

# DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICOS E CONJUGADOS METAL-CERÂMICA PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO\*

Antonella Rocha Pongeggi<sup>1</sup>  
Rodrigo Dias<sup>2</sup>  
José Geraldo de Melo Furtado<sup>3</sup>

## Resumo

O desenvolvimento dos materiais dos eletrodos (anodo e catodo) e do eletrólito de células a combustível de óxido sólido (SOFC) com o intuito de que estas 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 e o desempenho de materiais para uso de combustíveis hidrocarbônicos e alcoóis em SOFC. 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. Também ficou evidenciado os problemas de degradação e instabilidade advindos da presença de sulfurados no biogás combustível.

**Palavras-chave:** Células a combustível; Eletrodos funcionais; Eletrólitos sólidos.

## DEVELOPMENT OF CERAMICS AND METAL-CERAMIC COMPOSITES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

### Abstract

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 and performance of materials for use of hydrocarbon and alcohol fuels in SOFC. 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. It is also evident problems of degradation and instability arising from the presence of sulfur in biogas fuel.

**Keywords:** Fuel cells; Functional electrodes; Solid electrolytes.

<sup>1</sup> Estudante de graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense - UFF, Niterói, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduado, Técnico Sênior, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPTEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> D.Sc., Engenheiro Químico, Pesquisador, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPTEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Hidrogênio ( $H_2$ ) é normalmente o principal combustível considerado para as 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.<sup>(2,3)</sup> Além disso, quando são capazes de operar em altas temperaturas (geralmente na faixa de  $600^\circ C$  a  $1.000^\circ C$ ) 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 [3].

Assim como as demais tecnologias de CaC, também as CaCOS podem utilizar o 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 [6,8], tem como material do anodo o composto *cermet* formado por níquel metálico e zircônia estabilizada com ítria (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). 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).

Contudo, com este CEE, a alimentação de outros combustíveis hidrocarbônicos (HC) 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.<sup>(9)</sup> 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 HC (metano, gás natural, propano, biogás, gás de síntese, etanol, metanol, etc.) [4,8,9].

Estes são, essencialmente, além da YSZ, a zircônia estabilizada com escândio (SSZ), e a série baseada em céria ( $\text{CeO}_2$ ) como condutor iônico, incrementada 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*.

Neste contexto, no presente trabalho são avaliadas características microestruturais e de desempenhos elétrico e eletroquímico de anodos convencionais de CaCOS comparativamente aos 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.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

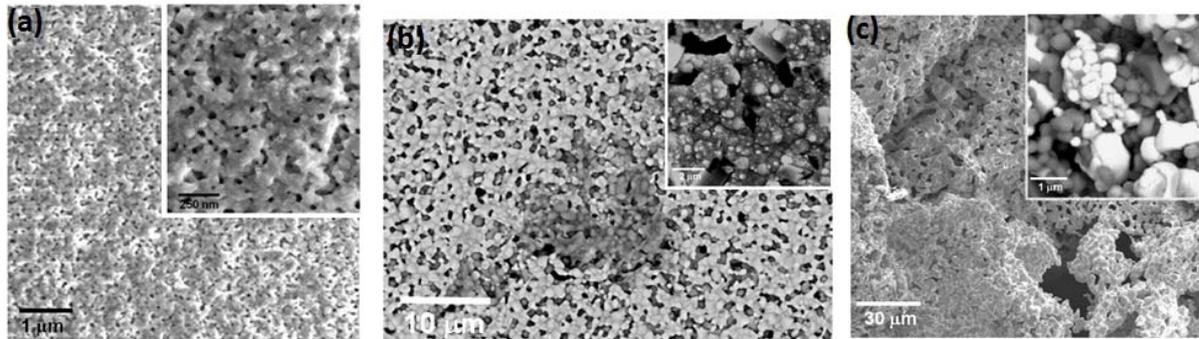
Neste trabalho os estudos foram efetuados com sistemas anodo/eletrólito Ni-YSZ/YSZ, Ni- $\text{CeO}_2$ /ERC, onde ERC indica a ceria dopada com terras-raras, além de sistemas mistos com o uso de cobre como metal catalítico. Os respectivos pós cerâmicos dos eletrólitos foram sintetizados [10] e aplicados para confecção dos anodos e bicamadas de interesse, conforme procedimentos descritos da literatura [5,10,11].

A caracterização microestrutural foi efetuada 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). A caracterização elétrica estática foi empregada para a determinação da resistência elétrica específica por área (REA) [5,12] e as curvas de polarização foram obtidas 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.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

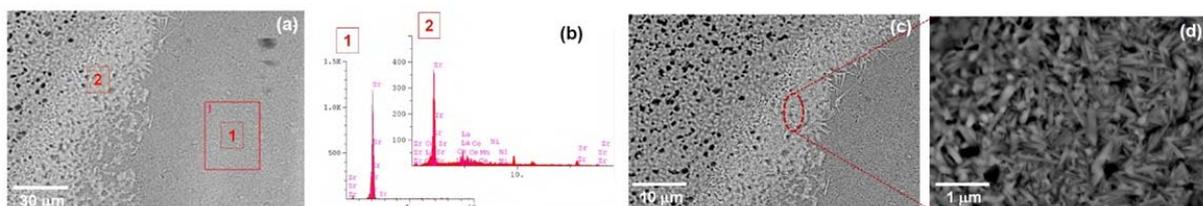
A Figura 1 mostra microestruturas típicas dos sistemas materiais estudados. Na Figura 1(a) tem-se um anodo convencional, evidenciando a natureza porosa da microestrutura, a qual é essencial para proporcionar percolação e difusão dos gases e o estabelecimento da RTF, proporcionando também estabilidade 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*. Na Figura 1(b) tem-se o sistema anódico  $\text{CeO}_2$ -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. No detalhe (b), em escala maior, 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. Já na Figura 1(c) tem-se o sistema Ni-YSZ/ERC/YSZ, mostrando a rede estrutural anódica bastante porosa e, no detalhe/ampliação, se mostra o ancoramento de partículas metálicas (Ni) nesta rede ou estrutura cerâmica.



**Figura 1.** Fotomicrografias (MEV) dos eletrodos anódicos conjugados (a) Ni-YSZ; (b) CeO<sub>2</sub>-Cu; (c) Ni-YSZ/ERC/YSZ.

Com efeito, a otimização das interfaces envolvidas com os processos reacionais - Regiões de Tripla Fase (RTF) ou Regiões de Contato Triplo (RCT) - é o ponto central para a produção de materiais e dispositivos que exibam melhores desempenhos eletroquímico e eletrotérmico. Neste sentido, a Figura 2 mostra aspectos da microestrutura do sistema anodo/eletrólito misto Ni-YSZ/ERC/YSZ com a presença de uma camada intermediária (cf. Figuras 2(a) e 2(b)) que foi empregada com o intuito de incrementar as características de estabilidade da interface. Esta camada também se apresenta com natureza porosa (Figura 2(d)) frente ao denso eletrólito, sendo, também em virtude da sua composição química, cf. Figura 2(b), uma zona de transição de comportamentos elétrico e eletroquímico.

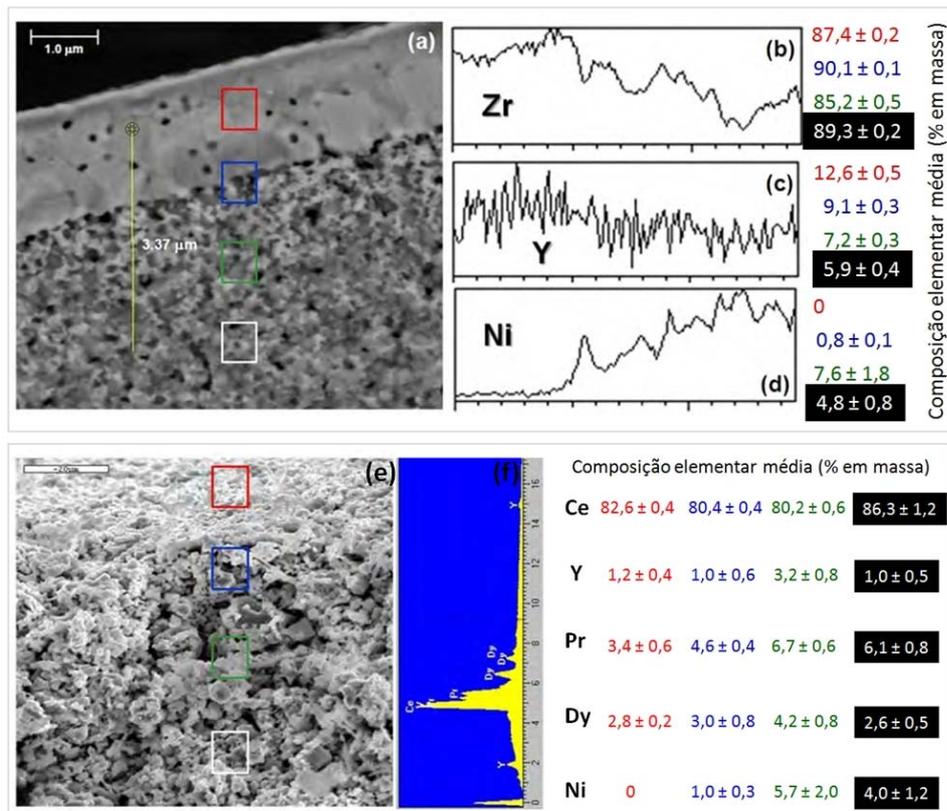


**Figura 2.** Análise microestrutural (MEV-EDS) do sistema anodo/eletrólito misto Ni-YSZ/ERC/YSZ.

Também nesse sentido, a Figura 3 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, 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 3(b), 3(c) e 3(d) e os resultados indicam ausência de interpenetração, visto que essencialmente o Ni não foi detectado na área do eletrólito (Figura 3(d)), apresentando um perfil praticamente complementar ao do Zr (Figura 3(b)). Depois da interface eletrólito/eletrodo a contagem de Ni é consideravelmente elevada e, com base na imagem da Figura 3(a) 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.*, [14] 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 [6,10,13].

Na Figura 3(e) tem-se uma fotomicrografia da microestrutura de um conjugado ERC-Ni e sua análise química obtida por EDS da camada do eletrólito (Figura 3(f)). 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.



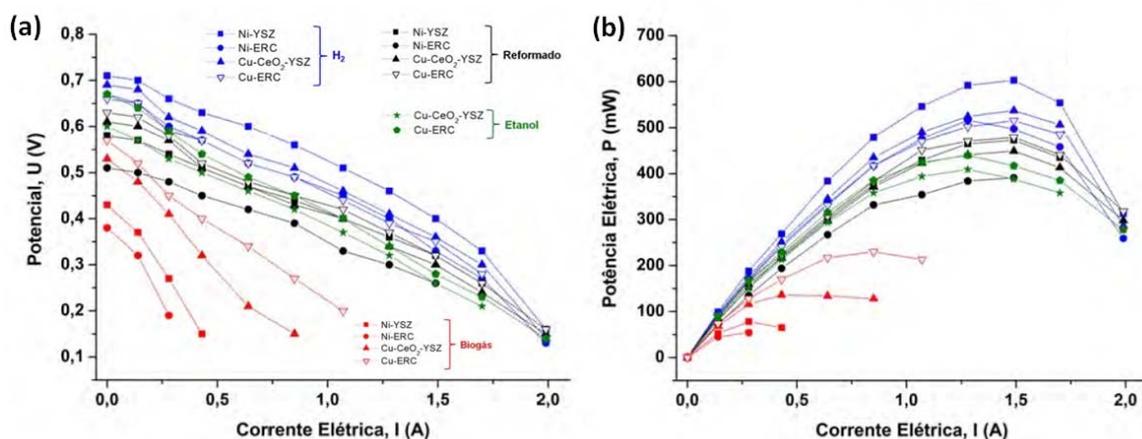
**Figura 3.** Análise microestrutural MEV-EDS: (a) Imagem sob elétrons retroespalhados da bicamada Ni-YSZ/YSZ mostrando a região interfacial, zona de reação, bem como a linha amarela onde a análise EDS foi efetuada; Espectros EDS para (b) Zr, (c) Y, e (d) Ni. (e) fotomicrografia do conjugado bicamada ERC-Ni e (f) do espectro EDS característico da região do eletrólito. Em (a) e (e) os quadrados coloridos delimitam as áreas investigadas por LFRX e os respectivos resultados (composição elementar, cf. as respectivas cores) são mostrados à direita das respectivas figuras.

De forma complementar, também na Figura 3 são mostrados os resultados da análise de fluorescência de raios-X relacionados às regiões (quadrados) que aparecem nas fotomicrografias das Figuras 3(a) e 3(e). Como pode ser visto pelos resultados numéricos, para o sistema Ni-YSZ/YSZ, 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 [10,13,14].

Da mesma forma, para o sistema ERC-Ni, os resultados de fluorescência de raios-X relacionados às respectivas áreas quadráticas que aparecem na Figura 3(e) mostram que embora não tenha sido detectado a presença de Ni na região superior do eletrólito, não se nota uma diferenciação da composição tão bem estabelecida quanto àquela que emerge dos resultados referentes à Figura 3(a). 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.

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

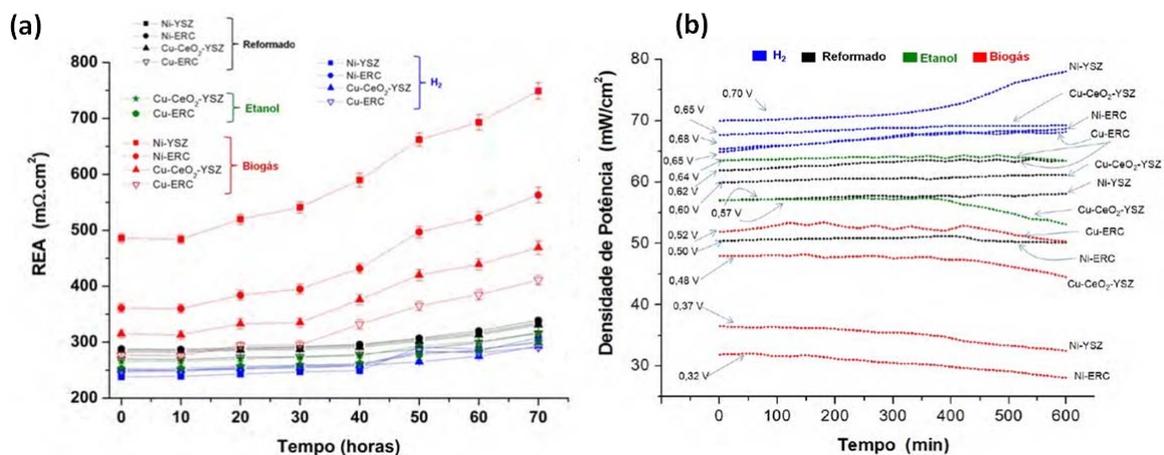


**Figura 4.** Resultados acerca do comportamento eletroquímico, (a) curvas de polarização e de (b) potência elétrica, dos sistemas estudados com diferentes combustíveis e a 800°C.

A partir dos resultados mostrados na Figura 4(a) 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, 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-CeO<sub>2</sub>-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(a) 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 um 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 dos sistemas estudados com diferentes combustíveis e a 800°C: (a) evolução temporal da resistência elétrica específica por área (REA); (b) estabilidade da densidade de potência elétrica em diferentes níveis de potencial.

Com base nos resultados mostrados na Figura 5(a) 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. 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 [1,3,4,13].

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 [4,8,13,14]. 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 [4,15-17].

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.

Conforme os resultados apresentados na Figura 5(b) 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. Estes resultados proporcionam informações dinâmicas que vêm corroborar os resultados anteriormente considerados nas Figuras 4 e 5(a). Com efeito, se verifica na Figura 5(b) 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 apresentou resultados de caracterização microestrutural e desempenhos elétrico e eletroquímico 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.

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 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: 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. *Anais do 62º 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 Furtado, J. G. M., Gutierrez, Dias, R. Materiais para células a combustível de óxido sólido para operação com combustíveis hidrocarbônicos e alcoóis – Parte I: Engenharia microestrutural. In: 68º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro. *Anais do 68º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2013.*

- 11 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.
- 12 Mukhopadhyay, M., Mukhopadhyay, J., Sharma, A., Basu, R. Effect of anode  
13 configuration on electrical properties and cell polarization in planar anode supported SOFC. *Solid State Ionics*, v. 233, p. 20-31, 2013.
- 14 Furtado, J. G. M., Gutierrez, 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: 66º Congresso Anual da ABM, 2011, São Paulo. Anais do 66º Congresso Anual da ABM, São Paulo: ABM, 2011. 1 CD.
- 15 Nakajo, A., Wullemin, 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.
- 16 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.
- 17 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.