

Eficiência Teórica de Pilhas a Combustível do tipo PaCOS

Alexandre A. Amaral, Francisco F. Matos, João Paulo Benedicto, Jaime S. Boaventura

Instituto de Química - Depto. Físico-Química/UFBA - Campus de Ondina – Salvador – BA
GECIM – Grupo de Energia e Ciência dos Materiais

e-mail: aa_amaral@yahoo.com.br, franciscoprismajr@yahoo.com.br,
drbene@gmail.com, bventura@ufba.br

RESUMO

A célula a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS) é um das mais promissoras tecnologias para a produção de energia elétrica, principalmente, devido ao fato de ser virtualmente não poluente. Tipicamente, a PaCOS é constituída de pelo menos sete fases distintas: combustível, ânodo, cátodo, eletrólito (separando os dois eletrodos), ar e interconectores elétricos (dois) para completar o circuito de corrente. É claramente demonstrado que os sistemas eletroquímicos só podem ser reversíveis quando homogêneos, o que não é caso da PaCOS, e portanto a aplicação da termodinâmica do equilíbrio a esses sistemas é incorreta. Propõe-se então que a PaCOS pode ser mais bem representada a partir da reação entre espécies adsorvidas. A eficiência é então calculada como a razão entre a energia livre dessa reação pelo calor de combustão. São desenvolvidas estimativas para os dados termodinâmicos das reações de espécies adsorvidas e reação global.

Palavras chaves: PaCOS, eficiência teórica, reações heterogêneas, mecânica estatística.

Efficiency of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

ABSTRACT

The solid oxide fuel cell (SOFC) is one of the most promising technologies for the production of electric energy, mainly due to the fact that it is virtually no pollutant. Typically, the SOFC is constituted of at least seven distinct phases: fuel, anode, electrolyte substrate (separating the two electrodes), cathode, air, and electrical interconnectors (two, completing the electrical circuit). Thermodynamics clearly shows that electrochemical systems only can be reversible when homogeneous, what it is not case of the SOFC, and therefore the application of equilibrium thermodynamics to these systems is incorrect. It is considered that the SOFC can be better described by the reaction between adsorbed species. The efficiency then is calculated as the ratio between the free energy of this reaction to the combustion heat. Estimates of thermodynamic parameters are developed for the global reaction, as well as adsorbed species reaction.

Keywords: SOFC, theoretical efficiency, heterogeneous reactions, statistical mechanics.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia mais promissora para a geração de energia elétrica, com reduzido impacto ambiental, é a célula a combustível, destacando a célula de óxido sólido (PaCOS). Essa tecnologia é virtualmente não poluente e o combustível pode ser insumos renováveis, como o etanol. [1-4].

O ciclo termodinâmico para a produção de energia elétrica, englobando células a combustível, tem sido analisado em vários níveis de detalhes [3, 4]; Winkler [3] apresenta uma célula do tipo PaCOS reversível, estudando de forma detalhada ciclos termodinâmicos que utilizam esse dispositivo. Mas, a termodinâmica da célula a combustível propriamente dita, especialmente células do tipo PaCOS, não tem sido convenientemente abordada. Este trabalho, suprimindo essa deficiência da literatura, enfoca em detalhe aspectos da eficiência teórica de uma unidade PaCOS isolada.

Convencionalmente, a PaCOS é tratada termodinamicamente como um sistema eletroquímico reversível. Assim as estimativas da corrente gerada e do rendimento são baseadas na equação de Nernst, a qual se aplica somente a sistemas reversíveis. Esse trabalho postula que a PaCOS, baseada na reação global de oxidação do combustível, não é um sistema reversível; assim, sua eficiência não pode ser calculada a partir da equação de Nernst. Esse trabalho apresenta alternativamente um modelo reacional para a PaCOS,

que mais se aproxima do sistema reversível e, a partir desse modelo, estima a eficiência teórica do dispositivo.

Matelli & Bozzo [2] estudaram detalhadamente a termodinâmica de células a combustível dos tipos óxido sólido e carbonato fundido, utilizando sofisticados métodos de análise de energia do sistema. Os autores mostraram que as células a combustível não obedecem à relação de Carnot para máquinas térmicas. Entretanto, os autores sem maior aprofundamento crítico consideraram a célula a combustível um sistema reversível, sendo portanto compatível com a análise apresentada, baseada na termodinâmica do equilíbrio.

Douvartzides *et al.* [4] desenvolveram uma análise energética aplicada a uma planta modelo de geração de energia por PaCOS; essa planta era alimentada com metano ou etanol. A análise explorou detalhadamente todos os aspectos de eficiência da planta, baseando-se também em métodos da termodinâmica reversível. A análise apesar de sua profundidade não explora os aspectos das reações eletroquímicas da PaCOS e portanto os aspectos da aplicabilidade da termodinâmica reversível.

2 DESCRIÇÃO GERAL DE UM SISTEMA PACOS

A Figura 1 apresenta o esquema geral de uma PaCOS típica; a Figura 2 mostra micrografias MEV de uma PaCOS típica, produzida no laboratório dos autores, como exemplo ilustrativo do esquema geral. Cerqueira et al. [5] apresenta detalhes da fabricação desta célula. A célula PaCOS, geralmente utilizando óxidos metálicos quimicamente estáveis, é constituída de sete elementos principais: fase do combustível, ânodo, camada eletrolítica (separando os dois eletrodos), cátodo, fase do ar e interconectores elétricos, para completar o circuito de corrente. O ânodo é produzido a base de um *cermet* de níquel depositado em zircônia; o eletrólito é constituído de zircônia estabilizada com ítria (YSZ); o cátodo utiliza manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM); e os interconectores são feitos de cromita dopada com lantânio. A temperatura de operação da PaCOS varia de 800 a 1000°C, podendo ser alimentada por uma variedade de combustíveis, como hidrogênio, metano e etanol [6, 7]. O *cermet* de Ni/YSZ apresenta várias propriedades desejáveis, como elevada condutividade e boa estabilidade micro-estrutural [8]. Os eletrodos têm uma estrutura porosa e o eletrólito apresenta uma estrutura densa, não permitindo a permeação de gases [7]. O melhor combustível para uma pilha de PaCOS é o hidrogênio, mas muitos outros podem ser usados, incluindo metano, etanol e hidrocarbonetos pesados, como combustível de jato (JP8); vapor de água é tipicamente adicionado ao combustível [8].

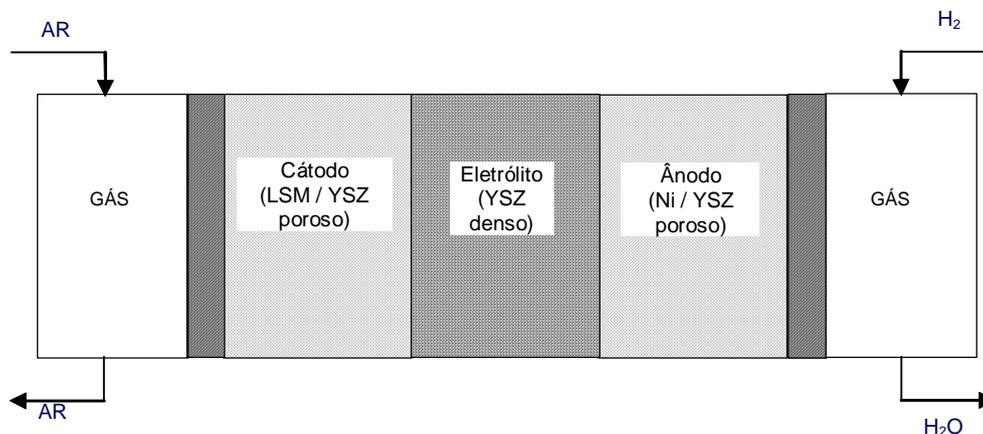


Figura 1: esquema de uma PaCOS típica

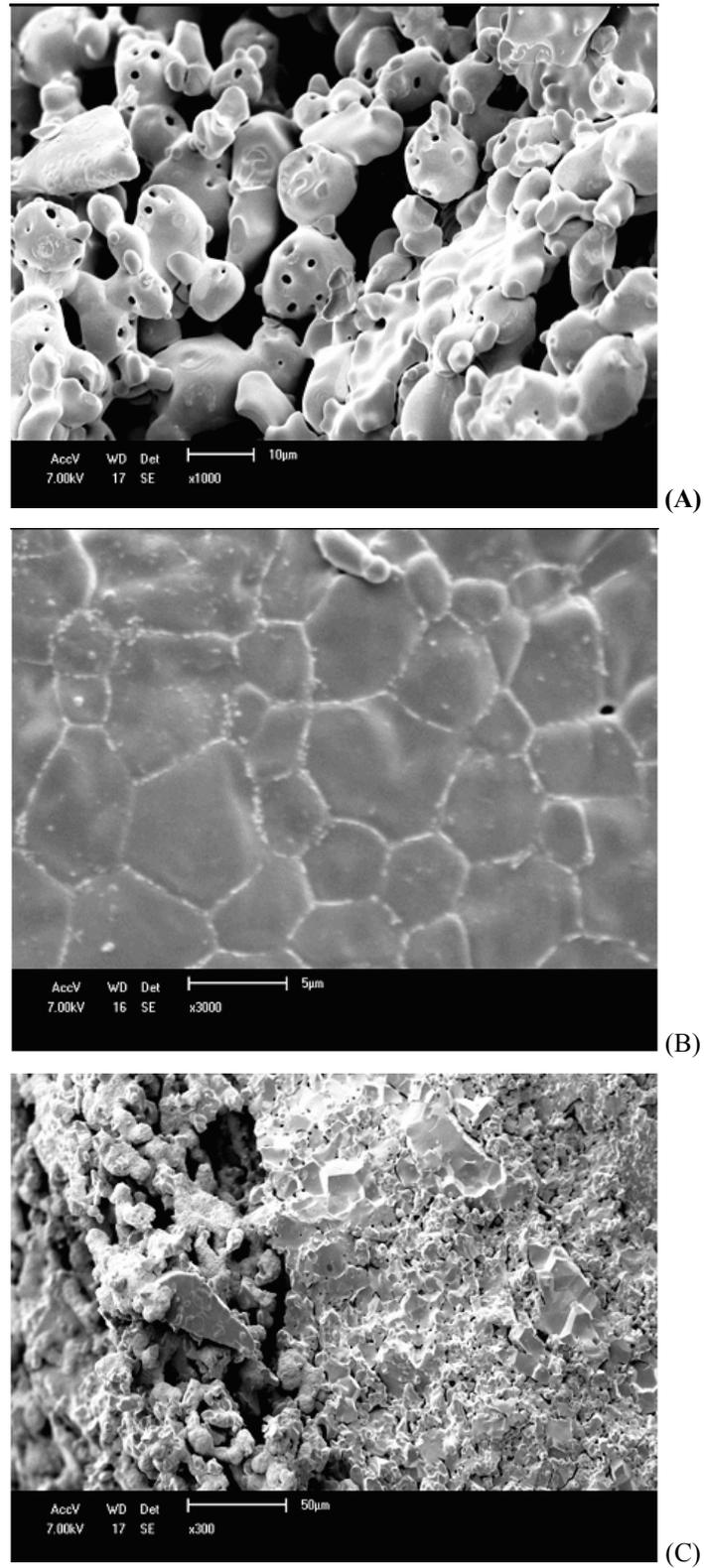


Figura 2: Micrografias eletrônicas de varredura de uma PaCOS feita na UFBA: A – fratura do ânodo (1000x); B – fratura do eletrólito (3000x); C – fratura da interface eletrólito e cátodo (300x)

3 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS REVERSÍVEIS

Uma pilha galvânica típica consiste de dois elementos metálicos, cada um imerso em uma solução do sal correspondente. As duas soluções são separadas por uma barreira porosa que impede a mistura das soluções, mas permite a difusão iônica. A reação global para o sistema zinco e cobre por exemplo é dada por



As meias-reações, correspondentes às etapas de oxidação e redução, ocorrem separadamente, podendo ser representadas por



A eficiência teórica só pode ser medida para sistemas eletroquímicos reversíveis, aplicando-se a termodinâmica do equilíbrio. Isto é, a eficiência do sistema é dada pela seguinte equação:

$$\eta = \Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ \quad (4)$$

equivalentemente, para sistemas eletroquímicos reversíveis, tem-se a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - RT / (nF) \ln Q \quad (5)$$

onde E e E° são respectivamente o potencial e o potencial padrão da célula, T a temperatura, n o número de elétrons envolvidos na reação, R e F as constantes dos gases e de Faraday, respectivamente. Q é o quociente das concentrações dos produtos e reagentes, elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos.

Logo, para aplicar os resultados termodinâmicos para células galvânicas requer-se que a célula seja reversível; isto é, o potencial da célula galvânica é exatamente balanceado por um circuito externo, sendo o sistema galvânico ligado a uma resistência elétrica do circuito externo por um ponto de contato C (Figura 3). Neste caso, o processo que ocorre na célula quando o ponto de contato C é ligeiramente movido para uma direção deve ser exatamente o inverso do processo que ocorrerá quando C é movido na direção contrária. Por exemplo, a célula galvânica descrita acima não seria reversível se os dois eletrodos estivessem separados por uma junção líquida. A Figura 3 apresenta o esquema de uma célula reversível, onde todo o processo ocorre em uma única fase aquosa [11, 12].

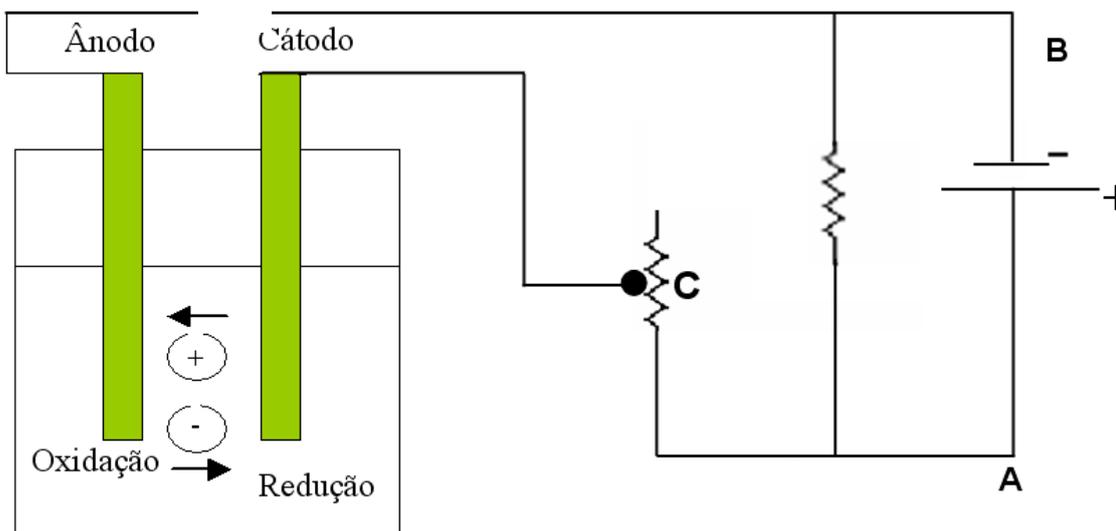


Figura 3: Esquema de uma célula eletroquímica reversível.

4 ANÁLISE CONVENCIONAL DA TERMODINÂMICA DA PACOS

Mateli & Bozzo [2] mostram que a eficiência da célula a combustível não mantém nenhuma relação com a eficiência de máquinas térmicas. Inicialmente, considera-se a reação química global



Pela primeira lei da termodinâmica, negligenciando-se variações cinéticas e potenciais da energia, obtém-se

$$\delta Q - \delta W = dU \quad (7)$$

sendo:

$$dU = dH - P dV - V dP \quad (8)$$

onde **Q** e **W** são respectivamente calor e trabalho; **U** é a energia interna do sistema; **H**, a entalpia do sistema; **P**, a pressão e **V**, o volume. Assumindo processo isobárico e combinando as equações acima, tem-se:

$$\delta Q - \delta W = dH - P dV \quad (9)$$

Sabendo que em uma pilha a combustível as reações são eletroquímicas, o trabalho acima é relacionado à expansão dos gases adicionada ao transporte de cargas elétricas através do circuito externo. Assim,

$$\delta W = \delta W_{el} + P dV \quad (10)$$

Se o processo for considerado **reversível**, a segunda lei da termodinâmica mostra que

$$dQ = T dS \quad (11)$$

O trabalho elétrico (**W_{el}**) é então obtido por

$$\delta W_{el} = T dS - dH = - dG \quad (12)$$

onde **T** é a temperatura do sistema; **S**, a entropia e **G**, a energia livre de Gibbs. Considerando-se produtos e reagentes no **estado da referência**, tem-se

$$W_{el}^0 = - \Delta G^0 \quad (13)$$

A eficiência termodinâmica de uma pilha eletroquímica **reversível** é definida como o trabalho máximo obtido na pilha dividida pela energia liberada na reação química global, reversível e isobárica:

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 1 - T \Delta S / \Delta H \quad (14)$$

Conseqüentemente, a eficiência da pilha a combustível não é relacionada com o ciclo de Carnot. Esse resultado é conseqüência da pilha a combustível ser um dispositivo eletroquímico, enquanto o ciclo de Carnot é uma máquina térmica que opera entre dois reservatórios de calor.

5 MODELO DE SISTEMA DE REAÇÕES DA PACOS

5.1 Modelo Completo

A descrição química do sistema de células PaCOS deve incluir tanto os aspectos eletroquímicos, como os aspectos de catálise heterogênea que ocorrem nos eletrodos da célula. A Figura 4 mostra um esquema proposto para o sistema de reações ocorrendo no conjunto da célula PaCOS. No cátodo, o oxigênio gasoso seria inicialmente dissociado e adsorvido na superfície porosa do eletrodo, formando espécies de oxigênio monoatômico adsorvido no sólido. Ainda no cátodo, o oxigênio monoatômico adsorvido é reduzido a íons oxigênio estruturais. Vários autores [13-15] consideram que a adsorção do oxigênio é a etapa limitante nas reações em sistemas PaCOS. Medidas, a 550°C, de impedância complexa dos cátodos produzem tipicamente multi-arcos, indicando que uma série de processos controla a redução do oxigênio no cátodo. Com o aumento de temperatura, os arcos de alta frequência desaparecem gradualmente; a 700°C, somente um arco aparece, indicando que a reação é controlada por uma única etapa limitante. Portanto, a redução eletroquímica do oxigênio no eletrodo de LSM-YSZ é limitada pelas etapas que envolvem a dissociação e a adsorção do oxigênio. Xu et al. [10] e outros trabalhos [13] sugerem que a etapa limitante depende do material do cátodo. No La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ (LSC), a adsorção dissociativa de moléculas do oxigênio é a etapa determinante da reação de adsorção. Enquanto, no La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM), o processo de transferência da carga é a etapa que limita a cinética da redução do oxigênio. Portanto, é admissível supor que a molécula do oxigênio (O₂) na fase vapor ao se transferir como ânion (O₂⁻) do óxido eletrolítico percorre a seguinte rota:

adsorção dissociativa na superfície do eletrodo, inserção no interior do eletrodo, difusão dentro do corpo do eletrodo, para então, passar à interface entre cátodo e eletrólito.

As reações que ocorrem no ânodo são complexas e ainda não foram estudadas em detalhes [14, 15]. Entretanto, Yokokawa et al. [14] sugerem a oxidação do hidrogênio adsorvido em sítios metálicos de níquel. Os prótons formados na estrutura do ânodo podem migrar para a superfície do catalisador, desorvendo-se como vapor de água. Por causa das sucessivas reações, íons de oxigênio são constantemente transportados do óxido para os cristalitos de níquel. A adsorção dissociativa do hidrogênio em metais é um processo bem estabelecido e vastamente estudado. Por exemplo, Panczyk et al. [16] propuseram um modelo teórico para a adsorção dissociativa do hidrogênio em uma face de um cristal único de níquel. Neste modelo, a superfície Ni(100) foi tratada como uma superfície heterogênea fortemente correlacionada em termos energéticos, desde que estudos funcionais da teoria da densidade (DFT) indicam que os átomos do hidrogênio podem adsorver em sítios vazios (HL, energeticamente mais favorável com energia de ligação de 48 kJ por mol de átomos de hidrogênio) ou em sítios tipo ponte (BR) com uma energia de ligação com uma energia de ligação menor por aproximadamente 11 kJ/mol. A consideração fundamental do modelo proposto é que a dissociação da molécula do hidrogênio ocorre somente sobre o átomo mais exposto (*top-most*) do níquel. A barreira de difusão para a transição dos sítios HL aos sítios do tipo ponte (BR) foi estimada em 110 meV (1 kJ/mol). A pequena diferença da barreira energética, associada à adsorção nos sítios HL e BR, sugere que os átomos adsorvidos de hidrogênio não podem ser tratados como localizados, e uma pequena barreira de difusão permite seu movimento na superfície mesmo em temperaturas muito baixas. Os resultados dos cálculos de DFT, a respeito da interação da molécula de hidrogênio com a superfície Ni(100), mostram que os caminhos mais prováveis para a dissociação da molécula são aqueles com o centro da massa do H₂ localizado sobre o topo da superfície. Outras orientações possíveis para a molécula são menos prováveis, porque a mesma deve cruzar barreiras significativas de ativação. A molécula dissocia-se quando se aproxima da superfície com o centro da massa direcionado ao ponto superior do sítio, e os átomos resultantes de H podem ser adsorvidos nos sítios HL ou BR.

<u>CÁTODO (SC)</u>	$\text{O}_2 (\text{g}) + (\text{SC}) (\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{O} (\text{SC}) (\text{s})$ $\text{O} (\text{SC}) + 2\text{e}^- (\text{SC}) \leftrightarrow \text{O}^{2-} (\text{SC})$
<u>ELETRÓLITO (E)</u>	$\text{O}^{2-} (\text{SC}) \leftrightarrow \text{O}^{2-} (\text{E})$ $\text{O}^{2-} (\text{E}) \leftrightarrow \text{O}^{2-} (\text{SA})$
<u>ÂNODO (SA)</u>	$\text{O}^{2-} (\text{SA}) + 2\text{H}^+ (\text{SA}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{SA})$ $\text{H}_2\text{O} (\text{SA}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{SA} (\text{s})$ $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{SA} \leftrightarrow 2\text{H} (\text{SA})$ $\text{H} (\text{SA}) \leftrightarrow \text{H}^+ (\text{SA}) + \text{e}^- (\text{SA})$

Figura 4: Esquema de reações ocorrendo na PaCOS (proposta)

O mecanismo de transporte de íons oxigênio através da camada eletrolítica não é bem esclarecido [17]. Curvas de corrente contra tensão, consistindo cada uma em um ciclo completo da tensão, não apresentaram nenhuma histerese. Além disso, a curvatura é negativa para quase toda a escala de tensão, exceto na região altamente oxidativa, em tensões acima de 0,15 V. Este resultado indica uma diminuição monotônica da condutividade do íon oxigênio com aumento da atividade do oxigênio e é explicada por um transporte do oxigênio através das vacâncias do sólido.

5.2 Modelo Simplificado

O sistema de reações químicas apresentado na Figura 4 é intratável sob todos os pontos de vista, exigindo para sua utilização um considerável número de simplificações. Uma das mais relevantes, aproximando o sistema de reações da PaCOS a um sistema eletroquímico homogêneo, considera para o processo de geração de energia elétrica apenas as reações homogêneas. Isto é, as reações de adsorção tanto do oxigênio como do hidrogênio não estariam incluídas entre aquelas que produzam energia. Entretanto, ambas as reações seriam consideradas para a geração de calor a partir do combustível. Uma segunda simplificação considera não haver diferenças termodinâmicas das espécies dos íons oxigênio adsorvido no sólido, independentemente do substrato considerado; isto é, as propriedades termodinâmicas de O²⁻(SC) seriam equivalentes a O²⁻(E), que por sua vez seriam as mesmas da espécie O²⁻(SA). A terceira simplificação

considera os elétrons presentes na estrutura do cátodo termodinamicamente equivalente aos elétrons presentes na estrutura do ânodo. Com base nestas três simplificações o sistema da PaCOS reversível, esquematizado na Figura 4, seria dado por uma única reação, apresentada a seguir:



onde **ads** significa que a espécie é quimicamente adsorvida no sólido.

6 ESTIMATIVAS DA EFICIÊNCIA TEÓRICA DE PACOS

6.1 Estimativa para a PaCOS Reversível: Reação de Espécies Adsorvidas

A determinação da eficiência da PaCOS reversível baseia-se na reação heterogênea abaixo:



Como o sistema é reversível, termodinamicamente pode-se afirmar que a eficiência da célula é dada por:

$$\eta = \Delta_{\text{ads}}G^\circ / \Delta_{\text{global}}H^\circ \quad (17)$$

Onde a energia livre de Gibbs, $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$, é estimada para a reação entre as espécies adsorvidas a uma condição padrão e à temperatura de operação da célula. A entalpia, $\Delta_{\text{global}}H^\circ$, é estimada para a reação global de queima do combustível; por exemplo, utilizando-se hidrogênio, tem-se



onde $\Delta_{\text{global}}H^\circ$ é igual à entalpia da reação acima.

Como geralmente aceito [1], a maioria dos combustíveis é inicialmente reformada a hidrogênio, o qual é o responsável pela geração de energia elétrica. Desta forma o $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$ independe do combustível, enquanto o $\Delta_{\text{global}}H^\circ$ seria o calor de combustão do combustível utilizado.

A estimativa da energia livre de Gibbs, $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$, para a reação entre espécies adsorvidas pode ser obtida a partir de sua definição termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (19)$$

A equação acima mostra então que a energia livre de Gibbs da reação pode ser determinada a partir das estimativas da entalpia e da entropia da reação entre espécies adsorvidas. Ambas as estimativas não são tarefas triviais e requerem trabalho considerável. A entropia de reação pode ser estimada a partir de considerações da mecânica estatística, mas a entalpia de reação tem que ser baseada em dados experimentais.

6.1.1 Estimativa da Entropia [18]

A entropia pode ser estimada a partir de resultados da mecânica estatística para um ensemble canônico, considerando-se moléculas não identificáveis:

$$\Delta_r S(\text{ads}) = R \ln \{q(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}) / [(q\text{O}_{(\text{ads})})(q^2(\text{H}_{(\text{ads})}))]\} + 2R [(\ln N_A) - 1] \quad (20)$$

onde q é o coeficiente de partição para cada espécie, N_A é o número de Avogadro e R é a constante do gás ideal. A aproximação de moléculas não identificáveis deve ser razoável tanto para o hidrogênio como para a água. No primeiro caso, conforme foi observado anteriormente sobre as propriedades do hidrogênio adsorvido em metais [16]. No segundo caso, o calor de adsorção da água sobre óxidos é razoavelmente pequeno, o que facilitaria a movimentação superficial da espécie adsorvida [19]. Como as espécies estão firmemente ancoradas ao plano da superfície do suporte, com massa muito superior às moléculas adsorvidas, em uma primeira aproximação pode-se considerar que as vibrações moleculares são pouco significativas e, portanto o coeficiente de partição vibracional é unitário. Neste caso o coeficiente de partição global de cada espécie consideraria apenas os elementos translacionais e rotacionais, ficando então:

$$q = q_R * q_T \quad (21)$$

Considerando que o comportamento da espécie adsorvida seja semelhante a um gás ideal em duas dimensões, isto é, um gás ideal confinado a uma superfície, o coeficiente de partição translacional é dado por:

$$q_T = A / \Lambda^2, \quad (22)$$

onde **A** corresponde a uma área superficial de referência por mol de espécie adsorvida; isto é, a área onde o gás seria livre para se movimentar. O outro fator é dado por:

$$\Lambda = h / (2 \pi m \kappa T)^{1/2} \quad (23)$$

onde, **h** é a constante de Planck, **m** a massa de uma molécula, **κ** a constante de Boltzmann e **T** é a temperatura de operação da célula, 1100 K. A área de referência será tomada como a área de sílica saturada com um mol de hidrogênio, ou seja, $0,83 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ [20].

Tanto o hidrogênio como o oxigênio adsorvidos são espécies monoatômicas e portanto não possuem movimento de rotação; seus coeficientes de partição rotacional seriam unitários. O coeficiente de partição rotacional para a molécula de água adsorvida seria estimado por:

$$q_R = \kappa T / (2 h c B) \quad (24)$$

onde **c** é a velocidade da luz no vácuo e os demais parâmetros já mencionados anteriormente. A equação acima é aplicada restritamente a moléculas lineares, que não é o caso da molécula de vapor d'água. Entretanto a espécie, estando quimicamente adsorvida, pode-se assumir que a mesma tenha apenas um modo de rotação. Neste caso, o termo **B** é dado por

$$B = 8 \pi I \kappa T / (2 h^2) \quad (25)$$

onde **I** é o momento de inércia da molécula. Para calcular o momento de rotação da molécula adsorvida de água, considerou-se que a mesma girava apenas em torno do seu eixo de simetria. Esse cálculo foi feito tendo como base o comprimento da ligação O-H (0,096 nm) e o ângulo da ligação (104,5°) [11].

6.1.2 Estimativa da Entalpia

A estimativa da entalpia das espécies adsorvidas apresenta o maior erro neste exercício. Não existem métodos teóricos para o seu cálculo e os valores experimentais encontrados na literatura foram obtidos para sistemas muito diferenciados. O cálculo da entalpia de reação é baseado na seguinte relação:

$$\Delta_r H(\text{ads}) = \Delta_{\text{ads}} H(\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta_{\text{ads}} H(\text{H}) - \Delta_{\text{ads}} H(\text{O}) \quad (26)$$

onde $\Delta_{\text{ads}} H$ significa a entalpia de formação da espécie adsorvida.

Como o calor de adsorção da água em superfícies de óxidos é razoavelmente pequeno [19], a entalpia de formação dessa espécie adsorvida seria aproximadamente igual à entalpia de formação da espécie gasosa às mesmas condições. Para o hidrogênio, são encontrados dados para o calor de adsorção de átomos de hidrogênio em superfícies metálicas de níquel medido a 313 K (-70 kJ por mol de hidrogênio molecular) [20, 21]. Para o oxigênio, utilizou-se a entalpia de migração do íon oxigênio em uma matriz de zircônia dopada com ítria, estimada em 80 kJ por mol de oxigênio atômico [22, 23]. Valores para a entalpia de formação da estrutura cristalina (crystal lattice) mostraram-se inadequados [24].

6.1.3 Estimativa da Eficiência

Como a PaCOS foi modelada como um sistema reversível, é termodinamicamente correto calcular a eficiência da célula pela relação:

$$\eta = \Delta_{\text{ads}} G^0 / \Delta_{\text{global}} H^0 \quad (27)$$

Obtendo-se então os seguintes valores: $\Delta_r H(\text{ads}) = -263 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r S(\text{ads}) = -138 \text{ J/(mol K)}$, $\Delta_{\text{ads}} G^0 = -111 \text{ kJ/mol}$ e $\eta = 44\%$ (a partir de $\Delta_{\text{global}} H^0 = -253 \text{ kJ/mol}$, como será mostrado a seguir). Tipicamente, a eficiência para PaCOS operando com hidrogênio na faixa de temperatura 1000-1100 K é da ordem de 40% [25].

6.2 Estimativa para PaCOS a partir da Reação Global

A seguir apresenta-se, para efeito de comparação, a estimativa convencional da eficiência da PaCOS. Esses cálculos são trivialmente, mas incorretamente como antes observado, conduzidos considerando-se a reação global que ocorre na célula; por exemplo, para a célula alimentada a hidrogênio tem-se a reação abaixo:



Sendo a eficiência dada por:

$$\eta = \Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ \quad (29)$$

onde os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs, $\Delta_r G^\circ$, e entalpia, $\Delta_r H^\circ$) são estimados para a reação global a uma condição padrão de pressão (1 bar) e preferencialmente à temperatura de operação da célula.

Então, a energia da entalpia de reação ($\Delta_r H^\circ$) foi calculada com base em valores tabelados [11] de entalpia padrão de formação dos compostos a 298 K. O $\Delta_r H^\circ$ foi em seguida corrigida para a temperatura de funcionamento da célula (admitida como 1100 K), utilizando-se a expressão a seguir:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) + \int (\Delta_r C_p) dT \quad (30)$$

onde T é a temperatura, variando entre a temperatura de referência (298 K) e a temperatura de operação (1100 K), os quais são os limites de integração; e $\Delta_r C_p$ é a variação da capacidade calorífica molar, a pressão constante, para a reação em pauta [11, 12]. Por simplificação, considerou-se a capacidade calorífica de cada espécie constante e igual à do gás ideal diatômico ($C_p = 7R/2$, onde R é a constante do gás ideal). De forma semelhante, a energia livre de Gibbs de reação ($\Delta_r G^\circ$) foi calculada com base em valores tabelados [11] de energia livre de formação dos compostos a 298 K, sendo $\Delta_r G^\circ$ corrigida em seguida para a temperatura de funcionamento da célula, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\Delta (\Delta_r G^\circ(T)/T) = - \int [\Delta_r H^\circ(T)/T^2] dT \quad (31)$$

onde os limites de integração são a temperatura de referência (298 K) e a temperatura de operação (1100 K).

Para esse modelo convencional de PaCOS, obteve-se então os seguintes valores:

$$\Delta_{\text{global}} H^\circ = -253 \text{ kJ/mol}, \Delta_{\text{global}} G^\circ = -185 \text{ kJ/mol} \text{ e } \eta = 73\%. \quad (32)$$

7 CONCLUSÕES

A PaCOS baseada na reação global de oxidação do combustível não é um sistema reversível. Portanto, é termodinamicamente incorreto o uso de formulações baseadas na termodinâmica do equilíbrio ou reversível. Entretanto, o cálculo da eficiência nesta base é bastante simplificado, pois se necessita apenas de valores tabelados de energia livre e entalpia de formação.

Uma aproximação mais condizente com os princípios termodinâmicos é considerar a energia elétrica produzida a partir da reação entre espécies adsorvidas, sendo o calor fornecido à célula igual ao calor de combustão do combustível utilizado. Esse cálculo, se termodinamicamente mais preciso, é extremamente trabalhoso, envolvendo várias aproximações na estimativa das propriedades das espécies adsorvidas. Enquanto a entropia das espécies adsorvidas pode ser estimada a partir de formulação de mecânica estatística, a entalpia dessas espécies é um dado experimental, dificilmente disponível em referências.

As estimativas conduzidas nesse trabalho para uma PaCOS, operando a 1100 K com hidrogênio, são dadas pela tabela 1 a seguir. A eficiência do sistema adsorvido foi consideravelmente inferior àquela esperada para a reação global. Esse resultado não é surpreendente desde que a presença do catalisador deve reduzir tanto a entalpia como a entropia de reação. Experimentalmente, a eficiência, geralmente encontrada para PaCOS operando com hidrogênio na faixa de temperatura 1000-1100 K, é da ordem de 40% [25], compatível com o valor estimado a partir do modelo proposto; isto é, para reações entre espécies adsorvidas.

Tabela 1: Estimativa para sistema PaCOS baseada na reação global e na reação entre espécies adsorvidas.

↓Parâmetro\Reação→	espécies gasosas (global)	espécies adsorvidas (este trabalho)
ΔH , kJ/mol	-253	-263
ΔS , J/(mol K)	-398	-138
ΔG , kJ/mol	-185	-111
η , %	73	44

8 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CTPETRO/FINEP/CNPq, PETROBRAS, REDE COOPERATIVA NORTE/NORDESTE DE CATÁLISE (RECAT), MCT, REDE PACOS e CNPq. Agradecem também ao Sr. Raigenis P. Fiúza, pelas micrografias e ao Sr. Marcos A. da Silva pelas várias discussões.

9 BIBLIOGRAFIA

- [1] BLOMEN, L., MUGERWA, M., *Fuel Cell System*, Plenum Press, New York, USA, 1993.
- [2] MATELLI, J.A., BAZZO, E., “A Methodology for Thermodynamic Simulation of high Temperature, Internal Reforming fuel cell Systems”, *Journal of Power Sources*, v. 142, pp. 160, 2005.
- [3] WINKLER, W., “High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications”, *Elsevier Science*, SINGHAL, S.C., KENDALL, K., U.K., pp. 53-82, 2004.
- [4] DOUVARTZIDES, S., COUTELIERIS, F., TSIKARAS, P., “Exergy Analysis of a Solid Oxide fuel cell Power Plant fed by either Ethanol or Methane”, *Journal of Power Sources*, v. 131, pp. 224, 2004.
- [5] CERQUEIRA, C.P, ALENCAR, M.G.F., SILVA, M.A., FIÚZA, R.P., DOS SANTOS, J.L. , BOAVENTURA, J.S., “Desenvolvimento de Protótipo de SOFC: Atividade do eletro-catalisador e Desempenho da Célula”, In: *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul*, Foz do Iguaçu, 2005.
- [6] XUE, L.A., YAMANISE, J., DONALDSON, R., “Solid Oxide Fuel Cell Stacks with Barium and Strontium Ceramic Bodiesel”, U. S. Patent 5,807,642, 1998.
- [7] YOO, Y.S., HAN, Y.H., KANG, T.K., “Single cell and Stack Structure for Solid Oxide Fuel Cell Stacks”, U. S. Patent 6,593,020, 2003.
- [8] LEE, K.-R., CHOI, S.H., KIM, J., LEE, H.-W., LEE, J.-H., “Viable Image Analyzing Method to Characterize the Microstructure and the Properties of the Ni/YSZ Cermet Anode of SOFC” *Journal of Power Sources*, v. 140, pp. 226, 2005.
- [9] FASANO, B., PRETTYMAN, K.M., “Solid Oxide Fuel Cell Having Vias and a Composite Interconnect”, U. S. Patent 6,051,330, 2000.
- [10] XU, X., XIA, C., XIAO, G., PENG, D., “Fabrication and Performance of Functionally Graded Cathodes for IT-SOFCs Based on Doped Ceria Electrolytes”, *Solid State Ionics*, v. 176, pp. 1513, 2005.
- [11] LEVINE, I., *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Companies, New York, USA, 2001.
- [12] ATKINS, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1994.
- [13] IMANISHI, N., MATSUMURA, T., SUMIYA, Y., YOSHIMURA, K., HIRANO, A., TAKEDA, Y., MORI, D., KANNO, R., “Impedance Spectroscopy of Perovskite air Electrodes for SOFC Prepared by Laser Ablation Method”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 245, 2004.
- [14] YOKOKAWA, H., HORITA, T., SAKAI, N., YAMAJI, K., BRITO, M.E., XIONG, Y.-P., KISHIMOTO, H., “Protons in Ceria and their roles in SOFC Electrode Reactions from Thermodynamic and SIMS Analyses”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 205, 2004.
- [15] HORITA, T., YAMAJI, K., KATO, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., “Design of metal/oxide Interfaces for the Direct Introduction of Hydrocarbons into SOFCs”, *Journal of Power Sources*, v. 131, pp. 299, 2004.
- [16] PANCZYK, T., SZABELSKI, P., RUDZINSKI, W., “Hydrogen Adsorption on Nickel (100) Single-Crystal Face. A Monte Carlo Study of the Equilibrium and Kinetics”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, pp. 10986, 2005.
- [17] WIEMHOFER, H.-D., BREMES, H.-G., NIGGE, U., ZIPPRICH, W., “Studies of Ionic Transport and Oxygen Exchange on oxide Materials for Electrochemical Gas Sensors”, *Solid State Ionics*, v. 150, pp. 63, 2002.

- [18] REED, T.M., GUBBINS, K.E., “Applied Statistical Mechanics: Thermodynamic and Transport Properties of Fluids”, *McGraw Hill*, New York, USA, 1973.
- [19] HARJU, M., MÄNTYLÄ, T., VÄHÄ-HEIKKILÄ, K., LEHTO, V.-P., “Water Adsorption on Plasma Sprayed Transition Metal Oxides” *Applied Surface Science*, v. 249, pp. 115, 2005.
- [20] BENNICI, S., “Optimization of Tailoring of CuOx Species of Silica Alumina Supported Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NOx”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, pp. 5168, 2003.
- [21] LI, M., SHEN, J., JI, W., “Microcalorimetric and Infrared Spectroscopic Studies of C₂H₄ Adsorption on Ni/SiO₂ and NiBi/SiO₂ Catalysts”, *Thermochimica Acta*, v. 345, pp. 19, 2000.
- [22] ARACHI, Y., SAKAI, H., YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., IMANISHAI, N., “Electrical Conductivity of the ZrO₂ – Ln₂O₃ (Ln = lanthanides)”, *Solid State Ionics*, v. 121, pp. 133, 1999.
- [23] THANGADURAI, P., SABARINATHAN, V., CHANDRA BOSE, A., RAMASAMY, S., “Conductivity Behaviour of a cubic/tetragonal Phase Stabilized Nanocrystalline La₂O₃–ZrO₂”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, pp. 1905, 2004.
- [24] WAGEMAKER, M., VAN DER VEN, A., MORGAN, D., CEDER, G., MULDER, F.M., KEARLEY, G.J., “Thermodynamics of Spinel Li_xTiO₂ from First Principles”, *Chemical Physics*, v. 317, pp. 130, 2005.
- [25] MATSUZAKI, Y., TAGAWA, H., SAITO, T., YAMAMURA, T., KAMITANI, K., HIRANO, K., EHARA, S., TAKAGI, T., HIKITA, T., IPPOMMATSU, M., NAKAGAWA, S., HASHIMOTO, K., “High Electric Conversion Efficiency and Electrochemical Properties of anode-supported SOFCs”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 81, 2004.