

MATERIAIS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO PARA OPERAÇÃO COM COMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS E ÁLCOOIS – PARTE I: ENGENHARIA MICROESTRUTURAL¹

José Geraldo de Melo Furtado²
Taisa Eva Fuziger Gutierrez³
Alisson Kwiatkowski da Silva⁴
Rodrigo Dias⁵

Resumo

Células a combustível são os mais eficientes geradores de energia conhecidos e células a combustível de óxido sólido (SOFC) são as mais promissoras como sistema de cogeração com perspectivas de operação com diversos combustíveis. O cerne de uma SOFC é um dispositivo material, de estado sólido (o conjugado eletrodos-eletrólito), do qual emerge seu comportamento. O desenvolvimento dos materiais dos eletrodos (anodo e catodo) e do eletrólito de forma que estes possam operar de forma estável com combustíveis diferentes do hidrogênio é um objetivo central da pesquisa em SOFC. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é evidenciar as características microestruturais destes materiais para uso de combustíveis hidrocarbônicos e alcoóis em SOFC. O conjugado do estado da arte, Ni/YSZ-(YSZ)-LSM, é confrontado com os desenvolvimentos e aspectos microestruturais de alguns sistemas alternativos ou complementares, notadamente resultados com variantes do sistema Cu-Céria-YSZ são reportados.

Palavras-chave: Células a combustível; Eletrodos funcionais; Eletrocerâmicas; Caracterização microestrutural.

MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS OPERATING WITH HYDROCARBON AND ALCOHOL FUELS – PART I: MICROSTRUCTURAL ENGINEERING

Abstract

Fuel cells are the most efficient power generators and solid oxide fuel cells (SOFC) are the most promising as cogeneration system with prospects for operation with various fuels. The core of a SOFC is a device material, solid state (conjugate electrodes-electrolyte), which emerges their behavior. The development of materials of electrodes (anode and cathode) and the electrolyte so that they can operate stably with fuels other than hydrogen is a central goal of research in SOFC. Thus, the aim of this work is to show the microstructural characteristics of these materials for use in hydrocarbon fuels and alcohols in SOFC. The state of the art composite, Ni/YSZ-(YSZ)-LSM, is faced with microstructural features and developments of alternative or complementary some systems, especially with results of the Cu-Ceria-YSZ are reported.

Key words: Fuel cells; Functional electrodes; Electroceramics; Microstructural characterization.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Químico, D.Sc.. Pesquisador do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheira Química, M.Sc. Doutoranda, CEPEL. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro de Materiais. Mestrando, CEPEL. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Físico. Técnico especialista do CEPEL. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) é um dos tipos de célula a combustível (CaC), equipamento este capaz de converter a energia química de um combustível em energia elétrica sem passar pelos ciclos termo-mecânico-elétrico de conversão indireta.⁽¹⁾ As CaCOS são uma promissora tecnologia para geração de energia elétrica, constituindo-se, em conjunto com a célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF), na classe de CaC de alta temperatura de operação, que têm sido consideradas adequadas para aplicações em geração estacionária de energia em sistemas de cogeração, híbridos e de operação em ciclo combinado.^(1,2) Um sistema CaCOS é constituído de pelo menos sete componentes básicos: a alimentação de combustível, o anodo (eletrodo sede da oxidação), o eletrólito (separando os dois eletrodos), o catodo (eletrodo sede da redução), a alimentação do agente oxidante (normalmente ar) e dois interconectores, que possibilitam a conexão elétrica das CaCOS unitárias, formando um empilhamento (*stack*) de CaCOS, conforme mostrado na Figura 1.⁽²⁻⁴⁾ O conjunto formado pelos dois eletrodos (anodo e catodo) e pelo eletrólito, conhecido como conjugado eletrodos-eletrólito (CEE), já exhibe o comportamento eletroquímico-energético de uma CaCOS, sendo, por assim dizer, o cerne da CaCOS.

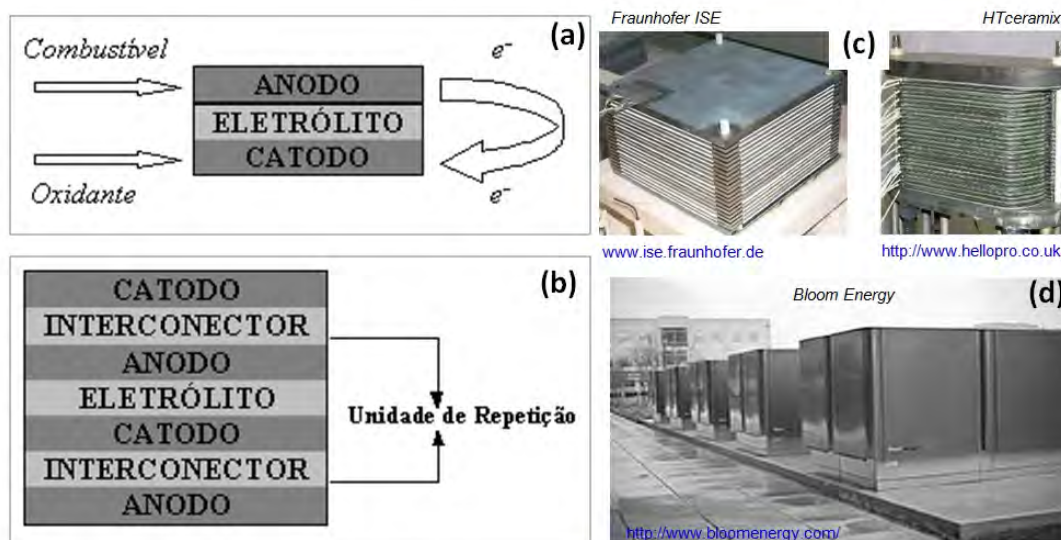


Figura 1. (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível;⁽³⁾ (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS);⁽³⁾ Exemplos de (c) empilhamentos e (d) um sistema completo de células a combustível de óxido sólido.

Como na maioria das CaC, também para as CaCOS o combustível precípua é o hidrogênio (H₂), o qual uma vez alimentado ao anodo da CaCOS (com oxigênio ou ar sendo alimentado ao catodo) resulta na geração de energia elétrica como produto principal, na formação de vapor d'água como subproduto e na disponibilização de rejeito térmico de alta qualidade termodinâmica, o qual pode ser aproveitado para integração térmica e/ou para geração elétrica secundária. O CEE característico do estado-da-arte das CaCOS, resultado de mais de três décadas de desenvolvimento,^(5,6) tem como material do anodo o *cermet* (ceramal) formado por níquel metálico e zircônia estabilizada com ítria (comumente designado como Ni-YSZ), como material catódico a manganita de lantânio dopada com estrôncio

(LSM) e como eletrólito a própria zircônia estabilizada com ítria (YSZ), o condutor iônico componente do *cermet* anódico. No anodo da CaCOS se estabelece uma zona, essencialmente pontual, a Região de Tripla Fase (RTF), resultante do contato entre a partícula metálica (no caso Ni) e o condutor iônico (no caso YSZ) com a fase gasosa (o combustível); situação semelhante ocorre no catodo envolvendo os respectivos materiais catódicos e a fase gasosa oxidante.

Ocorre que este CEE é adequado para operação com hidrogênio como combustível e a alimentação de outros combustíveis hidrocarbônicos (de forma geral, $C_xH_yO_zN_k$) – os quais apresentam maior disponibilidade, uma vez que o hidrogênio não é um combustível primário – resulta na formação de compostos de carbono e em sua deposição sobre pontos da estrutura anódica, reduzindo severamente a eficiência da CaCOS e incrementando sobremaneira a degradação do dispositivo, o que leva ao seu colapso estrutural.^(5,7) Adicionalmente, o sistema Ni/NiO-YSZ é muito sensível à presença de compostos sulfurados presentes em muitos combustíveis. Dessa forma, nos últimos anos têm sido intensas as atividades de pesquisa e desenvolvimento relacionadas a novos materiais e configurações para CEE, principalmente ao anodo, para uso em CaCOS que possam ser alimentadas com combustíveis do tipo $C_xH_yO_zN_k$ (metano, gás natural, propano, biogás, gás de síntese, etanol, metanol, etc.).⁽⁵⁻¹⁰⁾

Em linhas gerais, duas são as abordagens que têm sido mais consideradas: (i) Se procura substituir o Ni por outro elemento metálico que não seja tão efetivo (idealmente, não atue) quanto o Ni na catálise da ligação carbono-carbono de forma a minimizar a formação e deposição de compostos de carbono e/ou (ii) também se procura substitutos para o condutor iônico componente do *cermet* anódico de forma a maximizar a compatibilidade e estabilidade (aumentando a vida útil do dispositivo) físico-química do sistema anodo-eletrólito (também comumente designado como bicamada).

Esta tendência ao desenvolvimento de novos anodos e CEE soma-se a outra: a de redução da temperatura de operação das CaCOS da faixa de 900-1000^oC para a de 600-800^oC, em função de aperfeiçoamentos construtivos do dispositivo que permitiram o emprego de eletrólitos de reduzidas espessuras, os quais não necessitam de temperaturas de operação tão elevadas quanto àquelas da primeira geração de CaCOS, tornando-se assim possível utilizar-se interconectores metálicos ao invés dos interconectores cerâmicos à base de cromita de lantânio, o que pode representar significativos ganhos em termos da fabricação e do desempenho operacional das CaCOS.⁽⁴⁻⁶⁾ Contudo, isto também obriga os materiais constituintes do CEE a apresentarem propriedades (eletrônicas, iônicas, eletrocatalíticas) superiores, uma vez que ocorrerá redução do impacto da força motriz de origem térmica sobre os processos reacionais, difusionais e condutivos que ocorrem no interior do CEE. É particularmente importante que os novos desenvolvimentos não ocasionem incrementos da resistência elétrica de contato (REC) entre os componentes da CaCOS e da resistência elétrica específica por área (REA) de cada componente, causando perda de desempenho e favorecendo a degradação do dispositivo.⁽⁵⁾ De fato, estes desenvolvimentos devem mesmo proporcionar a redução da REC e da REA de forma a aumentar a eficiência, a durabilidade e proporcionar condições para redução de tamanho e de custos dos sistemas CaCOS. Muitos são os materiais e diversos seus processos fabricação que têm sido investigados com o intuito de se desenvolver anodos, CEE e CaCOS capazes de operar com combustíveis hidrocarbônicos, idealmente que sejam multicompostos de forma a apresentar grande flexibilidade no que diz respeito à alimentação do

combustível, visto ser esta a situação ideal, tanto que esta característica de possível flexibilidade de uso de combustíveis tem sido apontada como a chave para o sucesso das CaCOS.⁽⁸⁾ Revisões abrangentes acerca destes materiais e técnicas de produção podem ser encontradas nos trabalhos de Jacobson⁽⁵⁾ e Gorte e Vohs.⁽¹⁰⁾ Neste contexto, no presente trabalho são avaliadas características microestruturais de anodos convencionais de CaCOS frente a uma comparação com aspectos microestruturais característicos de anodos que podem ser considerados para aplicação em CaCOS capazes de operar com combustíveis hidrocarbônicos, particularmente aos sistemas bicamadas que utilizam terras-raras, os quais têm sido investigados no Cepel (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica).⁽¹¹⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho os estudos foram efetuados com sistemas anodo/eletrólito Ni-YSZ/YSZ, Ni-CeO₂/ERC, onde ERC indica a ceria dopada com terras-raras, além de sistemas mistos com o uso de cobre como metal catalítico. Os respectivos pós cerâmicos dos eletrólitos foram sintetizados, conforme procedimento ilustrado na Figura 2, e aplicados para confecção dos anodos e bicamadas de interesse.

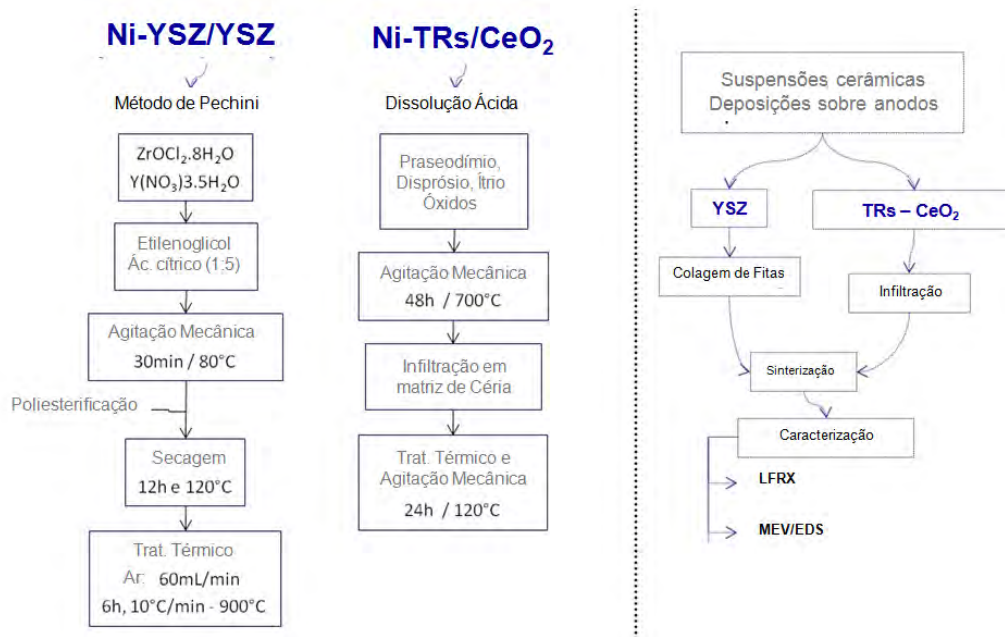


Figura 2. Esquema acerca da preparação e caracterização dos sistemas e amostras estudados neste trabalho.

Para a síntese da YSZ foi empregado o método de Pechini, usando oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) e nitrato de ítrio (Y(NO₃)₃.5H₂O), os quais foram dissolvidos em etilenoglicol com adição de ácido cítrico na razão molar de 1:5. A mistura passou por agitação por cerca de 30 minutos sob aquecimento a 80°C, para promover a polimerização. O gel obtido foi mantido a 180°C por 12 horas. O pó resultante foi calcinado a 900°C por 6h sob aquecimento a 10°C/min, em fluxo de ar com 60 mL/min. O sistema ERC foi obtido a partir da digestão ácida da mistura de óxidos de terras-raras (praseodímio, disprósio e ítrio) sob agitação a 70°C por 48 horas e subsequente infiltração dessa mistura numa matriz de pó de céria, com aquecimento a 120°C e sob agitação por 24 horas. As respectivas suspensões foram então preparadas e condicionadas para deposição por colagem de fitas (YSZ) e por

filtração (ERC) sobre os respectivos materiais/*cermets* anódicos. Os sistemas foram então sinterizados e preparados para caracterização microestrutural, mediante procedimentos ceramográficos, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e fluorescência de raios-X aplicada a pontos locais da microestrutura (LFRX).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Exemplos de microestruturas de um anodo convencional podem ser vistos nas fotomicrografias mostradas na Figura 3, evidenciando a natureza porosa da microestrutura, a qual é essencial para proporcionar percolação e difusão dos gases e o estabelecimento da RTF, proporcionando também estabilidade térmica ao dispositivo. Com efeito, as características da região de transição entre o anodo poroso e o denso eletrólito, as quais caracterizam a interface Ni-YSZ/YSZ, são críticas para a otimização do desempenho e da estabilidade de uma CaCOS.^(5,7) Estas características devem ser tais que proporcionem conexão elétrica disponível para o transporte iônico nesta interface, sem a existência de descontinuidades que resultam no estabelecimento de impedâncias locais. Neste sentido, o elevado grau de densificação do eletrólito é também essencial, bem como o caráter de dispersão do componente metálico do *cermet*.

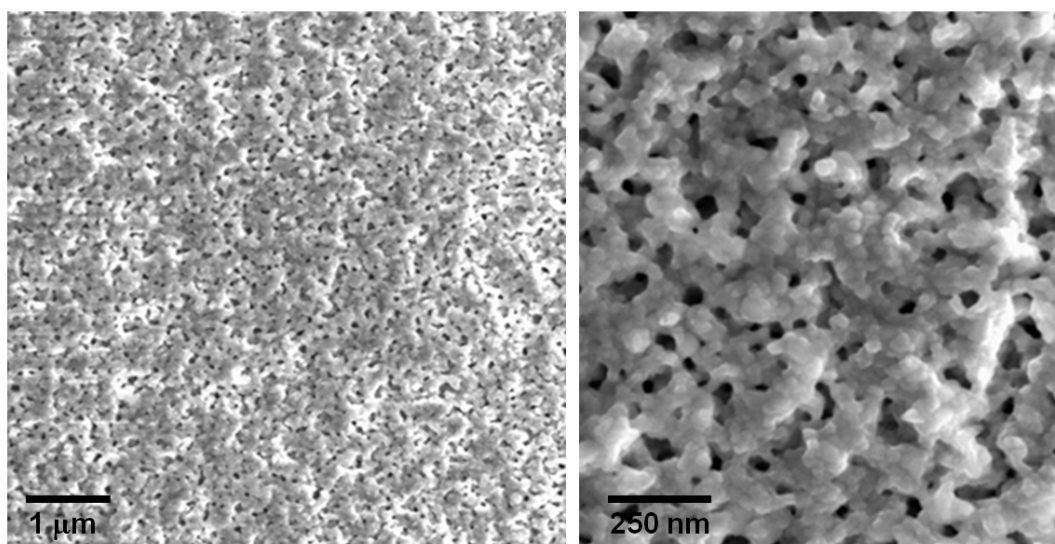


Figura 3. Fotomicrografias (MEV, elétrons secundários) do eletrodo anódico conjugado Ni-YSZ.

O anodo de uma CaCOS, componente sede da oxidação do combustível, apresenta dessa forma a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com a participação dos íons O^{2-} vindos do catodo, devendo também fornecer as trajetórias para que os elétrons sejam transportados dos sítios reacionais na interface anodo/eletrólito para os interconectores da CaCOS que fazem a conexão elétrica das células unitárias. De fato, estas interfaces compreendem os sítios e suas microvizinhanças onde os condutores eletrônico (catalisador metálico) e iônico interagem com a fase gasosa possibilitando a efetiva ocorrência da oxidação electrocatalítica. Dessa forma, estas interfaces são as Regiões de Tripla Fase (RTF) ou Regiões de Contato Triplo (RCT) que condicionam fortemente o comportamento das CaCOS.^(5,6)

A Figura 4a ilustra esquematicamente o estabelecimento da RTF, num sistema anódico convencional (Ni-YSZ), entre as partículas metálicas (de Ni) e o condutor

iônico nas vizinhanças do próprio eletrólito quando da presença do combustível (no caso, H_2) – região e ponto indicados pelo círculo vermelho e pelo asterisco na Figura 4a. Contudo, quando se utiliza um combustível hidrocarbônico, o carbono será depositado sobre os sítios metálicos promovendo desativação catalítica e alterações nas propriedades estruturais e condutivas locais. Entretanto, na Figura 4b vê-se um sistema anódico no qual os condutores eletrônico e iônico foram substituídos por um condutor misto iônico-eletrônico (MIEC, *mixed ionic and electronic conductors*) resultando no fato de que a interface MIEC/eletrólito pode então ser intensamente ampliada em relação ao caso anterior, não havendo mais uma RTF típica, mas sim uma extensa fronteira bifásica (indicada na Figura 4b pela fronteira em azul e pelo maior número de asteriscos) ativa e que proporcionará o contato do MIEC com a fase gasosa. Este arranjo, com base na introdução do MIEC, proporciona maiores homogeneidade e densidade superficial da distribuição de íons e elétrons na estrutura anódica e, como um resultado, incrementa significativamente os processos de condução e de difusão, proporcionando uma rede estrutural muito mais ampla para a coleta de cargas elétricas, tal como evidenciado pelo esquema da Figura 4c, aumentando assim a atividade eletrocatalítica e o desempenho da CaCOS.

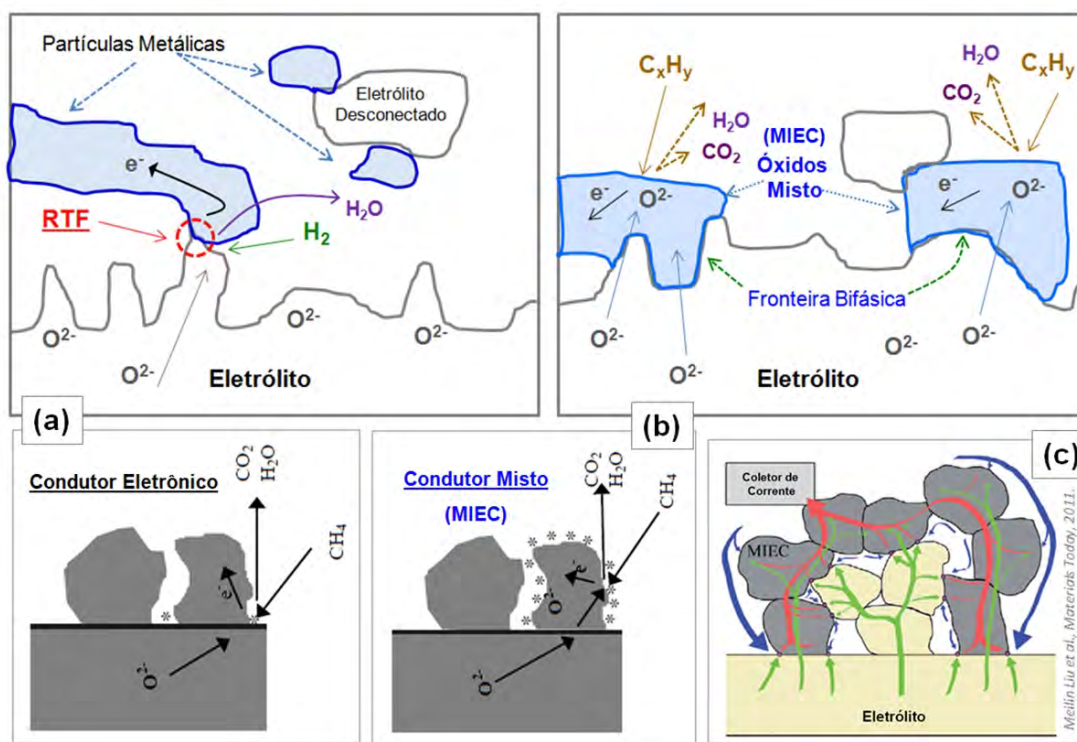


Figura 4. Representações esquemáticas acerca de estruturas anódicas e bicamadas anodo/eletrólito em CaCOS: (a) anodo convencional enfatizando a região de tripla fase (RTF);^(5,6) (b) anodos baseados em condutores mistos, enfatizando o estabelecimento de ampla fronteira bifásica;^(5,6) (c) a presença dos condutores mistos incrementa significativamente a coleta de cargas elétricas.

Dessa forma, o sistema bifásico mostrado nas Figuras 4b e 4c pode ser considerado uma evolução microestrutural dos sistemas convencionais. A Figura 5 apresenta uma fotomicrografia característica do sistema convencional conjugado anodo/eletrólito Ni-YSZ/YSZ, mostrando resultados acerca dos perfis elementares obtidos com a microanálise por EDS podem ser vistos na Figura 5, onde a composição elementar foi avaliada ao longo da linha amarela mostrada sobre a

fotomicrografia, com início no interior de um grão de YSZ e término na região anódica distante da interface YSZ/eletrólito, mas ainda na zona reacional da estrutura porosa anódica. Os espectros EDS ao longo desta linha, para os elementos Zr, Y e Ni são mostrados respectivamente nas Figuras 5b, 5c e 5d e os resultados indicam ausência de interpenetração, visto que essencialmente o Ni não foi detectado na área do eletrólito (Figura 5d), apresentando um perfil praticamente complementar ao do Zr (Figura 5b). Depois da interface eletrólito/eletrodo e contagem de Ni é consideravelmente elevada e, com base na imagem da Figura 5a nota-se que o Ni encontra-se bem disperso na zona reacional. Por outro lado, o Y apresenta um perfil de caráter anfótero, sendo encontrado em níveis comparáveis (ainda que ligeiramente maior na área do eletrólito) em ambos os lados da interface eletrólito/anodo. A ausência de interpenetração de Ni pode ser um indicativo de condições adequadas de processamento, mas ainda existe considerável porosidade remanescente no eletrólito, tal como também notado no trabalho de Nakajo et al.,⁽¹²⁾ visto que a difusão do Ni no interior da camada do eletrólito pode resultar em falhas da CaCOS em altas temperaturas e, além disso, a porosidade é um fator que também resulta em perda de eficiência do eletrólito.^(6,10,12)

De forma complementar, a Tabela 1 apresenta os resultados da análise de fluorescência de raios-X relacionados às regiões (quadrados) que aparecem na fotomicrografia da Figura 4a. Como pode ser visto pelos resultados numéricos mostrados na Tabela 1, a área do quadrado vermelho apresenta a típica composição da cerâmica YSZ, enquanto os quadrados verde e branco estão relacionados com a composição da estrutura anódica, mostrando maior presença de Ni (cerca de duas vezes maior) na área mais próxima ao eletrólito (quadrado verde), onde deve ser mais intensa a oxidação do combustível. Também neste caso a concentração de ítrio é maior, indicando efetivamente o estabelecimento da RTF. A área do quadrado azul representa a região da interface eletrólito/eletrodo, apresentando uma redução da ordem de 28% na concentração de Y em relação ao cerne do eletrólito, bem como uma concentração de Ni cerca de dez vezes menor do que aquela associada ao quadrado verde. Certamente o incremento dessa concentração pode proporcionar o aumento do desempenho eletroquímico e eletrotérmico da CaCOS.^(10,12,13)

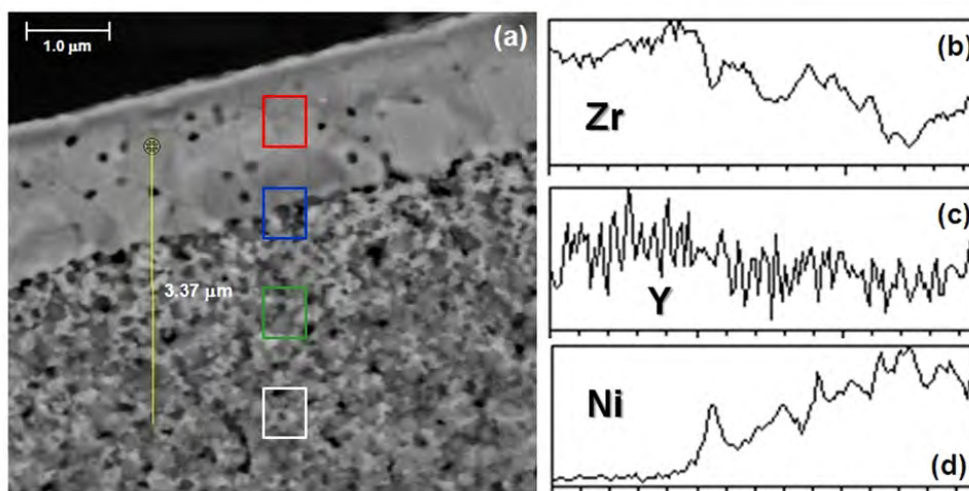


Figura 5. Análise microestrutural MEV-EDS: (a) Imagem sob elétrons retroespalhados da bicamada Ni-YSZ/YSZ mostrando a região interfacial, zona de reação, bem como a linha amarela onde a análise EDS foi efetuada; Espectros EDS para (b) Zr, (c) Y, e (d) Ni. Os quadrados coloridos mostrados em 4(a) delimitam as áreas investigadas por LFRX.

Tabela 1. Resultados da análise por LFRX da microestrutura mostrada na Figura 5a

Regiões/Quadrados (na Fig. 5)	Composição elementar média (% em massa)		
	Zr	Y	Ni
vermelho	87,4 ± 0,2	12,6 ± 0,5	0
azul	90,1 ± 0,1	9,1 ± 0,3	0,8 ± 0,1
verde	85,2 ± 0,5	7,2 ± 0,3	7,6 ± 1,8
branco	89,3 ± 0,2	5,9 ± 0,4	4,8 ± 0,8

A Figura 6 mostra uma fotomicrografia da microestrutura de um conjugado ERC-Ni e sua análise química obtida por EDS da camada do eletrólito. A microestrutura mostra uma crescente distribuição de porosidade a partir do topo para o cerne da estrutura anódica, indicando a elevada densificação da menor camada do eletrólito e a estrutura porosa da zona reacional anódica. Da mesma forma como mostrado na Figura 5 e na Tabela 1, a Tabela 2 os resultados de fluorescência de raios-X relacionados às áreas quadráticas que aparecem na Figura 6. Embora não tenha sido detectado a presença de Ni na região superior do eletrólito, os resultados da Tabela 2 não mostram uma diferenciação da composição tão bem estabelecida quanto àquela que emerge dos resultados apresentados na Tabela 1. De fato, por exemplo, as diferenças nos níveis de terras-raras ao longo da espessura do dispositivo são pequenas. Possivelmente, este aspecto está relacionado ao processo de infiltração dos dopantes na rede de céria, o qual ainda deve ser aperfeiçoado.

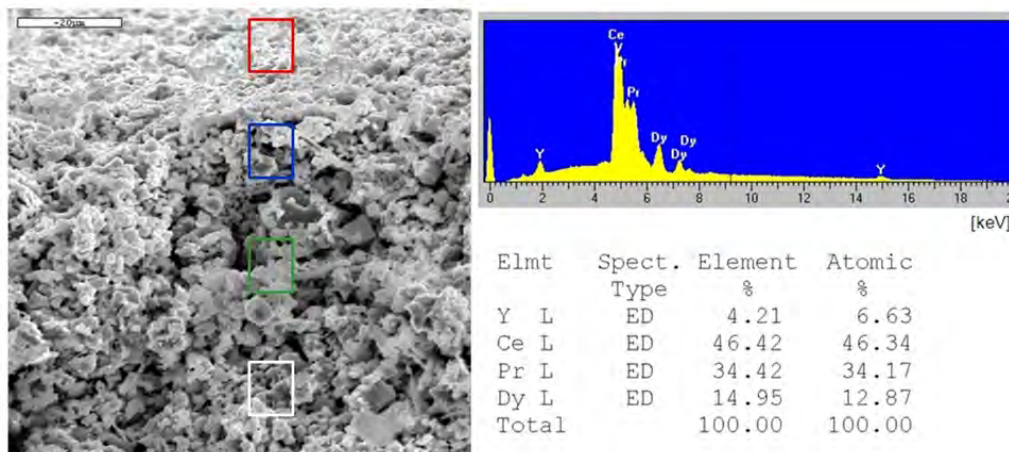


Figura 6. Análise microestrutural MEV-EDS: fotomicrografia do conjugado bicamada ERC-Ni e do espectro EDS característico da região do eletrólito. Os quadrados coloridos mostrados na fotomicrografia delimitam as áreas investigadas por LFRX.

Tabela 2. Resultados da análise por LFRX da microestrutura mostrada na Figura 6

Regiões/Quadrados (na Fig. 6)	Composição elementar média (% em massa)				
	Ce	Y	Pr	Dy	Ni
vermelho	82,6 ± 0,4	1,2 ± 0,4	3,4 ± 0,6	2,8 ± 0,2	0
azul	80,4 ± 0,4	1,0 ± 0,6	4,6 ± 0,4	3,0 ± 0,8	1,0 ± 0,3
verde	80,2 ± 0,6	3,2 ± 0,8	6,7 ± 0,6	4,2 ± 0,8	5,7 ± 2,0
branco	86,3 ± 1,2	1,0 ± 0,5	6,1 ± 0,8	2,6 ± 0,5	4,0 ± 1,2

A Figura 7 apresenta algumas fotomicrografias do sistema anódico $\text{CeO}_2\text{-Cu}$, envolvendo a substituição do níquel pelo cobre no sistema ERC-Ni, o qual tem sido muito considerado especialmente para alimentação com etanol, evidenciando a distribuição do metal sobre a rede estrutural do eletrólito sólido de forma semelhante ao que ocorre no sistema convencional mostrado nas Figuras 4 e 5 e ao obtido por Lanzini *et al.* mediante avaliações por análise de imagens.⁽¹⁴⁾ Em escala maior (Figura 7a), pode-se observar ainda relevantes aspectos acerca da heterogeneidade da dispersão do catalisador, evidenciando ainda a indesejável formação de um cluster de partículas metálicas na região central da fotomicrografia.

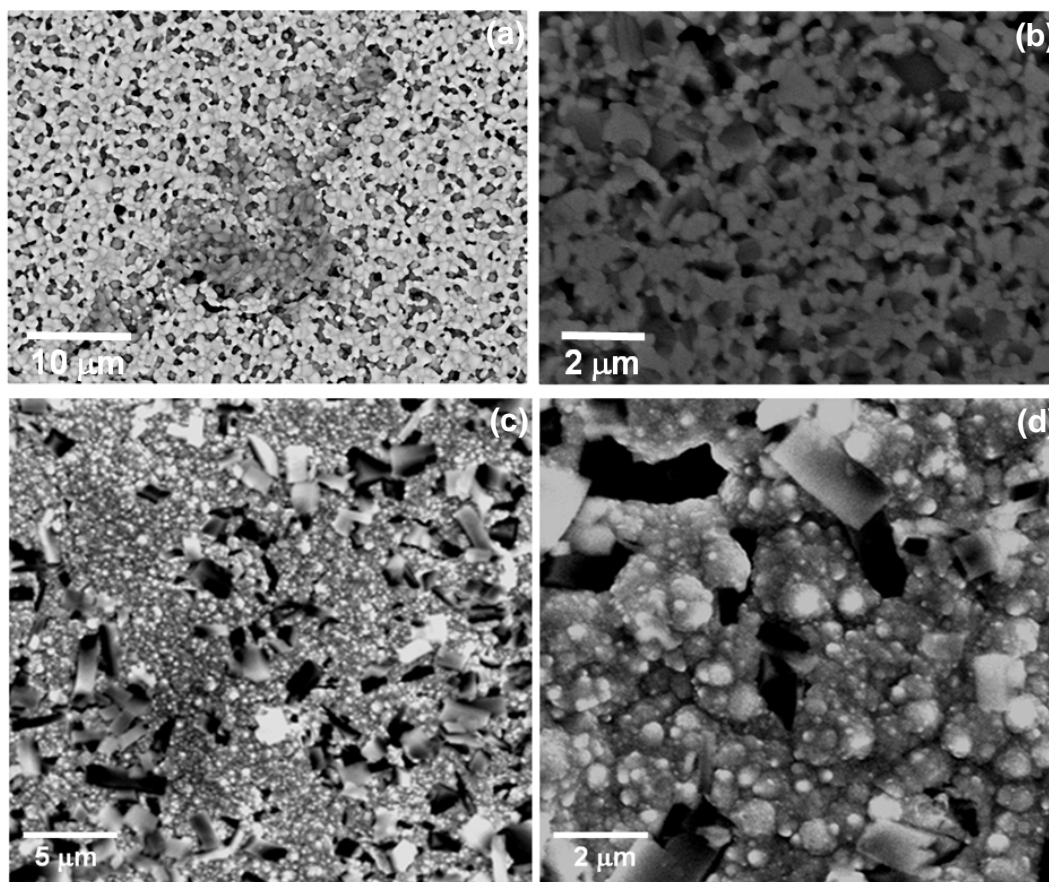


Figura 7. Fotomicrografias (MEV) do sistema conjugado anódico $\text{CeO}_2\text{-Cu}$.

A Figura 8 mostra aspectos da microestrutura de um sistema anodo/eletrólito misto, Ni-YSZ/ERC/YSZ, com a presença de uma camada intermediária que foi empregada com o intuito de incrementar as características de estabilidade da interface. Esta camada também se apresenta com natureza porosa frente ao denso eletrólito, sendo, também em virtude da sua composição química (Figura 8b), uma zona de transição de comportamentos elétrico e eletroquímico. A rede estrutural anódica também pode ser identificada em sua natureza porosa na fotomicrografia mostrada da Figura 9a, ao passo que na Figura 9b se mostra o ancoramento de partículas metálicas (Ni) nesta rede ou estrutura cerâmica.

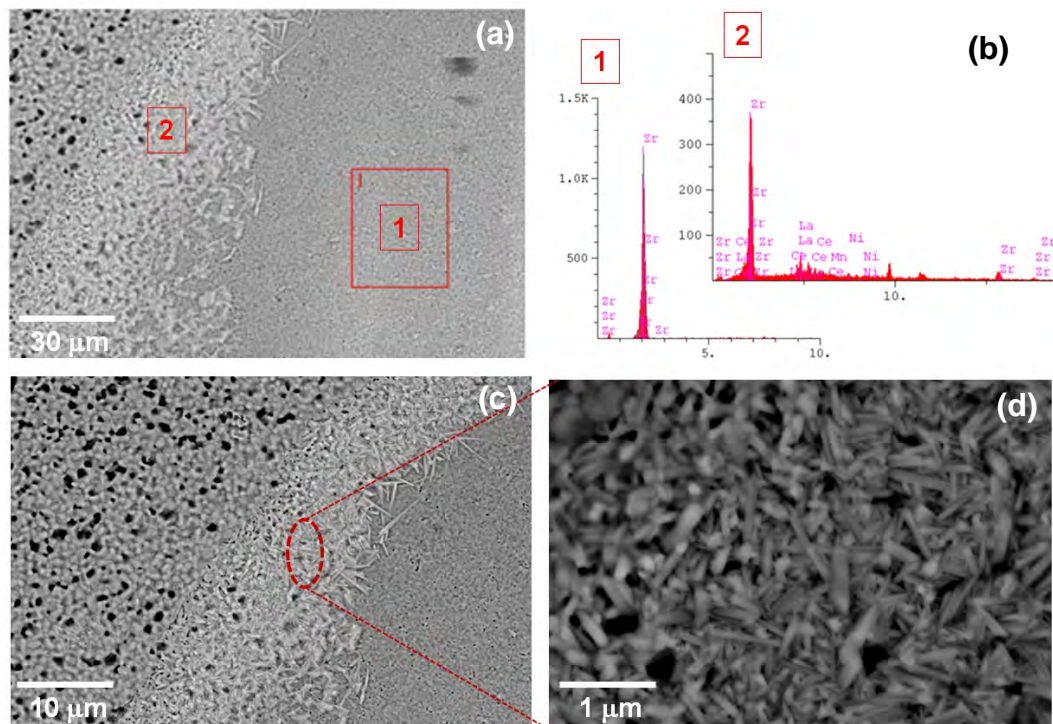


Figura 8. Análise microestrutural (MEV-EDS) do sistema anodo/eletrólito misto Ni-YSZ/ERC/YSZ.

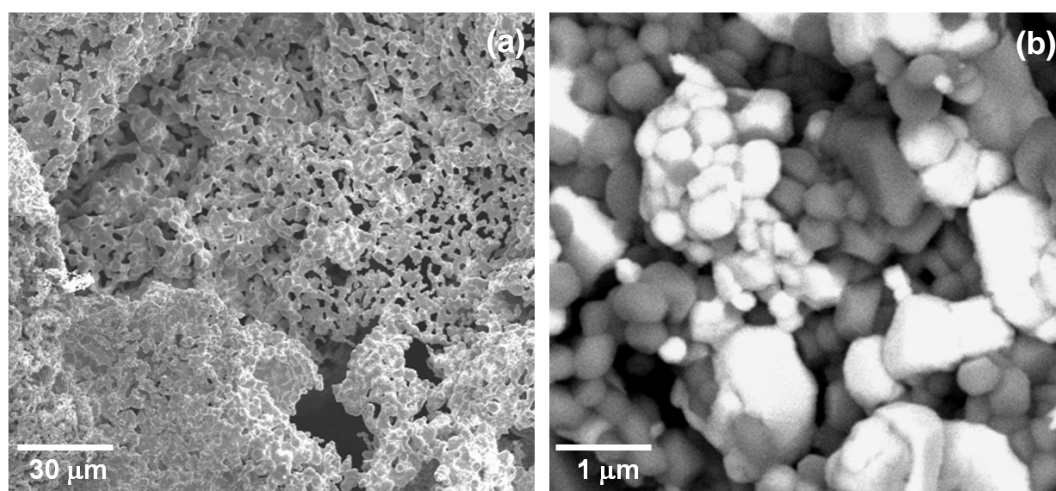


Figura 9. Fotomicrografias (MEV, elétrons secundários) do sistema conjugado anódico Ni-YSZ/ERC/YSZ.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou alguns resultados de caracterização microestrutural de conjugados anódicos e bicamadas anodo/eletrólito de células a combustível de óxido sólido. O principal objetivo nessa área é produzir anodos com microestrutura mais homogênea e interface anodo/eletrólito otimizada quanto ao comportamento eletrocatalítico. Os resultados apresentados mostram a obtenção de sistemas à base de zircônia estabilizada com ítria ou de céria dopadas com terras-raras com adequadas dispersões das respectivas fases metálicas em estruturas anódicas com gradiente de porosidade compatível com o considerado na literatura, bem como evidencia o problema de aglomeração de partículas metálicas que pode ocorrer na estrutura do anodo. Os sistemas aqui analisados quanto aos aspectos

microestruturais serão subseqüentemente avaliados quanto aos comportamentos eletroquímico e elétrico.

REFERÊNCIAS

- 1 COTTRELL, C. A., GRASMAN, S. E., THOMAS, M., MARTIN, K. B., SHEFFIELD, J. W. Strategies for stationary and portable fuel cell markets. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 7969-7975, 2011.
- 2 BLUM, L., DEJA, R., PETERS, R., STOLTEN, D. Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 11056-11067, 2011.
- 3 FURTADO, J. G. M., OLIVEIRA, R. N. Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. In: 62^o Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. Anais do 62^o Congresso Anual da ABM, Vitória: ABM, 2007. 1 CD.
- 4 CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 430-442, 2013.
- 5 JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 660-674, 2010.
- 6 SUN, C., STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 247-260, 2007.
- 7 HOLZER, L., IWANSCHITZ, B., HOCKER, T. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 1279-1294, 2011.
- 8 FARO, L. M., ANTONUCCI, V., ANTONUCCI, P. L., ARICÒ, A. S. Fuel flexibility: A key challenge for SOFC technology. *Fuel*, v. 102, p. 554-559, 2012.
- 9 MCINTOSH, S., GORTE, R. J. Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4845-4865, 2004.
- 10 GORTE, R. J., VOHS, J. M. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 14, p. 236-244, 2009.
- 11 FURTADO, J. G. M., GUTIERRES, T. E. F., ANDRADE, J. M., DIAS, R., SANTANA, R. M., RIGUEIRA, G. Desenvolvimento e caracterização de eletrólitos de alta temperatura para células a combustível de óxido sólido. In: 66^o Congresso Anual da ABM, 2011, São Paulo. Anais do 66^o Congresso Anual da ABM, São Paulo: ABM, 2011. 1 CD.
- 12 NAKAJO, A., WUILLEMIN, Z., VAN HERLE, J., FAVRAT, D. Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks - Part I: Probability of failure of the cells. *Journal of Power Sources*, 193, p. 203-215, 2009.
- 13 KIM, S-D., MOON, H., HYUN, S-H. Nano-composite materials for high-performance and durability of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 163, p. 392-397, 2006.
- 14 LANZINI, A., LEONE, P., ASINARI, P. Microstructural characterization of solid oxide fuel cell electrodes by image analysis technique. *Journal of Power Sources*, v. 194, p. 408-422, 2009.