

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS OLIVEIRA SANTOS

Propriedades Estruturais e Texturais de Catalisadores Anódicos Alternativos para Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

ITAPETINGA – BA SETEMBRO / 2018

S237p Santos, Lucas Oliveira. Propriedades Estruturais e Texturais de Catalisadores Anódicos Alternativos para Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) / Lucas Oliveira Santos.- Itapetinga, 2018. 73f.
(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação da Prof.^a Dr.^a Alexilda Oliveira de Souza)
1.Solução sólida 2.Catalisadores de níquel 3.Terras raras I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II.Título
CDD – 547.28

Rafaella Câncio Portela de Sousa - CRB 5/1710. Bibliotecária - UESB - Jequié

LUCAS OLIVEIRA SANTOS

Propriedades Estruturais e Texturais de Catalisadores Anódicos Alternativos para Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC).

> Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Alexilda Oliveira de Souza

ITAPETINGA – BA SETEMBRO / 2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB BAHIA Recredenciada pelo Decreto Estadual Nº 9.996, de 02.05.2006 Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/09/2018.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza (UNICAMP, Campinas-SP, 2001)

Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira (UFMG, Belo Horizonte-MG, 2012)

Profa. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos (UNICAMP, Campinas-SP, 2004)

Rua José Moreira Sobrinho, s/n – Jequiezinho CEP: 45.208-091 - Jequié - Bahia Telefone: (73) 3528-9630 Email: ppgquimica@uesb.edu.br



AGRADECIMENTOS

À Professora Alexilda Oliveira de Souza, pela orientação, dedicação e suporte.

À toda minha família, em especial a minha mãe Janete Oliveira, pois sem ela essa conquista não seria possível.

À minha irmã, Amanda Ribeiro, pelos momentos de descontração e conversa.

À minha namorada, Marcia, pelo amor, companheirismo e apoio.

A todos do Laboratório de Catálise e Química dos Materiais (LCQM) - UESB.

A todos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Química-UESB.

Ao Grupo de Estudo em Cinética e Catálise da Universidade Federal da Bahia.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

A todos os amigos da Universidade Federal do Sul da Bahia, em especial o Setor de Apoio Administrativo.

A todos que contribuíram para a realização dessa conquista.

Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.

Steve Jobs

Propriedades Estruturais e Texturais de Catalisadores Anódicos Alternativos para Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC).

Autor: Lucas Oliveira Santos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alexilda Oliveira de Souza

RESUMO: Catalisadores de níquel têm se mostrado promissores para aplicação em células a combustível de óxido sólido. Porém, sofrem desativação por formação de coque em sua superfície durante a reforma interna dos combustíveis e isso representa um desafio para o emprego desses materiais em células a combustível. O uso do óxido de cério como suporte ao níquel e a adição de pequenas quantidades de metais nobres podem inibir a formação de coque em catalisadores de níquel e evitar a desativação. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver novos catalisadores baseados em níquel e rutênio suportados em céria dopada com samário. O suporte foi preparado pelo método de coprecipitação e os catalisadores pelo método de impregnação incipiente. Foram obtidas duas séries de catalisadores: monometálicos do tipo NiO/CeO2-Sm e bimetálicos do tipo NiO-Ru/CeO2-Sm. catalisadores monometálicos foram produzidos Os utilizando concentrações de níquel (5, 10 e 20% m/m), enquanto na síntese dos bimetálicos adicionou-se 1% (m/m) de rutênio em todas as amostras. Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, determinação das propriedades texturais (área superficial específica, volume e tamanho de poros, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio) e microscopia eletrônica de varredura. Notou-se diferenças texturais e estruturais entre os sólidos produzidos. Os difratogramas de raios X evidenciaram a formação da estrutura fluorita do óxido de cério em todos os materiais, que se manteve inalterada, mesmo após a dopagem com samário, bem como após a deposição do níquel e do rutênio na superfície da céria. Os difratogramas revelaram que a adição do samário, níquel e rutênio modificou os parâmetros da rede da céria indicando que houve a formação de uma solução sólida. Foi identificada a fase óxido de níquel segregada, tanto nos catalisadores monometálicos, quanto nos bimetálicos. Os diferentes materiais produzidos apresentaram propriedades texturais e estruturais que indicam a sua potencial aplicação como catalisadores anódicos para a reforma do biogás em células a combustível do tipo SOFC.

Palavras-chave: Solução sólida, catalisadores de níquel, terras raras

Structural and Texture Properties of Alternate Anodic Catalysts for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

Author: Lucas Oliveira Santos

Supervisor: Prof. Alexilda Oliveira de Souza

ABSTRACT: Nickel catalysts have been shown to be promising for use in solid oxide fuel cells. However, they might be disabled due to the formation of coke in their surface during the internal reform of fuels, which represents a challenge for the use of these materials in fuel cells. The use of cerium oxide as a support for nickel and the addition of small amounts of noble metals can inhibit the formation of coke in nickel catalysts and prevent deactivation. In this context, this work aimed to develop new nickel and ruthenium-based catalysts supported in samarium-doped ceria. The support was prepared according to the coprecipitation method and the catalysers, the incipient impregnation method. Two series of catalysers were obtained: monometallic of the type NiO/CeO₂-Sm and bimetallic of the type NiO-Ru/CeO₂-Sm. Monometallic catalysers were produced using three nickel concentrations (5, 10 and 20% m/m), and 1% (m/m) of ruthenium was added to all the samples in the synthesis of the bimetallic ones. The solids were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, x ray diffraction, determination of texture properties (specific superficial area, volume and size of pores, nitrogen adsorption-desorption isotherms) and scanning electron microscopy. There were structural and texture differences between the solids produced. The diffractograms of x-rays showed the formation of fluorite structure of cerium oxide on any materials, which remained unchanged, even after samarium doping, as well as after the deposition of nickel and ruthenium in surface of the ceria. The diffractograms showed that the addition of samarium, nickel and ruthenium changed the parameters of the ceria network indicating that a solid solution was formed. The nickel oxide secreted stage was identified in both monometallic and bimetallic catalysts. The different materials produced presented texture and structural properties that indicate their potential for use as anodic catalysts for reforming biogas in the SOFC type fuel cells.

Key Words: Solid solution, nickel catalysts, rare earths

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Representação de uma SOFC operando com hidrogênio/oxigênio
(AMADO <i>et al.</i> , 2007)
Figura 2. Representação esquemática da fronteira de fase tripla (TPB) em um
cátodo composto por LSM-YSZ e em um ânodo composto por Ni-YSZ
(Adaptado de HEDAYAT et al., 2017)7
Figura 3. Estrutura cristalina do CeO ₂ (CABRAL, 2015)14
Figura 4. Representação esquemática do processo de formação do gel em a)
sistemas coloidais e b) poliméricos (Adaptado de HIRATSUKA; SANTILLI;
PULCINELLI, 1995)16
Figura 5. Difratogramas de raios X dos suportes CSCP (óxido de cério dopado
com samário por coprecipitação), CSIP (óxido de cério dopado com samário
por impregnação) e do CeO2 (óxido de cério)26
Figura 5.1 Difratogramas de raios X (região 20 entre 25-45) dos suportes
CSCP (óxido de cério dopado com samário coprecipitação) e CSIP (óxido de
cério dopado com samário impregnação). O símbolo (🛦) indica as reflexões do
óxido de samário26
Figura 6. Difratogramas de raios X dos catalisadores monometálicos com
teores de 5, 10 e 20% de níquel suportado em óxido de cério dopado com
samário29
Figura 7. Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas
proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio, suportados em óxido de cério
dopado com samário29
Figura 8. Relação entre o teor de níquel e o parâmetro de rede dos
catalisadores monometálicos (Ni) e bimetálicos (Ni/Ru)31
Figura 9. Espectros de FTIR dos catalisadores monometálicos em diferentes
proporções (5,10 e 20%) suportados em óxido de cério dopado com
samário
Figura 10. Espectros FTIR dos catalisadores bimetálicos (Ni/Ru) suportados
em óxido de cério dopado com samário33

Figura 11. Efeito do teor de níquel sobre os valores de área superficial dos Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio suportados em óxido de cério dopado com samário: (a) CSN5, (b) Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio suportados em óxido de cério dopado com samário: (a) CSNR5, (b) Figura 14. Subdivisão da classificação IUPAC para as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio tipos I, II e IV......40 Figura 15. Micrografia da amostra CSCP com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.....41 Figura 16. Micrografia da amostra CSN5 com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.....41 Figura 17. Micrografia da amostra CSN10 com ampliação de (a) 650x e (b) Figura 18. Micrografia da amostra CSN20 com ampliação de (a) 650x e (b) Figura 19. Micrografia da amostra CSN5R com ampliação de (a) 650x e (b) Figura 20. Micrografia da amostra CSN10R com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x......43 Figura 21. Micrografia da amostra CSN20R com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x......44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características técnicas de diferentes células a combustível
Tabela 2. Pureza e procedência dos materiais utilizados no trabalho18
Tabela 3.Nomenclatura e descrição das amostras20
Tabela 4. Distâncias interplanares dos materiais CSCP (óxido de cério dopado
com samário por coprecipitação) e CSIP (óxido de cério dopado com samário
por impregnação) e do óxido de cério CeO ₂ 27
Tabela 5. Diâmetro médio dos cristalitos e parâmetros de rede dos suportes
CSCP (óxido de cério dopado com samário coprecipitação), CSIP (óxido de
cério dopado com samário por impregnação) e do CeO ₂ (óxido de cério)27
Tabela 6. Distâncias interplanares dos catalisadores monometálicos (Ni) e
bimetálicos (Ni/Ru) suportados em óxido de cério dopado com samário30
Tabela 7. Parâmetros de rede dos catalisadores monometálicos e
bimétalicos31
Tabela 8. Valores de área específica (Sg), volume de poro (VP), tamanho do
poro (TP) e (Dp) tamanho médio de partículas dos materiais

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- SOFC: Célula a combustível de óxido sólido
- TPB: Fronteira de fase tripla
- YSZ: Zircônia cúbica estabilizada com ítrio
- LSM: Maganita de lantânio dopada com estrôncio
- DRX: Difração de raios X
- FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- ATR: Attenuated Total Reflectance
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- Dp: Tamanho médio de partículas
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- ICDD: The International Centre for Diffraction Data

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
2.1. Objetivo geral	2
2.1.1. Objetivos específicos	2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Células a combustível	3
3.2. Células a combustível de óxido sólido (SOFC)	5
3.2.1. Principais componentes da SOFC	8
3.2.1.1. Eletrólito	8
3.2.1.2. Cátodo	9
3.2.1.3. Ânodo	9
3.2.2. Combustíveis da SOFC	10
3.2.3. Utilização do biogás na SOFC	11
3.3. Reforma do biogás e catalisadores empregados no processo	12
3.4. Óxido de cério	14
3.4.1. Métodos de obtenção de óxido de cério	15
3.4.1.1 Método Sol-Gel	16
PARTE EXPERIMENTAL	18
4.1. Procedência dos reagentes e gases utilizados	18
4.2. Obtenção dos materiais	18
4.2.1. Síntese do suporte CeO2-Sm (Método da Coprecipitação)	18
4.2.2. Síntese do suporte CeO2-Sm (Método da Impregnação Incipiente)	19
4.2.3. Síntese dos catalisadores monometálicos de níquel	19
4.2.4. Síntese dos catalisadores bimetálicos de níquel e rutênio	20
4.2.5. Descrição dos materiais	20
4.3. Caracterização dos materiais	21
4.3.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	21
4.3.2. Difração de raios X	21

SUMÁRIO

4.3.3. Propriedades texturais	. 22
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura	24
RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. Difração de raios X (DRX)	25
5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	. 32
5.3. Caracterização Textural: Área Específica (BET), Volume de Poro (\ Tamanho de Poros (TP) e Diâmetro Médio das Partículas (Dp)	/P), . 34
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	40
CONCLUSÕES	. 45
TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS	. 47

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas, com vistas a atender a demanda por tecnologias mais limpas e eficientes para produção de energia. As células a combustível constituem uma alternativa viável para atender a essas demandas, pois operam de forma eficiente e limpa, podendo produzir energia com baixíssimo impacto ambiental. A célula a combustível de óxido sólido tem se mostrado muito promissora, visto que, pode operar com diferentes combustíveis, como o gás natural, biogás, gasolina, metanol e etanol, realizar a reforma do combustível dentro da própria célula, eliminando assim, a necessidade de um reformador externo, aumentando a viabilidade econômica do processo (RAMADHANI *et al.*, 2017; SINGHAL, 2000).

Catalisadores a base de níquel apresentam elevada atividade catalítica na reforma interna do biogás em células a combustível de óxido sólido. O emprego desses catalisadores é muito atrativo por conta da alta estabilidade química e baixo custo. Entretanto, os catalisadores de níquel perdem atividade catalítica por conta da formação de coque e consequente desativação, isso gera a necessidade de desenvolvimento de catalisadores alternativos para atender essa demanda (SILVA; SOUZA, 2017; DING *et al.*, 2016). Dentre as alternativas para contornar o problema da desativação por coque, destaca-se o uso do óxido de cério como suporte para o níquel, bem como a adição de pequenas quantidades de metais nobres. O óxido de cério possui alta concentração de vacâncias de oxigênio em sua estrutura e inibe a formação de coque em catalisadores de níquel, além de aumentar a atividade catalítica dos mesmos (HARSHINI *et al.*, 2014).

Nessa perspectiva, é imprescindível a produção de novos catalisadores resistentes à deposição de coque e ativos na reforma do biogás, com propriedades adequadas para aplicação como catalisadores anódicos em células a combustível de óxido sólido. Diante disso, no presente estudo foram produzidos catalisadores a base de níquel e rutênio suportados em óxido de cério dopado com samário e investigou-se como o teor de níquel e a presença do metal nobre influenciaram nas propriedades estruturais e texturais dos catalisadores.

OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Produzir novos catalisadores monometálicos e bimetálicos à base de níquel e de níquel - rutênio respectivamente, suportados em óxido de cério dopado com samário, com potencial para aplicação como catalisadores anódicos em células a combustível de óxido sólido alimentada com biogás.

2.1.1. Objetivos específicos

- Avaliar o melhor método para produção de óxido de cério dopado com samário.
- (ii) Avaliar o efeito do teor de níquel nas propriedades estruturais e texturais dos catalisadores monometálicos.
- (iii) Avaliar o efeito da adição do metal nobre (rutênio) nas propriedades estruturais e texturais dos catalisadores bimetálicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Células a combustível

O crescimento das atividades industriais e da população mundial tem gerado uma demanda energética cada vez maior. Por conta das preocupações com as mudanças climáticas e as novas diretrizes mundiais que preconizam o desenvolvimento sustentável e uma menor dependência por combustíveis fosseis, há uma busca crescente por novas tecnologias de geração de energia renovável, limpa e ambientalmente amigável.

Estudos recentes no campo das energias renováveis têm identificado as células a combustível como potencial fonte de energia sustentável (LO FARO *et al.*, 2018; ABDALLA *et al.*, 2018; RAMADHANI *et al.*, 2017). Células a combustível são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica através da reação eletroquímica entre hidrogênio e oxigênio. Esses dispositivos apresentam várias vantagens sobre outras fontes de energia, pois produzem eletricidade com alta eficiência e baixo impacto ambiental, além da grande versatilidade no tipo de combustível necessário para operação (RAMADHANI *et al.*, 2017).

As células a combustível funcionam por meio da oxidação de combustíveis pelo gás oxigênio. Essa reação libera elétrons que geram corrente elétrica e calor. O combustível mais comum utilizado é o hidrogênio, no entanto, biogás, metano e gás natural também podem ser usados como combustíveis. As células a combustível são constituídas por dois eletrodos, o cátodo e o ânodo, separados por um eletrólito. No eletrólito acontece o transporte de cargas entre os eletrodos, no cátodo e no ânodo ocorre, respectivamente, a redução do gás oxidante e a oxidação do combustível. Por conta desses dispositivos realizarem a conversão direta dos reagentes, não estão limitados pelo ciclo de Carnot, atingindo eficiência de até 83 %, enquanto que os motores de combustão interna operam com eficiência em torno de 30 % (BAGOTSKY, 2012; MORALES *et al.*, 2008; GUZZELLA; ONDER, 2009). Existem diversos tipos de células a combustível que são classificadas principalmente pelo tipo de eletrólito utilizado, destacando-se (ELMER *et al.*, 2015; AMADO *et al.*, 2007; FLORIO *et al.*, 2004):

- Células a Combustível Alcalinas (AFC, Alcaline Fuel Cells);
- Células a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC, Phosforic Acid Fuel Cells);
- Células a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC, Polimeric Electrolytte Membrane Fuel Cells);
- Células a Combustível do tipo Metanol Direto (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell);
- Células a Combustível de Carbonatos Fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells)
- Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)

Na Tabela 1 são comparadas as principais células a combustível e apresentadas as características de cada tipo. As células que operam em temperaturas mais brandas fazem uso de combustíveis de alta pureza, como o hidrogênio puro, para alcançar um funcionamento estável e de alto desempenho. Isso se deve ao fato desses dispositivos utilizarem eletrocatalisadores nobres, para manter a cinética da reação, que são desativados por CO em baixas temperaturas. Hidrocarbonetos somente podem ser utilizados nessas células com o auxílio de um reator de reforma para pré-processamento desses combustíveis, o que acarreta no aumento do custo da operação (BACANI, 2014). A célula a combustível de oxido sólido (SOFC) se destaca entre as demais células e tem despertado o interesse de muitos pesquisadores devido a sua alta eficiência elétrica e por possibilitar a reforma interna do combustível, tornando possível o emprego de vários combustíveis como; biogás, metano, gás natural e hidrogênio (ABDALLA *et al.*, 2018; BONURA; CANNILLA; FRUSTERI, 2012).

Tipo de	Eletrólito	Temperatura	Combustível	Oxidante	Eficiência	
célula		operação (°C)				
			H₂ puro ou			
AFC	KOH	50-200	reformado de	O ₂ /ar	50-55%	
			hidrocarbonetos			
	Membrana		H ₂ puro ou			
PEMFC	de troca	50-80	reformado de	O ₂ /ar	40-50%	
	iônica		hidrocarbonetos			
DMFC	Polímero	60-200	Metanol líquido	O ₂ /ar	40-55%	
MCEC	Carbonato	630-650	H ₂ e	$CO_2/O_2/ar$	50 60%	
INICEC		fundido	000-000	hidrocarbonetos	CO2/O2/ai	50-00 /8
SOFC	Cerâmica	600-1000	H ₂ e	O₀/ar	45-60%	
5010	Ceramica 000		hidrocarbonetos	02/01	40 00 70	
			H ₂ e reformado			
PAFC	H_3PO_4	160-210	de	O ₂ /ar	40-50%	
			hidrocarbonetos			

Tabela 1. Características técnicas de diferentes células a combustível (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

3.2. Células a combustível de óxido sólido (SOFC)

A célula a combustível de óxido sólido consiste em multicamadas cerâmicas, divididas em dois eletrodos porosos (cátodo e ânodo), e um eletrólito denso de óxido sólido com alta condutividade iônica (HEDAYAT *et al.*, 2017).

Na Figura 1 é mostrada a estrutura básica de uma SOFC. Quando a SOFC é alimentada com hidrogênio, após a redução do oxigênio no cátodo (Equação 1) os íons óxidos (O²⁻) migram para o anodo onde ocorre a oxidação do hidrogênio (Equação 2) e a formação da água a partir da combinação do O²⁻ e H⁺, os elétrons gerados através da oxidação do combustível no ânodo são aceitos na redução do oxigênio no cátodo gerando um fluxo de elétrons pelo circuito externo que produz eletricidade. Como a geração de corrente elétrica só é possível graças à difusão de íons óxidos, ou prótons, através do eletrólito sólido, é necessário o uso de altas temperaturas de operação (800-1000°C)

para que o eletrólito alcance alta condutividade iônica (MAHATO *et al.*, 2015; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002; MINH, 2004).

Reação Catodica: $\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^{-} \rightarrow O^{2-}$ (1) Reação Anodica: $O^{2-} + H_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + 2e^{-}$ (2) Reação Global: $\frac{1}{2}O_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ (3)

Figura 1. Representação de uma SOFC operando com hidrogênio/oxigênio (AMADO *et al.*, 2007).



catodo eletrólito anodo

A performance da SOFC depende fortemente da microestrutura dos eletrodos como porosidade e distribuição do tamanho de poros, visto que essas características influenciam a formação da fronteira de fase tripla (*TPB* - *Three Phase Boundary*), interface onde coexistem três fases; a fase condutora de íons (eletrólito), a fase condutora de elétrons (eletrodo) e a fase gasosa (gás de reação) (HEDAYAT *et al.*, 2017). Na TPB é onde ocorrem as reações eletroquímicas da SOFC, a Figura 2 ilustra a fronteira de fase tripla na superfície do cátodo e do ânodo de uma SOFC. É de grande importância que os eletrodos tenham alta permeabilidade gasosa para facilitar a difusão dos gases de reação e alta área superficial para fornecer um grande número de sítios ativos reacionais. Para a SOFC manter operação com elevado desempenho, faz-se necessário um equilíbrio entre a porosidade adequada

para difusão dos gases, bem como a condutividade eletrônica e iônica dos eletrodos, pois se a porosidade do eletrodo for muito alta irá comprometer a condutividade elétrica e iônica do dispositivo. Por outro lado, a porosidade muito baixa irá causar resistência à difusão gasosa no eletrodo (GAMBLE, 2011; HEDAYAT *et al.*, 2017; KIM; PYUN, 2009).

Figura 2. Representação esquemática da fronteira de fase tripla (TPB) em um cátodo composto por LSM-YSZ e em um ânodo composto por Ni-YSZ (Adaptado de HEDAYAT *et al.*, 2017).



A SOFC pode ser construída em diferentes formatos e configurações para atender a diversas necessidades de aplicação. Os principais designs são a forma tubular e a forma planar (GAMBLE, 2011). O formato planar é o mais comum nas indústrias, tendo baixo custo e alta eficiência. Esse modelo tem como desvantagens a dificuldade de vedação da estrutura e fácil ocorrência de trincas. O formato tubular não necessita de selante uma vez que sua estrutura é totalmente vedada, geralmente esse formato consiste em um tubo feito com o material do cátodo, envolvido por uma camada de eletrólito e outra camada de material com função de ânodo. A potência energética no formato tubular pode ser aumentada reduzindo o diâmetro da estrutura para 1 mm ou menos (AMADO *et al.,* 2007; MINH, 2004; GAMBLE 2011).

A alta temperatura de operação da SOFC (600-1000 °C) traz várias vantagens, mas também algumas desvantagens. Considerando que a alta temperatura favorece a cinética das reações químicas, faz-se necessário alimentar a célula diretamente com hidrocarbonetos e realizar a reforma dos combustíveis no interior da célula, na superfície do ânodo, eliminando a etapa de reforma externa. Isso proporciona uma grande flexibilidade na escolha do combustível. Por outro lado, as altas temperaturas podem levar a múltiplos problemas como sinterização dos eletrodos, envenenamento dos catalisadores e instabilidade mecânica devido a diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais da célula. Um outro desafio é que materiais com propriedades térmicas e químicas adequadas a operação em alta temperatura são difíceis de encontrar e são de alto custo (MAHATO, 2015; WACHSMAN; LEE, 2011; JACOBSON, 2010).

3.2.1. Principais componentes da SOFC

3.2.1.1. Eletrólito

O eletrólito deve ser composto por um material que apresente alta condutividade iônica, para permitir a mobilidade dos íons óxido entre os eletrodos. Outras características importantes que esse componente deve apresentar são: baixa condutividade elétrica, alta densidade, resistência térmica e estabilidade química ao ar e atmosfera de oxigênio (SILVA; SOUZA, 2017; TANWAR *et al.*, 2016).

Embora vários materiais sejam empregados como eletrólito, o mais comumente empregado é a Zircônia cúbica estabilizada com ítrio (YSZ), que apresenta alta condutividade iônica e condutividade elétrica desprezível em altas temperaturas (900-1000 °C), além de estabilidade química em atmosferas oxidantes e custo relativamente baixo (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002). A YSZ de fase cúbica apresenta maior condutividade iônica frente às YSZ tetragonal e monoclínica, sendo empregada preferencialmente nas células de SOFC (AMADO *et al.,* 2007).

Existe grande interesse na redução da temperatura de operação da SOFC e isso tem levado a busca por materiais que substituam a YSZ e apresentem alta condutividade iônica em menores temperaturas (500 °C). Isso

possibilitaria o emprego de materiais de interconexão metálicos de menor custo no lugar dos materiais cerâmicos mais caros atualmente utilizados (AMADO *et al.*, 2007).

O óxido de cério dopado com elementos lantanídeos como o samário e o gadolínio tem se mostrado uma boa alternativa para substituição da YSZ, visto que apresenta alta condutividade iônica em temperaturas em torno de 500 °C. Entretanto, a redução do íon Ce⁴⁺ para Ce³⁺ na atmosfera redutora do anodo aumenta a condução de eletricidade no eletrólito, prejudicando o desempenho da célula, isso constitui um desafio a ser resolvido. (HUI *et al.*, 2007; ARAÚJO 2016).

3.2.1.2. Cátodo

Nesse componente ocorre à redução do oxigênio e, por conta disso, o cátodo deve ser composto por um material que apresente alta atividade catalítica nessa reação. Para que a célula tenha um bom desempenho é necessário que o catodo apresente características como alta condutividade elétrica, resistência térmica na temperatura de operação da SOFC, reatividade com eletrólito muito baixa, expansão térmica similar ao eletrólito e porosidade adequada para possibilitar a difusão do oxigênio até a interface eletrodo/eletrólito (SILVA; SOUZA, 2017; ARGUELLO, 2013).

Geralmente os materiais que mais se enquadram nas exigências do cátodo são os materiais cerâmicos com estrutura cristalina e por conta disso o cátodo é normalmente produzido a partir de perovskitas com íons lantanídeos. Dentre esses materiais, o mais comumente utilizado como cátodo é a manganita de lantânio dopada com estrôncio, LaMnO₃ (LSM), que apresenta ótima atividade eletrocatalítica na redução do oxigênio em altas temperaturas, resistência térmica e coeficiente de expansão térmica similar ao da YSZ (ARGUELLO, 2013; AMADO *et al.*, 2007).

3.2.1.3. Ânodo

No ânodo ocorre a oxidação do combustível, portanto, esse componente deve ser constituído por um material com alta atividade catalítica na reação de oxidação do combustível (SHAIKH; MUCHTAR; SOMALU, 2015). O material anódico deve apresentar estabilidade em atmosfera redutora, alta condutividade elétrica, porosidade adequada para possibilitar a difusão do combustível até a interface eletrodo/eletrólito, além da liberação dos produtos da oxidação do combustível para o exterior da célula (AMADO *et al.*, 2007). Geralmente o ânodo é composto por um material cerâmico, YSZ na maioria dos casos, que possui alta condutividade iônica e um material metálico com alta condutividade eletrônica e atividade catalítica frente à oxidação do combustível. Vários metais podem ser utilizados no ânodo, com vistas a catalisar a decomposição do combustível, dentre esses destacam-se cobalto, platina, paládio, rutênio, titânio ou níquel (ATKINSON *et al.*, 2004). O Níquel apresenta excelente atividade catalítica na oxidação do hidrogênio e na reforma de combustíveis baseados em hidrocarbonetos, além de baixo custo e boa estabilidade química, no entanto, alguns problemas como a formação de coque no ânodo, sinterização das partículas em altas temperaturas e envenenamento com enxofre ainda são obstáculos à sua aplicação (SILVA; SOUZA, 2017; DING *et al.*, 2016; MAHATO, 2015).

Nessa perspectiva, é de grande importância o desenvolvimento de novos materiais com maior tolerância a formação de coque e envenenamento por enxofre, a fim de produzir novas SOFCs. Dentre as estratégias que podem ser adotadas para alcançar esse objetivo, destaca-se a possibilidade de adição de outros metais no ânodo além do níquel que, embora apresentem menor atividade catalítica, são mais resistentes à deposição de coque do que o níquel, como o rutênio e o cobre (ARIAS, 2012; GORTE; VOHS, 2003).

3.2.2. Combustíveis para SOFC

A SOFC opera em altas temperaturas e isso possibilita o emprego de diferentes combustíveis como gás natural, gás de síntese, álcoois, biogás, hidrogênio e metano, além de eliminar a necessidade de uma etapa de reforma externa do combustível, uma vez que o combustível pode ser reformado dentro da própria célula, proporcionando maior viabilidade econômica na operação.

A utilização de hidrogênio puro tem impacto ambiental baixíssimo, uma vez que a oxidação dessa molécula produz somente água e energia. Entretanto, o emprego desse combustível tem alguns pontos fracos como dificuldades de armazenamento e transporte, por conta da volatilidade e inflamabilidade dessa espécie, baixo rendimento energético quando comparado

a outros combustíveis como o metano, por exemplo, que libera oito elétrons por molécula oxidada enquanto que o hidrogênio libera apenas dois. Isso torna o uso de hidrocarbonetos mais vantajoso (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002; GALDO; 2001).

Vários álcoois, como etanol e metanol, têm sido empregados como combustível de SOFCs, o etanol é muito atrativo, especialmente porque pode ser produzido de forma sustentável a partir de biomassa (SERRA *et al.*, 2005). Já o metano tem atraído grande atenção no uso direto como combustível de SOFCs, principalmente por conta da abundância, uma vez que é o principal constituinte do gás natural, e também pela baixa emissão de poluentes durante o uso (IDERIS *et al.*, 2017). Em uma SOFC típica, o metano é alimentado no ânodo, onde o níquel presente é capaz de catalisar a reforma do metano, via oxidação catalítica, em gás de síntese, uma mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono (LEE *et al.*, 2017).

O biogás é uma fonte de combustível muito promissora e tem despertado grande interesse para uso em SOFCs, pois é uma fonte de energia sustentável e ambientalmente amigável. O biogás é uma mistura de metano e gás carbônico gerado a partir da biodegradação de materiais orgânicos como, resíduos sólidos de aterros sanitários, lodos oriundos do processo de tratamento de efluentes e resíduos agroindustriais, podendo também ser produzido em biodigestores (GIAROLA et al., 2018; NAHAR; MOTE; DUPONT, 2017). Considerando que reduzir os custos de operação da SOFC é um dos principais desafios para sua aplicação em larga escala, a viabilidade do uso direto do biogás como combustível na SOFC tem sido largamente investigada, visto que esse é um combustível de custo mais baixo (GIAROLA *et al.*, 2018; PAPURELLO *et al.*, 2014; SHIRATORI; OSHIMA; SASAKI, 2008; LANZINI; LEONE, 2010).

3.2.3. Utilização de biogás na SOFC

O biogás é uma mistura de gases que apresenta em sua composição geralmente 60-65% de metano, 35-40% de dióxido de carbono e outros compostos em pequenas quantidades como, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, hidrogênio, monóxido de carbono e amônia (SCHULTZ; SOARES, 2014). O biogás pode ser alimentado de forma direta na SOFC, sem passar por uma

etapa prévia de reforma externa. No ânodo da célula, o biogás passa pelo processo de reforma catalítica e é convertido em gás de síntese, o qual é aproveitado pela célula como combustível, uma vez que a SOFC é tolerante ao monóxido de carbono (AMADO *et al.*, 2007).

3.3. Reforma do biogás e catalisadores empregados no processo

A reforma interna de combustíveis baseados em hidrocarbonetos aumenta a eficiência da SOFC e simplifica a operação do sistema. De acordo com LIESE e GEMMEN (2005), para um mesmo sistema SOFC, comparandose a reforma externa e interna, a eficiência do dispositivo é 8% maior quando a reforma interna é adotada.

Os processos de reforma do biogás são os mesmos utilizados para reforma do metano, já que este é o componente majoritário do biogás. As rotas de produção existentes são; reforma a vapor, oxidação parcial, reforma seca e a reforma autotérmica. É possível realizar alterações nesses processos, por exemplo, utilizando CO₂ e vapor de água juntos origina-se a bi-reforma, já o emprego conjunto de O₂, CO₂ e vapor de água é chamada de tri-reforma (VITA *et al.*, 2014). O processo mais indicado para a reforma do biogás é a reforma seca, uma vez que o biogás é composto majoritariamente por metano e dióxido de carbono (VITA *et al.*, 2014).

A reforma seca é muito atrativa do ponto de vista ambiental, pois consiste em um processo no qual gases do efeito estufa são transformados em gás de síntese, combustível que pode ser empregado tanto para fins domésticos quanto industriais (SENGODAN, 2018). A reforma seca, descrita na equação 4, é um processo altamente endotérmico em que o dióxido de carbono é usado para reformar o metano e produzir uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese).

$$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2H_{2(g)} + 2CO_{(g)} \Delta H^{\circ} = 247 \text{ KJ mol}^{-1}$$
 (4)

O uso de catalisadores pode diminuir a energia necessária na reação e aumentar a viabilidade do processo. Catalisadores anódicos baseados em níquel são utilizados com frequência em vários estudos com células a combustível que fazem uso direto do biogás e empregam a reforma interna desse combustível (INOUE *et al.*, 2017; SHIRATORI; OSHIMA; SASAKI, 2008; LANZINI; LEONE, 2010). Nesses estudos, pode-se constatar que os catalisadores anódicos baseados em níquel apresentam alta atividade catalítica na reforma interna do biogás e proporcionam uma boa performance ao dispositivo, porém, ainda sofrem com desativação por formação de coque e/ou sinterização após longos períodos de operação (50 horas).

A modificação dos tradicionais catalisadores anódicos baseados em níquel, com vistas a aumentar a resistência à formação de coque, é uma estratégia que têm atraído a atenção da comunidade científica. A adição de pequenas quantidades de metais nobres, como o rutênio, na superfície de catalisadores de níquel melhora a estabilidade e aumenta a tolerância à formação de coque (SENGONDAN, 2018; WANG; RAN; SHAO, 2011; ZHAN; BARNETT, 2005).

Diversos compósitos a base de níquel e óxidos metálicos têm sido estudados como alternativa aos catalisadores tradicionais. CHUNG e colaboradores (2015) relataram um grande aumento na resistência à formação de coque quando um compósito de óxido de magnésio/níquel foi utilizado como catalisador anódico. ISLAM e colaboradores (2014) adicionaram bário em um ânodo baseado em níquel (Ni/YSZ) e o mesmo demostrou baixa formação de carbono. Takeguchi e colaboradores (2002) empregaram óxido de cálcio como aditivo em um ânodo baseado em níquel (Ni/YSZ) e observaram supressão na deposição de carbono.

A adição de óxido de cério (CeO₂) a catalisadores baseados em níquel também representa uma alternativa aos tradicionais catalisadores com base em níquel. A céria é um excelente catalisador das reações eletroquímicas de oxidação de hidrocarbonetos (INOUE, 2017; SUN; STIMMING, 2007). A capacidade da céria disponibilizar oxigênio do seu retículo cristalino ao meio de reação torna esse material atrativo para uso como suporte de catalisadores de níquel, pois proporciona um aumento na atividade catalítica e suprime a deposição de carbono na superfície do catalisador, visto que as espécies que poderiam formar coque sofrem reações redox com as vacâncias de oxigênio da céria (HALABI *et al.*, 2010; HARSHINI *et al.*, 2014).

3.4.Óxido de cério

O cério pertence a série dos lantanídeos, sendo o elemento de maior abundância desse grupo, na ordem de 60 ppm. Os minerais bastinasita e monazita são as fontes mais utilizadas para obtenção desse elemento. É um metal de aspecto prateado, e apresenta cor e brilho semelhante ao ferro. Os estados de oxidação mais comuns são Ce³⁺ e Ce^{4+.} O íon Ce³⁺ é facilmente oxidado a Ce^{4+,} espécie reativa com ar e água e forte agente oxidante. A associação entre o oxigênio e o Ce⁴⁺ estabiliza este íon e dá origem ao dióxido de cério, também conhecido como céria (CeO₂) ou somente óxido de cério.

O óxido de cério possui rede cristalina de estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, com grupo espacial Fm3m (Figura 3). A cela unitária é composta por quatro íons Ce⁴⁺ e oito O²⁻. Na estrutura cúbica da céria, as faces centrais e as extremidades são ocupadas pelos cátions Ce⁴⁺, enquanto que os íons O²⁻ ocupam os espaços internos. A alta energia reticular dessa estrutura favorece a estabilização dos íons Ce⁴⁺.



Figura 3. Estrutura cristalina do óxido de cério (CeO₂) (CABRAL, 2015).

Quando a céria é submetida a altas temperaturas e atmosferas redutoras, dá origem a óxidos não estequiométricos com vacâncias de oxigênio, consideradas defeitos intrínsecos, pois são próprias do material (CAJAS, 2017). Já em atmosferas redutoras, uma grande quantidade de defeitos intrínsecos é produzida devido à perda de átomos de oxigênio para o meio, que gera vacâncias de oxigênio no reticulo cristalino do oxido de cério, e também por conta da redução do Ce⁴⁺ a Ce³⁺, que ocorre para manter a neutralidade elétrica da rede cristalina (CABRAL, 2015). As vacâncias de oxigênio proporcionam alta capacidade de armazenamento de oxigênio a estrutura do óxido de cério e podem se formar e desaparecer rapidamente (CAMPBELL; PEDEN, 2005). A característica da céria de armazenar ou liberar oxigênio se deve à sua capacidade em variar facilmente seu estado de oxidação entre Ce³⁺ e Ce⁴⁺.

As vacâncias de oxigênio também podem ser geradas por defeitos extrínsecos, ou seja, formadas a partir da adição de dopantes, como óxidos de metais divalentes ou trivalentes, na rede cristalina do óxido de cério (CAJAS, 2017). Cátions dopantes, com valência 2⁺ ou 3⁺, podem substituir os íons Ce⁴⁺ quando são adicionados na rede do óxido de cério. Isso provoca um desequilíbrio de cargas na estrutura cristalina que é compensado através da formação das vacâncias de oxigênio (CABRAL, 2015). A dopagem mais utilizada com o objetivo de produzir defeitos extrínsecos é a adição de íons trivalentes de terras raras, que trocam de posição com os íons Ce⁴⁺ na rede cristalina da céria. Diversos estudos têm abordado a dopagem da céria com os elementos samário e gadolínio e indicam que há grande viabilidade para uso desses materiais em células a combustível de óxido sólido, sendo utilizados como suporte catalítico no ânodo ou como eletrólito (WU; CHEN, 2018; XIA *et al.*, 2018; XIONG *et al.*, 2010; FLORIO *et al.*, 2004; INABA; TAGAWA, 1996).

O óxido de cério possui aplicações em diversas áreas como indústrias de cerâmicas, vidros, catalisadores, células a combustível e indústria química. Por conta desse vasto campo de aplicação, cada vez mais avançam os estudos com foco na síntese do pó de óxido de cério com partículas em escala nanométrica e com características especificas de tamanho, uniformidade, porosidade, área superficial especifica, morfologia e cristalinidade (DALTO 2011, ZHANG *et al.*, 2004).

3.4.1. Métodos de obtenção de óxido de cério

Existem diversos métodos de síntese da céria, e cada método permite obter um material com características específicas. Independentemente do método utilizado, a modificação de parâmetros de síntese como: tempo de agitação, temperatura de calcinação, taxa de aquecimento e temperatura do processo possibilitam a variação das características do óxido de cério produzido (FERNANDES, 2016). As caraterísticas da céria que podem ser modificadas a partir de alterações nos parâmetros de síntese são: tamanho de partícula, área superficial especifica, porosidade e homogeneidade (LANGE, 1989).

A decomposição térmica de um sal precursor ainda é o método mais comum para síntese do óxido de cério. Esse precursor pode ser um carbonato, hidróxido ou óxido hidratado, que na maioria dos casos é obtido por meio do método sol-gel. Recentemente outras técnicas para síntese da céria têm recebido atenção como: precipitação em baixa temperatura, decomposição ultrasônica, mecano-síntese e combustão (DALTO, 2011).

3.4.1.1 Método Sol-Gel

O termo sol se refere a um fluido em que há partículas coloidais dispersas e estáveis. A estrutura formada pela imobilização da fase liquida nos interstícios das partículas coloidais ou de cadeias poliméricas é chamada de gel (Figura 4).





O gel é chamado de gel coloidal (Figura 4a), quando formado a partir da agregação linear de partículas primárias, fenômeno que ocorre devido a modificações especificas das condições físico-químicas da suspensão. O gel formado como consequência das interações entre longas cadeias poliméricas lineares (Figura 4b) é denominado gel polimérico (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos ou soluções aquosas de sais inorgânicos são os precursores mais utilizados na síntese sol-gel. A química desse método consiste em reações de hidrólise, seguidas da condensação das espécies hidratas, podendo produzir tanto cadeias poliméricas lineares quanto partículas coloidais (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Pode-se destacar como vantagens desse método a baixa temperatura de reação, baixo custo e boa homogeneidade química. Além disso, a possibilidade da introdução de pequenas quantidades de dopantes no gel produzido é uma característica de grande importância (FERNANDES, 2016).

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Procedência dos reagentes e gases utilizados

Os reagentes e gases utilizados na síntese e caracterização dos materiais estão descritos na Tabela 2.

	0	
Reagentes/gases	Pureza	Procedência
Nitrato de cério (III) hexahidratado	99,90%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	98,50%	Sigma-Aldrich
Nitrato de samário (III) hexahidratado	99,90%	Sigma-Aldrich
Cloreto de rutênio (III)	99,90%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	98,00%	Vetec
Nitrogênio	99,99%	AGA
Mistura gasosa N ₂ /He	99,99%	AGA

 Tabela 2. Pureza e procedência dos gases e reagentes utilizados.

4.2. Obtenção dos materiais

4.2.1. Síntese do suporte CeO₂-Sm (Método da Coprecipitação)

Pesou-se 43,4 g de Ce(NO₃)₃ 6H₂O e 4,44 g de Sm(NO₃)₃ 6H₂O, de forma a obter um suporte com 10 % (m/m) de samário, com essas massas preparou-se uma solução mista adicionando-se água destilada. Com o auxílio de uma bomba peristáltica, transferiu-se lentamente a solução mista (Ce/Sm) e uma solução de hidróxido de sódio (3 mol/L) simultaneamente para um béquer contendo 100 mL de água destilada sob agitação magnética à temperatura ambiente. O gel produzido permaneceu no meio reacional sob agitação durante 30 min, após esse período foi isolado por decantação e lavado com água destilada a 40 °C, por seis vezes. O material foi conduzido à secagem em estufa a 100 °C até atingir massa constante, após essa etapa foi calcinado ao ar em forno mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min e mantido a 500 °C por 2 h.

4.2.2. Síntese do suporte CeO₂-Sm (Método da Impregnação Incipiente)

Na primeira etapa da síntese, o óxido de cério foi preparado via processo sol-gel não-hidrolítico reagindo-se uma solução 1,0 mol/L de nitrato de cério (Ce(NO₃)₃.6H₂O) com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3,0 mol/L. As duas soluções foram adicionadas simultaneamente (gota-a-gota), com o auxílio de uma bomba peristáltica, a um béquer contendo água destilada e sob agitação constante. Nesta etapa foi medido o pH do gel formado e o mesmo foi corrigido para 10. O gel produzido permaneceu no meio reacional sob agitação magnética durante 30 min, após esse período foi isolado por decantação e lavado com água destilada a 50 °C, por seis vezes. O material foi conduzido à secagem em estufa a 100 °C até atingir massa constante e, em seguida, calcinado ao ar em forno mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min e mantido a 500 °C por 2 h.

Na segunda etapa da síntese, pesou-se uma massa de 30 g do óxido de cério preparado anteriormente e adicionou-se nitrato de samário (Sm(NO₃)₃.6H₂O), adequando a estequiometria, para se obter 10% em massa de samário sobre o suporte. Foi feita a mistura a seco, em seguida, adicionou-se água destilada à mistura, até que a mesma se tornasse homogênea e sem sobrenadante. O sistema foi mantido em repouso por 30 min, depois levado à estufa a 100 °C até atingir massa constante e, em seguida, calcinado ao ar em forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantido a 500 °C por 2 h.

4.2.3. Síntese dos catalisadores monometálicos de níquel

O processo de dispersão do níquel sobre o suporte consistiu em misturar uma porção do suporte com massa adequada do sal precursor Ni(NO₃)₂ 6H₂O e, em seguida, gotejar água destilada lentamente sobre essa mistura até que uma pasta homogênea fosse formada. Em seguida a pasta foi seca em estufa por 24 horas, a 100 °C. Após a secagem o material foi moído, peneirado em 100 mesh e em seguida calcinado em mufla a uma temperatura de 500 °C, por 2 horas, ao ar e velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Dessa forma foram produzidos catalisadores com 5, 10 e 20 % (m/m) de níquel suportado em céria dopada com samário (CeO₂-Sm).

4.2.4. Síntese dos catalisadores bimetálicos de níquel e rutênio

Os catalisadores monometálicos de níquel suportado foram impregnados com rutênio numa proporção de 1 % (m/m). O processo de dispersão do rutênio sobre os sólidos consistiu em misturar uma porção do catalisador monometálico a uma massa adequada de cloreto de rutênio e, em seguida, gotejar água destilada lentamente sobre essa mistura até que uma pasta homogênea fosse formada. Em seguida a pasta foi seca em estufa por 24 horas, a 110 °C. Após a secagem o material foi moído, peneirado em 100 mesh e calcinado em mufla a uma temperatura de 500 °C, por 2 horas, velocidade de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio (100 mL/min).

4.2.5. Descrição dos materiais

As amostras foram codificadas com as nomenclaturas, descrições e formulas químicas apresentadas na Tabela 3.

Amostra	Descrição	Fórmulas
CSCP	Óxido de cério dopado com 10% de samário (Método Coprecipitação)	CeO ₂ -Sm
CSIP	Óxido de cério dopado com 10% de samário (Método impregnação incipiente)	CeO ₂ -Sm
CSN5	5% de níquel suportado em óxido de cério dopado com 10% de samário	NiO(5%)/ CeO2-Sm
CSN10	10% níquel suportado em óxido de cério dopado com 10% samário	NiO(10%)/ CeO2-Sm
CSN20	20% de níquel suportado em óxido de cério dopado com 10% samário	NiO(20%)/ CeO2-Sm
CSN5R	1% de rutênio e 5% níquel suportado em óxido de cério dopado com 10% samário	$RuO_{(1\%)}$ -Ni $O_{(5\%)}$ / CeO ₂ -Sm
CSN10R	1% de rutênio e 10% de níquel suportado em óxido de cério dopado com 10% de samário	RuO(1%)-NiO(10%) / CeO2-Sm
CSN20R	1% de rutênio e 20% de níquel suportado em óxido de cério dopado com 10% de samário	RuO(1%)-NiO(20%) / CeO2-Sm

Tabela 3. Nomenclatura e descrição das amostras

4.3. Caracterização dos materiais

4.3.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A radiação eletromagnética de comprimento de onda maior que a luz visível é chamada de infravermelha. As moléculas quando absorvem radiação infravermelha são excitadas a um nível de maior energia. Durante esse processo, as ligações químicas entre os átomos da molécula excitada apresentam vibrações e deformações. A partir desse fenômeno é possível identificar os grupos funcionais presentes em determinada amostra. (ATKINS; JONES, 2012).

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum One, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, operando no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) e usando a massa pulverizada das amostras operando com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações por espectro.

4.3.2. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de grande importância para a determinação do arranjo dos átomos em um sólido cristalino. Muito do que se conhece sobre o interior dos sólidos se deve a esta técnica. Quando feixes de raios X incidem sobre materiais cujo o espaçamento interatômico é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0,01 - 0,1$ nm) ocorre o fenômeno chamado difração de raios X. Analisando a radiação difratada é possível obter dados sobre a forma como os átomos estão arranjados no cristal, isto é, a simetria e distâncias interatômicas que determinam a cela unitária. (ATKINS; JONES, 2012).

O fenômeno da difração é descrito pela Lei de Bragg (Equação 5), que estabelece uma relação entre o ângulo da radiação difratada e o espaçamento entre os planos atômicos que a originaram. Na Equação 1, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

$$n\lambda = 2d \, \mathrm{sen}\,\theta \tag{5}$$

A equação de Scherrer (Equação 6) possibilita o cálculo do tamanho médio de partículas, sendo que θ é ângulo da difração avaliada, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 angströms), K é uma constante (0,94) e β é a largura do pico mais intenso à meia altura.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{6}$$

O parâmetro de rede dos materiais foi calculado através da Equação 7, descrita por ANJANEYA e colaboradores (2013), em que d é a distância interplanar, (a) é o parâmetro de rede, h, k e l são os índices de Miller correspondentes à primeira família de planos difratores da estrutura cristalina.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
(7)

A análise de DRX é crucial na catálise pois possibilita identificar as principais fases cristalinas dos catalisadores e suportes catalíticos, dados que são de fundamental importância para compreensão da síntese, estrutura e propriedades de sistemas catalíticos (GALEMBECK; GUSHIKEM, 1996).

Para análise dos materiais, foi utilizada a metodologia descrita por Debye-Scherrer. Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos com o difratômetro Bruker D2 Phaser usando radiação CuK α (λ = 1,54180 Å), gerada a 30 kV e 10 mA e usando filtro de níquel de 1,0 mm e bloqueador de 1,0 mm. As reflexões foram obtidas no intervalo de ângulo 20 entre 10° e 90°, com velocidade de varredura de 2º min⁻¹.

4.3.3. Propriedades texturais

A caracterização textural é fundamental para determinação de importantes parâmetros como a área superficial específica, o volume de poros, o diâmetro médio de poros e as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.
As medidas foram conduzidas utilizando o analisador automático de adsorção física Micromeritics, modelo ASAP 2020. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET (Brunnauer, Emmett e Teller) e a distribuição do volume de poros foi obtida pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

O método de BET baseia-se na fisissorção de um gás (em geral, nitrogênio a -196°C) sobre a superfície de um sólido. A expressão matemática que representa este fenômeno é descrita como mostrado na Equação 8 em que "v" é o volume adsorvido, "v_m" é o volume necessário para recobrir a superfície do adsorvato com uma monocamada, "p" é a pressão do sistema, "p₀" é a pressão de vapor de saturação do adsorvatos e "c" é uma constante de BET que expressa os calores de adsorção.

$$v = \frac{v_{m}cp}{(p-p_{0})\left[1+(c-1)\left(\frac{p}{p_{0}}\right)\right]}$$
(8)

Deste modo, o volume da monocamada pode ser determinado a partir da variação da pressão interna do aparelho e da variação de nitrogênio em cada pressão. Assim, a área superficial específica pode ser medida a partir do princípio da fisissorção utilizando a Equação 9 em que S representa a área superficial específica do sólido (m²/g), N o número de Avogadro (6,02·10²³ mol⁻ 1), n_m^a é a capacidade da monocamada (mol/g) e a_m é a área ocupada por uma molécula do gás adsorvido.

$$S = n_m^a \cdot N \cdot a_m \tag{9}$$

As amostras foram acondicionadas numa cela de quartzo e aquecidas em atmosfera de nitrogênio numa taxa de aquecimento de 10 °C/min até 160 °C durante 1 h e 15 min. Esse pré-tratamento foi utilizado para eliminar possíveis impurezas adsorvidas. Após o período de ativação, executou-se a análise utilizando uma mistura de 30% N₂/He.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio de bancada Phenon Pure com faixa óptica de 70 a 30.000x, ampliação fixa de 20x, resolução ≤ 30 nm, zoom digital 12x, navegação óptica em preto e branco e tensão de aceleração de 5kV. Nas análises, foram produzidas micrografias com ampliações de 650x e 8000x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados de difração de raios X (DRX)

Os resultados de difração de raios X obtidos para o óxido de cério dopado com samário (suporte), catalisadores monometálicos de níquel e dos catalisadores bimetálicos de níquel e rutênio estão apresentados nas Figuras 5 a 7 respectivamente.

Considerando os difratogramas dos suportes (Figura 5), verificou-se que todos os sólidos exibiram padrão de difração com reflexões correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) da estrutura tipo fluorita do óxido de cério (CeO₂), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS JPDS 34-0394, cujas distâncias interplanares estão destacadas na Tabela 4. Notou-se que o material produzido pelo método de coprecipitação do cério e samário (amostra CSCP) apresentou melhor organização à média e longa distância indicando que essa rota de síntese promoveu a melhor estruturação da rede cristalina do sólido.

A estrutura fluorita é cúbica de face centrada e pertence ao grupo espacial Fm3m. A cela unitária da estrutura fluorita da céria é constituída por quatro íons Ce⁴⁺ e oito O²⁻, em que as faces centrais e as extremidades são ocupadas pelos cátions Ce⁴⁺, enquanto os íons O²⁻ ocupam os espaços internos. A alta energia reticular dessa estrutura favorece a estabilização dos íons Ce⁴⁺.

A Figura 5.1 ilustra a expansão da região 2θ entre 25°- 45° para melhor visualizar possíveis alterações decorrentes da dopagem com samário. Notouse que o óxido de cério dopado com samário, preparado por impregnação incipiente, não apresentou nenhuma linha de difração referente à presença de compostos de samário. Por outro lado, foi possível identificar, a partir do difratograma do suporte preparado pelo método de coprecipitação, linhas de difração relacionadas ao óxido de samário (Sm₂O₃), de acordo com as fichas do ICDD #01-070-2642.

Realizou-se tratamento matemático para determinar os parâmetros de rede e os resultados estão descritos na Tabela 5. Verificou-se que não ocorreu nenhuma alteração estrutural na amostra dopada, obtida por impregnação do cério com samário, pois o parâmetro de rede permaneceu inalterado.

Figura 5. Difratogramas de raios X dos suportes CSCP (óxido de cério dopado com samário por coprecipitação), CSIP (óxido de cério dopado com samário por impregnação) e do CeO₂ (óxido de cério).



Figura 5.1. Difratogramas de raios X (região 2θ entre 25-45) dos suportes CSCP (óxido de cério dopado com samário coprecipitação) e CSIP (óxido de cério dopado com samário impregnação). O símbolo (▲) indica as reflexões do óxido de samário.



Tabela 4. Distâncias interplanares dos materiais CSCP (óxido de cério dopado com samário coprecipitação), CSIP (óxido de cério dopado com samário por impregnação) e do CeO₂ (óxido de cério).

CeO ₂		CSCP		CSIP	
2θ	d(A)	2θ	d(A)	2θ	d(A)
28,540	3,12505	28,677	3,11043	28,540	3,12505
33,228	2,69408	33,186	2,69963	33,229	2,6940
47,704	1,90492	47,567	1,91163	47,704	1,9049
56,612	1,62448	56,389	1,63172	56,612	1,6245
59,371	1,55540	59,126	1,56255	59,371	1,5554
69,761	1,34701	69,420	1,35388	69,761	1,3470
77,095	1,23611	76,675	1,24285	77,096	1,2361

Tabela 5. Diâmetro médio dos cristalitos e parâmetros de rede dos suportes CSCP (óxido de cério dopado com samário coprecipitação), CSIP (óxido de cério dopado com samário por impregnação) e do CeO₂ (óxido de cério).

Suporte	Tamanho médio de	Parâmetro de rede		
	cristalitos (nm)	(Ã)		
CeO ₂	12,79	5,4127		
CSIP	12,07	5,4127		
CSCP	17,25	5,3874		

O parâmetro de rede encontrado pelo tratamento matemático para a céria e céria dopada com samário por impregnação foi de 5,4127 Å e para a céria dopada com samário produzida por coprecipitação foi de 5,3874 Å. O parâmetro de rede padrão da céria, de acordo com a ficha cristalográfica JPDS 34-0394 é de 5,4112 Å. Notou-se uma alteração na estrutura reticular da amostra CSCP, evidenciada pela diminuição do parâmetro de rede, bem como o deslocamento da reflexão referente ao plano cristalográfico (2 2 0) para um ângulo menor e a consequente expansão da distância interplanar.

É possível que, a diminuição do parâmetro de rede observada, possa estar relacionada com a contração da cela unitária provocada pelo aumento da

tensão da rede após a substituição, em alguns pontos da estrutura cristalina, dos íons Ce⁴⁺ por Sm³⁺ (SONI *et al.*, 2018; MANDAL *et al.*, 2016).

No tocante ao aumento da distância interplanar observada, é conhecido que o CeO₂ pode formar uma solução sólida a partir da substituição dos sítios Ce⁴⁺ no seu retículo cristalino por cátions Sm³⁺ (ZHANG *et al.*, 2011). A entrada de íons lantanídeos trivalentes, no retículo cristalino do óxido de cério ocasiona a formação de vacâncias de oxigênio como resultado do balanceamento de cargas da rede (KOETTGEN *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; SONI *et al.*, 2018; ARABACI, 2015). A presença dessas vacâncias é interessante para diversas aplicações, sobretudo em catalisadores para aplicação em células a combustível de óxido sólido, pois leva ao aumento da condutividade iônica, bem como a tolerância à formação de coque (SANTOS *et al.*, 2018; XIAOKAITI *et al.*, 2018; ROTARU, *et al.*, 2015; HARSHINI *et al.*, 2014).

Levando em consideração os aspectos descritos, o óxido de cério dopado com samário preparado pelo método de coprecipitação (CSCP) foi selecionado como suporte para os catalisadores monometálicos e bimetálicos sintetizados neste trabalho, com vistas à produção de materiais alternativos, com propriedades adequadas para aplicação como catalisadores anódicos em células a combustível de óxido sólido (SOFC).

A partir dos difratogramas dos catalisadores monometálicos ilustrados na Figura 6 verificou-se que os materiais com 10 e 20% de níquel, evidenciaram linhas de difração em $2\theta = 37$ °; 43° e 63° que são características da fase NiO, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 78-0643 (Tabela 6). Isso indica a formação de uma fase segregada de óxido de níquel dispersa na superfície do suporte, mas sem incorporação na rede cristalina, uma vez que o padrão de difração do material CeO₂-Sm permaneceu inalterado.

Figura 6. Difratogramas de raios X dos catalisadores monometálicos com teores de 5, 10 e 20% de níquel suportado em óxido de cério dopado com samário.



Figura 7. Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio, suportados em óxido de cério dopado com samário.



JCPDS 81-0792 (CeO ₂) d(A)	JCPDS 78-0643 (NiO) d(A)	CSN5	CSN10	CSN20	CSN5R	CSN10R	CSN20R
3,12		3,10	3,09	3,09	3,12	3,12	3,12
2,69		2,69	2,69	2,68	2,70	2,70	2,70
	2,41	2,39	2,38	2,39	2,40	2,40	2,40
	2,09	2,07	2,08	2,07	2,08	2,08	2,08
1,90		1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91
1,62		1,63	1,63	1,62	1,63	1,63	1,63
1,55		1,55	1,55	1,55	1,56	1,56	1,56
	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
1,34		1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
1,23		1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24

Tabela 6. Distâncias interplanares dos catalisadores monometálicos (Ni) e bimetálicos (Ni/Ru) suportados em óxido de cério dopado com samário.

Considerando os catalisadores bimetálicos, observou-se que a adição de rutênio não alterou o padrão de difração dos sólidos monometálicos (Figura 7), provavelmente, em decorrência da pequena quantidade de rutênio utilizada (1% m/m), não foi possível identificar as linhas de difração relacionados a esse metal. Provavelmente o rutênio ficou difundido na superfície do suporte como pequenos cristalitos finamente divididos e abaixo do limite de detecção da técnica.

Os resultados obtidos para os parâmetros de rede dos catalisadores monometálicos e bimetálicos estão destacados na Tabela 7 e o gráfico da Figura 8 ilustra a variação desse parâmetro em função do teor de níquel. Foi possível observar que a adição de níquel ao suporte promoveu a diminuição nos parâmetros de rede da céria, sugerindo que a adição desse metal causou distorções no retículo cristalino desse material, aumentado à tensão da rede. Após a adição do rutênio, os parâmetros de rede retornaram a valores próximos ao padrão da céria. Isso é um indicativo de que o rutênio, mesmo em pequenas quantidades, foi capaz de promover uma estabilização da rede

cristalina do óxido de cério, suavizando as tensões criadas pela adição do níquel.

Amostra	Parâmetro de Rede (A)			
CSN5	5,3771			
CSN10	5,3503			
CSN20	5,3620			
CSN5R	5,4124			
CSN10R	5,4101			
CSN20R	5,4042			

Tabela 7. Parâmetros de rede dos catalisadores monometálicos e bimétalicos.

Figura 8. Relação entre o teor de níquel e o parâmetro de rede dos catalisadores monometálicos (Ni) e bimetálicos (Ni/Ru).



5.2. Resultados de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 9 e 10 estão ilustrados os espectros FTIR dos materiais produzidos. As atribuições das bandas foram realizadas a partir de informações já bem estabelecidas na literatura. Notou-se que de uma maneira geral os espectros apresentaram similaridade entre si e evidenciaram os mesmos modos vibracionais.

Todos os espectros exibiram bandas nas frequencias dos modos vibracionais da água e grupos hidroxilas, que são identificados a partir de três modos fundamentais de vibração ativos na região do infravermelho: estiramentos O-H simétricos (v_1 , v_{sim}) e assimétricos (v_3 , v_{assim}), além da deformação H-O-H (v₂, δ) (GANS, 1971; NAKAMOTO, 2009; HOLLAS, 2013). As bandas largas na região entre 3300 e 3400 cm⁻¹ são associadas a estiramentos da ligação O-H de grupos hidroxila (ROY; STEGEMANN, 2017; LI et al., 2017), enquanto a banda estreita centrada em número de onda entre 1629 e 1639 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular da molécula de água (HOSPODAROVA; SINGOVSZKA; STEVULOVA, 2018; BRANCA et al., 2018). As duas regiões destacadas são atribuídas a moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais e aos grupos hidroxila oriundos do agente precipitante (NaOH) utilizado no processo de síntese. É comum identificar a presença de água residual e de grupos hidroxila em óxidos de cério, portanto, dependendo da aplicação, faz-se necessário a escolha de um tratamento térmico adequado para a eliminação dessas espécies (PREKAJSKI et al., 2013; KHALIL et al., 2005). A largura da banda em 3300-3400 cm⁻¹ é característica de sistemas contendo ligações de hidrogênio, nos quais as moléculas de água encontramse perturbadas por interações H₂O-H₂O.

Notaram-se, em todas as amostras, modos vibracionais do íon NO₃⁻. A banda mais intensa ocorreu em 1345 cm⁻¹ e refere-se aos estiramentos assimétricos da ligação N-O. Verificou-se em 1058 cm⁻¹ uma banda característica de estiramentos simétricos e em 833 cm⁻¹ uma banda correspondente à deformações fora do plano dos íons nitrato (HAKIRI *et al.*, 2018; ZAPATA; GARCÍA-RUIZ, 2017; WANG; WANG, 2007). A presença de tais bandas pode ser atribuída aos ânions nitrato, provenientes dos sais

precursores, que não foram completamente eliminados durante o processo de síntese dos materiais.



Figura 9. Espectros FTIR dos catalisadores monometálicos com teores de 5, 10 e 20% de níquel suportado em óxido de cério dopado com samário.

Figura 10. Espectros FTIR dos catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio, suportados em óxido de cério dopado com samário.



A ocorrência de uma pequena banda em 1788 cm⁻¹ pode estar relacionada com estiramentos da ligação C=O (YUSUF et al., 2017; CINCINELLI et al., 2017), que juntamente com a banda situada em 2425 cm⁻¹, indicam a presença de dióxido de carbono nos materiais (ERINI *et al.*, 2017; KÖK; VARFOLOMEEV; NURGALIEV, 2017). Esses grupos podem ser atribuídos a espécies de carbono adsorvidas na superfície da céria, provenientes do ar atmosférico.

Verificou-se, também, vibrações na região de número de onda abaixo de 1200 cm⁻¹ que podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das interações entre as espécies metálicas e oxigênio das águas de hidratação, adsorção e da interação metal-oxigênio-metal. Em frequências menores, próximas de 500 cm⁻¹, os estiramentos são característicos da formação de óxidos metálicos (GANS, 1971; NAKAMOTO, 2009; HOLLAS, 2013; NYQUIST & KAGEL, 2012).

5.3. Resultados de Caracterização Textural: Área Específica (BET), Volume de Poro (VP), Tamanho de Poros (TP) e Diâmetro Médio dos Cristalitos (Dp).

Os resultados das propriedades texturais analisadas estão descritos na Tabela 8. O óxido de cério dopado com samário exibiu valor de área específica de 48 m²/g. O trabalho desenvolvido por KOSINSKI e BAKER (2011) demonstrou que o óxido de cério dopado com samário produzido por complexação exibiu 30 m²/g de área específica. Já na pesquisa de PRADO-GONJAL e colaboradores (2015), na qual sintetizaram céria dopada com samário através do método hidrotérmico assisitido por microondas, o material apresentou área de 57 m²/g. Verificou-se que POLYCHRONOPOULOU e colaboradores (2017), utilizaram o método sol-gel e produziram céria dopada com samário com área específica entre 7 e 35 m²/g. Considerando os trabalhos citados, pode-se afirmar que o método de síntese empregado no presente estudo foi capaz de produzir um suporte com área maior, ou próxima de outros métodos de preparação mais complexos e de custo elevado que foram desenvolvidos recentemente. Os catalisadores produzidos apresentaram valores de área específica entre 7 e 23 m²/g. Foi possível observar que os catalisadores monometálicos de níquel apresentaram valores de área mais baixos que o suporte, sendo esse efeito proporcional ao aumento do teor do níquel. A adição do rutênio às amostras com 5% e 10% de níquel promoveu a diminuição da área, entretanto, a adição da mesma quantidade desse metal à amostra com 20% de níquel promoveu o aumento da área, porém vale ressaltar que uma pequena variação nos valores da área pode representar apenas uma tendência, pois o erro experimental da técnica é de 10%. O efeito do teor de níquel sobre a área está ilustrado no gráfico apresentado na Figura 11.

Catalisador	Sg	VP	TP	Dp CeO₂ Sm	Dp NiO
	(m ²g⁻¹)	(cm³g⁻¹)	(nm)	(nm)	(nm)
CS	48	0,0945	9,15	17,25	
CSN5	19	0,0718	10,41	27,78	36,74
CSN10	14	0,0490	8,81	25,37	60,26
CSN20	16	0,0513	8,10	24,82	135,03
CSN5R	11	0,0541	13,51	24,04	35,02
CSN10R	7	0,0316	15,67	165,81	110,07
CSN20R	23	0,0824	8,23	42,58	302,47

Tabela 8. Valores de área específica (Sg), volume de poro (VP), tamanho do poro (TP) e (Dp) tamanho médio de cristalito dos materiais.

O material CeO₂.Sm apresentou cristalitos com tamanho médio de 17,25 nm, esse valor pode ser considerado um bom resultado considerando a rota de síntese utilizada. HUANG e colaboradores (2017) utilizaram essa mesma rota de síntese e produziram sólidos com tamanho médio de 100 nm. Ainda por meio do método de precipitação, SURESH e colaboradores (2013) prepararam óxido de cério com partículas de tamanho médio de 37 nm.

Considerando o tamanho médio de cristalito exibido pelo suporte, foi possível verificar uma variação desse parâmetro para valores maiores nos materiais contendo níquel e rutênio. Notou-se que o tamanho médio de cristalito do óxido de níquel aumentou com a elevação do teor desse metal, bem como a adição do rutênio triplicou os valores encontrados para os sólidos com 10 e 20% de níquel. Esse efeito sugere que a adição de rutênio aos

catalisadores de níquel provocou a formação de partículas maiores na maioria dos materiais. Isso pode ter ocorrido devido aos sucessivos tratamentos térmicos, visto que, enquanto o CeO₂-Sm foi calcinado apenas uma vez, os catalisadores de níquel/rutênio passaram por três tratamentos térmicos, o que pode ter promovido um processo de sinterização.

De acordo com a IUPAC, os sólidos são classificados em relação à sua porosidade, respeitando-se as faixas de tamanho dos poros: microporos (<2 nm); mesoporos (2 nm - 50 nm) e macroporos (>50 nm). Nesse contexto, os sólidos obtidos no presente trabalho apresentaram tamanho de poros na faixa de mesoporosos, como pode ser observado a partir dos valores de tamanho de poros (TP) destacados na Tabela 8 em que se observa uma variação de tamanho de poros na faixa de 8,10 a 15,67 nm.

Considerando os valores obtidos para o volume de poros, notou-se que ocorreu uma diminuição desse parâmetro nos catalisadores monometálicos e nos bimetálicos, em comparação com o suporte, sugerindo que as fases originadas após a adição dos metais ocuparam parte dos poros. A diminuição do volume de poro na amostra CSN10R foi superior a 50%, esse material apresentou cristalitos com tamanho médio em torno de 165 nm que podem ter obstruído os poros.

Figura 11. Efeito do teor de níquel sobre os valores de área superficial dos catalisadores monometálicos e bimetálicos.



As diferenças observadas nas propriedades texturais podem ser consequência do crescimento dos cristais, alterações na cela unitária, criação de defeitos, sinterização ou formações de fases segregadas.

A partir dos resultados de adsorção e dessorção de nitrogênio foi possível plotar as isotermas destacadas nas Figuras 12 e 13. Apesar das curvas apresentarem alguma semelhança com as isotermas do tipo IV da classificação IUPAC, bem como o tamanho de poro se encontrar na faixa de mesoporos, não é possível classificar as isotermas obtidas como do tipo IV por conta da diferença do formato a baixas pressões relativas, bem como a pouca quantidade adsorvida do gás a baixas pressões indica uma fraca interação adsorbato-adsorvente.

Os perfis das isotermas obtidas também são semelhantes ao tipo II da classificação IUPAC, tipicamente observadas em sólidos não porosos ou macroporosos. No entanto, as isotermas apresentam um laço de histerese que não é comum em isotermas do tipo II. O perfil clássico de isoterma para um sólido não poroso ou macroporoso não exibe curva de histerese, mas é conhecido que o processo de histerese pode ocorrer em alguns materiais, não porosos ou macroporosos, porque existe a possibilidade desses materiais conterem poros em uma ampla faixa de tamanhos incluindo microporos e mesoporos. O laço de histerese classificado como tipo H3 pode ser consequência de agregados de partículas que geraram poros em forma de fendas não rígidas. Essas isotermas, com perfil intermediário entre os tipos II e IV da classificação IUPAC, sugerem uma distribuição de poros heterogênea e podem ser classificadas como Tipo II b (ROUQUEROL et al., 1999; THOMMES et al., 2015) de acordo com a subdivisão ilustrada na Figura 14.

Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio suportados em óxido de cério dopado com samário: (a) CSN5, (b) CSN10 e (c) CSN20.



Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores bimetálicos (Ni/Ru), nas proporções de 5, 10 e 20% níquel e 1% rutênio suportados em óxido de cério dopado com samário: (a) CSN5R, (b) CSN10R e (c) CSN20R.



Figura 14. Subdivisão das Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio tipos I, II e IV (ROUQUEROL, 1999).



5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Considerando a síntese de novos materiais com propriedades catalíticas, faz-se necessário conhecer a morfologia dos mesmos, pois o tamanho de partícula e a porosidade exercem influência no desempenho. Neste sentido, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos produzidos, com vistas a conhecer a morfologia das partículas, bem como avaliar o efeito da presença e do aumento do teor níquel, além do efeito da adição de rutênio aos sólidos desenvolvidos neste trabalho.

As melhores imagens obtidas estão destacadas nas Figuras 15 a 21. Notou-se que foram produzidos sólidos sem uma morfologia definida, caracterizados por aglomerados de partículas com distribuição heterogênea de tamanhos e formas.

Nos catalisadores monometálicos, notou-se que a superfície das partículas do suporte foi recoberta de forma heterogênea por aglomerados. Esse efeito pode ser atribuído à deposição do óxido de níquel (NiO) na superfície da céria dopada com samário (CeO₂-Sm). Essas observações estão de acordo com as informações obtidas por difração de raios X, onde foi identificada a presença do óxido de níquel como uma fase segregada na estrutura desses materiais.





(a)

(b)

Figura 16. Micrografia da amostra CSN5 com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.



(a)

(b)

Figura 17. Micrografia da amostra CSN10 com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.



(a)

(b)

Figura 18. Micrografia da amostra CSN20 com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.





(a)

Figura 19. Micrografia da amostra CSN5R com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.



(a)

(b)

Figura 20. Micrografia da amostra CSN10R com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.



Figura 21. Micrografia da amostra CSN20R com ampliação de (a) 650x e (b) 8.000x.



(a)

(b)

As imagens dos sólidos bimetálicos demonstraram alterações na morfologia dos materiais ao comparar com os análogos monometálicos. Verificou-se a formação de placas semelhantes a pequenas escamas distribuídas de forma heterogênea sobre as partículas do suporte. Essas observações indicam que a adição de rutênio alterou a morfologia dos catalisadores.

CONCLUSÕES

6.1. Foram produzidos óxidos de cério dopado com samário (CeO₂-Sm) por meio da impregnação incipiente e por coprecipitação. As características apresentadas pelo sólido produzido por coprecipitação levaram a escolha do mesmo para ser utilizado como suporte do níquel e rutênio na síntese dos catalisadores monometálicos e bimetálicos propostos no presente trabalho.

6.2. Os difratogramas de raios X evidenciaram a formação da estrutura fluorita do óxido de cério em todos os materiais, essa estrutura manteve-se inalterada mesmo após a dopagem com samário, bem como após a deposição do níquel e do rutênio na superfície da céria. Foi identificada a fase NiO como uma fase segregada tanto nos catalisadores monometálicos quanto nos bimetálicos com teores de 10 e 20% de níquel. Não foi identificada nenhuma fase de rutênio, provavelmente por conta do baixo teor desse metal (1%).

6.3. A adição de níquel promoveu a diminuição nos parâmetros de rede da céria, sugerindo que a adição desse metal causou distorções no retículo cristalino desse material. Após a adição do rutênio, os parâmetros de rede retornaram a valores próximos ao padrão da céria, indicando que, mesmo em pequenas quantidades, esse metal foi capaz de promover uma estabilização da rede cristalina do óxido de cério, suavizando as tensões criadas pela adição do níquel.

6.4. Os catalisadores monometálicos de níquel apresentaram valores de área mais baixos que o suporte, sendo esse efeito proporcional ao aumento do teor desse metal. A adição do rutênio às amostras com 5% e 10% de níquel promoveu a diminuição da área, entretanto, a adição da mesma quantidade desse metal à amostra com 20% de níquel promoveu o aumento da área.

6.5. As características estruturais e texturais apresentadas pelos materiais sintetizados sinalizaram que os mesmos podem vir a se constituir em catalisadores alternativos para aplicação na reação de reforma do biogás à bordo de uma célula a combustível do tipo SOFC.

TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho sugere os seguintes temas para estudos futuros:

7.1. Produção de novos suportes à base de céria dopada com samário pelos métodos da combustão, método de Marcilly e método da microemulsão para avaliação da influência do método de preparação nas características físicas, químicas e catalíticas.

7.2. Produção de novos suportes à base de céria dopada com samário e um metal alcalino terroso para aumentar a condutividade iônica.

7.3. Síntese de novos catalisadores monometálicos e bimetálicos de níquel e rutênio com diferentes concentrações dos metais.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. M.; HOSSAIN, S.; AZAD, A. T.; PETRA, P. M. I.; BEGUM, F.; ERIKSSON, S. G.; AZAD, A. K. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, 353–368, 2018.

AGROFIOTIS, C.; VON STORCH, H.; ROEB, M.; SATTLER, C. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 29, p. 656-682, 2014.

AMADO, R. S.; MALTA, L.G.B.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1, p. 189–197, 2007.

ARABACI, A. Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5836–5842, 2015.

ARAÚJO, H. E. **BaCeO**₃ dopado com 5 % Mol Y₂O₃: sinterização, microestrutura e condutividade elétrica protônica / Huyrá Estevão de Araújo. – São Carlos. Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

ARGÜELLO, V. M. Solid oxide fuel cells processed by aqueous tape casting and constrained calendering. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, SC, 2013.

ARIAS, J. L. A. **Células a combustível de óxido sólido planares: processamento e avaliação do desempenho usando álcool como combustível**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, SC, 2012.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 911 p. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro, 2012.

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

BACANI, R. Síntese e caracterização de nanocatalisadores de ZrO₂-CeO₂/Ni para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido. 2014. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BAGOTSKY, V. S. Fuell Cells: Problems ans Solutions. Eletrochemical Society Series. John Wiley & Sons Inc., 2 ed., 2012.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, 73, no. 1, 373-380, 1951.

BONURA, G.; CANNILLA, C.; FRUSTERI, F. Ceria–gadolinia supported NiCu catalyst: A suitable system for dry reforming of biogas to feed a solid oxide fuel cell (SOFC). **Applied Catalysis B: Environmental**, 121-122, 135–147, 2012.

BRANCA, C.; KHOUZAMI, K.; WANDERLINGH, U.; D'ANGELO, G. Effect of intercalated chitosan/clay nanostructures on concentrated pluronic F127 solution: A FTIR-ATR, DSC and rheological study. **Journal of Colloid and Interface Science**, 517, 221–229, 2018.

BRUNAUER, S.; EMMET P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319, 1938.

CABRAL, A. C. T. Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de cério dopado com praseodímio – dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em materiais para engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itabira-MG, 2015.

CAJAS, D. P.C. Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição Ce0,8Gd0,2-xSmxO1,9 (x=0,00; 0,01; 0,03 e 0,05) para aplicações em células a combustível. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 140 p. 2017.

CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surface. **Science**, 309, p.713-714, 2005.

CHELLIAH, M.; RAYAPPAN, J. B. B.; KRISHNAN, U. M. Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach. **Journal of Applied Sciences**, 12(16), 1734-1737, 2012.

CHUNG, Y. S.; KIM, H.; YOON, H. C.; CHUNG, J. S.; SAMMES, N. M. Effects of manganese oxide addition on coking behavior of Ni/YSZ anodes for SOFCs. **Fuel Cell**, 2015.

CINCINELLI, A.; SCOPETANI, C.; CHELAZZI, D.; LOMBARDINI, E.; MARTELLINI, T.; KATSOYIANNIS, A.; FOSSI, M. C.; CORSOLINI, S. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): Occurrence, distribution and characterization by FTIR. **Chemosphere**, 175, 391–400, 2017.

DALTO, F. **Síntese e caraterização difeni-4-amina sulfonato de cério (III) e sua aplicação como precursor de CeO**₂ – Disertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espirito Santo, Vitória – ES. 2011.

DING, C.; LIN, H.; SATO, K.; HASHIDA, T. Synthesis of NiO–Ce0.9Gd0.1O1.95 nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cell anodes by co precipitation. **Scripta Materialia**, 254-256, 2009.

DING, H.; TAO, Z.; LIU, S.; YANG, Y. A redox-stable direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with Sr2FeNb0.2Mo0.8O6-δ double perovskite as anode material. **Journal** of Power Sources, 573-579, 2016.

DJURIČIĆ, B.; PICKERING, S. Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders. **Journal of the European Ceramic Society**, 19(11), 1925–1934, 1999.

ELMER, T.; WORALL, M.; WU, S.; RIFFAT, S. B. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 42, 913-931, 2015.

ERINI, N.; BEERMANN, V.; GOCYLA, M.; GLIECH, M.; HEGGEN, M.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; STRASSER, P. The Effect of Surface Site Ensembles on the Activity and Selectivity of Ethanol Electrooxidation by Octahedral PtNiRh Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, 129(23), 6633–6638, 2017. FERNANDES, E. S. Estudo da sinterização de CeO(1 – x)GdxO2-(x/2)(x = 0; 0,1;
0,2) pela técnica de campo elétrico assistido – Tese (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, 2016.

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

GALDO J. United States Department of Energy Headquarters, Bologna **Conference on Fuel Cells**. Italy. May 31–June 01, 2001.

GALEMBECK, A.; GUSHIKEM, Y. Preparação de óxidos com estrutura espinélio: uma introdução à difratometria de Raios-X, **Química Nova**, 19(2), 1996.

GAMBLE, S. Fabrication-microstructure-performance relationships of reversible solid oxide fuel cell electrodes-review. **Materials Science and Technology**, 27:1485–97, 2011.

GIAROLA, S.; FORTE, O.; LANZINI, A.; GANDIGLIO, M.; SANTARELLI, M.; HAWKES, A. Techno-economic assessment of biogas-fed solid oxide fuel cell combined heat and power system at industrial scale. **Applied Energy**, 211, 689–704, 2018.

GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. Journal of Catalysis. v. 216, n. 1–2, pp. 477-486, 2003.

GUZZELLA, L.; ONDER, C. H. Introduction to Modeling and Control of Internal Combustion Engine Systems, vol. 1. **Springer**. 2 ed., 2009.

HAKIRI, R.; AMEUR, I.; ABID, S.; DERBEL, N. Synthesis, X-Ray Structural, Hirshfeld surface analysis, FTIR, MEP and NBO analysis using DFT study of a 4-chlorobenzylammonium nitrate $(C_7CIH_9N)^+(NO_3)^-$, Journal of Molecular Structure, 1164, 486-492, 2018.

HALABI, M. H.; CROON, M. H. J. M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P. D; SCHOUTEN, J. C. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-

zirconia supported rhodium. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 68–79, 2010.

HARSHINI, D.; LEE, D. H.; JEONG, J.; KIM, Y.; NAM, S. W.; HAM, H. C.; HAN, J. E.; LIM, T. H.; YOON, C. W. Enhanced oxygen storage capacity of Ce0.65Hf0.25M0.1O2- δ (M=rare earth elements): Applications to methane steam reforming with high coking resistance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 415–423, 2014.

HEDAYAT, N.; DU, Y.; ILKHANI, H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 77, 1221–1239, 2017.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Quimica Nova**. São Paulo: Soc Brasileira Quimica, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HOLLAS, J. M. Modern Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2013.

HOSPODAROVA, V.; SINGOVSZKA, E.; STEVULOVA, N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. **American Journal of Analytical Chemistry**, 9, 303-310, 2018.

HUANG, X.; LIU, H.; LIU, J.; LIU, H. Synthesis of micro sphere CeO 2 by a chemical precipitation method with enhanced electrochemical performance. **Materials Letters**, 193, 115–118, 2017.

HUI, S.; ROLLER, J.; YICK, S.; ZHANG, X.; DECÈS-PETIT, C.; XIE, Y.; MARIC, R.; GHOSH, D. "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes," **Journal of Power Sources**, vol. 172, no. 2, p. 493–502, 2007.

IDERIS, A.; CROISET, E.; PRITZKER, M.; AMIN, A. Direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with Ni-SDC anode-supported cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42(36), 23118–23129, 2017.

INABA, H.; TAGAWA, H. Céria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 2738, n. 95, p. 1–16, 1996.

INOUE, Y.; HARA, K.; OKUDAIRA, K.; ITO, H.; NINOMIYA, Y.; NAMIOKA, T. The effect of ceria content in nickel–ceria composite anode catalysts on the discharge performance for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. I.], p. 1–8, 2017.

ISLAM, S.; HILL, J. M. Barium oxide promoted Ni/YSZ solid-oxide fuel cells for direct utilization of methane. **Journal of Materials Chemistry** A, 2, p. 1922-1929, 2014.

JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells, **Chemistry of Materials**, vol. 22, pp. 660-674, 2010.

JOY, B. Influence of Capping Agent on Structural and Optical Properties of Erium Oxide Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation and Green Method. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology, 6(1), 2018.

KIM, J. S.; S. I. PYUN, S. I. Kinetics of oxygen reduction at composite electrodes with controlled three-phase boundaries by patterning YSZ column, **Electrochimica Acta**, 54, 952–960, 2009.

KOETTGEN, J.; SCHMIDT, P. C.; BUČKO, T.; MARTIN, M. Ab initio calculation of the migration free energy of oxygen diffusion in pure and samarium-doped ceria. **Physical Review B**, 97(2), 2018.

KÖK, M. V.; VARFOLOMEEV, M. A.; NURGALIEV, D. K. Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 154, 537–542, 2017.

KOSINSKI, M. R.; BAKER, R. T. Preparation and property–performance relationships in samarium-doped ceria nanopowders for solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of Power Sources**, 196(5), 2498–2512, 2011.

LANGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability, **Journal of the American Ceramic Society**. 72 [1] 3-15, 1989.

LANZINI, A.; LEONE, P. Experimental investigation of direct internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2010.

LEE, D.; MYUNG, J.; TAN, J.; HYUN, S.-H.; IRVINE, J. T. S.; KIM, J.; MOON, J. Direct methane solid oxide fuel cells based on catalytic partial oxidation enabling complete coking tolerance of Ni-based anodes. **Journal of Power Sources**, 345, 30–40, 2017.

LI, Y.; BIAN, Y.; QIN, H.; ZHANG, Y.; BIAN, Z. Photocatalytic reduction behavior of hexavalent chromium on hydroxyl modified titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, 206, 293–299, 2017.

LIESE, E. A.; GEMMEN, R. S. Performance Comparison of Internal Reforming Against External Reforming in a Solid Oxide Fuel Cell, Gas Turbine Hybrid System. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, 127(1), 86, 2005.

LIU, Y.; MUSHTAQ, M. N.; ZHANG, W.; TENG, A.; LIU, X. Single-phase electronicionic conducting Sm³⁺ /Pr³⁺ /Nd³⁺ triple-doped ceria for new generation fuel cell technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43(28), 12817–12824, 2018.

LO FARO, M.; REIS, R. M.; SAGLIETTI, G. G. A.; OLIVEIRA, V. L.; ZIGNANI, S. C.; TROCINO, S.; MAISANO, S.; TICIANELLI, E. A.; HODNIK, N.; RUIZ-ZEPEDA, F.; A. S. ARICÒ. Solid oxide fuel cells fed with dry ethanol: The effect of a perovskite protective anodic layer containing dispersed Ni-alloy @ FeOx core-shell nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, 220, 98–110, 2018.

MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.; BALANI, K. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.

MANDAL, B.; MONDAL, A.; RAY, S. S.; KUNDU, A. Sm doped mesoporous CeO2 nanocrystals: aqueous solution-based surfactant assisted low temperature synthesis, characterization and their improved autocatalytic activity; **Dalton Transactions**, 45(4), 1679-1692, 2016.

MENG, B.; ZHANG, H.; ZHAO, Z.; WANG, X.; JIN, Y.; LIU, S. A novel LaGa0.65Mg0.15Ni0.20O3–δ perovskite catalyst with high performance for the partial oxidation of methane to syngas. **Catalysis Today**. 259, Part 2: p. 388-392, 2014.

MINH, N. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. **Solid State lonics**, 174(1-4), 271–277, 2004.

MORALES, J. C. R.; VAZQUEZ, J. C.; LOPÉZ, D. M.; MARTINEZ, J. P.; COLL, D. P.; NUNEZ, P.; SAVANIU, C.; PLACERES, C. R.; DORTA, V.; PEREZ, B.B. SOFC: Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos. **Centro de la Cultura Popular Canaria**, 2008.

NAHAR, G.; MOTE, D.; DUPONT, V. Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 76, 1032–1052, 2017.

PAPURELLO, D.; BORCHIELLINI, R.; BARESCHINO, P.; CHIODO, V.; FRENI, S.; LANZINI A. Performance of a solid oxide fuel cell short-stack with biogas feeding. **Applied Energy**, 254-263, 2014.

POLYCHRONOPOULOU, K.; ZEDAN, A. F.; KATSIOTIS, M. S.; BAKER, M. A.; ALKHOORI, A. A.; ALQARADAWI, S. Y.; HINDER, S. J.; ALHASSAN, S. Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO₂ and Ce_xSm_{1-x}O₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation. **Molecular Catalysis**, 428, 41–55, 2017.

PRABAHARAN, D. M. D. M.; SADAIYANDI, K.; MAHENDRAN, M.; SAGADEVAN, S. Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. **Materials Research**, 19(2), 478–482, 2016.

PRADO-GONJAL, J.; HEUGUET, R.; MUÑOZ-GIL, D.; RIVERA-CALZADA, A.; MARINEL, S.; MORÁN, E.; SCHMIDT, R. Microwave synthesis & sintering of Sm and Ca co-doped ceria ceramics. International Journal of Hydrogen Energy, 40(45), 15640–15651, 2015.

RAMADHANI, F., HUSSAIN, M. A., MOKHLIS, H.; HAJIMOLANA, S. Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 76 (January), 460–484, 2017.

ROTARU, C. G.; POSTOLE, G.; FLOREA, M.; MATEI-RUTKOVSKA, F.; PÂRVULESCU, V. I.; GELIN, P. Dry reforming of methane on ceria prepared by modified precipitation route. **Applied Catalysis A: General**, 494, 29–40, 2015.

ROY, A.; STEGEMANN, J. A. Nickel speciation in cement-stabilized/solidified metal treatment filtercakes. **Journal of Hazardous Materials**, 321, 353–361, 2017.

SANE, P. K.; TAMBAT, S.; SONTAKKE, S.; NEMADE, P. Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(4), 4476–4489, 2018.

SANTOS, T. H.; GRILO, J. P. F.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; FONSECA, F. C.; MACEDO, D. A. Structure, densification and electrical properties of Gd³⁺ and Cu²⁺ codoped ceria solid electrolytes for SOFC applications: Effects of Gd₂O₃ content. **Ceramics International**, 44(3), 2745–2751, 2018.

SCHULTZ, E. L.; SOARES, I. P., Reforma do biogás – revisão. Circular Técnica Nº 14. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), 2014.

SENGODAN, S.; LAN, R.; HUMPHREYS, J.; DU, D.; XU, W.; WANG, H.; TAO, S. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, 761–780, 2018.

SERRA, E. T.; FURTADO, J. G. M.; SOARES, G. F. W.; CODECEIRA NETO, A. **Células a combustível: Uma alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro**. RJ: Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, 186 p., 2005.

SHAIKH, S. P. S; MUCHTAR A.; SOMALU, M. R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 51, 1-8, 2015.

SHANG, X.; DENG, D.; WANG, X.; XUAN, W.; ZOU, X.; DING, W.; LU, X. Enhanced low-temperature activity for CO 2 methanation over Ru doped the Ni/Ce x Zr (1 - x) O 2 catalysts prepared by one-pot hydrolysis method. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43(14), 7179–7189, 2018.

SHARMA, S.; HU, Z.; ZHANG, P.; MCFARLAND, E. W.; METIU, H. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. **Journal of Catalysis**, 278(2), 297–309, 2011.

SHIRATORI, Y.; OSHIMA, T.; SASAKI, K. Feasibility of direct-biogas {SOFC}. International Journal of Hydrogen Energy, 16–21, 2008.

SILVA, F. S.; SOUZA, T. M. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42(41), 26020–26036, 2017.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, 2008.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305–313, 2000.

SONI, S.; KUMAR, S.; DALELA, B.; KUMAR, S.; ALVI, P. A.; DALELA, S. Defects and oxygen vacancies tailored structural and optical properties in CeO 2 nanoparticles doped with Sm³⁺ cation. **Journal of Alloys and Compounds**, 752, 520–531, 2018.

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

SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, 2007.

SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO2 nanoparticles by chemical precipitation method. **Applied Surface Science**, 273, 457–464, 2013.

TAKEGUCHI, T.; KANI, Y.; YANO, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K.; TSUJIMOTO, K. Study on steam reforming of CH4 and C2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. **Journal of Power Sources**, 2002.

TANWAR, K.; JAISWAL, N.; KUMAR, D.; PARKASH, O. Synthesis & characterization of Dy and Ca Co-doped ceria based solid electrolytes for IT-SOFCs. **Journal of Alloys and Compounds**, 684, 683–690, 2016.

VITA, A.; PINO, L.; CIPITÌ, F.; LAGANÀ, M.; RECUPERO, V. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO2 catalysts: Optimal

operative condition and effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, 127, 47–58, 2014.

WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, **Science**, vol. 334, pp. 935-939, 2011.

WANG, S.; WANG, P. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/AI-layered double hydroxides in water, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 292, 131–138, 2007.

WANG, W.; RAN, R.; SHAO, Z. Combustion-synthesized Ru–Al2O3 composites as anode catalyst layer of a solid oxide fuel cell operating on methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2011.

WU, Y.-C.; CHEN, W.-Y. Fabrication and characterization of Ca2+, Sr2+, Ba2+, Sm3+, and La3+ co-doped ceria-based electrolyte powders for low-temperature anode-supported solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018.

XIA, M.; JIA, L.; LI, J.; LIU, Y.; WANG, X.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. Effects of co-doped barium cerate additive on morphology, conductivity and electrochemical properties of samarium doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018.

XIONG, L.; WANG, S.; WANG, Z.; WEN, T. Effect of samarium doped ceria nanoparticles impregnation on the performance of anode supported SOFC with (Pr0.7Ca0.3)0.9MnO3– δ cathode. **Journal of Rare Earths**, 28(1), 96–99, 2010.

YUSUF, S. N. F.; AZZAHARI, A. D.; SELVANATHAN, V.; YAHYA, R.; CAREEM, M. A.; AROF, A. K. Improvement of N -phthaloylchitosan based gel polymer electrolyte in dyesensitized solar cells using a binary salt system. **Carbohydrate Polymers**, 157, 938– 944, 2017.

ZAPATA, F.; GARCÍA-RUIZ, C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 189, 535-542, 2017.

ZHAN, Z.; BARNETT, S. A. An octane-fueled solid oxide fuel cell. **Science**, 308, 844–7, 2005.

ZHANG, F.; WANG, P.; KOBERSTEIN, J.; KHALID, S.; CHAN, S.-W. Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy. **Surface Science**, 563(1-3), 74–82, 2004.