

A TERMOQUÍMICA DE CÉRIAS NAS CONDIÇÕES ANÓDICAS DE PILHA A COMBUSTÍVEL

Valeska da Rocha Caffarena¹, Luiz Fernando Brum Malta¹, Jorge Gomes dos Santos² e Tsuneharu Ogasawara¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE/PEMM, Bloco F - sala F210, CT/UFRJ, Caixa Postal 68505, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, CEP 21941-972, e-mail: valeska@metalmat.ufrj.br

² CNEN/IEN, Via 5 s/n, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Caixa Postal 68550, CEP 21945-970, Rio de Janeiro-RJ, jg@ien.gov.br

Resumo – Energias livres de Gibbs em função da temperatura de cérias dopadas com terras raras estimadas a partir de dados experimentais de sua síntese hidrotérmica permitiram calcular e construir gráficos de equilíbrio $\log_{10} p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2$ versus temperatura e $\log_{10} p\text{CO}_2/p\text{CO}$ versus temperatura, para $x = 0,1$ e $x = 0,01$ (onde x = fração da céria original convertida a Ce_2O_3). Os gráficos obtidos mostram que as cérias dopadas com terras raras são mais estáveis do que a céria pura, perante hidrogênio ou misturas hidrogênio-monóxido de carbono predominantes na região anódica de pilhas a combustível operadas com hidrogênio puro ou com hidrocarbonetos reformados. Dentre as cérias dopadas, a estabilidade cresce na seguinte ordem: $\text{Ce}_{1,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{3,85}$, $\text{Ce}_{7,47}\text{Sm}_{1,53}\text{TbO}_{18,735}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,4}\text{O}_{1,8}$. No caso da operação da pilha a combustível com mistura $\text{CO} + \text{H}_2$, o equilíbrio de Boudouard determina as condições operacionais em termos de $\log_{10} p\text{CO}_2/p\text{CO}$ versus temperatura.

Palavras-Chave: cérias dopadas; terras raras; pilha a combustível, SOFCs, eletrólito sólido.

Abstract – Gibb's free energies of cerias doped with rare earths estimated from experimental data on hydrothermal synthesis allowed to calculate and construct diagrams of $\log_{10} p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2$ versus temperature and $\log_{10} p\text{CO}_2/p\text{CO}$ versus temperature, for $x = 0.1$ and $x = 0.01$ (where x = fraction of the original ceria converted to Ce_2O_3). These diagrams show that cerias doped with rare-earths are more stable than pure ceria, under contact with hydrogen gas or hydrogen-carbon monoxide gaseous mixture which is found in anode region of solid oxide fuel cells operated with pure hydrogen or in situ reformed hydrocarbons. Among doped cerias, the chemical stability increases in the order: $\text{Ce}_{1,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{3,85}$, $\text{Ce}_{7,47}\text{Sm}_{1,53}\text{TbO}_{18,735}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,4}\text{O}_{1,8}$. In the case of fuel cell operation with $\text{CO} + \text{H}_2$ mixture, the Boudouard's equilibrium determines the operational conditions in $\log_{10} p\text{CO}_2/p\text{CO}$ versus temperature domain.

Keywords: doped cerias, rare-earths, solid electrolyte, fuel cells

1. Introdução

Em cérias dopadas estão depositadas as esperanças de operação, na faixa de 700 a 850°C, de pilhas a combustível de óxido sólido associando uma alta densidade de corrente gerada e o uso direto de hidrocarbonetos (mediante a sua reforma *in situ* nas imediações do anodo), do que resultaria um aproveitamento ótimo da energia química intrinsecamente disponível no combustível de hidrocarboneto. Associados a isto estão os problemas potenciais de deposição de carbono no anodo, o pouco conhecimento da oxidação eletroquímica do CO, o envenenamento do catalisador anódico pelo CO e a susceptibilidade à degradação eletroquímica da céria (o cátion cério se reduz parcialmente ao estado trivalente, provocando maiores perdas de energia por condução eletrônica [1]).

Cérias dopadas com terras raras constituem uma das mais importantes alternativas em eletrólitos de céria. Sahibzada et al. [2] incorporaram um filme denso (5 a 10 μm) de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{0,95}$ aplicado por moldagem em fita sobre um anodo-suporte (de compósito de níquel e zircônia estabilizada com ítria, Ni-YSZ) e investigaram o comportamento de uma pilha a combustível de hidrogênio na faixa de temperatura de 550 a 650°C, usando um catodo de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, tendo obtido uma voltagem a circuito aberto de 0,75 a 0,8V, bem como potências de 125 mW/cm^2 a 650°C e 30 mW/cm^2 a 550°C. Foi constatada que a maior parte da resistência elétrica da pilha a combustível situava-se no catodo, que foi aperfeiçoado.

Maffei & Kuriakose [3] fabricaram pilhas a combustível de óxido sólido planares incorporando um único elemento de eletrólito sólido de céria, duplamente dopado com gadolínio e praseodímio e testaram a 700°C. Duas configurações de pilha a combustível foram investigadas, platina/céria/platina e platina/céria/perovskita. Uma mistura gasosa de argônio-4% de hidrogênio foi usada no anodo enquanto que no catodo foi usado ar. As características de corrente-tensão e de densidade de potência destas células são reportadas, e parece que a céria duplamente dopada também possui considerável condutividade eletrônica. A análise termogravimétrica do eletrólito em hidrogênio mostra uma redução química do material começando a cerca de 700°C.

Milliken, Guruswamy & Khandkar [4] obtiveram densidades de potência superiores a 250 mW/cm^2 a 700°C, com desempenho estável durante 15000 horas, em pilhas a combustível individuais de óxido sólido de céria dopada com samário. O modelo foi usado para prever eficiências do empilhamento usando SOFCs à base de céria em aplicações de usina de potência. Cérias podem prover eficiência elétrica tão alta quanto 42% quando operada com combustível hidrogênio úmido.

Marina et al. [5] descrevem a aplicação de céria dopada como um material de anodo em pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC) de temperatura intermediária. Deposição da camada ancoradora de partículas de YSZ foi usada para obter suficiente adesão entre um anodo poroso de $\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,8}$ (CG4) e um eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) sem reação detrimental. SOFCs unitárias compreendendo o anodo CG4, um catodo compósito à base de manganita de lantânio dopada com estrôncio e um eletrólito de YSZ foram fabricadas e testadas em atmosferas de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ versus ar na faixa de temperatura de 800 a 1015°C. Uma resistência interna específica por unidade de área de 0,39 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 0,71V de voltagem da célula e uma densidade de potência de 470 mW/cm^2 foi obtida a 1000°C usando uma mistura $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 9/1,2/89,8$ como combustível e ar como oxidante. Uma densidade de corrente de 0,25 A/cm^2 numa resistência interna específica por unidade de área de 2 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi obtida com uma mistura combustível de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 33/3/64$. Nenhuma deposição de carbono foi encontrada na CG4 após operação da pilha a combustível numa razão vapor de água-para-carbono igual a 0,3 durante 1000 horas. Pilhas a combustível suportaram vários ciclos térmicos rápidos no intervalo de temperatura de 200 a 1000°C e um ciclo completo redox sem degradação.

A equipe da Greenblatt [6-9] preparou por um método hidrotérmico moderado (a 260°C) eletrólitos sólidos de $(\text{Ce}_{0,83}\text{Sm}_{0,17})_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}, 0 \leq x \leq 0,1$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,50$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 < x < 0,50$) e $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 < x < 0,30$). Os pós obtidos eram extremamente finos, com tamanho médio na faixa de 10 a 60 nm, 40 a 55nm, 35 a 50 nm e 25 a 50nm, respectivamente. Isto permitiu obter peças sinterizadas de alta densidade em temperaturas na faixa de 1300-1400°C, bem menor do que 1600-1650°C no método convencional. As mais altas condutividades encontradas foram: $\sigma(700^\circ\text{C}) = 2,6 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{1,925-\delta}$); $\sigma(700^\circ\text{C}) = 1,4 \times 10^{-2} \text{ S}/\text{cm}$ e $\sigma(600^\circ\text{C}) = 5,9 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$); $\sigma(600^\circ\text{C})$ similar a $6,4 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ ($\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 < x < 0,30$)).

O presente trabalho é a continuação da pesquisa dos seus autores em cérias dopadas [10-16] e trata da análise termodinâmica da degradação de cérias dopadas com terras raras (Pr, Sm, Eu, La, Tb) nas condições anódicas de pilhas a combustível de óxido sólido, isto é, em atmosfera de hidrogênio e/ou monóxido de carbono..

2. Dados Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos usados no trabalho foram extraídos da Base de Dados do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. Os dados termodinâmicos das espécies-chaves, $\text{Ce}_{1,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{3,95}$, $\text{Ce}_{7,47}\text{Sm}_{1,53}\text{TbO}_{18,735}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{O}_{1,8}$ se encontram nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 1 - Dados termodinâmicos da espécie $Ce_{1,7}Eu_{0,3}O_{3,85}$: coeficientes A, B, C e D da expressão da capacidade calorífica molar à pressão constante como função da temperatura, entalpias e entropias a 298,15K, bem como entalpias e entropias de transformação de fase.

Intervalo de Temperatura (K)	$H^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta H_{transform}$ kcal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$S^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta S_{transform}$ cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$c_p^{\circ} = A + Bx10^{-3}T + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2$ (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)			
			A	B	C	D
298,15-600	-505,450	30,341	27,115	6,603	-1,400	1,378
600-999	0	0	26,580	7,516	-1,400	1,378
999-1071	1,216	1,217	33,234	0,855	-1,400	1,378
1071-1090	2,219	2,071	33,234	0,855	-1,400	-0,177
1090-1798	0,661	0,606	33,904	1,929	-1,315	-0,177

Tabela 2 - Dados termodinâmicos da espécie $Ce_{7,47}Sm_{1,53}TbO_{18,735}$: coeficientes A, B, C e D da expressão da capacidade calorífica molar à pressão constante como função da temperatura, entalpias e entropias a 298,15K, bem como entalpias e entropias de transformação de fase.

Intervalo de Temperatura (K)	$H^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta H_{transform}$ kcal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$S^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta S_{transform}$ cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$c_p^{\circ} = A + Bx10^{-3}T + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2$ (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)			
			A	B	C	D
298,15-500	-2529,227	158,610	121,161	57,835	-4,030	-26,028
500-600	0	0	115,157	77,564	-5,612	-24,397
600-800	0	0	112,759	81,575	-5,612	-24,397
800-999	0	0	158,684	-5,382	-41,654	21,341
999-1071	5,341	5,349	187,921	-34,649	-41,654	21,341
1071-1190	9,748	9,098	187,921	-34,649	-41,654	18,849
1190-1300	1,138	0,956	162,007	9,396	-7,974	-1,722
1300-1345	0	0	158,221	14,570	-6,398	-0,861
1345-1560	1,138	0,956	158,221	14,570	-6,398	-0,861
1560-1630	1,200	0,769	160,446	2,756	-6,398	-0,861
1630-2061	2,580	1,583	166,317	9,386	-6,398	-0,861

Tabela 3 - Dados termodinâmicos da espécie $Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$: coeficientes A, B, C e D da expressão da capacidade calorífica molar à pressão constante como função da temperatura, entalpias e entropias a 298,15K, bem como entalpias e entropias de transformação de fase.

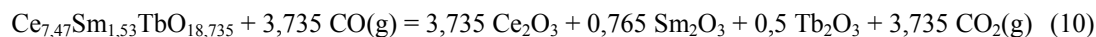
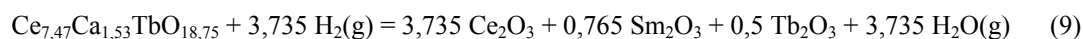
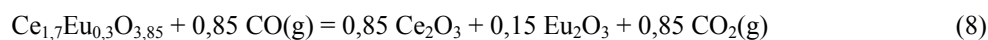
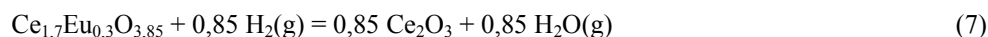
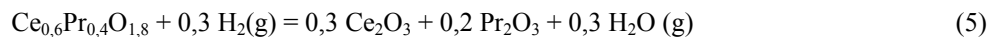
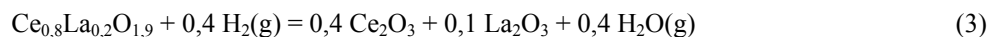
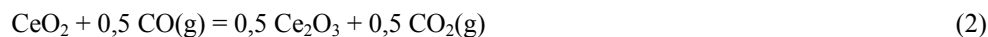
Intervalo de Temperatura (K)	$H^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta H_{transform}$ kcal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$S^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta S_{transform}$ cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$c_p^{\circ} = A + Bx10^{-3}T + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2$ (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)			
			A	B	C	D
298,15-550	-255,031	15,648	13,369	3,768	-0,649	-0,087
550-600	0,017	0,032	13,035	4,376	-0,462	-0,087
600-999	0	0	12,778	4,805	-0,462	-0,087
999-1071	0,572	0,573	15,909	1,671	-0,462	-0,087
1071-1134	1,044	0,974	15,909	1,671	-0,462	-0,087
1134-1193	0,149	0,132	16,738	0,952	-0,649	-0,087

Tabela 4 - Dados termodinâmicos da espécie $Ce_{0,6}Pr_{0,4}O_{1,8}$: coeficientes A, B, C e D da expressão da capacidade calorífica molar à pressão constante como função da temperatura, entalpias e entropias a 298,15K, bem como entalpias e entropias de transformação de fase.

Intervalo de Temperatura (K)	$H^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta H_{transform}$ kcal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$S^{\circ}_{298,15K}$ ou $\Delta S_{transform}$ cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	$c_p^{\circ} = A + Bx10^{-3}T + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2$ (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)			
			A	B	C	D
298,15-600	-254,624	17,491	12,535	4,907	-0,370	-0,083
600-700	0	0	12,341	5,229	-0,370	-0,083
700-999	0	0	12,180	5,461	-0,615	-0,083
999-1068	0,429	0,430	18,124	3,110	-0,615	-0,083
1068-1071	0,303	0,284	20,483	0,902	-0,615	-0,083
1071-1204	0,783	0,731	16,887	0,902	-0,615	-0,083
1204-3780	0,658	0,547	16,887	0,902	-0,615	-0,083

3. Cálculo e Construção dos Diagramas

O cálculo foi realizado usando a Seção de Reações Químicas do referido Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1. Os diagramas foram construídos manualmente. As reações químicas de interesse são as seguintes:

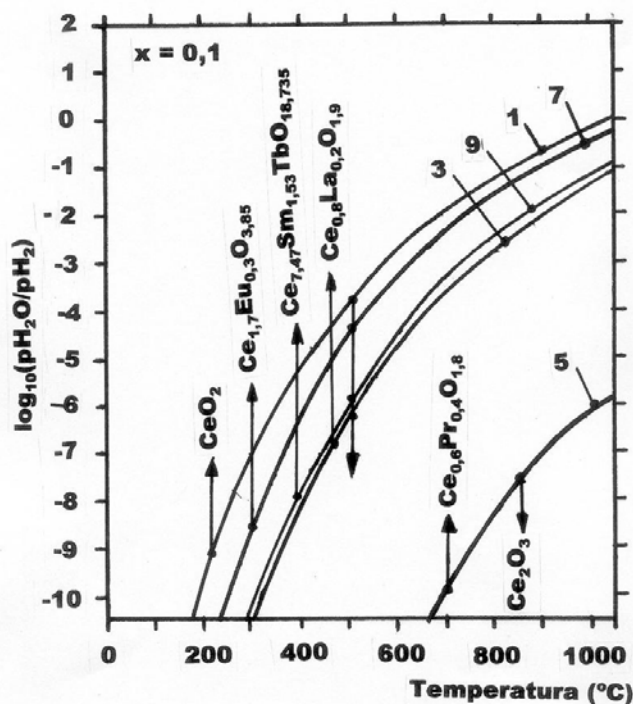


4. Apresentação e Interpretação dos Diagramas

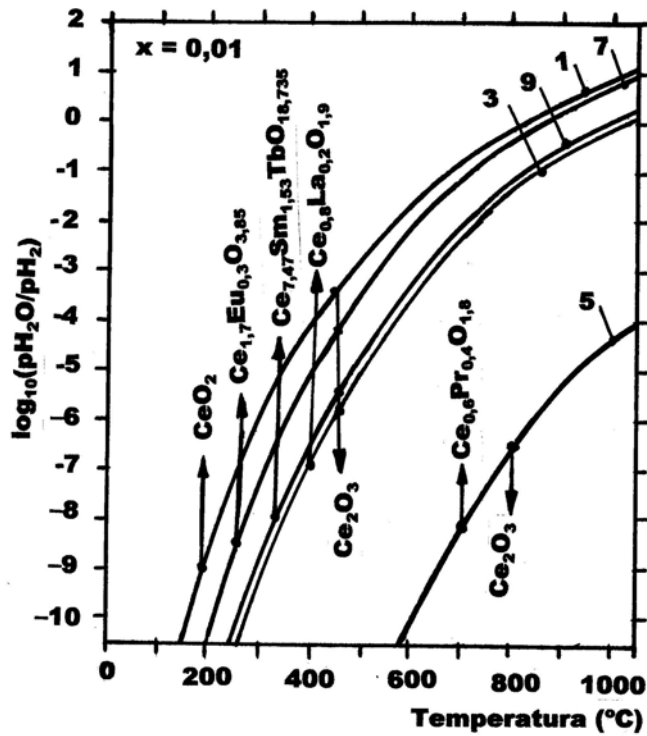
As Figuras 1(a) e 1(b) mostram, para $x = 0,1$ e $x = 0,01$, respectivamente, os diagramas $\log(\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2)_{\text{eq}}$ versus temperatura correspondentes às reações 1, 3, 5, 7 e 9. Pode-se observar que as cérias dopadas por terras raras são mais estáveis do que a céria pura, em atmosfera de hidrogênio gasoso. Naturalmente, em cada temperatura, o valor mínimo de $\log(\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2)$ para garantir a estabilidade de uma particular céria é maior para $x = 0,01$ do que para $x = 0,1$.

A figura 1(b) mostra o diagrama do mesmo sistema correspondente à condição $x = 0,01$, que é notoriamente mais exigente do que o gás combustível quanto ao seu teor de H_2O .

Cabe salientar que estes diagramas são inteiramente originais, conforme se poderá depreender do exame minucioso da literatura sobre o assunto, constituindo uma contribuição muito relevante para a expansão do conhecimento científico e tecnológico em pilhas a combustível de óxido sólido.



(a) $x=0,1$

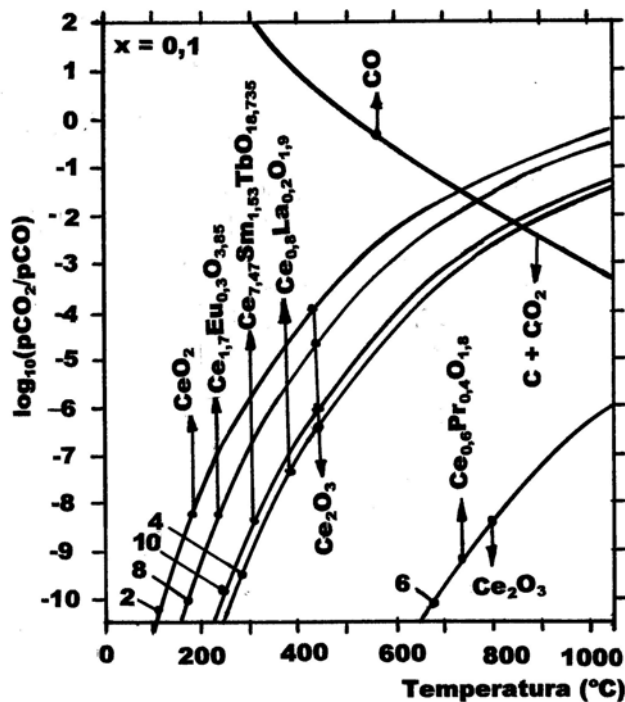


(b) $x = 0,01$

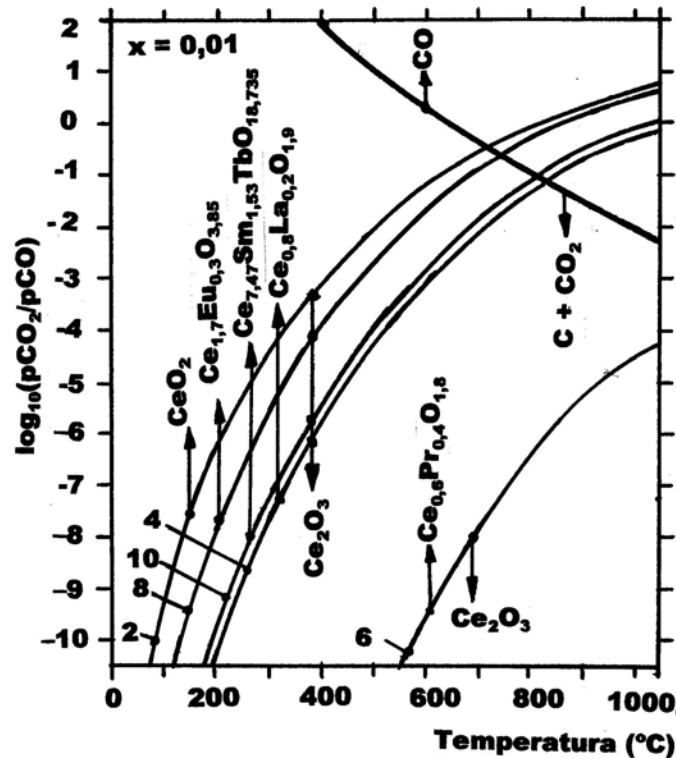
Fig.1 – Diagrama $\log_{10}(p_{H_2O}/p_{H_2})$ versus temperatura ($^{\circ}C$) de cérias dopadas com Pr, Sm, Eu, La e Tb.

As Figuras 2(a) e 2(b) mostram, para $x = 0,1$ e $x = 0,01$, respectivamente, os diagramas $\log_{10}(p_{CO_2}/p_{CO})_{eq}$ versus temperatura correspondentes às reações 2, 4, 6, 8 e 10. Pode-se observar que as cérias dopadas por terras raras são mais estáveis do que a céria pura, em atmosfera de monóxido de carbono. Naturalmente, em cada temperatura, o valor mínimo de $\log_{10}(p_{CO_2}/p_{CO})$ para garantir a estabilidade de uma particular céria é maior para $x = 0,01$ do que para $x = 0,1$.

As Figuras 2(a) e 2(b) mostram também a curva correspondente ao equilíbrio de Boudouard, que determina a deposição de carbono no domínio abaixo da curva e estabilidade do CO no domínio acima da curva. Portanto, as cérias deverão ser operadas no domínio acima da curva de Boudouard.



(a) $x = 0,1$



(b) $x = 0,01$

Fig. 2 – Diagrama $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de cérias dopadas com Pr, Sm, Eu, La e Tb.

A Figura 2(a) mostra o diagrama $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ versus temperatura para as cérias dopadas com cálcia, estrôncio, cálcia-óxido de bismuto, para $x = 0,1$. Abaixo da curva da particular céria situa-se o domínio de estabilidade do cátion Ce^{3+} , isto é da Ce_2O_3 ; assim, o domínio de estabilidade da céria (CeO_2 , isto é, do cátion Ce^{4+}) situa-se acima da referida curva. Pode-se observar, então, que a única céria dopada que consegue ser mais estável do que a céria pura é a $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$, abaixo de cerca 700°C . Portanto, há um paralelismo entre a degradação da céria pelo CO semelhante àquela que acontece pela ação do hidrogênio sobre a céria, um fato experimentalmente verificado [4,6]. Outro detalhe importante é que operação da pilha a combustível com uma mistura $\text{CO} + \text{H}_2$ é preciso trabalhar no domínio situado acima da curva de equilíbrio de Boudouard (a linha “diagonal descendente” no diagrama).

A figura 2(b) mostra o diagrama do mesmo sistema correspondente à condição $x = 0,01$, que é notoriamente mais exigente do que o gás combustível quanto ao seu teor de CO_2 .

5. Discussão Final

A fração molar de céria dopada que se decompõe sob a ação do monóxido de carbono é diretamente proporcional à razão da atividade do íon Ce^{3+} /atividade do íon Ce^{4+} ($a_{\text{Ce}^{3+}}/a_{\text{Ce}^{4+}}$) do eletrólito sólido de céria dopada. O cátion Ce^{3+} é portador de 1 elétron a mais do que o cátion Ce^{4+} e em função disto desempenha o papel de um condutor eletrônico diminuindo a eficiência elétrica da pilha a combustível. Portanto, há a preocupação em evitar que a céria se decomponha sob a ação do monóxido de carbono (ou do hidrogênio, no caso de pilha a combustível operada com hidrogênio puro, em vez de mistura hidrogênio + monóxido de carbono). Assim, os diagramas aqui desenvolvidos fornecem muito relevantes subsídios quanto ao impacto da ação degradante do monóxido de carbono sobre a eficiência de uma pilha a combustível operada com mistura hidrogênio-monóxido de carbono gerada por reforma catalítica in situ de hidrocarbonetos em pilha a combustível de óxido sólido [9].

Tendo em conta que cérias pura ou dopadas com metais alcalino-terrosos (Ca, Sr, Ba,...) têm manifestada uma degradação em atmosfera de hidrogênio [15, 16] na zona anódica de pilha a combustível, explicada termodinamicamente, inclusive para o caso do monóxido de carbono, constata-se com felicidade que a dopagem das cérias com terras raras tende a torná-las menos degradáveis nas condições anódicas de pilhas a combustível de óxido sólido.

6. Conclusões

- (a) O domínio de estabilidade de cérias dopadas com terras raras foi estabelecido em atmosfera de hidrogênio e de monóxido de carbono, incluindo o grau de oxidação do combustível.
- (b) A restrição ao domínio operacional imposta pelo equilíbrio de Boudouard também foi estabelecida.
- (c) As cérias dopadas com terras raras são mais estáveis do que a céria pura, nas condições anódicas de pilhas a combustível de óxido sólido, em atmosfera de hidrogênio e/ou monóxido de carbono.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelos apoios direto e indireto à realização deste trabalho.

8. Referências

- [1] Y. Zhou, The influence of redox reaction of the sintering of cerium oxide, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 6: (6) 411-414 Nov. 1998.
- [2] M. Sahibzada, B.C.H. Steele, D. Barth, R.A. Rudkin, I.S. Metcalfe, *Fuel* 78: (6) 639-643 May 1999.
- [3] N. Maffei, A.K. Kuriakose, Solid oxide fuel cells of ceria doped with gadolinium and praseodymium, *Solid State Ionics* 107: (1-2), 67-71 Mar. 1998.
- [4] C. E. Milliken, S. Guruswamy, A. Khandkar, Evaluation of ceria electrolytes in solid oxide fuel cells electric power generation, *Journal of the Electrochemical Society* 146: (3) 872-882 Mar. 1999.
- [5] A. O. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance, *Solid State Ionics* 123: (1-4) 199-208, Aug. 1999.
- [6] W.S. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, Hydrothermal synthesis and electrical characterization of $(\text{Ce}_{0,83}\text{Sm}_{0,17})_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\text{delta}}$ (Ln = Pr, Tb) as potential electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society* 147: (2) 439-443 Feb. 2000.
- [7] P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\text{delta}}$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds* 303: 465-471 May 24, 2000.
- [8] P. Shuk, M. Greenblatt, Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\text{delta}}$ solid solutions, *Solid State Ionics* 116: (3-4) 217-223, Jan. 1999.
- [9] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\text{delta}}$ solid solutions, *Solid State Ionics* 126: (1-2) 89-95, Nov. 1999.
- [10] L.F. B. Malta e T. Ogasawara, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30/maio-2/junho de 2001, Florianópolis-SC, Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo-SP, CD-ROM, p.0301101-0301112.
- [11] L.F.B. Malta, T. Ogasawara e M.E. Medeiros, Anais do IV Encontro Técnico de Materiais e Química (IV ETMQ), IPqM/Marinha, Rio de Janeiro-RJ, 12 a 14 de Novembro de 2001.
- [12] L.F.B. Malta, V.R. Caffarena, M.E. Medeiros e T. Ogasawara, Anais do III Cebratec, Poços de Caldas-MG, 08/04/2002-10/04/2002.
- [13] L.F. B. Malta, Síntese e Caracterização de Céria Dopada e Codopada com Íons Cálcio e Estrôncio para Aplicação como Eletrólito Sólido em Pilhas a Combustível, Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, concluída em 29/05/2002, xvii + 105p.
- [14] L.F.B. Malta and T. Ogasawara, Degradation of Some Electrolytes Under Hydrogen Contact Nearby Anode In Fuel Cells, Proceedings of the High Temperature Corrosion in Energy Related Systems, HTCERS, Angra dos Reis-RJ, Brazil, September 1-4, 2002, p.1-6, Department of Materials Sciences and Metallurgy – PUC-RJ, Brazil.
- [15] T. Ogasawara e L.F.B. Malta, Síntese Hidrotérmica de Céria Dopada com Cálcio e Bismuto: Análise Termodinâmica, Anais do CBECIMAT 2002, Natal-RN, 9-13 Novembro/2002, CD-ROM, p.1-6.
- [16] T. Ogasawara e L.F.B. Malta, Degradação de Cérias por Monóxido de Carbono em Pilhas a Combustível, Anais do CBECIMAT 2002, Natal-RN, 9-13 Novembro 2002, CD-ROM, p.7-12.
- [17] H. Zhao, S.H. Feng, Hydrothermal Synthesis and Oxygen Ionic Conductivity of Codoped Nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Bi}_{0,4}\text{O}_{2,6-x}$, M = Ca, Sr, and Ba, *Chemistry of Materials* 11: (4) 958-964, Apr. 1999.
- [18] G.S. Li, Y.C. Mao, L.P. Li, S.H. Feng, M.Q. Wang, X. Yao, Solid solubility and transport properties of nanocrystalline $(\text{CeO}_2)_{(1-x)}(\text{BiO}_{1,5})_x$ by hydrothermal conditions, *Chemistry of Materials* 11: (5) 1259-1266 May 1999.
- [19] R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X.P. Wang, M. Krumpelt, Development of solid oxide fuel cells that operate at 500 degrees C, *Journal of The Electrochemical Society* 146: (4) 1273-1278, Apr. 1999.
- [20] C.E. Milliken, S. Guruswamy. & A.C. Khandkar, Electrochemical Stability of Strontium-Doped Ceria Electrolyte in Solid-Oxide Fuel Cell Applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (7) 1533-38 (2001).
- [21] E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode, *Nature* 400: (6745) 649-651 Aug. 12, 1999.
- [22] R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, T. Inagaki, J. Fujita, High-performance Ni-SDC cermet anode for solid oxide fuel cells at median operating temperature, *Electrochemical and Solid State Letters* 1: (5) 201-203 Nov. 1998.

- [23] H. Uchida, T. Osuga, High-performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells – Control of microstructure of ceria-based anodes with highly dispersed ruthenium electrocatalysis, *Journal of the Electrochemical Society* 146: (5) 1677-1682 May 1999.
- [24] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, Nickel-Gd-doped CeO₂ cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO₃-based perovskite electrolyte, *Solid State Ionics* 132: (3-4) 209-216 Jul. 2000.
- [25] H. Uchida, H. Suzuki, M. Watanabe, High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells – Effects of composition and microstructures on performance of ceria-based anodes, *Journal of the Electrochemical Society* 145: (2) 615-620, Feb. 1998.
- [26] V. Antonucci, E. Modica, G. Monforte, A.S. Arico, P.L. Antonucci, Ageing effects of electrodes in ceramic fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society* 18: (2) 113-122, 1998.