

MATERIAIS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO PARA OPERAÇÃO COM COMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS E ÁLCOOIS – PARTE II: DESEMPENHO E DEGRADAÇÃO¹

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. A real flexibilidade no uso de combustíveis depende, contudo, do desenvolvimento de microestruturas otimizadas, das quais emergem o comportamento eletroquímico e o desempenho eletrotérmico, como também em relação à deposição de carbono e a conseqüente desativação catalítica que resulta na degradação destes materiais e dispositivos. Neste trabalho são avaliados, à luz da caracterização eletroquímica e elétrica de SOFC unitárias e estruturas em bicamadas anodo-eletrólito, sistemas materiais do tipo Ni/Cu-Céria/YSZ-LSM sob a alimentação de diferentes combustíveis. Os melhores resultados foram obtidos com o uso de hidrogênio ou etanol, mas novos desenvolvimentos em engenharia microestrutural são prementes.

Palavras-chave: Células a combustível; Materiais funcionais; Eletrodos funcionais; Eletrólito sólido.

MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS OPERATING WITH HYDROCARBON AND ALCOHOL FUELS – PART II: PERFORMANCE AND DEGRADATION

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 real flexibility in fuel use depends, however, of the development of microstructures optimized, of which emerge the electrochemical behavior and electrothermal performance, but also in relation to carbon deposition and subsequent catalytic deactivation resulting in the degradation of these materials and devices. In this work are evaluated in light of electrical and electrochemical characterization of single SOFC and anode-electrolyte bilayer structures material systems Ni / Cu-ceria / LSM-YSZ with different fuels. The best results were obtained with the use of hydrogen or ethanol, but new developments in microstructural engineering are also considered.

Key words: Fuel cells; Functional materials; Functional electrodes; Solid electrolyte.

¹ Contribuição técnica ao 68º 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 Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; furtado@cepel.br.

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

⁴ Engenheiro de Materiais, M.Sc., Mestrando, Cepel Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Físico, B.Sc., Técnico especialista do CepeL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Hidrogênio (H_2) é normalmente considerado o combustível precípua das células a combustível (CaC), uma vez que, historicamente, a eletrocatalise do hidrogênio tem se desenvolvido desde o século XIX e o H_2 tem sido empregado nos diversos tipos de CaC, nas quais sua oxidação eletrocatalítica resulta apenas na formação de água como subproduto, sem a emissão de compostos de carbono.⁽¹⁾ Contudo, como hidrogênio não é um combustível primário (sendo necessário produzi-lo a partir da conjugação de outros recursos materiais e energéticos), a classe das células a combustível de alta temperatura de operação apresenta, potencialmente, capacidade de operar com combustíveis hidrocarbônicos, incluindo alcoóis, seja mediante a reforma interna no anodo destas CaC ou seja pela oxidação direta desses combustíveis.^(2,3) Além disso, quando são capazes de operar em altas temperaturas (geralmente na faixa de 600°C a 1.000°C) estas CaC são adequadas para aplicações em geração estacionária de energia em sistemas de cogeração e/ou operação em ciclo combinado e sistemas híbridos, resultando em significativo incremento das eficiências energética e elétrica destes geradores.⁽¹⁻³⁾ A célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) tem sido considerada o principal tipo de CaC de alta temperatura de operação, estando atualmente em estágio pré-comercial, com grande e acelerado desenvolvimento de materiais e componentes, e apresentando boas perspectivas de posicionamentos nos mercados globais nos próximos anos, as quais dependerão fortemente das reais possibilidades de uso de diversos combustíveis hidrocarbônicos nas CaCOS.^(4,5)

Como toda CaC, uma CaCOS também é constituída de pelo menos sete componentes básicos: alimentação de combustível, anodo, eletrólito (separando os dois eletrodos), catodo, alimentação do agente oxidante (normalmente ar) e dois interconectores, que possibilitam a conexão elétrica das CaCOS unitárias, formando um empilhamento (*stack*) de CaCOS (Figura 1).⁽⁶⁾

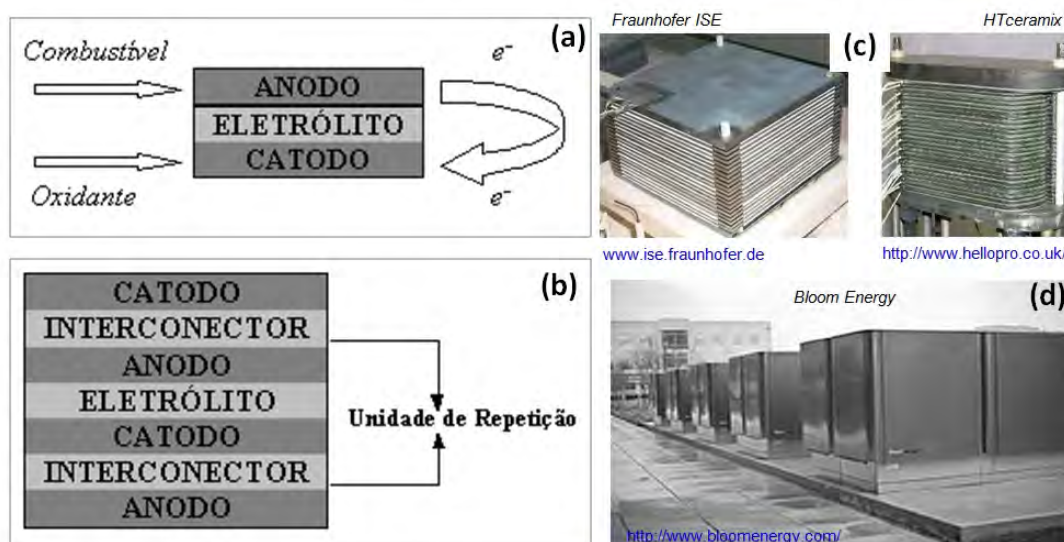


Figura 1. (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível;⁽⁶⁾ (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS);⁽⁶⁾ Exemplos de (c) empilhamentos e (d) um sistema completo de células a combustível de óxido sólido.

Assim como as demais tecnologias de CaC, também as CaCOS podem fazer uso do hidrogênio como combustível e o conjunto (ou conjugado) eletrodos-eletrólito (CEE) do estado-da-arte desta tecnologia foi essencialmente desenvolvido para uso deste combustível. Este CEE, resultado de mais de três décadas de desenvolvimento,^(7,8) 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 (ar ou oxigênio).

Ocorre que este CEE é adequado para operação com hidrogênio como combustível e a alimentação de outros combustíveis hidrocarbônicos (de forma geral, $C_xH_yO_zN_k$) resulta na formação de compostos de carbono e em sua deposição sobre pontos da estrutura anódica, reduzindo drasticamente a eficiência da CaCOS e incrementando sobremaneira a degradação do dispositivo, o que pode levar ao seu colapso estrutural.⁽⁹⁾ Adicionalmente, o sistema Ni/NiO-YSZ é muito sensível à presença de compostos sulfurados comumente 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 quanto 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.).^(4,8,9) A Tabela 1 mostra os principais materiais que têm sido empregados ou considerados na confecção da bicamada anodo-eletrólito de CaCOS. Estes são, essencialmente, além da YSZ, a zircônia estabilizada com escândia (SSZ), e a série baseada nas propriedades da céria (CeO_2) como condutor iônico, incrementadas mediante dopagem com terras-raras, principalmente com gadolínio (GDC), mas também com samário (SDC), ítrio (YDC) ou misturas de terras-raras (genericamente, ERC), adequadamente combinadas com os metais níquel (Ni) ou cobre (Cu) resultando em diversos tipos de *cermets*.

Tabela 1. Principais materiais atualmente considerados para confecção de bicamadas anodo-eletrólito de CaCOS

Eletrólitos	Anodos (<i>Cermets</i>)		
	à base de Ni	à base de Cu	outros
YSZ	Ni-YSZ	Cu-YSZ	Ti-YSZ
SSZ	Ni-SSZ	Cu-SSZ	LaSrCrMnO (LSCM)
GDC	Ni-GDC	Cu-GDC	(LaSr)CrO ₃
SDC	Ni-SDC	Cu-SDC	(LaSr)(CrFe/Mn/Co)O ₃
YDC	Ni-YDC	Cu-YDC	
ERC	Ni-ERC	Cu-ERC	
		Cu-CeO ₂ -YSZ	
		Cu-ERC-YSZ	

Neste cenário, em complemento à análise microestrutural apresentada em outro trabalho,⁽¹⁰⁾ no presente trabalho são avaliadas características de desempenhos elétrico e eletroquímico de anodos convencionais de CaCOS frente a uma comparação com os respectivos comportamentos característicos de anodos que

podem ser considerados para aplicação em CaCOS potencialmente 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 céria dopada com terras-raras, além de sistemas mistos com o uso de cobre como metal catalítico. Os respectivos pós cerâmicos dos eletrólitos foram sintetizados (Figura 2), e aplicados para confecção dos anodos e bicamadas de interesse. A partir destas, utilizando-se a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) como material catódico, foram montadas CaCOS unitárias para os testes de desempenho eletroquímico.

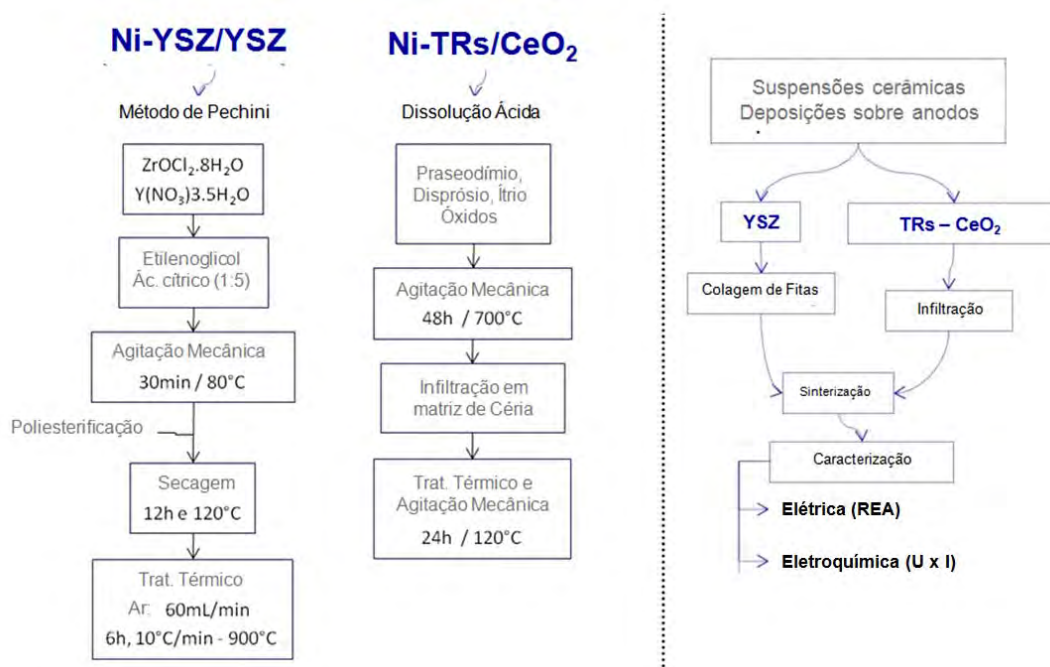


Figura 2. Esquema acerca da preparação e caracterização dos sistemas e amostras estudados neste trabalho.

Para a síntese da YSZ foi empregado o método de Pechini, usando oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) e nitrato de ítrio ($Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), 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 poliesterificação. O gel obtido foi mantido a 180°C por 12 horas. O fino pó resultante foi calcinado a 900°C por 6 h 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 pós 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 elétrica e eletroquímica.

A caracterização elétrica estática é geralmente empregada para a determinação da resistência elétrica específica por área (REA) conforme o aparato exemplificado na Figura 3, a qual mostra um porta-amostra empregado na medição da REA, um típico forno para testes eletrotérmicos e os equipamentos de medição (eletrômetros) comumente empregados. Entretanto, valores de REA também podem ser obtidos em conjunto com as curvas de polarização, as quais foram determinadas mediante a passagem dos gases combustíveis estudados, sob condição de elevada umidificação, sobre a superfície anódica em porta-amostra no qual a superfície catódica ficou em contato com a atmosfera oxidante, sendo o conjunto acoplado a uma pequena carga elétrica resistiva.

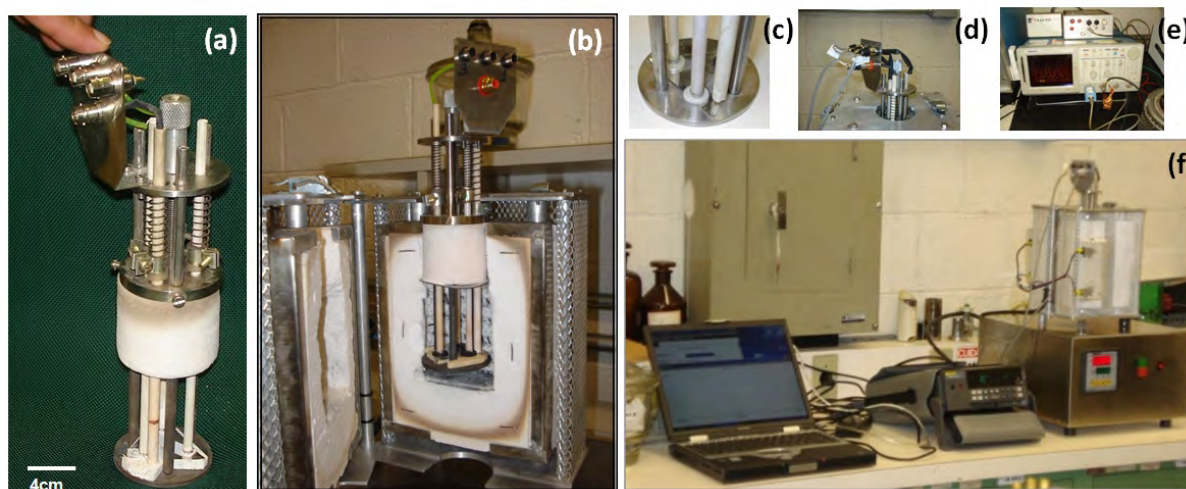


Figura 3. (a) Dispositivo/porta-amostra (alojado no forno) para medição de REA; (b) Porta-amostra alojado no forno para medição de REA em altas temperaturas; (c) e (d) Detalhes do porta-amostra e das conexões; (e) Fonte para aplicação de corrente; (f) Aparato empregado na medição da REA (computador, *data-logger*, forno).

No que diz respeito aos combustíveis utilizados neste trabalho, o hidrogênio foi de grau analítico (5.0), o etanol foi uma solução aquosa a 30% (v/v), o reformado (representando um produto da reforma de gás natural) e o biogás foram simulados mediante o uso de gases puros. Para o reformado a composição (base molar) média foi de 50% H₂, 20% CO₂, 5% CO, 5% CH₄, 20% H₂O, e para o biogás foi de 50% CH₄, 33% CO₂, 10% N₂, 5% NH₃, 2% H₂S.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos através da caracterização eletroquímica dos sistemas estudados com a alimentação de diferentes combustíveis. Na Figura 4a têm-se as curvas de polarização – potencial (U) versus corrente elétrica (I) – das CaCOS unitárias estudadas e na Figura 4b são mostradas as respectivas curvas de potência elétrica (P) versus corrente elétrica.

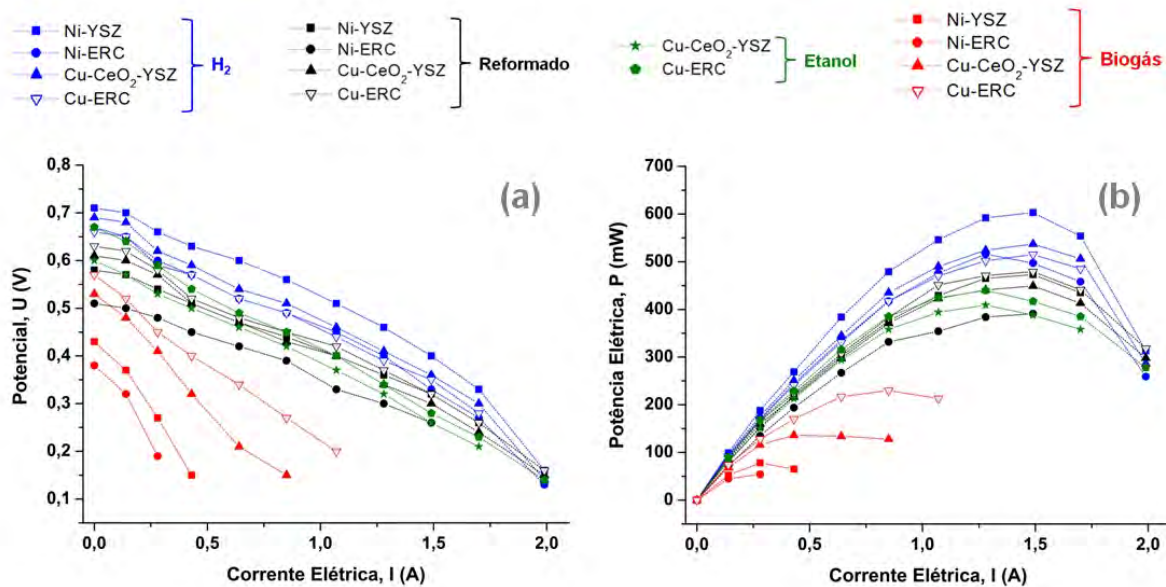


Figura 4. Resultados acerca do comportamento eletroquímico, (a) curvas de polarização e de (b) potência elétrica, dos sistemas estudados com diferentes combustíveis e a 800°C.

A partir dos resultados mostrados na Figura 4a nota-se claramente que, para os sistemas estudados, o melhor desempenho eletroquímico foi obtido com a alimentação de hidrogênio aos anodos considerados, essencialmente ao longo de toda a faixa de corrente elétrica (0 a 2 A) avaliada. De fato, esta observação é reflexo não apenas dos maiores desenvolvimentos característicos dos materiais do estado-da-arte da tecnologia CaCOS, como também o é da avaliação microestrutural dos sistemas estudados,⁽¹⁰⁾ a qual evidenciou, notadamente, a boa dispersão de níquel na zona reacional anódica (para o sistema Ni-YSZ/YSZ), sem a observação da presença de aglomerados metálicos, indicando ainda efetivos pontos com estabelecimento das RTF. Este melhor desempenho com a alimentação de hidrogênio ocorreu essencialmente para todos os materiais estudados, rivalizando apenas (e mesmo assim apenas na região de baixa corrente elétrica, inferior a 0,5 A) com o desempenho dos sistemas Cu-ERC e Cu-CeO₂-YSZ alimentados com reformado e com etanol vaporizado. Mas, para correntes superiores a 0,5 A, estes sistemas já mostram quedas de potencial significativamente maiores que as características de todos os materiais avaliados sob alimentação com hidrogênio.

Em linhas gerais, os resultados da Figura 4, mostram que os sistemas-materiais alimentados com etanol apresentaram desempenhos apenas levemente inferiores àqueles dos sistemas alimentados com o reformado. Já entre os combustíveis multicomponentes (reformado e biogás) os resultados com alimentação de biogás, para todos os materiais avaliados, foram muito inferiores àqueles com a alimentação de reformado, podendo chegar, p. ex. nas vizinhanças de 1,0 A, a uma diferença de cerca de 60% (perdas de potencial e de potência). O uso de combustíveis contendo carbono (reformado, etanol e biogás) é decerto deletério ao desempenho e à integridade dos sistemas materiais contendo níquel,⁽⁴⁾ mas para as amostras e a escala estudadas isso foi mais sentido para a alimentação com biogás. Possivelmente, tal resultado seja devido ao espectro mais amplo de componentes químicos do biogás (ainda que simulado), notadamente à presença de gás sulfídrico. De forma complementar as observações relacionadas aos resultados mostrados na Figura 4, a Figura 5 mostra resultados de comportamento elétrico, em termos da evolução temporal da resistência elétrica específica por área (REA) para os sistemas

materiais e combustíveis estudados. A REA é uma parâmetro de grande importância na construção de CaC, pois indica diretamente o incremento da resistência elétrica (e do somatório de suas componentes eletrônica, iônica e de contato) nos materiais, componentes e nos dispositivos. À medida que estas resistências aumentam ocorre o incremento das perdas de desempenho (redução de potencial, perdas de potência) que podem ser verificadas, p. ex., nos resultados anteriormente apresentados na Figura 4.

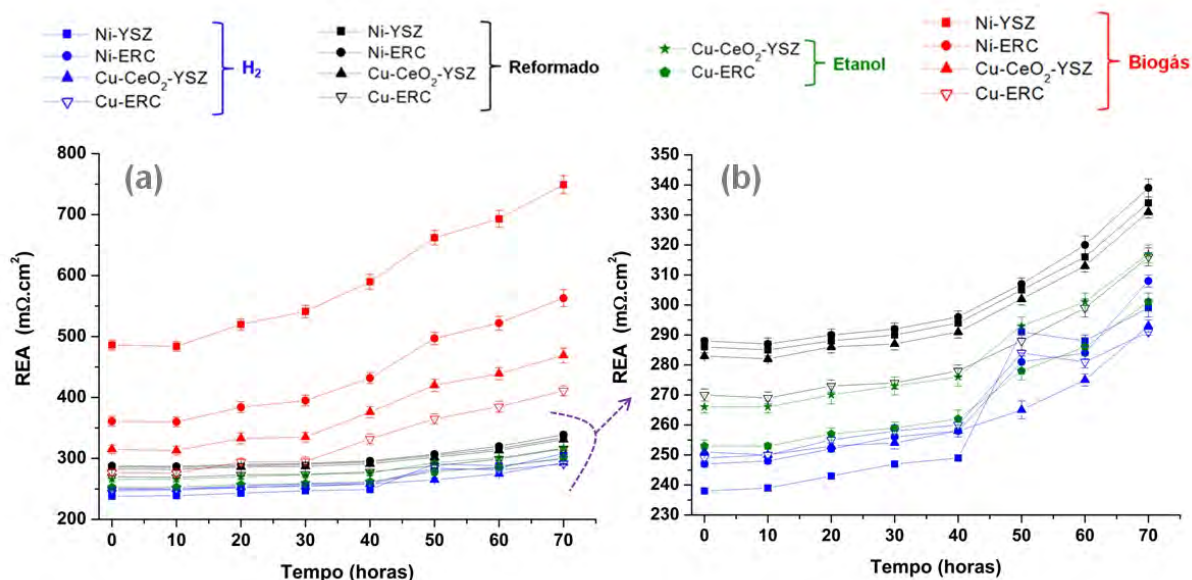


Figura 5. Resultados acerca do comportamento elétrico, em termos da (a) evolução temporal da resistência elétrica específica por área (REA), dos sistemas estudados com diferentes combustíveis e a 800°C; em (b) excluindo-se os resultados dos sistemas alimentados com biogás (melhor escala).

Com base nos resultados mostrados na Figura 5a pode-se, de fato, considerar que o pior desempenho dos sistemas alimentados com o biogás simulado foi verdadeiro ao longo de todo o intervalo de tempo avaliado. Praticamente, apenas o sistema baseado no Cu-ERC, até cerca de 30 horas, mostrou resultado em termos de REA compatível com aqueles característicos dos demais sistemas, notadamente dos alimentados com o reformado simulado. Para os primeiros, contudo, a partir das 30 horas de operação a taxa de incremento das respectivas REAs são ainda mais significativas. Tais observações certamente estão relacionadas à questão dos contaminantes presentes no combustível, mas também refletem a maior heterogeneidade microestrutural obtida com os sistemas baseados em céria dopada com terras-raras,⁽¹⁰⁾ bem como a fragilidade dos sistemas que contém níquel frente ao uso dos combustíveis hidrocarbônicos.⁽⁴⁾ Evidentemente, por um lado, os desenvolvimentos em materiais, incrementando a homogeneidade microestrutural desses sistemas, e, por outro lado, uma maior purificação dos gases combustíveis, podem, futuramente, minimizar as perdas relacionadas ao incremento da REA. Esta segunda alternativa é, em geral, de levado custo e o desenvolvimento de CaCOS mais tolerantes a contaminantes torna-se ainda mais importante.^(1,3,4,12) Adicionalmente, o crescente interesse no desenvolvimento e emprego de condutores mistos poderá proporcionar condições de minimizar fortemente os valores de REA, incrementando sobremaneira o desempenho elétrico das CaCOS. Entretanto, testes de estabilidade em longos períodos de tempo são ainda necessários nesta linha de pesquisa.^(4,8,12,13) Seja como for, certamente, o principal objetivo na área de produção de materiais para sistemas CaCOS é produzir anodos com microestrutura

mais homogênea e interface anodo/eletrólito otimizada quanto ao comportamento eletrocatalítico, com a tendência de incrementar a concentração de pontos de RTF e/ou de ampliar a fronteira nas quais as reações eletrocatalíticas ocorrem. ^(4,14,15)

Na Figura 5b têm-se os resultados de REA excluindo-se os relativos aos sistemas alimentados com biogás. Neste caso, fica mais evidenciado que o comportamento da REA mostra-se essencialmente agrupado, uma vez que, praticamente em bloco, os valores de REA são maiores para os sistemas-materiais alimentados com o reformado e menores para os alimentados com hidrogênio, ao passo que para os dois alimentados com etanol, os valores de REA são intermediários. Para os combustíveis contendo carbono sempre os melhores resultados (menores REAs) foram obtidos para o sistema-material Cu-ERC, corroborando assim os melhores desempenhos obtidos nas curvas de polarização (Figura 4) para este sistema-material. Ainda que por volta do tempo igual a 50 horas tenha-se comportamentos um tanto anômalos para os sistemas Ni-ERC e Cu-ERC alimentados com hidrogênio.

A Figura 6 mostra os resultados acerca do comportamento elétrico, em termos da estabilidade da densidade de potência elétrica em diferentes níveis de potencial (conforme as condições obtidas nas respectivas curvas de polarização), acerca dos sistemas estudados com alimentação de diferentes combustíveis, para um intervalo de tempo igual a dez horas.

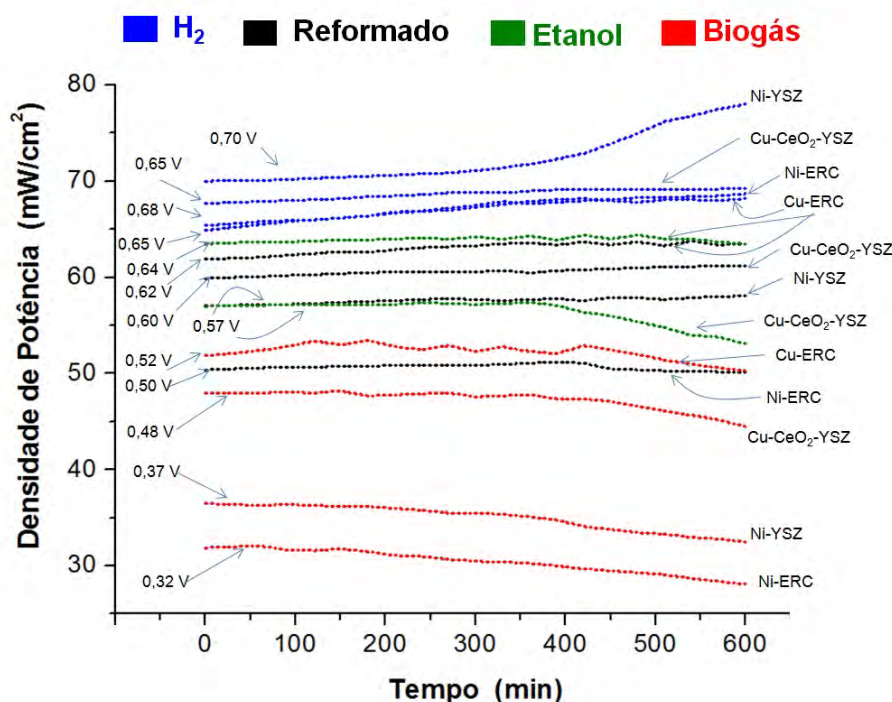


Figura 6. Resultados acerca do comportamento elétrico, em termos da estabilidade da densidade de potência elétrica em diferentes níveis de potencial, acerca dos sistemas estudados com diferentes combustíveis e a 800°C.

Dessa forma, os resultados apresentados na Figura 6 proporcionam informações dinâmicas que vêm corroborar os resultados anteriormente considerados nas Figuras 4 e 5. Com efeito, se verifica na Figura 6 que todos os sistemas-materiais alimentados com o biogás mostraram menores estabilidades das respectivas densidades de potência (na verdade, mostram-se em situações de decréscimo) e, além disso, estas foram obtidas em potenciais significativamente menores

(0,32 - 0,52 V) quando comparados aos dos demais sistemas estudados. Particularmente, novamente, apenas o sistema Cu-ERC apresentou um comportamento um pouco melhor (curva a 0,52 V), ainda que bastante distante daqueles exibidos pelos sistemas-materiais alimentados com hidrogênio e mesmo com o reformado. Para a alimentação com etanol o resultado do sistema Cu-ERC foi comparável ao que este mesmo sistema teve com o reformado. De fato, desconsiderando-se os resultados dos sistemas alimentados com hidrogênio, o sistema Cu-ERC/etanol exibiu o melhor comportamento em termos de estabilidade e num potencial igual a 0,64 V. Apenas os sistemas-materiais (todos os avaliados) com uso de hidrogênio mostraram potenciais iguais ou superiores a 0,65 V ao longo de toda a faixa de tempo estudada.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho examinou o desempenho eletroquímico, via obtenção de curvas de polarização, e o comportamento elétrico, mediante a avaliação da resistência elétrica específica por área e da estabilidade da densidade de potência elétrica, de conjugados eletrodo-eletrólito compostos por diferentes materiais. Os dados obtidos para o sistema convencional (Ni-YSZ/YSZ) foram confrontados com aqueles determinados para os sistemas alternativos estudados (conjugando níquel ou cobre com os condutores iônicos à base de céria dopada com terras-raras e zircônia estabilizada com ítria) tendo em vista a alimentação de quatro diferentes combustíveis (hidrogênio, etanol, reformado de gás natural e biogás).

Os principais resultados obtidos mostraram que o sistema formado por cobre e por céria dopada com terras-raras mistas apresentou o melhor comportamento elétrico e o melhor desempenho eletroquímico quando etanol ou o reformado foram empregados como combustível, ainda que em níveis inferiores quando comparado à utilização dos demais materiais sob o uso de hidrogênio. Os resultados com o emprego de biogás foram notadamente inferiores frente àqueles obtidos com o uso dos outros combustíveis, possivelmente em função da presença de contaminantes sulfurosos. Em linhas gerais, os principais resultados indicam a necessidade de incremento na homogeneidade microestrutural das bicamadas anodo-eletrólito como base para o desenvolvimento de sistemas capazes de operar com combustíveis diferentes do hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- 1 DINCER, I., ROSEN, M. A. Sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems. *Energy for Sustainable Development*, v. 15, p. 137-143, 2011.
- 2 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. 1^a ed. Rio de Janeiro: CRESESB/CEPEL, 2005.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.

- 6 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.
- 7 JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 660-674, 2010.
- 8 SUN, C., STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 247–260, 2007.
- 9 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.
- 10 FURTADO, J. G. M., GUTIERRES, T. E. F., SILVA, A. K., DIAS, R. Materiais para Células a Combustível de Óxido Sólido para Operação com Combustíveis Hidrocarbônicos e Álcoois – Parte I: Engenharia Microestrutural. In: 68^o Congresso Anual da ABM, 2013, São Paulo. Anais do 68^o Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte: ABM, 2013. 1 CD.
- 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 DOE. Office of Fossil Energy Fuel Cell Program - 2012 Portfolio. Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). DOE/NETL-2012-1584, p. 116-124, 2012.
- 13 SHAO, Z., ZHOU, W., ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, v. 57, p. 804-874, 2012.
- 14 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.
- 15 MUKHOPADHYAY, M., MUKHOPADHYAY, J., SHARMA, A., BASU, R. Effect of anode configuration on electrical properties and cell polarization in planar anode supported SOFC. *Solid State Ionics*, v. 233, p. 20-31, 2013.