

## Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS

Venâncio, S.A.<sup>1</sup>; Gutierrez, T.F.<sup>1</sup>; Sarruf, B.J.M.<sup>1</sup>; Miranda, P.E.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Hidrogênio - LabH2 – PEMM/COPPE/UFRJ CP: 68505 – 21941-972, Rio de Janeiro, RJ  
e-mail: selma@labh2.coppe.ufrj.br, taisa\_fuziger@labh2.coppe.ufrj.br, sarruf@labh2.coppe.ufrj.br  
pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

### RESUMO

Neste estudo, foram desenvolvidos eletrodos eletrocatalisadores, a base de céria e Cu, para a oxidação direta de etanol em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). Um método alternativo, desenvolvido por Gortes et al [1], foi aplicado para a produção do composto Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI (zircônia estabilizada com 8% mol de ítria). Inicialmente, foi preparado um suporte poroso de ZEI, a partir de uma suspensão cerâmica contendo pó de ZEI, amido de milho e dispersante aplicada por serigrafia sobre uma das faces do eletrólito denso de ZEI, sendo, posteriormente, calcinada para eliminação dos compostos voláteis e em seguida sinterizada.

Na outra face do eletrólito, foi aplicado o catodo multifuncional constituído de um material compósito de La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3+δ</sub>/ Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo a primeira camada constituída por um filme de catodo funcional de LSM/ZEI (50/50% em massa) e a segunda, de catodo de LSM puro (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub>).

Sobre o suporte poroso de ZEI, foram realizadas sucessivas impregnações com solução aquosa de nitrato de céria. Em seguida, da mesma maneira, foram realizadas impregnações com solução aquosa de nitrato de cobre, até obter a concentração desejada, em peso, para cada elemento.

O suporte poroso foi caracterizado quanto à microestrutura por microscopia eletrônica de varredura, através da análise de superfície e de fratura, onde foi observada a estrutura porosa formada com o uso das partículas de amido.

A quantidade, a morfologia e a distribuição espacial dos elementos foram analisadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), com mapeamento, mostrando a concentração de Céria, Cobre e ZEI em todo o volume do anodo.

A adequação ao uso dos combustíveis etanol e hidrogênio na pilha La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO/ZEI/Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI foi analisada através do desempenho eletroquímico quanto ao potencial, em circuito aberto, a densidade de corrente e a densidade de potência.

**Palavras-chaves:** Etanol, PaCOS, anodo Cu-Céria/ZEI.

## Direct oxidation of ethanol in SOFC anodes

### ABSTRACT

Electro catalysts electrodes were developed in this work, using ceria and Cu, for the direct oxidation of ethanol in solid oxide fuel cells (SOFC). An alternative method developed by Gortes et al [1] was applied to the production of the compound Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ (8% mol yttria stabilized zirconia). A YSZ porous support was prepared, from a ceramic suspension containing YSZ powder, maize starch and dispersant applied by serigraphy over one of the faces of the dense YSZ electrolyte. It was then calcined to remove the volatile elements and finally sintered.

On the other side of the electrolyte a multifunctional cathode made of a composite material, La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3+δ</sub>/ Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was applied. The first layer consisted of a functional cathode film of LSM/YSZ (50/50% by mass), the second layer being a pure cathode of LSM (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub>). Over the porous support of YSZ, successive impregnations with an aqueous solution of ceria nitrate were applied. Afterwards, similarly, impregnations with an aqueous solution of copper were applied, to obtain the desired weight percentage concentration for each element.

The porous support was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) through the analysis of surface and fracture, where it was observed the porous structure formed due to the use of particles of starch. The amount, morphology and spatial distribution of elements, were analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) with mapping, showing the concentration of ceria, copper and YSZ throughout the volume of the anode.

The Suitability to the use of fuel ethanol and hydrogen in the  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}/\text{Cu-CeO}_2\text{-YSZ}$  cell was analyzed by the electrochemical performance of the open circuit potential, current density and power density.

**Key words:** Ethanol, PaCOS, Cu-Céria/YSZ anode

---

## 1 INTRODUÇÃO

Pilhas a combustível de oxido solido (PaCOS) são consideradas promissoras para a geração de energia elétrica, devido à elevada eficiência com que operam e à flexibilidade no uso de combustíveis. Muitos combustíveis têm sido sugeridos como potencialmente aplicáveis para PaCOS e, entre eles, o etanol é muito atrativo, pois é um combustível líquido, de estocagem fácil e segura; é renovável, podendo ser obtido de varias fontes de biomassa, principalmente, da cana de açúcar. Além disso, o etanol pode ser facilmente misturado com a necessária quantidade de água e vaporizado para a geração de energia elétrica.

Entretanto, o principal problema que dificulta a oxidação direta de etanol, em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), consiste no fato de que sua presença em altas temperaturas pode levar à deposição de carbono na superfície do anodo. Catalisadores a base de Ni são apropriados para a reação de craqueamento de hidrocarbonetos, mas são muito suscetíveis ao recobrimento com carbono, resultando na rápida e irreversível degradação da pilha [1, 2].

Vários trabalhos de pesquisa tentam superar as limitações do compósito ZEI-Ni (Zircônia estabilizada com ítria - óxido de níquel), desenvolvendo materiais alternativos para o anodo. Já foi relatado, por exemplo, que o problema da deposição de carbono, observado nos anodos à base de Ni, pode ser evitado utilizando anodos de ZEI-Cu em temperaturas intermediárias [1, 3, 4]. O cobre tem alta condutividade eletrônica e baixa atividade catalítica para a formação de carbono e, por isso, é escolhido para substituir o níquel. No entanto, o cobre apresenta algumas limitações, como a baixa atividade catalítica para a oxidação de combustíveis hidrocarbonetos e os baixos pontos de fusão do óxido de cobre e do cobre, que torna mais difícil a produção de compósitos com cobre e limita a operação da pilha a combustível em temperaturas intermediárias [1], respectivamente. Dessa forma, é necessária a funcionalização do anodo por meio da fabricação de um compósito no qual a condução eletrônica deve ser garantida pelo cobre e um material diferente deve promover a atividade catalítica para a oxidação do combustível. Neste anodo, a céria é adicionada como catalisadora para a oxidação do combustível e, também, por apresentar condutividade mista na sua forma reduzida, que permite a transferência dos íons oxigênio do eletrólito, para a superfície catalítica, auxiliando os processos de transferência de carga no contorno de fase tripla [1].

Gorte et al [1, 3, 4, 5] têm focado suas atenções no desenvolvimento de anodos resistentes à deposição de carbono, substituindo níquel por cobre e  $\text{CeO}_2$ . Portanto, um método alternativo para a preparação do cermets Cu-ZEI foi desenvolvido, onde uma matriz porosa de ZEI é preparada, primeiramente, e, após, são adicionados  $\text{CeO}_2$  e Cu, por impregnação de sais.

Neste trabalho, um método de preparação de anodo similar ao usado por Gorte et al [1, 3, 4, 5] foi empregado. O anodo Cu-CeO/ZEI foi produzido pelo método de impregnação de soluções sobre o suporte poroso de ZEI, sendo o catodo e o suporte poroso preparados pelo método de deposição de suspensão cerâmica por serigrafia [6], produzindo, assim, uma pilha unitária suportada pelo eletrólito.

O objetivo do atual estudo foi desenvolver uma PaCOS unitária para oxidação direta com etanol puro e hidrogênio e investigar a morfologia e a distribuição espacial dos elementos impregnados ( $\text{CeO}_2$  e Cu) no anodo. Foi avaliado o desempenho eletroquímico da PaCOS unitária, quando operada nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C por tempo prolongado, assim como, a não formação de carbono na superfície do anodo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparações do suporte poroso de ZEI

O pó de óxido de ZEI, que possui tamanho médio de partícula igual a 60nm, foi misturado juntamente com um dispersante comercial e formador de poros (amido de milho), de origem e uso comerciais, não submetido a qualquer tratamento químico ou físico preliminar.

Os materiais precursores foram pesados e preparados em moinho de bolas tipo planetário (RETSCH PM100), através de moagem consecutiva a 300rpm, com corpo moedor de ZEI, com 1 cm de diâmetro, obtendo uma suspensão cerâmica com adequada viscosidade.

A suspensão cerâmica foi depositada, por serigrafia, sobre uma placa densa de ZEI (espessura de 200 $\mu\text{m}$ ), seguindo por um processo de pré-sinterização para eliminação dos compostos voláteis.

Para a etapa de pré-sinterização, fez-se uso da Análise Termogravimétrica (TG) e da Análise Térmica Diferencial (DTA), para saber as faixas de temperatura nas quais os materiais voláteis são eliminados. As análises foram feitas em um analisador termogravimétrico RIGAKU TAS 100, com atmosfera de Nitrogênio a uma vazão de 100 ml/min. Com essas informações, foram feitas as programações para a queima dos voláteis em forno convencional tipo mufla. As amostras permaneceram integras após a calcinação. A sinterização do suporte poroso de ZEI foi feita em forno elétrico à temperatura de 1500 °C.

A microestrutura do suporte poroso, sinterizado antes e após as impregnações, foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando microscópio JEOL jsm- 6460L.

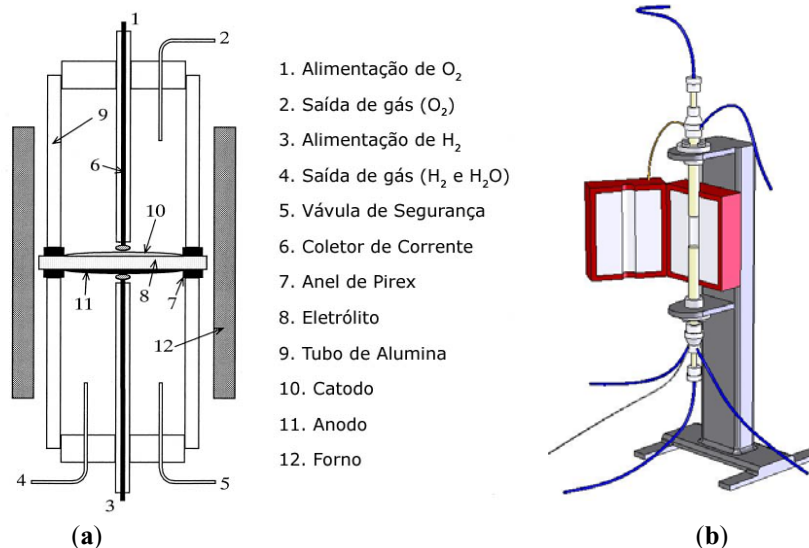
## 2.2 Preparação do anodo Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI

Subseqüente à etapa de sinterização do suporte poroso de ZEI, sais de Céria e Cu foram adicionados, usando uma série de etapas de impregnação. A céria foi, inicialmente, adicionada pela impregnação, com uma solução aquosa de nitrato de céria (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), até que fosse obtido 10% em peso de céria, seguido por um processo de secagem. O Cu foi, então, adicionado por sucessivas impregnações de uma solução aquosa de nitrato de cobre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O), até obter a concentração desejada, ou seja, 20% em peso de cobre. Os sais de cobre depositados foram convertidos para óxidos de cobre através de uma calcinação.

Antecedendo as etapas de impregnações das soluções foi aplicada na outra face do eletrólito de ZEI, por serigrafia, o catodo multifuncional, constituído de um material compósito de La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3+δ</sub>/Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LSM/ZEI), sendo a primeira camada constituída por um filme de catodo funcional de LSM/ZEI (50/50% em massa) e a segunda um catodo de LSM puro (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MO<sub>3+δ</sub>).

## 2.3 Condições de operação da PaCOS

Os testes das PaCOS foram realizados em um reator (de fabricação própria) para operação de PaCOS unitária, como ilustrado na Figura 1. Fios de ouro e platina foram usados para coletar corrente dos sítios do catodo e do anodo, respectivamente. Ambos os sítios do catodo e do anodo são unidos a tubos de alumina, sendo as bordas seladas através de anéis de pirex, mantendo, assim, estanques os compartimentos dos gases combustíveis e oxidante.



**Figura 1:** Arranjo experimental do reator para operação de PaCOS unitária, com controle dos fluxos de oxidante e de combustível (a) detalhes do reator e (b) montagem na bancada de teste.

O anodo Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI foi reduzido em atmosfera de H<sub>2</sub> à 800°C por duas horas, previamente ao teste da PaCOS. Para evitar a sinterização do cobre e manter o desempenho eletroquímico do anodo, os testes foram realizados nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C. Hidrogênio seco e etanol puro foram usados como combustíveis e oxigênio como oxidante. O combustível líquido, etanol, foi vaporizado por um banho termostatizado à 80°C, sendo conduzido pelo gás de arraste, nitrogênio, até a superfície do anodo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise termogravimétrica

Na etapa de pré-sinterização do suporte poroso de ZEI, fez-se necessário saber a temperatura de queima dos voláteis. Para isso, foram obtidas curvas termogravimétricas e térmica diferencial, apresentadas na Figura 2. A decomposição térmica teve início a aproximadamente 55°C e término em 850°C. Foram observadas quatro faixas de decomposição: 1) de 55 a 180°C com perda em peso de 33,33%, atribuída à evaporação de compostos orgânicos; de 180 a 345°C com perda em peso de 3,34%; na faixa que compreende as temperaturas de 345 a 600°C a perda observada foi de 1,03 % acompanhada de uma reação exotérmica, pode ser atribuída ao dispersante; Na faixa de temperatura entre 600 e 850°C, com perda de 8%, ocorreu variação de energia acompanhada de uma reação exotérmica, fato que pode ser atribuído a estabilização da fase cúbica.

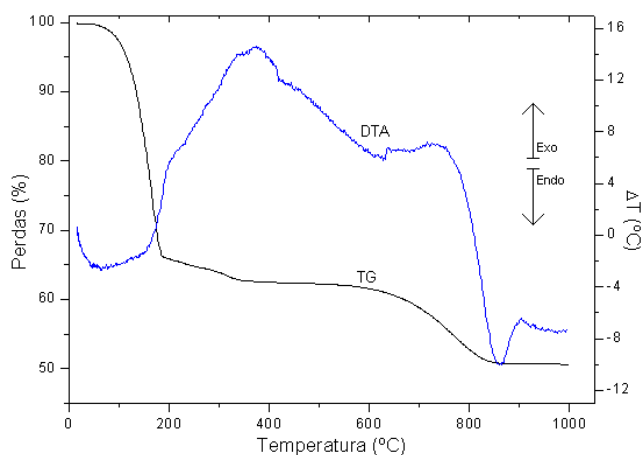


Figura 2: Curvas termogravimétrica e térmica diferencial do suporte poroso de ZEI.

#### 3.2 Caracterização microestrutural

Microscopia eletrônica de varredura foi usada para investigar a morfologia dos anodos produzidos através do método de impregnação de soluções. A Figura 3 mostra a microestrutura do suporte poroso de ZEI sinterizado. Observa-se uma significativa quantidade de poros, resultado da pirólise do amido de milho. Poros maiores observados foram provavelmente formados pela aglomeração de amido de milho e também pela saída dos gases durante a pré-sinterização. Observa-se também a formação de regiões de alta porosidade em toda a amostra, tendo em vista que as micrografias apresentam regiões diferentes de um mesmo corpo cerâmico; e que os poros apresentam formato aproximadamente esférico, caracterizando os grãos de amido de milho.

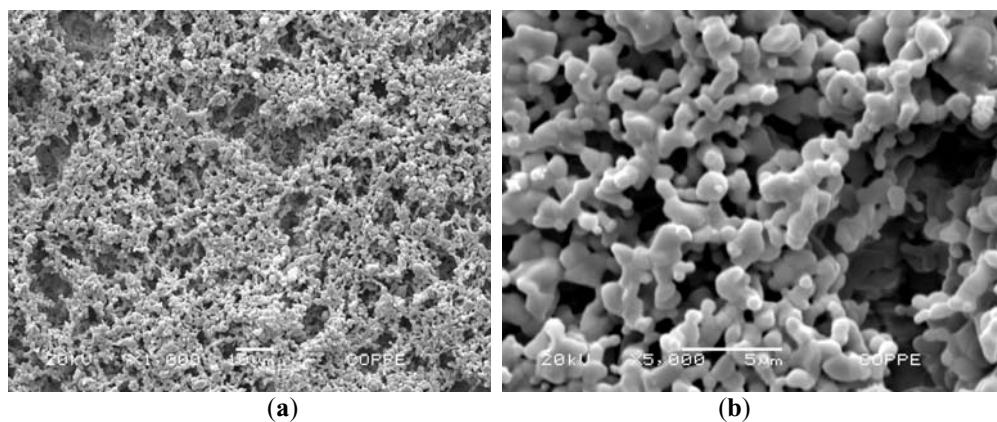
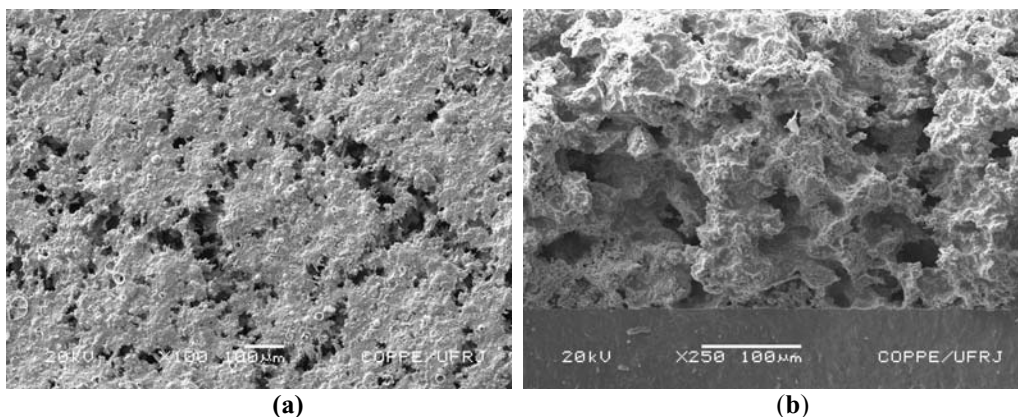


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do suporte poroso de ZEI (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 5000X.

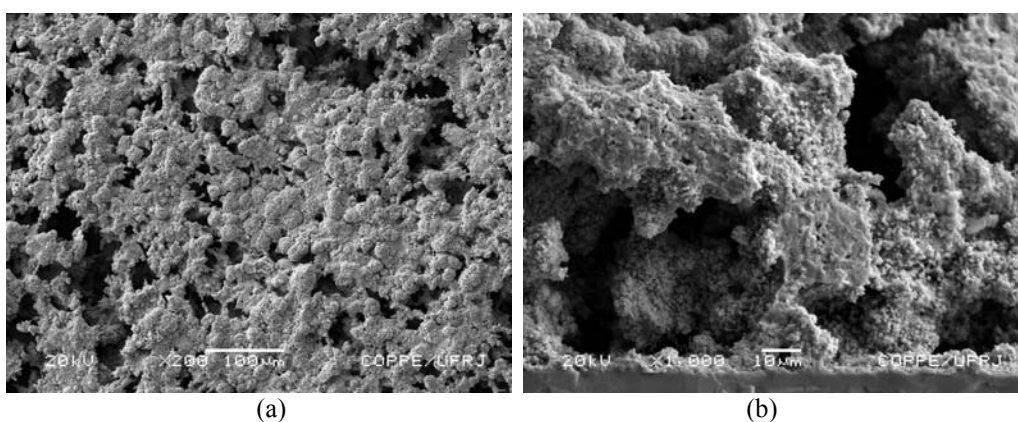


Na Figura 4 observa-se a microestrutura do suporte poroso após a impregnação com  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . A solução aquosa de céria forma um filme na superfície, Figura 4(a), sendo distribuído por todo o volume da amostra, Figura 4(b).



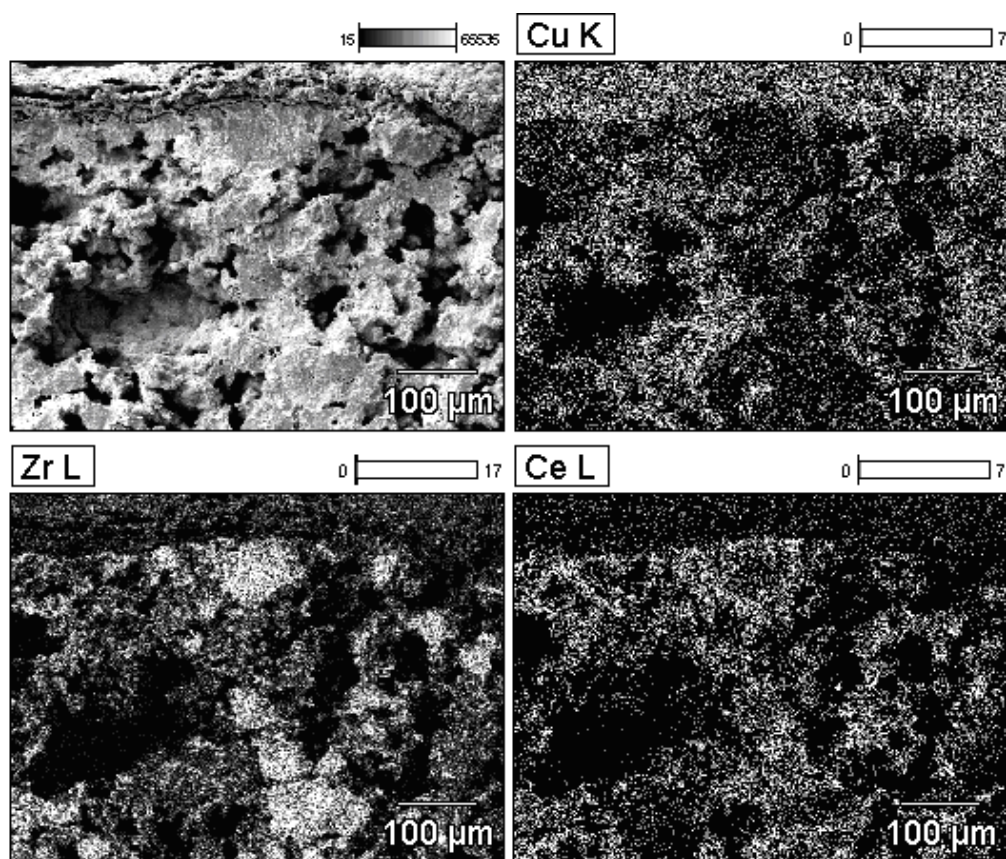
**Figura 4:** Micrografias eletrônicas de varredura do suporte poroso de ZEI impregnado com  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (a) superfície; aumento: 100 X e (b) secção transversal; aumento: 250 X .

A impregnação com solução de nitrato de cobre  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  produziu uma quantidade relativamente grande de precipitados (aglomerados) de óxido de Cobre, provavelmente formados durante a evaporação da água, no processo de secagem. O tamanho e a forma dos depósitos de óxido de Cu dependem do tamanho das gotas da solução durante a secagem, resultando em partículas de óxido de cobre, como mostrado na Figura 5. Os precipitados são subsequentemente reduzidos para Cobre metálico nas condições de operação da PaCOS.



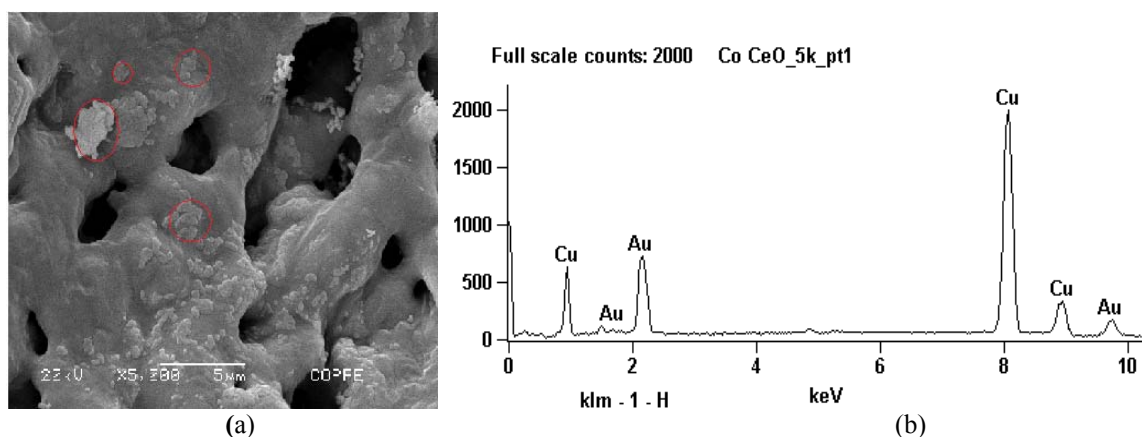
**Figura 5:** Microscopia eletrônica de varredura do anodo após as impregnações com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (a) Superfície; aumento: 200 X e (b) Secção transversal; aumento: 1.000 X.

O controle da distribuição espacial e a morfologia dos elementos Céria e Cobre no anodo são muito importantes para o bom desempenho da PaCOS, pois a Céria permite a transferência dos íons oxigênio do eletrólito para a superfície catalítica e auxilia os processos de transferência de carga no contorno de fase tripla. Sendo assim, sua presença na interface é de fundamental importância. A Figura 6 apresenta as imagens obtidas por mapeamento de elementos químicos por energia dispersiva no microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de identificar a presença e distribuição espacial dos elementos químicos de interesse (Cu, ZEI e Ce) no anodo. Observa-se uma maior concentração de cobre na superfície da amostra, mostrando uma menor distribuição em todo o volume do anodo. Concentração importante de Céria é observada na interface eletrodo/eletrólito, como esperado, pois é conhecido que o desempenho da pilha na qual a Céria é adicionada primeiramente na superfície do eletrólito de ZEI, seguido pela adição de Cu em uma etapa subsequente, é superior às pilhas em que o Cu é adicionado primeiramente [1].



**Figura 6:** Distribuição elementos Cu, Zr e Ce em todo o volume do anodo.

Após a operação da PaCOS com hidrogênio e etanol vaporizado, o anodo apresentou microestrutura totalmente isenta de carbono como observado na Figura 7(a). Estas observações podem ser confirmadas através da análise de espectroscopia de dispersão de energia mostrada na Figura 7(b). Os precipitados observados são identificados como sendo de cobre sinterizado na superfície do anodo. Este fato era esperado, pois o cobre tende a sinterizar em temperaturas acima de 700°C. Como verificado na Figura 7(a), ocorreu a formação de partículas esféricas isoladas de Cu de aproximadamente 2µm após operação da PaCOS, no entanto, estas partículas encontram-se nos poros de menor dimensão.



**Figura 7:** Microscopia eletrônica de varredura mostrando a superfície típica do anodo após operação da PaCOS com  $H_2$  e  $C_2H_5OH$  (a) microestrutura sem a presença de depósitos de carbono e pequenas partículas de cobre (b) Espectroscopia de dispersão de energia mostrando regiões com presença de cobre concentrado na superfície do anodo.

#### 4 Desempenho eletroquímico

As Figuras 8 (a) e (b) mostram as curvas de potencial e densidade de potência versus densidade de corrente quando a PaCOS é operada com H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, à 800, 850, 900 e 950°C.

A densidade de potência máxima e na respectiva densidade de corrente obtidas pela operação de PaCOS unitárias alimentadas com H<sub>2</sub> e ou etanol estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que, à medida que se eleva a temperatura de operação, o desempenho da PaCOS melhora. Como esperado, melhores resultados foram obtidos para operação com H<sub>2</sub>. No entanto, o desempenho da PaCOS operada com C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH foi muito significativo, considerando que não ocorreu depósito de carbono no anodo eletrocatalisador.

Estes resultados foram obtidos após 200 horas de teste, sem que se observasse coqueificação do anodo. Isso leva a concluir que a PaCOS Cu-CeO<sub>2</sub>/ZEI testada tem perspectiva de apresentar longa vida útil com bom desempenho durante sua operação com alimentação direta de etanol. Isto caracteriza estes componentes como fortes candidatos potenciais à oxidação direta de etanol e hidrocarbonetos.

A redução da densidade de corrente das PaCOS operadas com etanol direto em relação às PaCOS operadas com hidrogênio pode estar relacionada ao maior peso das moléculas de etanol, que induz difusão mais lenta do gás combustível, aumentando a polarização por concentração e também pela necessidade de ocorrência da seguinte reação eletroquímica de oxidação direta do etanol no anodo da PaCOS:

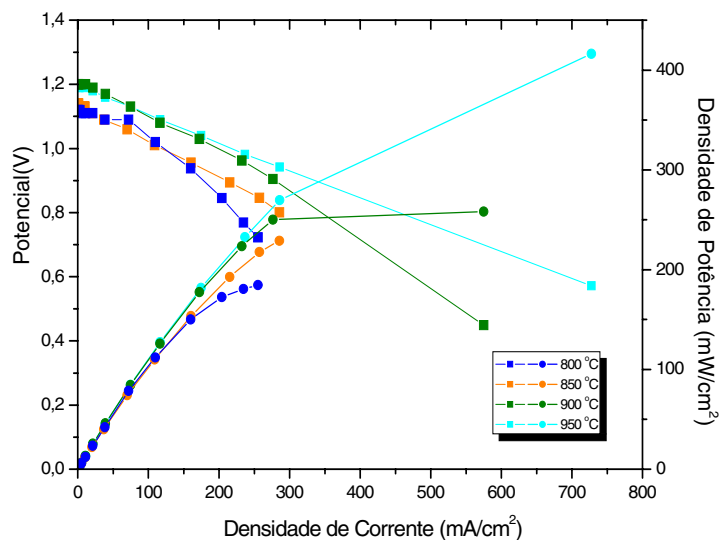


A PaCOS unitária suportada por eletrólito de 200µm cujos resultados estão reportados neste artigo (Tabela 2), mostrou-se mais eficiente na geração de energia elétrica do que aquelas utilizadas para gerar os dados obtidos por Vohs. M. J et al, 2006 [4]. Este autores estudaram o desempenho eletroquímico da PaCOS Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI suportada pelo anodo, com espessura do eletrólito de 45µm, operada com Hidrogênio humidificado. A densidade de potência máxima obtida com alimentação de H<sub>2</sub> para a pilha unitária foi de 252mWcm<sup>-2</sup> à 700°C, e decaiu para 224mWcm<sup>-2</sup> à 800°C e, adicionalmente, para 134mWcm<sup>-2</sup> a 900°C [4]. Segundo Vohs. M. J et al, 2006 [4], o aumento da temperatura de operação causa uma redução no desempenho da PaCOS devido a uma provável sinterização do cobre na superfície do anodo, principalmente em temperaturas acima de 700°C. Foi mostrado que nódulos sinterizados de cobre cobriam parcialmente poros do anodo. Isto não ocorreu com o anodo do presente trabalho, em cujos anodos foi observada a sinterização apenas de partículas isoladas de Cu, conforme mostrado nas micrografias das Figuras 5 e 7. O sucesso obtido na preparação dos anodos deste trabalho pode ser explicado pela tecnologia de impregnação utilizada e também pela maior dispersão conseguida dos sais de Cu no anodo.

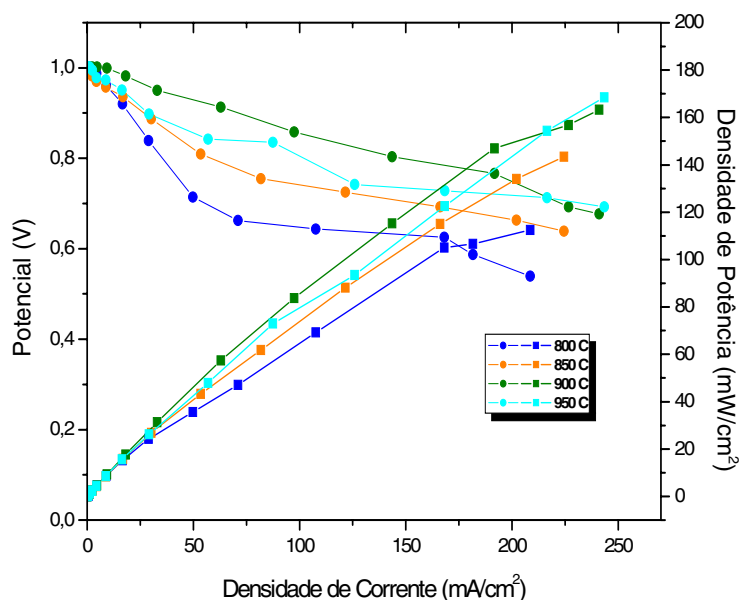
**Tabela 2:** Densidade de Potência máxima e Densidade de Corrente da Pilha Unitária, operada com H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C.

<i>Temperatura de Operação</i>	<i>H<sub>2</sub></i>		<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</i>	
	Densidade Potência (mW/cm <sup>2</sup> )	Densidade Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidade Potência (mW/cm <sup>2</sup> )	Densidade Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>800°C</b>	184,58	255,30	112,38	208,50
<b>850°C</b>	228,82	285,67	143,36	224,36
<b>900°C</b>	258,23	575,13	163,15	240,99
<b>950°C</b>	416,25	727,70	168,46	243,44

Dispersão dos dados inferior a 5%



(a)



(b)

**Figura 8:** Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a PaCOS, La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO/ZEI/Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI operada com H<sub>2</sub> (a) e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (b).

## 5 CONCLUSÕES

O anodo Cu-CeO<sub>2</sub> / ZEI fabricado usando método de impregnação sobre suporte poroso produzido por serigrafia mostrou-se eficaz quando operado com H<sub>2</sub> e/ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Nenhuma degradação de desempenho foi observada após 200 horas de operação da PaCOS. Após a operação, o anodo apresentou-se totalmente isento de carbono, mostrando ser um anodo em potencial para oxidação direta de etanol e hidrocarbonetos em PaCOS.

Maior desempenho eletroquímico foi observado para pilhas operadas com hidrogênio, já que o etanol apresenta maior peso molecular com menor difusão do gás combustível e provavelmente maior aumento de polarização por concentração.

Para todos os combustíveis utilizados, a PaCOS mostrou-se melhor desempenho à medida que foi aumentada a temperatura de operação, concluindo-se não á sinterização de partículas de cobre na superfície



do anodo. Estas partículas foram observadas apenas junto a pequenos poros, não prejudicando o desempenho eletroquímico da PaCOS.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] GORTE, R.J., VOH, J.M., “Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons”, *Journal of catalysis*, v. 216, pp. 477-486, 2003.
- [2] BOAVENTURA, J.S., BENEDICTO, J.P.S., MATOS, F.F., AMARAL, A.A., “Desenvolvimento de protótipo de células a combustível do tipo óxido sólido com reforma direta”, *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, pp. 100, 2007.
- [3] XIAO-FENG, Y., HUANG, B., WANG, S.R, WANG, Z.R, XIONG, L., WEN, T.L., “Preparation and performance of a Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel”, *Journal of Power Sources*, v. 164, n.1, pp. 203-209, 2007.
- [4] VOHS, J.M., JUNG, S., LU, C., HE, H., KIPYUNG, A., GORTE, R.J., “Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZ SOFC Anodes”, *Journal of Power Sources*, v. 154, pp. 42-50, 2006.
- [5] KIM, T., KIPYUNG, A., VOHS, J.M, GORTE, R.J., “Deactivation of ceria-based SOFC anodes in methanol”, *Journal of Power Sources*, v. 164, pp. 42–48, 2007.
- [6] TRINDADE, G.S., VILLALOBOS, P.R., MIRANDA, P.E.V., “Fabricação de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS suportadas pelo eletrólito”, *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, pp. 22-28, 2007.