol. 276, pp. 120–132, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.077.
- [183] Y. H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, "Degradation of nickel-yttria-stabilized zirconia anode in solid oxide fuel cells under changing temperature and humidity conditions," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 451–456, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.031.
- [184] K. Gerdes, M. C. Williams, R. Gemmen, and B. White, "A Global Framework for Examination of Degradation in SOFC," *ECS Trans.*, vol. 57, no. 1, pp. 289–297, Oct. 2013, doi: 10.1149/05701.0289ecst.
- [185] K. Sasaki *et al.*, "Chemical Degradation of SOFCs: External Impurity Poisoning and Internal Diffusion-Related Phenomena," *ECS Trans.*, vol. 57, no. 1, pp. 315–323, Oct. 2013, doi: 10.1149/05701.0315ecst.
- [186] V. Esposito, D. Z. de Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, and E. Traversa, "Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., pp. 2637–2641, 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.116.
- [187] S. B. Adler, "Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous LaSrCo electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 111. 1998.
- [188] T. Yamaguchi *et al.*, "Effect of nanostructured anode functional layer thickness on the solid-oxide fuel cell performance in the intermediate temperature," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 34. pp. 19731–19736, 2014. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.128.
- [189] S. D. da Nobrega, N. K. Monteiro, F. Tabuti, D. Z. de Florio, and F. C. Fonseca, "Optimization of spin-coated electrodes for electrolyte-supported solid oxide fuel cells," *Rev. Mater.*, vol. 22, no. 1, 2017, doi: 10.1590/S1517-707620170001.0136.
- [190] E. C. C. Subbarao and H. S. Maiti, "Solid electrolytes with oxygen ion conduction," *Solid State Ionics*, vol. 11, no. 4, pp. 317–338, Jan. 1984, doi: 10.1016/0167-2738(84)90024-9.
- [191] B. L. Augusto, B. Noronha, F. C. Fonseca, F. N. Tabuti, R. C. Colman, and L. V Mattos, "Nickel/gadolinium-doped ceria anode for direct ethanol solid oxide fuel

- cell,” 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.088.
- [192] P. Jasinski, T. Suzuki, V. Petrovsky, and H. U. Anderson, “Nanocomposite nickel ceria cermet with low nickel content for anode-supported SOFCs,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 4, p. A219, Mar. 2005.
- [193] A. A. A. da Silva, “Desenvolvimento de anodos à base de níquel suportados em óxidos mistos para células a combustível do tipo SOFC alimentadas com etanol,” *Tese (Doutorado em Química) Inst. Mil. Eng.*, p. 209, 2016.
- [194] M. Wisniewski, A. Boréave, and P. Gélin, “Catalytic CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ir/Ce 0.9 Gd 0.1 O<sub>2</sub>,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 9, pp. 596–600, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.05.008.
- [195] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, and M. E. Brito, “Electrolytes for solid-oxide fuel cells,” *MRS Bull.*, vol. 30, no. 8, pp. 591–595, Jan. 2005, doi: 10.1557/mrs2005.166.
- [196] M. Kubota, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, “Microstructural Evolution of Ni–YSZ Cermet Anode under Thermal Cycles with Redox Treatments,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. F380–F386, 2015, doi: 10.1149/2.0311504jes.
- [197] H. Monzón and M. A. Laguna-Bercero, “The influence of the reducing conditions on the final microstructure and performance of nickel-yttria stabilized zirconia cermets,” *Electrochim. Acta*, vol. 221, pp. 41–47, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.10.152.
- [198] T. S. Moraes, V. S. Bergamaschi, J. C. Ferreira, and E. V. Spinacé, “Preparation and characterization of high-performance Ni-based core–shell catalyst for ethanol steam reforming,” *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 9, pp. 5384–5395, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-06969-4.
- [199] A. S. Ferlauto *et al.*, “Chemical vapor deposition of multi-walled carbon nanotubes from nickel/yttria-stabilized zirconia catalysts,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 84, no. 3, pp. 271–276, Aug. 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3617-x.
- [200] V. Esposito and E. Traversa, “Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 1037–1051, Apr. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02347.x.
- [201] X. Wu *et al.*, “Performance and long-term stability of nickel/yttria-stabilized zirconia anode-supported solid oxide fuel cell in simulated biosyngas,” *Energy*, vol. 114, pp. 1–9, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.07.160.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---