



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

RECONSTRUÇÃO 3D DE CATODO E MODELAGEM MATEMÁTICA DO  
DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE UMA PILHA A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO.

Bernardo Jordão Moreira Sarruf

Projeto de Graduação apresentado ao  
Curso de Engenharia de Materiais, da  
Escola Politécnica, da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do título de  
Engenheiro de Materiais.

Orientadores: Paulo Emílio Valadão de  
Miranda  
Selma Aparecida Venâncio

Rio de Janeiro  
Novembro de 2010

RECONSTRUÇÃO 3D DE CATODO E MODELAGEM MATEMÁTICA DO  
DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE UMA PILHA A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO.

Bernardo Jordão Moreira Sarruf

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:

---

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D.Sc.

---

Prof. Selma Aparecida Venâncio, M.Sc.

---

Prof. José da Rocha Miranda Pontes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
NOVEMBRO DE 2010

Jordão Moreira Sarruf, Bernardo

Reconstrução 3D de catodo e modelagem matemática do desempenho eletroquímico de uma pilha a combustível de óxido sólido./Bernardo Jordão Moreira Sarruf. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2010.

XV, 62 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Selma Aparecida Venâncio

Projeto de Graduação– UFRJ/ Escola Politécnica/  
Curso de Engenharia de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 53 – 57.

1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido. 2. Análise de Imagens. 3. Modelagem Matemática. 4. Reconstrução 3D. I. Emílio Valadão de Miranda, Paulo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

*Dedico o meu trabalho às pessoas  
mais importantes da minha vida.  
Minha família, minha namorada  
e meus amigos.*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador e mestre Paulo Emílio Valadão de Miranda, por todas as oportunidades e confiança. À minha co-orientadora Selma Aparecida Venâncio pelo trabalho, coleguismo e amizade. Ao professor José da Rocha Miranda Pontes, pelos conselhos durante a minha trajetória acadêmica. Ao Núcleo de Atendimento a Computação de Alto Desempenho, pela disponibilidade de equipamento para execução da simulação presente neste trabalho.

Agradeço à minha mãe Miriam, por todo apoio, amor, exemplo e força passados durante todos esses anos. Ao meu pai Delcio, pelo amor e por ter me ensinado o verdadeiro sentido da palavra caráter e ter sido meu modelo de profissional. Aos meus irmãos, Delcio e Guilherme pelo companheirismo, amor e horas de descontração sem as quais não teria conseguido continuar. À minha amada avó, sem a qual a minha vida teria sido dez vezes mais difícil. À minha namorada Jeniffer, por todo amor e carinho incondicional durante todos os anos dessa jornada acadêmica. À toda minha família, porque sem dúvida, cada integrante dela tem uma parcela de participação nos sucessos que alcancei até hoje. À todos os meus verdadeiros amigos, sem os quais a vida não teria graça. Aos amigos e também sócios, Gregório, Rafael e Vitor pela amizade e trabalho em conjunto na SIM.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## RECONSTRUÇÃO 3D DE CATODO E MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE UMA PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.

Bernardo Jordão Moreira Sarruf

Novembro/2010

Orientadores: Paulo Emílio Valadão de Miranda  
Selma Aparecida Venâncio

Programa: Engenharia de Materiais

Nos dias de hoje, em face aos problemas do aquecimento global, busca-se cada vez mais o desenvolvimento de técnicas de produção de energia limpa. As chamadas fontes alternativas de energia, em plena evolução, englobam energia eólica, solar, geotérmica, marémotriz, pilhas a combustível, entre outras. Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) têm se apresentado como dispositivos muito promissores na produção eficiente de energia limpa.

As PaCOS são dispositivos que a altas temperaturas e na presença de um gás combustível e um gás oxidante, transforma energia química em energia elétrica e calor. O oxigênio é reduzido no catodo e os íons  $O^{2-}$  difundem-se pelo eletrólito denso. Os íons de oxigênio reagem com o combustível (nesse caso hidrogênio) nos sítios reativos do anodo gerando água e carga elétrica.

Propôs-se neste trabalho, o desenvolvimento de técnicas de medição de parâmetros geométricos microestruturais como porosidade e tortuosidade, através da reconstrução 3D por feixe de íons focalizados. Foi utilizada a imagem das camadas de um catodo de Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio, tradicionalmente usado em PaCOS, que foi reconstruído de forma digital pela SIM Consultoria.

A reconstrução possibilitou a medição das variáveis desejadas, que foram posteriormente usadas para criação de um modelo que descrevesse o comportamento dos sobrepotenciais associados à utilização do dispositivo. Foi estudada a variabilidade desses sobrepotenciais em relação à temperatura, pressão e espessura de eletrólito e eletrodos, assim como a comparação entre o modelo e valores experimentais medidos

no laboratório de hidrogênio. Foi construída uma interface em  $C_{\#}$  para possibilitar a variação dos parâmetros de forma mais dinâmica.

A curva experimental seguiu a tendência do modelo, porém, seria necessário que fosse efetuada a reconstrução do material do próprio laboratório de hidrogênio, para que pudessem ser traçadas curvas de projeto desses dispositivos.

Abstract of Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

## CATHODE 3D RECONSTRUCTION AND MATHEMATICAL MODELING OF A SOLID OXIDE FUEL CELL ELETROCHEMISTRY PERFORMANCE.

Bernardo Jordão Moreira Sarruf

November/2010

Advisors: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Selma Aparecida Venâncio

Department: Materials Engineering

Nowadays, due to global warming problems, we seek increasingly to develop techniques of clean energy production. The so-called alternative energy sources, today in constant evolution, include eolic energy, solar, geothermal, tidal power, fuel cells, among others. Solid Oxide Fuel Cells have been presented as very promising devices on the efficient production of clean energy.

SOFCS are devices that at high temperatures and in the presence of a combustible gas and an oxidant gas, transforms chemical energy into electric energy and heat. Oxygen is reduced at the cathode and the  $O^{2-}$  ions diffuse into the dense electrolyte. The oxygen ions react with the fuel (in this case hydrogen) in the reactive boundaries of the anode generating water and electric charge.

It was proposed in this work, the development of techniques for measuring microstructural geometric parameters as porosity and tortuosity by 3D reconstruction using focused ion beam. It was used an image of the layers of a Lanthanum Strontium Manganite (LSM), a common cathode used in SOFC, which was digitally rebuilt by SIM Consultancy.

The reconstruction allowed the measurement of the desired variables, which were then used to create a model that describes the behavior of the overpotentials associated with the device use. It was studied the variability of these overpotentials in relation of temperature, pressure and electrolyte and electrodes thickness, as well as the comparison between the model and experimental measurements at the hydrogen laboratory. It was built an interface using  $C\sharp$  language to enable vary the parameters in a more dynamical way.

The experimental curve followed the model's trend, but it should have been made the reconstruction of hydrogen laboratory (COPPE/UFRJ) material so it could have been traced project curves of these devices.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Símbolos e Siglas</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>3 Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
3.1 Pilhas a Combustível . . . . .	4
3.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido . . . . .	6
3.2.1 Condução Iônica em sólidos . . . . .	7
3.2.2 Eletrólito . . . . .	9
3.2.3 Catodo . . . . .	10
3.2.4 Anodo . . . . .	12
3.3 Termodinâmica e Potencial de Nernst . . . . .	14
3.4 Modelo Matemático . . . . .	16
3.4.1 Desempenho Eletroquímico . . . . .	17
3.4.2 Modelo das perdas sofridas no sistema . . . . .	17
3.4.3 Aplicação em cada domínio . . . . .	21
3.4.4 Sobrepotencial Ôhmico . . . . .	24
3.4.5 Sobrepotencial de Concentração . . . . .	24
3.4.6 Sobrepotencial de Ativação . . . . .	26
<b>4 Metodologia</b>	<b>27</b>
4.1 Material . . . . .	27
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (Dual Source FIB/SEM) . . . . .	29
4.2.1 Reconstrução 3D . . . . .	30
4.2.2 Porosidade . . . . .	31
4.2.3 Tortuosidade . . . . .	31

4.3	Cálculo do Potencial Padrão . . . . .	33
4.4	Modelagem . . . . .	34
4.4.1	Considerações . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>36</b>
5.1	Modelo Reconstruído . . . . .	36
5.2	Potencial Padrão da Pilha . . . . .	39
5.3	Sensibilidade dos sobrepotenciais do modelo . . . . .	42
5.3.1	Variabilidade do Sobrepotencial Ôhmico . . . . .	42
5.3.2	Variabilidade do Sobrepotencial de Concentração . . . . .	44
5.3.3	Variabilidade do Sobrepotencial de Ativação . . . . .	45
5.4	Modelo Final e comparações . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>52</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>53</b>
<b>A</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>58</b>
<b>B</b>	<b>Apresentação da Interface criada</b>	<b>59</b>

# Lista de Figuras

3.1	Esquema da Pilha de Grove [4] . . . . .	4
3.2	Esquema de funcionamento das pilhas a combustível [7] . . . . .	5
3.3	(a) Geometria Planar (b) Geometria Tubular [9] . . . . .	6
3.4	(a) PaCOS Suportada pelo Eletrólito (b) PaCOS Suportada pelo Anodo [10] . . . . .	6
3.5	Esquema de Condução iônica de uma PaCOS . . . . .	8
3.6	(a) Fluorita (b) sítios tetraédricos preenchidos (c) sítios octaédricos vazios [5] . . . . .	9
3.7	Condução iônica dos vários compostos em função da temperatura [13] . . . . .	10
3.8	Estrutura perovskita [14] . . . . .	11
3.9	Principais materiais usados como catodos em PaCOS [2] . . . . .	11
3.10	Representação das regiões de tripla fase [16] . . . . .	12
3.11	Microestrutura de uma PaCOS [17] . . . . .	13
3.12	Modelo da pilha reversível . . . . .	14
3.13	Representação do desempenho eletroquímico da PaCOS [21] . . . . .	16
3.14	Representação dos eletrodos porosos e eletrólito denso [22] . . . . .	17
3.15	Representação do modelo contínuo da pilha [21] . . . . .	21
4.1	Foto do equipamento de serigrafia [5] . . . . .	28
4.2	Fluxograma da manufatura da PaCOS unitária. . . . .	28
4.3	Foto de uma PaCOS revelando o eletrólito, o anodo e o coletor de corrente de platina [5] . . . . .	29
4.4	Reator para teste de desempenho eletroquímico. [5] . . . . .	29
4.5	Fluxograma de processamento das imagens . . . . .	30
4.6	Representação da cotas usadas na reconstrução . . . . .	30
4.7	Tortuosidade . . . . .	31
4.8	Movimento aleatório dos walkers pelos voxels . . . . .	32
4.9	Rotina Random Walkers . . . . .	32
5.1	Representação do modelo reconstruído . . . . .	36
5.2	Gráfico do fator de tortuosidade . . . . .	37

5.3	Gráfico do fator de tortuosidade . . . . .	38
5.4	Gráfico da tortuosidade . . . . .	38
5.5	Entalpia em função da temperatura . . . . .	39
5.6	Entropia em função da temperatura . . . . .	40
5.7	Energia livre de Gibbs em função da temperatura . . . . .	40
5.8	Potencial padrão de Nernst em função da temperatura . . . . .	41
5.9	Comportamento Sobrepotencial Ôhmico X Densidade de Corrente em função da temperatura de operação . . . . .	43
5.10	Comportamento Sobrepotencial Ôhmico X Densidade de Corrente em função da espessura do eletrólito . . . . .	43
5.11	Comportamento Sobrepotencial de Concentração X Densidade de Corrente em função da espessura dos eletrodos . . . . .	44
5.12	Comportamento Sobrepotencial de Concentração X Densidade de Corrente em função das pressões associadas . . . . .	46
5.13	Comportamento Sobrepotencial de Ativação X Densidade de Corrente em função das pressões associadas . . . . .	47
5.14	Comportamento Sobrepotencial de Ativação X Densidade de Corrente em função da temperatura . . . . .	48
5.15	Modelo do Desempenho Eletroquímico . . . . .	49
5.16	Sobreposição da curva experimental ao modelo teórico . . . . .	50
B.1	Interface de controle dos parâmetros . . . . .	59
B.2	Interface de controle dos parâmetros . . . . .	60
B.3	Interface de controle dos parâmetros . . . . .	60
B.4	Interface de controle dos parâmetros . . . . .	61
B.5	Interface de controle dos parâmetros . . . . .	61
B.6	Interface de controle dos parâmetros . . . . .	62

# Lista de Tabelas

1.1	Cenário Mundial das Fontes de Energia [1] . . . . .	1
3.1	Constantes da integral de colisão . . . . .	23
4.1	Entalpia de formação a 298, 15K . . . . .	34
4.2	Entropia de formação a 298, 15K . . . . .	34
4.3	Capacidade Térmica a pressão constante . . . . .	34
5.1	Valores médios de tortuosidade . . . . .	37
5.2	Valores da termodinâmica de formação . . . . .	41
5.3	Valores da frações de gases . . . . .	42
5.4	Valores usados para o modelo . . . . .	49
A.1	Resultados Experimentais [5] . . . . .	58

# Lista de Símbolos e Siglas

$PaCOS$	Pilhas a Combustível de Óxido Sólido
$PaCCF$	Pilhas a Carbonato Fundido
$PaCA$	Pilhas Alcalinas
$PEM$	Pilhas de Membranas Poliméricas
$PaCAF$	Pilhas a Ácido Fosfórico
$L$	Espessura do Eletrólito
$\Delta P$	Gradiente de Pressão
$\Delta P$	Gradiente de Pressão
$\theta$	Fração de superfície livre de defeitos
$k_+$	Barreira Potencial de Cátions
$k_-$	Barreira Potencial de Ânions
$ZEI$	Zircônia Estabilizada por Ítria
$LSM$	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio
$RTF$	Região de Tripla Fase
$Q_p$	Quantidade de Calor
$W_p$	Trabalho
$\Delta H^r$	Entalpia da reação
$Q_{prev}$	Quantidade de Calor Reversível
$W_{prev}$	Trabalho Reversível
$T$	Temperatura
$\Delta S^r$	Entropia da reação
$\eta_p$	Eficiência da reação
$E_n^0$	Potencial de Nernst
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$k$	Constante de Equilíbrio Químico
$C_p$	Capacidade Térmica à pressão constante
$F$	Constante de Faraday
$E_{rev}$	Potencial de Nernst em circuito aberto
$V_{PaCOS}$	Potencial da PaCOS
$\eta_{\delta hm}$	Sobrepotencial Ôhmico
$\eta_{con}$	Sobrepotencial de Concentração
$\eta_{at}$	Sobrepotencial de Ativação
$Y_i$	Fração de massa
$u$	Velocidade do gás

$\omega_i$	massa produzida ou consumida
$\varepsilon$	Porosidade
$P$	Pressão
$f$	Força externa exercida no corpo
$\mu$	Viscosidade dinâmica do fluido
$J$	Densidade de Corrente
$e$	Energia
$Q$	Vetor fluxo de calor
$S_q$	Fonte volumétrica de Calor
$c_v$	Capacidade térmica a volume constante
$X_i$	Fração Molar
$D_i$	Coefficiente de Difusão
$c_{gas}$	Concentração Molar total da mistura
$R$	Constante dos Gases
$\sigma$	Condutividade
$\phi$	Potencial
$\lambda$	Coefficiente de condutividade térmica
$E_a$	Energia de Ativação
$j_0$	Corrente de troca
$P_{H_2}$	Pressão parcial de Hidrogênio
$P_{H_2O}$	Pressão parcial de Água
$P_{O_2}$	Pressão parcial de Oxigênio
$P_{ref}$	Pressão parcial de referência
$\beta$	Coefficiente de Transferência
$D_{i,k}$	Coefficiente de difusão de Knudsen
$M_i$	Massa molecular
$\sigma_{ik}$	Média do comprimento característico entre as espécies $i$ e $k$
$\Omega_D$	Integral de Colisões
$\varepsilon_{ik}$	Médias das energias características de Lennard-Jones
$\xi$	Tortuosidade
$D_i^{ef}$	Coefficiente de difusão efetivo
$l_a$	Espessura do anodo
$l_c$	Espessura do catodo
$\eta_{con,a}$	Sobrepotencial de Concentração no anodo
$\eta_{con,c}$	Sobrepotencial de Concentração no catodo
$\eta_{at,a}$	Sobrepotencial de Ativação no anodo
$\eta_{at,c}$	Sobrepotencial de Ativação no catodo

# Capítulo 1

## Introdução

A matriz energética mundial tem se fundamentado predominantemente na queima de combustíveis fósseis (fontes de carbono). Entre 1994 e 2010 houve uma variação de 35% na produção de energia no mundo. A tabela 1.1 mostra a distribuição da matriz energética mundial [1].

Tabela 1.1: Cenário Mundial das Fontes de Energia [1]

Área Analisada	Petróleo (%)	Carvão (%)	Nuclear (%)	Hidro (%)	Gás (%)
América do Norte	40	23	7	4	26
Europa Ocidental	46	22	12	2	18
CEI e Europa Oriental	30	25	4	2	39
Ásia	38	49	5	2	6
Oceania	36	41	-	3	20
África e Oriente Médio	49	33	1	2	15
América Latina	38	26	2	10	24
TOTAL	40	28	7	3	22

A matriz energética brasileira apresenta uma distribuição *suus generis*, em termos de geração de energia elétrica, sendo fundamentada basicamente na geração por usinas hidroelétricas.

Com a crescente necessidade de redução de emissão de gases agravantes do efeito estufa, a busca por novas tecnologias de produção de energia se mostra fundamental nos centros de pesquisa de todo o mundo. O desenvolvimento dessas tecnologias, além de buscar a redução da emissão dos gases, demonstra uma tentativa de aumentar a eficiência com a qual utilizamos as fontes de energia atualmente.

Dentre essas novas tecnologias se destacam micro-hidráulicas, micro-turbinas, biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas, sistemas geotérmicos e pilhas a combustível [2].

Pilhas a Combustível, têm mostrado uma importante participação dentre às opções de fontes de geração alternativa de energia, com destaque as pilhas a com-

bustível de óxido sólido que apresentam eficiência ainda maior. Foi instituído em 2002 pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, o ProCaC (Programa Brasileiro de Sistemas de Células a combustível) para o desenvolvimento da tecnologia nacional de células a combustível [3]. Em 2005, foi criado como sucedâneo do ProCaC, o ProH2 (Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio) que aquele reformulava.

Pilhas a combustível de óxido sólido, são dispositivos capazes de converter energia química em elétrica e calor a altas temperaturas (em torno de 600 a 1000°C) através de reações eletroquímicas onde na presença de um gás oxidante (geralmente oxigênio ou ar atmosférico) e um combustível (Hidrogênio, Metanol, Metano, Gás Natural, Etanol, Amônia, Monóxido de Carbono entre outros) quando reagido (na região de tripla fase no anodo) com o oxigênio reduzido (no catodo) libera carga gerando um fluxo de elétrons. Em alguns casos há a necessidade de reforma do combustível.

Um dos problemas percebidos, na produção e operação de PaCOS, pelos pesquisadores é a falta de um parâmetro que sirva de ponto de partida, como curvas de projeto. Com esta motivação um estudo e desenvolvimento teórico, para efeito de projeto e modelagem matemática dos processos que regem o desempenho eletroquímico de uma pilha a combustível de óxido sólido, foi realizado no presente trabalho.

Para a reprodução do modelo, propôs-se a reconstrução de parte de um catodo, de forma digital, através de técnicas avançadas de processamento de imagens e microscopia *Dual beam* (FIB/SEM).

# Capítulo 2

## Objetivos

O desenvolvimento das PaCOS, atualmente, tem demandado uma constante busca do entendimento dos processos e variáveis existentes a nível atômico molecular.

O conhecimento dos processos de transporte e difusão em meio poroso, além das consequências das variáveis porosidade e tortuosidade dos poros ao desempenho eletroquímico das PaCOS.

O presente trabalho tem o objetivo de empregar técnicas avançadas de processamento, análise digital de imagens e reconstrução tridimensional através de imagens de camadas geradas por nanotomografia (FIB/SEM) para cálculo de porosidade e simulação da tortuosidade.

O domínio da geometria dos eletrodos possibilita a criação de um modelo, onde essas variáveis não mais seriam estimadas, mas sim medidas com exatidão.

Após a criação do modelo os resultados são comparados com os experimentos que testaram materiais semelhantes, para validação dos resultados.

# Capítulo 3

## Revisão Bibliográfica

### 3.1 Pilhas a Combustível

Passando por um breve histórico, em 1800 os britânicos William Nicholson e Anthony Carlise descobriram um processo que decompunha água em hidrogênio e oxigênio quando sob efeito da eletricidade. Em 1838 William Robert Grove tomou o caminho inverso. Arranjando dois eletrodos de platina com um dos terminais de cada eletrodo imersos em ácido sulfúrico, um dos terminais inverso em contato com hidrogênio e o outro com oxigênio, ele observou uma corrente contínua fluindo entre os eletrodos. Associando algumas dessas células Grove criou o que ele batizou de pilha a gás (*Gas Battery*). O arranjo pode ser observado na Figura 3.1.[4]

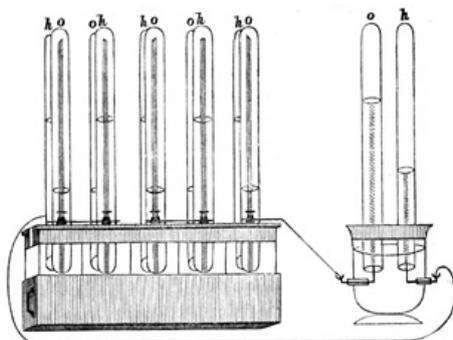


Figura 3.1: Esquema da Pilha de Grove [4]

Posteriormente em 1889, Ludwig Mond e Charles Langer introduziram o termo *Fuel Cells* em seus experimentos. Em 1899 Nernst descobriu que eletrólitos cerâmicos sólidos eram potenciais condutores iônicos, porém somente em 1937 foram realizados testes com uma pilha a combustível cerâmica por Baur e Pries [5].

Em 1932, o engenheiro inglês Francis Bacon, inventou a primeira pilha alcalina funcional que operava a 200°C e altas pressões, posteriormente Bacon demonstrou uma pilha a combustível capaz de gerar 5kW de potência ativa. Com o passar do

tempo, foram testados inúmeros dispositivos que conseqüentemente originaram os cinco tipos de pilhas a combustível mais conhecidos nos dias de hoje.

Estes cinco tipos, estão divididos em duas classes [6]:

1. Pilhas a Combustível de alta temperatura de operação:

- Pilhas a carbonatos fundidos (PaCCF) (600°C - 800°C);
- Pilhas de óxido sólido (PaCOS) (600°C - 1000°C).

2. Pilhas a Combustível de baixa temperatura de operação:

- Pilhas alcalinas (PaCA) (50°C - 250°C);
- Pilhas de membranas poliméricas trocadoras de íons (PEM) (40°C - 110°C);
- Pilhas à ácido fosfórico (PaCAF) (180°C - 210°C).

O esquema de funcionamento das pilhas mencionadas acima está representado na Figura 3.2 [7].

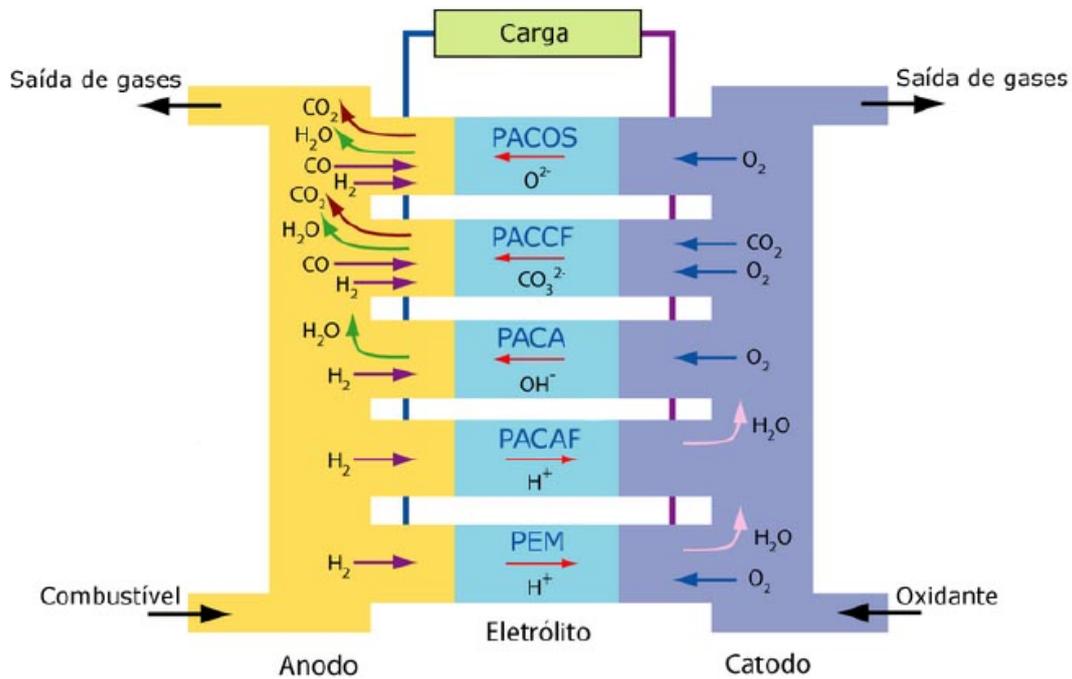


Figura 3.2: Esquema de funcionamento das pilhas a combustível [7]

## 3.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), são os mais eficientes dispositivos já inventados para conversão de energia química de um combustível em energia elétrica [8].

PaCOS podem se apresentar em morfologias diversas, no entanto é basicamente composta de um conjunto de estruturas que compõem uma célula eletroquímica padrão (anodo/eletrólito/catodo) descrito anteriormente de modo genérico. As diferenças na morfologia ou disposição estão no que concerne tanto à geometria (planar ou tubular) demonstrado na Figura 3.3 [9] quanto ao componente que a suporta (anodo, eletrólito ou catodo) ilustrado na figura 3.4 [10].

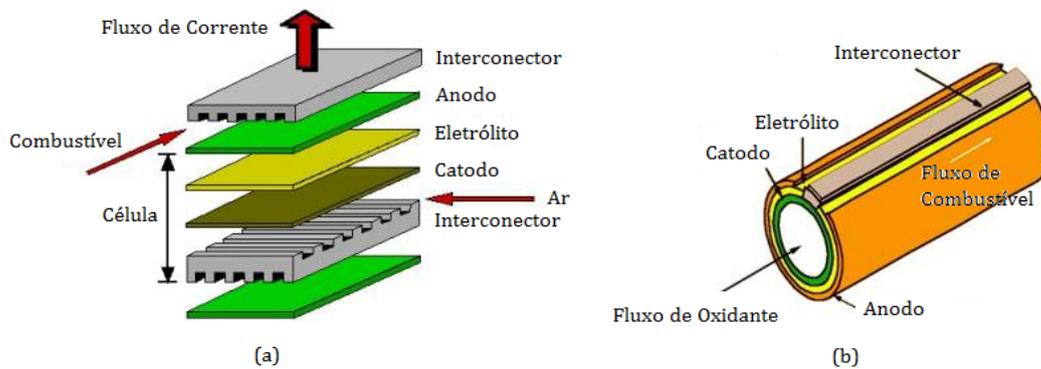


Figura 3.3: (a) Geometria Planar (b) Geometria Tubular [9]

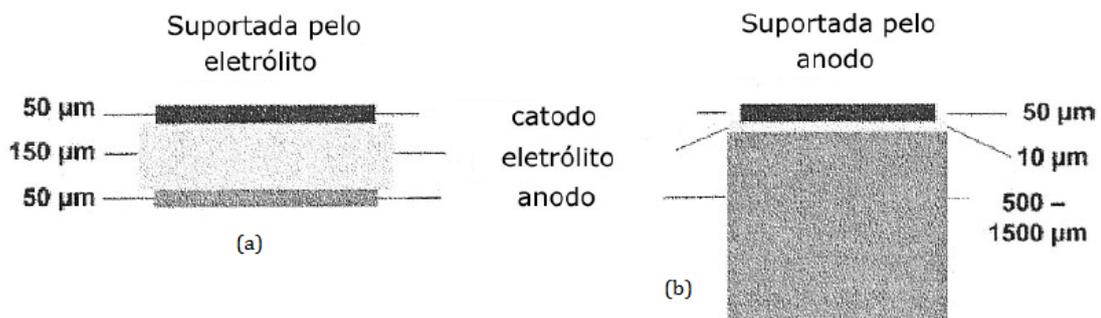


Figura 3.4: (a) PaCOS Suportada pelo Eletrólito (b) PaCOS Suportada pelo Anodo [10]

Um aspecto essencial em pilhas a combustível de óxido sólido é a alta quantidade de calor produzido pela reação eletroquímica. Essa quantidade de calor é inevitavelmente gerada pelas perdas ôhmicas e sobrepotenciais existentes no processo eletroquímico. Perdas essas que são inerentes ao processo e devem ser bem conhecidas e controladas.

Essa produção de calor pode ser aproveitada, por exemplo quando usadas as pilhas para geração de energia em residências, para aquecimento de água ou da própria residência [8].

### 3.2.1 Condução Iônica em sólidos

A pilha eletroquímica consiste basicamente em um eletrólito sólido que é um condutor de íons (exclusivamente) e dois eletrodos que são responsáveis pelo fornecimento e captação de carga elétrica.

Eletrólitos sólidos podem atingir altos valores de condução iônica, chegando a ser tão eficientes quanto um eletrólito líquido, porém em geral, necessitam de alta energia de ativação (altas temperaturas).

Para que um sólido seja condutor iônico, algumas condições devem ser satisfeitas [11]:

1. Devem existir lacunas para que os íons as possam ocupar;
2. A barreira potencial que íon deve vencer para ocupar a lacuna não pode ser muito alta;
3. A lacuna deve formar um caminho contínuo.

Lacunas podem ser introduzidas de três maneiras:

1. Mudando-se a estequiometria da reação, por exemplo por reações de redução de óxidos, gerando lacunas de oxigênio;
2. Usando dopantes, que também introduzirão lacunas de oxigênio por substituição;
3. Por excitação térmica.

Os eletrodos sólidos, como dito antes, são as fontes de carga elétrica e massa que serão transferidas através dos gases de reação. Os gases são um combustível, geralmente fontes de hidrogênio como  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_5OH$  entre outros, e um oxidante que pode ser ar atmosférico ou oxigênio puro.

No catodo acontece a reação de redução do oxigênio produzindo os ânions  $O^{2-}$  que serão conduzidos através do condutor iônico (eletrólito de espessura  $L$ ) chegando

ao anodo e oxidando o hidrogênio, formando água e elétrons livres que com a aplicação da carga (resistência elétrica) produzirá corrente elétrica como ilustrado na Figura 3.5.

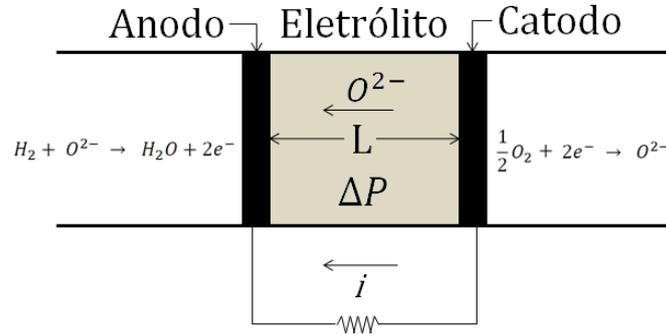
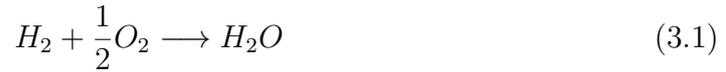


Figura 3.5: Esquema de Condução iônica de uma PaCOS

O  $\Delta P$  representa o gradiente de pressão que haverá entre os eletrodos e a reação global que representa a soma das equações dos eletrodos é:



### Breve consideração sobre transferência de espécies carregadas

A transferência de carga em eletrólitos líquidos ocorre por aceitação de elétrons livres por parte de íons metálicos na interface catodo/eletrólito. No caso dos eletrólitos sólidos essa transferência é realizada pelos íons (nesse caso ânions  $O^{2-}$ ) que liberarão os elétrons no anodo, depois de terem passado pelo eletrólito. O que quer dizer que na eletroquímica de eletrólitos líquidos a taxa de transferência de carga é medida pela quantidade de elétrons que reduzem os íons metálicos na interface catodo/eletrólito, e em eletrólitos sólidos essa taxa é medida pelo deslocamento de portadores de carga (nesse caso, os íons  $O^{2-}$ ) [11].

A transferência de íons através de interfaces sólido/sólido é possível satisfazendo as condições de existência de vacâncias, e seguindo as leis de conservação.



Onde  $V_s$  é um sítio superficial de localização do oxigênio,  $V_i$  é o sítio intersticial,  $O_{ad}^{\backslash\backslash}$  oxigênio adsorvido e  $O_i^{\backslash\backslash}$  o oxigênio que ocupava o interstício.

A equação geral que denota a taxa em que acontece essa adsorção de oxigênio em sítios vazios superficiais está demonstrada abaixo:

$$r = k_+(T)\theta - k_-[O_i^{\backslash\backslash}](1 - \theta) \quad (3.3)$$

Onde  $k$  é constante de reação com dependência da temperatura,  $\theta$  fração de superfície livre de defeitos e  $(1 - \theta)$  a parcela de sítios vacantes na superfície total. As constantes  $k_+$  e  $k_-$  representam a barreira potencial que os íons têm que vencer para ocupar os sítios superficiais disponíveis.

### 3.2.2 Eletrólito

Eletrólitos de pilhas a combustível de óxido sólido, são estruturas condutoras iônicas, e não condutoras eletrônicas. Em geral, os mais desenvolvidos apresentam-se como estruturas perovskitas ou fluoritas.

Como são estruturas que serão submetidas a altas temperaturas, devem ter coeficiente de expansão térmica semelhantes aos dos eletrodos à ele associado, para evitar falhas mecânicas devido à introdução de tensão térmica.

Deve apresentar também compatibilidade química, assegurando uma boa aderência do eletrodo ao eletrólito quando sinterizado, no caso de PaCOS suportadas pelo eletrólito, por exemplo.

O eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria ( $ZrO_2$  com 8% mol  $Y_2O_3$  ou ZEI) hoje em dia é o mais utilizado por apresentar boa condutividade iônica e acima de tudo, baixa condutividade eletrônica. A ZEI possui estrutura fluorita, um arranjo cúbico de faces centradas de cátions com os ânions ocupando os sítios tetraédricos como mostra a figura 3.6 [5].

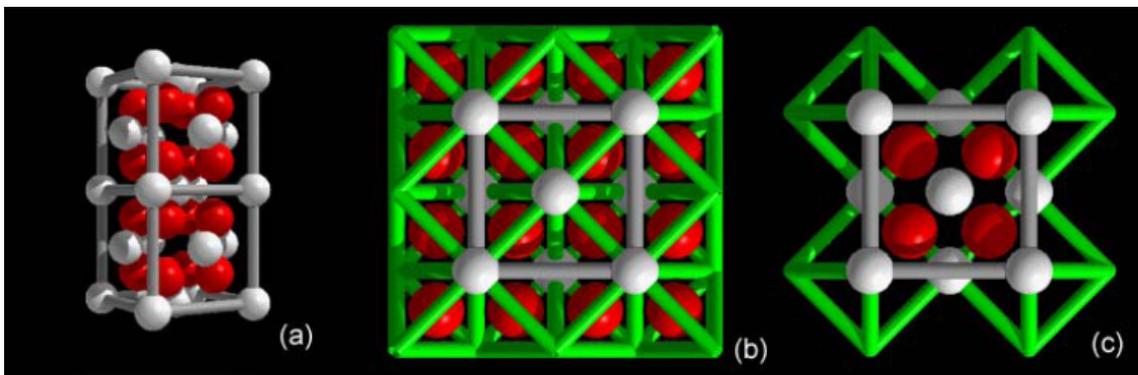


Figura 3.6: (a) Fluorita (b) sítios tetraédricos preenchidos (c) sítios octaédricos vazios [5]

Grande parte da perda ôhmica sofrida na operação de um PaCOS, ocorre pelos efeitos existentes no eletrólito. Estes efeitos envolvem temperatura de operação, demanda de energia de ativação, magnitude do caminho percorrido pelos íons (espessura do eletrólito) e resistência na interface eletrólito/anodo. Portanto, hoje, alguns dos esforços se concentram na viabilidade de diminuição da espessura desse eletrólito.

Pesquisas têm indicado a zircônia parcialmente estabilizada com ítria e a totalmente estabilizada com ítria com adições de  $Al_2O_3$  como alternativas. Estas combinações permitem o aumento da resistência mecânica, tornando possível essa diminuição de espessura [12].

Há também estudos voltados para a busca de materiais que possam operar a temperaturas mais baixas, porém com boas condutividades iônicas. A figura 3.7 [13] mostra o comportamento da condutividade iônica em função da temperatura. Co-dopagem também pode ser usada para melhorar as propriedades eletroquímicas da pilha e conseqüentemente diminuição da temperatura de operação.

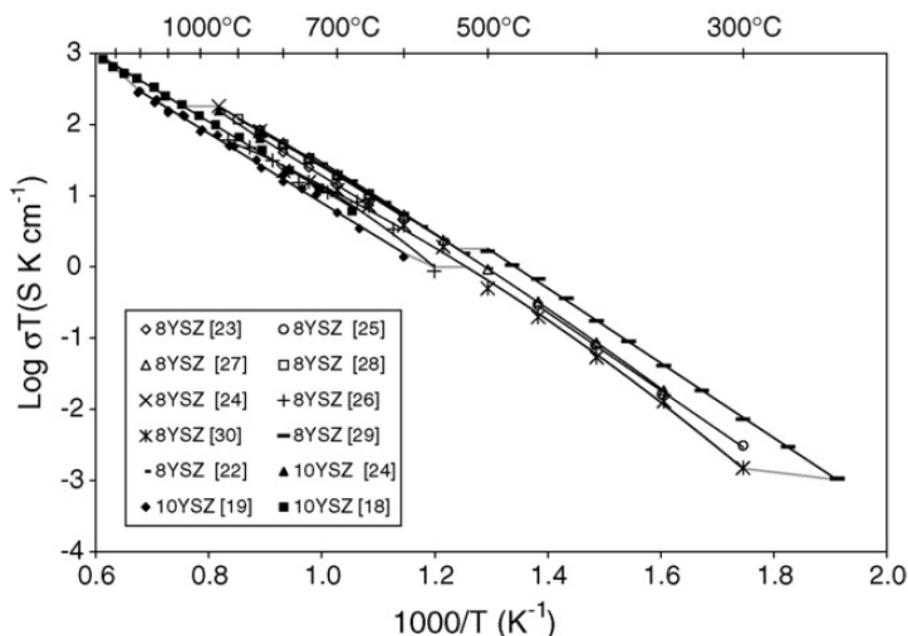


Figura 3.7: Condução iônica dos vários compostos em função da temperatura [13]

### 3.2.3 Catodo

O catodo, ao contrário do eletrólito, tem que ter boas características de condução eletrônica, além de boa condução iônica (sendo chamado de condutor misto). Se apresenta geralmente como estrutura tipo perovskita com íons lantanídeos em sua composição, como ilustrado na figura 3.8 adaptada de [14].

Além disso, o catodo deve apresentar boa atividade eletrocatalítica no que diz respeito à redução do oxigênio, compatibilidade das propriedades térmicas com os outros componentes da pilha, estabilidade química em ambientes oxidantes, alta condutividade iônica e porosidade adequada.

O estado da arte, atualmente, em materiais para catodos de PaCOS é o composto denominado manganita de lantânio dopada com estrôncio ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  - LSM).

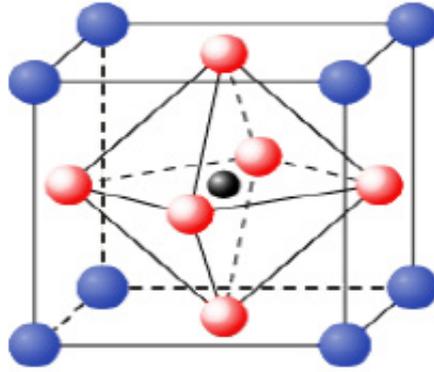


Figura 3.8: Estrutura perovskita [14]

Este apresenta estrutura chamada de pseudo-perovskita ou perovskita distorcida [15].

A manganita de lantânio dopada com estrôncio opera a temperaturas em torno de 1000°C, apresentando boa estabilidade química e compatibilidade com o eletrólito. A temperaturas por volta de 700 a 800°C a condutividade iônica do LSM cai consideravelmente, por isso, é comum utilizar um compósito LSM/ZEI.

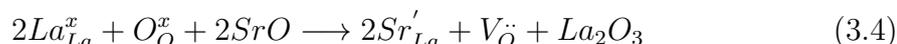
Alguns dos materiais mais usados como catodo em pilhas a combustível de óxido sólido, estão representados na tabela da figura 3.9 [2].

Sigla	Composição	Condutividade eletrônica (S/cm)
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$x=0,5; \sigma = 300 (947 \text{ }^\circ\text{C})$
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$x=0,2; \sigma = 80 (1000 \text{ }^\circ\text{C})$
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x=0,2; \sigma = 10^3 (1000 \text{ }^\circ\text{C})$
LSFC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$x=y=0,2; \sigma = 890 (1000 \text{ }^\circ\text{C})$
LSMC	$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ onde Ln=La, Pr, Nd, Gd	Ln=La; $x=0,2$ e $y=0,4; \sigma = 255 (1000 \text{ }^\circ\text{C})$
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$x=0,2$ e $y=0,4; \sigma = 305 (1000 \text{ }^\circ\text{C})$
LCM	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$x=0,1; \sigma = 290 (827 \text{ }^\circ\text{C})$
GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x=0,5; \sigma = 5 (650 \text{ }^\circ\text{C})$
PSC	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x=0,5; \sigma = 10 (650 \text{ }^\circ\text{C})$
SCF	$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$x=0,2; \sigma = 10 (650 \text{ }^\circ\text{C})$

Figura 3.9: Principais materiais usados como catodos em PaCOS [2]

### Condução iônica no catodo

Na notação de Kröger Vink a condução de íons de oxigênio através do catodo de LSM se dá da seguinte forma [8]:



onde, segundo a notação,  $Sr'_{La}$  representa a substituição do íon de  $La$  pelo íon do  $Sr$ ,  $O_O^x$  o íon de oxigênio em sua posição original e  $V_{\ddot{O}}$  é vacância de oxigênio duplamente ionizada.

### 3.2.4 Anodo

No anodo de uma PaCOS ocorre a reação de oxidação do combustível (nesse caso o hidrogênio) e formação dos produtos eletroquímicos.

A reação ocorre em regiões de encontro de três fases microestruturais presentes no anodo (*Triple Phase Boundary* em inglês, representado pela sigla TPB e ilustrado na figura 3.10 adaptado de [16]). Em geral, utiliza-se um anodo composto de ZEI, como no eletrólito, com adições de óxido de Níquel, para melhorar as propriedades de condução eletrônica. As regiões de tripla fase (RTF) são provenientes da coexistência e encontro do cermet bifásico ( $Ni/ZEI$ ) e um vazio (poro), e representam as regiões úteis (onde de fato ocorrerá a reação de produção de  $H_2O$ ), isto é, onde a reação eletroquímica global da pilha a combustível é consumada.

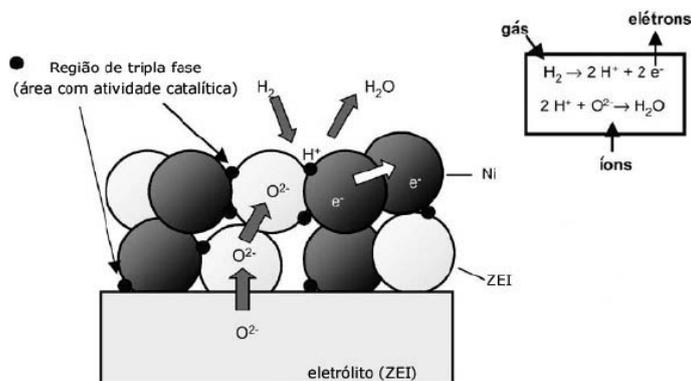


Figura 3.10: Representação das regiões de tripla fase [16]

O anodo de uma pilha a combustível de óxido sólido deve ser [17]:

- Bom condutor eletrônico, para promover o transporte de carga até a interface anodo/coletor de corrente;
- Bom condutor iônico, para que ocorra maior circulação dos íons pelo volume do anodo, possibilitando o aumento da probabilidade de encontrar um sítio onde ocorra a reação;

- Poroso, visto que o poro faz parte da estrutura que compõe a região de tripla fase, onde ocorre a reação de formação da água;
- Altamente eletrocatalítico;
- Estável em ambiente redutores.

O anodo Ni/ZEI, apesar de ser um material bem consolidado e representar o estado da arte em utilização atualmente, possui limitações. Por exemplo, a temperaturas mais baixas apresentam os problemas antes explicitados para o eletrólito de ZEI, como diminuição significativa na condução iônica além da suscetibilidade à deposição de carbono [18] ou contaminação por impurezas como o  $HCl$  ou  $H_2S$  quando a PaCOS é operada com hidrocarbonetos como combustível.

Portanto, outros materiais têm sido estudados visando basicamente a viabilidade de diminuição da temperatura de operação da pilha. Como exemplos podem ser citados os cermets  $Ni/ZEI$  modificados, ou seja, com adição de catalisadores como a  $CeO_2$ ,  $SrO$ ,  $CaO$  entre outros [19].

Como exemplo da aparência microestrutural de uma pilha a combustível de óxido sólido, que apresenta o eletrólito e seus eletrodos associados tem-se a figura 3.11 [17].

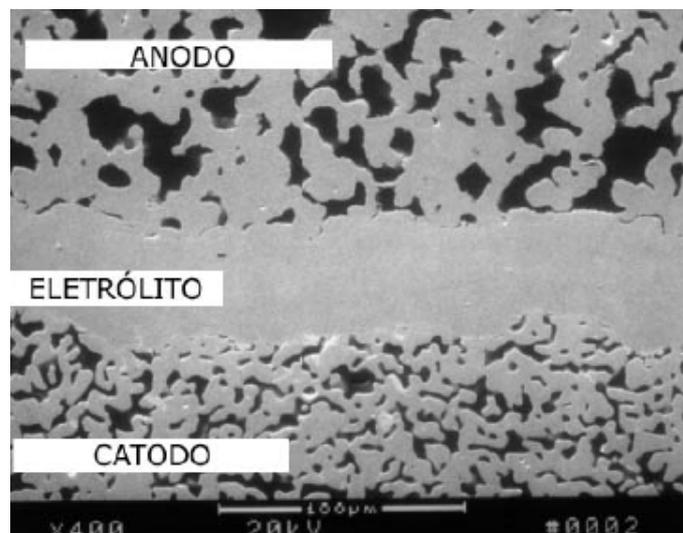


Figura 3.11: Microestrutura de uma PaCOS [17]

### 3.3 Termodinâmica e Potencial de Nernst

A condição de equilíbrio faz exigência que a temperatura seja constante em todos os pontos (estado estacionário), assim como a pressão, e deve haver equilíbrio químico (a composição global do sistema não varia com o tempo) [20].

Adotando os critérios de espontaneidade e equilíbrio descritos pelas, primeira e segunda, leis da termodinâmica, torna-se capaz calcular o potencial padrão ideal de uma PaCOS operando a temperatura  $T$ . O modelo da pilha reversível é ilustrado na Figura 3.12.

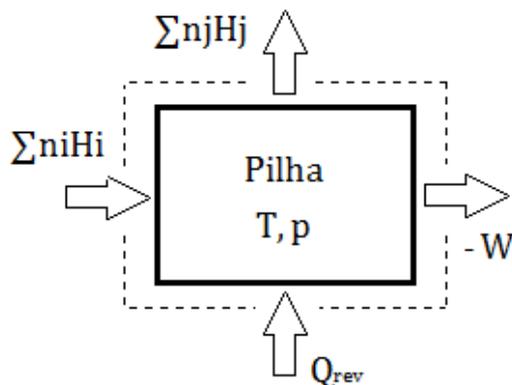


Figura 3.12: Modelo da pilha reversível

Considerando o modelo antes mencionado, assumimos que o potencial químico dos fluidos envolvidos na reação é convertido em potencial elétrico, porém o calor produzido não é absolutamente consumido, apresentando perdas e uma eficiência associada [8].

Segundo a primeira lei da termodinâmica:

$$Q_p + W_p = \Delta H^r \quad (3.5)$$

Pela segunda lei da termodinâmica:

$$\oint \Delta S = 0 \quad (3.6)$$

$$Q_p = Q_{p_{rev}} = T\Delta S^r \quad (3.7)$$

portanto

$$W_{p_{rev}} = \Delta H^r - T\Delta S^r \quad (3.8)$$

onde  $W_p$  é o trabalho realizado pela reação na pilha,  $W_{p_{rev}}$  o trabalho reversível,  $Q_p$  a quantidade de calor,  $Q_{p_{rev}}$  a quantidade de calor reversível,  $\Delta H^r$  a variação

de entalpia de reação,  $T$  a temperatura de operação da pilha e  $\Delta S^r$  a variação de entropia da reação.

O trabalho reversível é definido pela energia livre de Gibbs.

$$\Delta G^r = \Delta H^r - T\Delta S^r \quad (3.9)$$

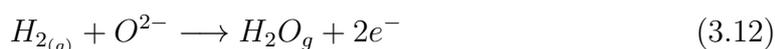
A eficiência da reação é medida por:

$$\eta_p = \frac{\Delta G^r}{\Delta H^r} \quad (3.10)$$

Em uma pilha a combustível de óxido sólido alimentada por gás hidrogênio e oxidada por gás oxigênio, a reação de oxidação é:



A reação 3.11 ocorre parte no anodo e parte no catodo, onde a reação anódica é:



e a catódica:



O potencial padrão de Nernst pode ser calculado a partir da energia livre Gibbs. A conversão das unidades de potencial químico para unidades de potencial elétrico é possibilitada pela constante de Faraday.

$$E_n^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (3.14)$$

Observam-se diferenças nas pressões parciais dos gases envolvidos na reação, portanto tem-se que:

$$E_n = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln k \quad (3.15)$$

onde  $k$  é a constante de equilíbrio determinada pela razão entre as fugacidades dos compostos envolvidos na reação:

$$k = \frac{f_{H_2O}}{f_{H_2}(f_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (3.16)$$

O potencial de Nernst também pode ser calculado integrando-se o termo entálpico e entrópico até a temperatura de operação da pilha. Para essa integração usa-se a capacidade térmica a pressão constante como função da temperatura (valores tabelados).

$$\Delta H_{(T)} = \Delta H_{298,15K} + \int_{298,15}^T C_p \cdot dT \quad (3.17)$$

$$\Delta S_{(T)} = \Delta S_{298,15K} + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (3.18)$$

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T)} - T\Delta S_{(T)} \quad (3.19)$$

$$E_n = -\frac{\Delta G_{(T)}}{nF} \quad (3.20)$$

### 3.4 Modelo Matemático

A modelagem do comportamento final da PaCOS será proporcional a seus sobrepotenciais. Espera-se do comportamento final de uma PaCOS o demonstrado na figura 3.13 adaptada de [21].

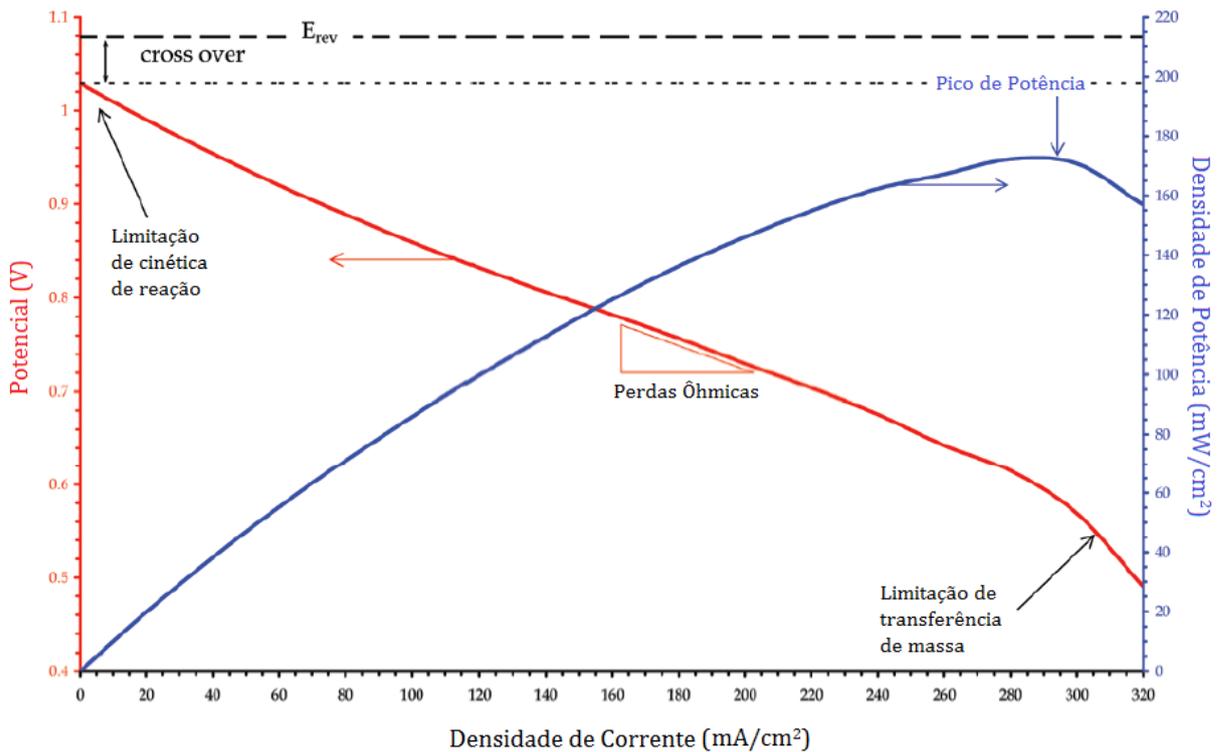


Figura 3.13: Representação do desempenho eletroquímico da PaCOS [21]

O  $E_{rev}$  representa o potencial calculado pela relação de Nernst e o potencial do circuito aberto será menor devido aos efeitos de discontinuidades presentes na estrutura da pilha (microtrincas e fissuras).

### 3.4.1 Desempenho Eletroquímico

O desempenho eletroquímico de uma pilha a combustível, é representado pelo potencial padrão reversível de Nernst levando-se em consideração os sobrepotenciais envolvidos, que são funções da intensidade de corrente na pilha, pressões parciais dos gases, temperatura, entre outros.

Para tal modelagem de comportamento, assumem-se condições de contorno em meios porosos com a finalidade de calcular os coeficientes de difusão efetiva das moléculas dos gases envolvidos, provenientes de suas interações mútuas. O modelo de eletrodos porosos (onde ocorre a difusão dos gases) e eletrólito denso (onde ocorre o transporte de íons  $O^{2-}$ ) é representado na figura 3.14 adaptado de [22].

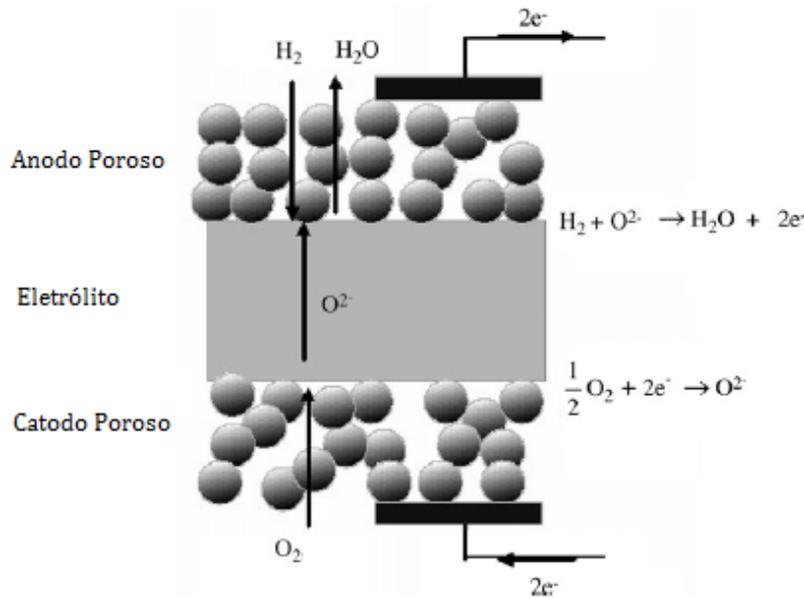


Figura 3.14: Representação dos eletrodos porosos e eletrólito denso [22]

Para tanto, o potencial da pilha a combustível acrescida aos efeitos sobrepotenciais é representado por:

$$V_{PaCOS} = E_n - \eta_{\delta hm} - \eta_{con} - \eta_{at} \quad (3.21)$$

onde  $\eta_{\delta hm}$  representa o sobrepotencial ôhmico,  $\eta_{con}$  o sobrepotencial de concentração e  $\eta_{at}$  o sobrepotencial de ativação.

### 3.4.2 Modelo das perdas sofridas no sistema

A modelagem de uma pilha a combustível de óxido sólido é um processo de combinação de conceitos complexos, que se apresenta com algumas limitações no que tange pequenas variações nos parâmetros físico-químicos em geral. Por outro lado, apresenta extrema eficiência em demonstrar o comportamento da PaCOS e auxiliar

no seu projeto, ilustrando o que acontece quando varia-se espessura do eletrólito ou eletrodos, modifica-se a pressão de injeção dos gases oxidantes e redutores, varia-se a temperatura de operação, entre outros fatores.

### Fenômenos Físicos

Para que se possa modelar estes processos ilustrando a combinação das leis físicas apropriadas, deve-se apresentar o entendimento das leis de conservação de massa, de momento (quantidade de movimento), de energia, de carga e a lei de Fick [21].

- Conservação da massa:

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + u \cdot \nabla (\rho Y_i) = -\nabla m_i + \omega_i \quad (3.22)$$

onde  $i$  representa o composto que se está utilizando na relação,  $Y$  é a fração de massa,  $u$  é a velocidade do gás,  $m$  o fluxo de massa e  $\omega$  a massa produzida ou consumida.

Como, neste caso, trata-se de um meio poroso a relação fica:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \varepsilon u \cdot \nabla (\rho Y_i) = -\nabla m_i + \omega_i \quad (3.23)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do meio.

- Conservação da Quantidade de movimento:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + \rho f \quad (3.24)$$

onde  $P$  é a pressão,  $f$  é a força externa exercida no corpo (gravidade, por exemplo) e  $\mu$  a viscosidade dinâmica do fluido. A equação 3.24 é uma simplificação da equação de Navier-Stokes perto do limite incompressível.

Dadas dimensões reduzidas dos poros assim como do meio como um todo, fica inviável aplicar a equação 3.24. Para este tipo de escoamento é comum utilizar a aproximação dada pela lei de Darcy:

$$u = -\frac{k}{\mu} \nabla P \quad (3.25)$$

onde  $k$  representa a permeabilidade.

A equação 3.25 representa matematicamente a relação entre o campo de velocidades do escoamento e as pressões dos gases.

- Conservação da Carga:

Para transferência de carga, tanto elétrons quanto íons devem ser levados em consideração.

$$\frac{\partial \rho_{carga}}{\partial t} + \nabla J = j \quad (3.26)$$

onde  $\rho_{carga}$  representa a densidade de carga (positiva ou negativa),  $J$  o vetor de densidade de corrente e  $j$  a taxa de produção de carga.

- Conservação da Energia:

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla e = -\nabla Q + S_q \quad (3.27)$$

onde  $e$  é a energia,  $Q$  o vetor fluxo de calor para condução e  $S_q$  o termo da fonte volumétrica de calor.

Para misturas de gases a equação 3.27 é resolvida da seguinte maneira:

$$e = c_v T + \frac{u^2}{2} + g \cdot r \quad (3.28)$$

onde  $c_v$  é o calor específico a volume constante,  $g$  a aceleração da gravidade e  $r$  o vetor unitário da aceleração da gravidade.

Para estruturas sólidas (eletrólito) a equação 3.27 fica:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla Q + S_q \quad (3.29)$$

onde  $c$  é a capacidade térmica e  $T$  o campo de temperaturas.

Pela lei de Fick temos a relação para a transferência de massa  $m_i$  expressa na equação 3.23:

$$N_i = -\frac{P}{RT} D_i \nabla X_i = -c_{gas} D_i \nabla X_i \quad (3.30)$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão do composto "i",  $c_{gas}$  é a concentração molar total da mistura gasosa e  $X_i$  é fração molar do composto "i".

Mais adiante será deduzida uma nova relação que descreve o modelo de difusão efetiva dos gases em um meio poroso.

Para descrever  $J$  na equação 3.26 usamos a lei de Ohm:

$$J = -\sigma \nabla \phi \quad (3.31)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade e  $\phi$  o potencial.

Aplica-se a lei de Fourier para achar  $Q$  nas equações 3.27 e 3.29:

$$Q = -\lambda \nabla T \quad (3.32)$$

onde  $\lambda$  é o coeficiente de condutividade térmica.

Como em pilhas a combustível de óxidos sólidos trabalha-se com altas temperaturas, pode-se assumir que:

$$P = \rho RT \quad (3.33)$$

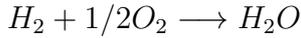
tendo a certeza de estar longe de condições críticas.

### Fenômenos Químicos (Cinética)

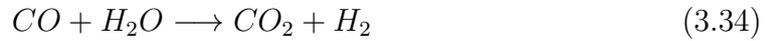
O fluido envolvido é uma mistura de gases reativos que contem geralmente:

- $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  e  $CO_2$  no anodo;
- $O_2$  no catodo

Portanto além da reação principal:



Temos também:



porém, a velocidades muito mais baixas.

Esta reação secundária, pode contribuir para produção de  $H_2$ .

Assumido condições isotérmicas, os gases reagentes como ideais, sítios eletroquímicos uniformemente distribuídos em ambos os eletrodos [23] e a reação sendo rápida o bastante [21] podemos utilizar as relações de equilíbrio químico para descrever o processo de oxidação.

$$k = \frac{P_{ox}}{P_{red}} \quad (3.35)$$

onde  $P_{ox}$  é a pressão da parte que se oxida da reação e  $P_{red}$  a pressão da parte que reduz.

Quando fora do equilíbrio temos:

$$-\frac{d[c_i]}{dt} = k[c_i]^n \quad (3.36)$$

onde  $n$  é a ordem da reação e  $k$  é determinada pela equação de Arrhenius:

$$k = A.exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.37)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial e  $E_a$  a energia de ativação da reação.

### 3.4.3 Aplicação em cada domínio

Em ambos os casos (anodo e catodo) o escoamento é considerado em meio poroso. No presente trabalho o meio será tratado como contínuo. Com finalidade de ajuste dessas aproximações, podem ser aplicados uma série de fatores de correção, porém não serão objeto neste trabalho.

O meio que será modelado é representado pela figura 3.15 adaptado de [21].

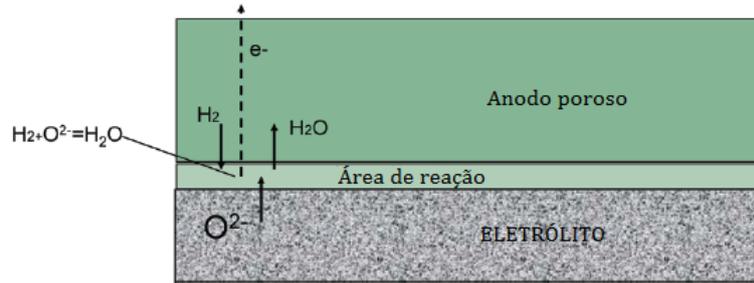


Figura 3.15: Representação do modelo contínuo da pilha [21]

Para modelar os processos eletrônicos de transferência e mobilidade de carga, duas variáveis devem ser encontradas, a densidade de corrente e o potencial. Para tal, as seguintes condições de contorno são assumidas:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla J_e = \begin{cases} -j & \text{na região de tripla fase anódica;} \\ j & \text{na região de tripla fase catódica;} \\ 0 & \text{em qualquer outra região.} \end{cases} \quad (3.38)$$

Visto que o tempo de carregamento elétrico da pilha é muito curto podemos considerar o estado estacionário, tomando como zero a derivada temporal. Analogamente, temos a conservação de carga iônica:

$$\nabla J_{ion} = \begin{cases} j & \text{na região de tripla fase anódica;} \\ -j & \text{na região de tripla fase catódica;} \\ 0 & \text{em qualquer outra região.} \end{cases} \quad (3.39)$$

Combinando a equação 3.31 com 3.38 e 3.39 temos que:

$$\nabla^2 \phi_e = \begin{cases} \frac{j}{\sigma_e} & \text{na região de tripla fase anódica;} \\ \frac{-j}{\sigma_e} & \text{na região de tripla fase catódica;} \\ 0 & \text{em qualquer outra região.} \end{cases} \quad (3.40)$$

$$\nabla^2 \phi_{ion} = \begin{cases} \frac{-j}{\sigma_e} & \text{na região de tripla fase anódica;} \\ \frac{j}{\sigma_e} & \text{na região de tripla fase catódica;} \\ 0 & \text{em qualquer outra região.} \end{cases} \quad (3.41)$$

Para geração de corrente usamos a equação de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\beta n F \eta_{at}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\beta)n F \eta_{at}}{RT}\right) \right] \quad (3.42)$$

onde  $j_0$  é a corrente de troca  $\beta$  é coeficiente de transferência

Para a corrente de troca, Costamagna et al. [24] apresenta as seguintes equações:

$$j_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}}\right) \exp\left(-\frac{E_{a,an}}{RT}\right) \quad (3.43)$$

$$j_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right)^{0,25} \exp\left(-\frac{E_{a,ca}}{RT}\right) \quad (3.44)$$

### Difusão de Knudsen (Dusty-Gas Model)

Quando utilizamos a Lei de Fick, tratamos a difusão de cada molécula separada, não contando com a interação entre elas. O modelo de Knudsen permite que calculemos a difusão efetiva dessas moléculas, quando interagem com as outras envolvidas na reação. Os cálculos de difusão efetiva serão usados para modelar os efeitos das concentrações dos gases da reação [22, 25].

$$\frac{N_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{X_j N_i - X_i N_j}{D_{ij}} = -c_{gas} \nabla X_i \quad (3.45)$$

Onde  $D_{i,k}$  corresponde ao coeficiente de difusão de Knudsen. Combinando-se o modelo molecular de Maxwell-Stefan temos:

$$D_i = \left( \frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right) \quad (3.46)$$

Usando o modelo para materiais porosos [21]:

$$D_i = \left( \frac{1 - \xi_{i,m} X_i}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right)^{-1} \quad (3.47)$$

$$\xi_{i,m} = 1 - \left( \frac{M_i}{M_m} \right)^{0,5} \quad (3.48)$$

Onde  $M_i$  é a massa molecular do composto "i" e  $M_m$  é a massa molecular média.

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad (3.49)$$

$$D_{i,k} = \frac{4\bar{r}}{3} \left( \frac{2RT}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.50)$$

Onde  $\bar{r}$  é o raio médio do poro.

Segundo Yakabe et al [26]  $D_{i-j}$  é:

$$D_{i-j} = C \frac{\left[ T^3 \frac{(M_i+M_j)}{M_i M_j} \right]}{P \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \quad (3.51)$$

Onde  $C$  é uma constante adimensional,  $\sigma_{ik}$  é a média to comprimento característico entre as espécies  $i$  e  $k$  e  $\Omega_D$  é a integral de colisão dada por:

$$\Omega_D = \frac{A_1}{T_N^{A_2}} + \frac{A_3}{\exp(A_4 T_N)} + \frac{A_5}{\exp(A_6 T_N)} + \frac{A_7}{\exp(A_8 T_N)} \quad (3.52)$$

As constantes acima estão apresentadas na tabela 3.1.

$$T_N = \frac{kT}{\varepsilon_{ik}} \quad (3.53)$$

Onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $\varepsilon_{ik}$  é a média das energias características de Lennard-Jones das espécies  $i$  e  $k$ .

Tabela 3.1: Constantes da integral de colisão

Constante	Valor (adimensional)
$C$	0,001858
$A_1$	1,06036
$A_2$	0,1561
$A_3$	0,193
$A_4$	0,47635
$A_5$	1,03587
$A_6$	1,52996
$A_7$	1,76474
$A_8$	3,894411

Além de considerarmos o meio poroso é necessário que a tortuosidade dos poros seja representada no modelo [27–29]. Finalmente a difusão efetiva pode ser representada por:

$$\frac{1}{D_i^{ef}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left( \frac{1}{D_{i-j}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right) \quad (3.54)$$

Onde  $\xi$  é a tortuosidade e  $\varepsilon$  a porosidade. Substituindo as constantes na equação 3.51 temos que:

$$D_{i-j} = 0,001851 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \quad (3.55)$$

### 3.4.4 Sobrepotencial Ôhmico

O sobrepotencial ôhmico calculado a partir da lei de Ohm antes mencionada, pode ser modelado como dependente da densidade de corrente, temperatura e espessura do eletrólito [30].

$$\eta_{ohm} = 2,99 \times 10^{-5} J L \exp\left(\frac{10300}{T}\right) \quad (3.56)$$

Onde  $T$  é a temperatura em *Kelvin*,  $J$  a densidade de corrente em  $A/m^2$  e  $L$  a espessura do eletrólito em *metros*

### 3.4.5 Sobrepotencial de Concentração

O sobrepotencial de concentração é a redução de potencial devido às limitações de transporte de massa através dos eletrodos e pode ser representada por:

$$\eta_{con} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}^{entra} P_{H_2O}^{reação}}{P_{H_2O}^{entra} P_{H_2}^{reação}}\right) + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{entra}}{P_{O_2}^{reação}}\right) \quad (3.57)$$

Onde os sobrescritos *entra* e *reação* correspondem a zona de entrada e de reação do gás, respectivamente. Considerando o estado estacionário e fazendo as devidas substituições na lei de Fick (equação 3.30) temos que:

$$N_i = -c_{gas} D_i \frac{\partial X_i}{\partial y} + X_i \sum_{j=1}^n N_j \quad (3.58)$$

Onde  $y$  é a direção da espessura do eletrodo. Considerando a difusão do hidrogênio e sabendo que  $N_{H_2} = -N_{H_2O}$  temos que:

$$N_{H_2} = -\frac{P D_{H_2O}^{ef}}{RT} \frac{\partial X_{H_2}}{\partial y} \quad (3.59)$$

O fluxo de hidrogênio será proporcional à quantidade de eletricidade produzida:

$$N_{H_2} = \frac{J}{2F} \quad (3.60)$$

Substituindo 3.60 em 3.59 e integrando pela espessura do eletrodo (nesse caso o anodo):

$$\int_{X_{H_2}^{entra}}^{X_{H_2}^{reação}} dX_{H_2} = \int_0^{l_a} -\frac{JRT}{2FPD_{H_2}^{ef}} dy \quad (3.61)$$

$$X_{H_2}^{entra} = X_{H_2}^{reação} - \frac{JRTl_a}{2FPD_{H_2}^{ef}} \quad (3.62)$$

Analogamente:

$$X_{H_2O}^{entra} = X_{H_2O}^{reação} - \frac{JRTl_a}{2FPD_{H_2O}^{ef}} \quad (3.63)$$

Para o catodo, consideramos o fluxo do oxigênio e analogamente calculamos:

$$N_{O_2} = -\frac{PD_{O_2}^{ef}}{RT} \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} + X_{O_2} N_{O_2} \quad (3.64)$$

$$N_{O_2} = \frac{J}{4F} \quad (3.65)$$

Fazendo as substituições e integrando ao longo da espessura do catodo temos que:

$$X_{O_2}^{reação} = 1 + (X_{O_2}^{entra} - 1) \exp\left(\frac{JRTl_c}{4FD_{O_2}^{ef}P}\right) \quad (3.66)$$

Considerando que as pressões parciais dos gases são:

$$P_i = PX_i \quad (3.67)$$

Ao final temos que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{con,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{1 + \left( \frac{RTl_a J}{2FD_{H_2}^{ef} P_{H_2O}^0} \right)}{1 - \left( \frac{RTl_a J}{2FD_{H_2}^{ef} P_{H_2}^0} \right)} \right] \quad \text{para o anodo;} \\ \eta_{con,c} = \frac{RT}{4F} \ln \left[ \frac{P_{O_2}^0}{\frac{P_{ref}}{\delta_{O_2}} - \left( \frac{P_{ref}}{\delta_{O_2}} - P_{O_2} \right) \exp\left(\frac{RTl_c J \delta_{O_2}}{4FD_{O_2}^{ef} P_{ref}}\right)} \right] \quad \text{para o catodo} \end{array} \right. \quad (3.68)$$

Onde  $P_{ref} = 10^5 Pa$ ,  $P_i^0$  é a pressão parcial inicial do gas "i" e  $\delta_{O_2}$  é:

$$\delta_{O_2} = \frac{D_{O_2,k}}{D_{O_2,k} + D_{O_2}^{ef}} \quad (3.69)$$

### 3.4.6 Sobrepotencial de Ativação

Pela equação de Butler-Volmer 3.42 podemos modelar o sobrepotencial de ativação como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{at,a} = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{J}{2J_{0,an}} \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,an}}\right)^2 + 1} \right] \quad \text{para o anodo;} \\ \eta_{at,c} = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{J}{2J_{0,ca}} \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,ca}}\right)^2 + 1} \right] \quad \text{para o catodo} \end{array} \right. \quad (3.70)$$

Onde  $2J_{0,an}$  e  $2J_{0,ca}$  foram demonstrados anteriormente pelas equações 3.43 e 3.44, respectivamente.

# Capítulo 4

## Metodologia

### 4.1 Material

Como material para a reconstrução 3D foi usado um catodo LSM produzido por Yan Van Herle (pesquisador do Laboratoire d'Énergétique Industrielle situado na École Polytechnique Fédéral de Lausanne, Suíça) que foi submetida a microscopia dual beam (FIB/SEM) e automatização "slice and view" por Marco Cantoni (pesquisador sênior da École Polytechnique Fédéral de Lausanne, Suíça).

O modelo 3D foi gerado com o intuito de promover a medição de porosidade e tortuosidade, parâmetros necessários para a modelagem dos sobrepotenciais relacionados à difusão molecular.

A reconstrução foi feita para a amostra do catodo e seus valores foram usados para os dois eletrodos por terem se apresentado como valores próximos ao esperado que é comum a ambos.

Posteriormente, a proposta é realizar a reconstrução dos eletrodos produzidos no laboratório de hidrogênio, para que se possa ter controle e modelagem dos processos específicos.

O material usado no trabalho de TRINDADE [5] que gerou os resultados experimentais para a posterior sobreposição dos resultados, apresenta-se como uma pilha tipo botão, planar e suportada pelo eletrólito. Segue abaixo a descrição sucinta de seus componentes:

- Eletrólito

Material denso composto de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria.

- Anodo

O anodo Ni/ZEI é comercial, e quando adquirido apresentava-se já sinterizado sobre o eletrólito.

- Catodo

O catodo é composto de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM). A suspensão catódica é adquirida comercialmente e é depositada por serigrafia (pelo equipamento representado em 4.1) sobre o eletrólito [5].



Figura 4.1: Foto do equipamento de serigrafia [5]

O fluxograma resumido da fabricação da PaCOS unitária é representada na figura 4.2

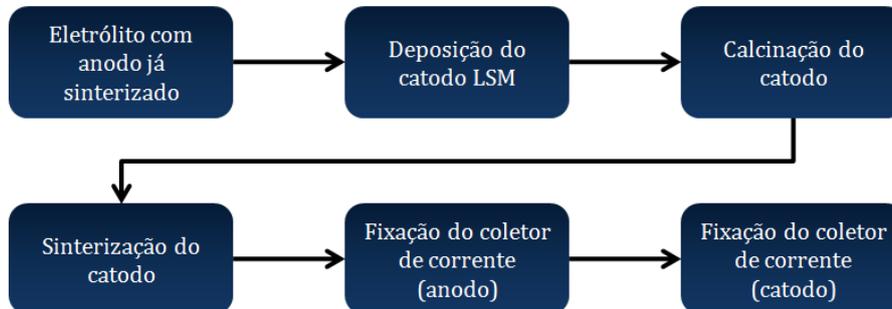


Figura 4.2: Fluxograma da manufatura da PaCOS unitária.

A PaCOS usualmente desenvolvida e testada no laboratório de hidrogênio por TRINDADE [5] apresenta-se como na figura 4.3.

A PaCOS unitária foi testada em um reator (representado na figura 4.4) a 950°C com pressões de entrada de 1 atm de hidrogênio (como combustível) e 1 atm oxigênio (como oxidante).

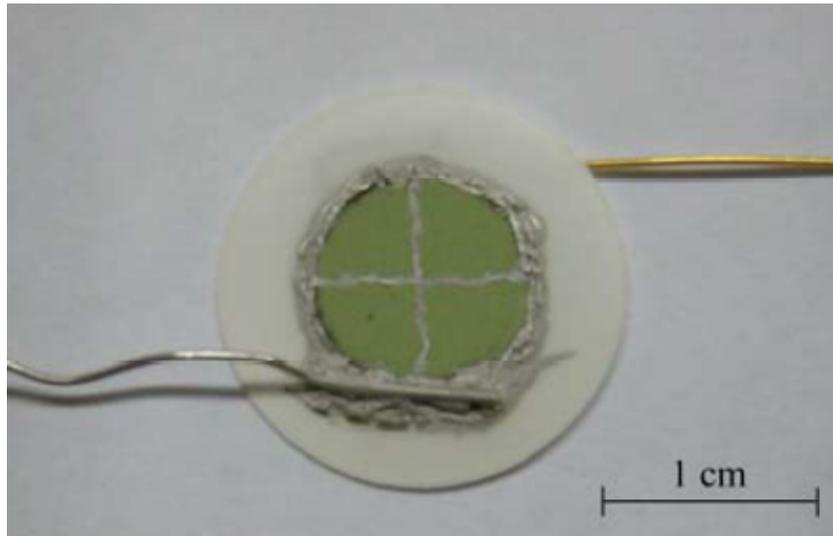


Figura 4.3: Foto de uma PaCOS revelando o eletrólito, o anodo e o coletor de corrente de platina [5]

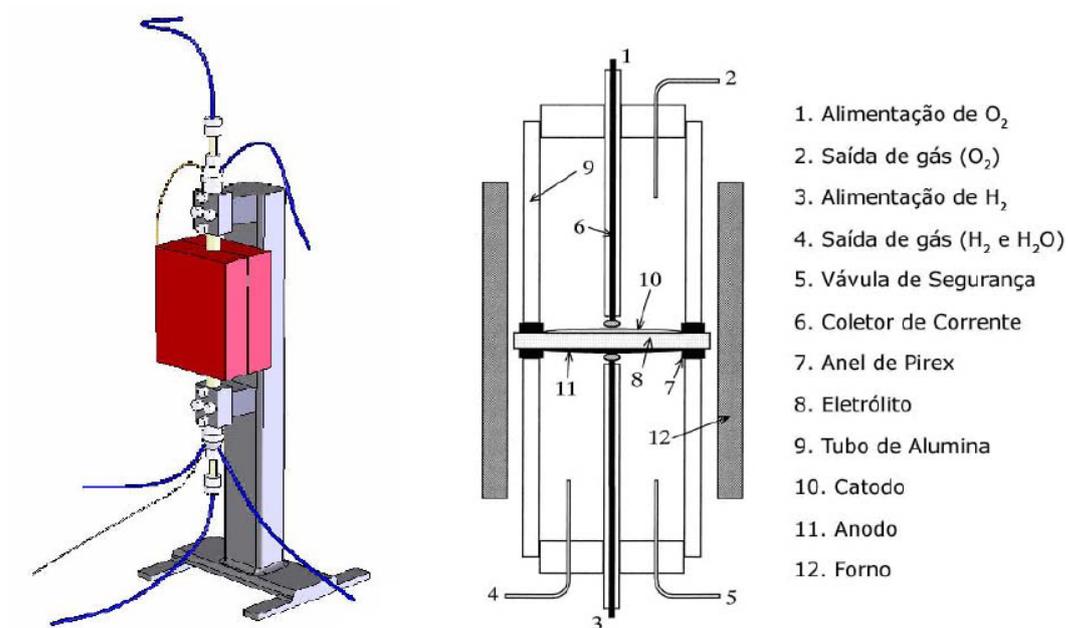


Figura 4.4: Reator para teste de desempenho eletroquímico. [5]

## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (Dual Source FIB/SEM)

O feixe de íons focalizados, ou "focused ion beam (FIB)" em inglês, utiliza geralmente íons de Gálio ( $Ga^+$ ) a baixa corrente, para geração de imagem (semelhante ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico de varredura) ou correntes capazes de promover a pulverização catódica de partículas superficiais [31].

O duplo feixe é uma técnica de análise tridimensional que através da automação "slice and view" torna possível uma série de polimentos, seguidos de captura da imagem superficial. É realizado o primeiro polimento, para que se obtenha uma superfície plana seguida da aquisição da primeira imagem (primeira camada), em seguida são repetidos os dois passos até que se tenha uma profundidade significativa.

Foram usados os dados da reconstrução 3D para cálculo de parâmetros geométricos como porosidade e tortuosidade.

### 4.2.1 Reconstrução 3D

A técnica de microscopia antes descrita gera uma imagem formato .TIFF, e dentro desta estão armazenadas as imagens das camadas. Cada imagem de camada é binarizada dividindo-as em sólido e poros, possibilitando assim a localização das fronteiras entre o sólido e os vazios. As imagens são tratadas seguindo-se os procedimentos da figura 4.5.



Figura 4.5: Fluxograma de processamento das imagens

As imagens das camadas são empilhadas, e através da geração de uma altura entre cada camada, o volume é reconstruído. As cotas dos lados de cada camada e a representação do passo do FIB é mostrado na figura 4.6. Como pode-se observar o passo FIB foi de  $50nm$ , portanto para discretização do modelo, foi usado 1 voxel entre cada camada, o que nos leva a concluir que cada voxel apresenta-se como um cubo de lado  $50nm$ .

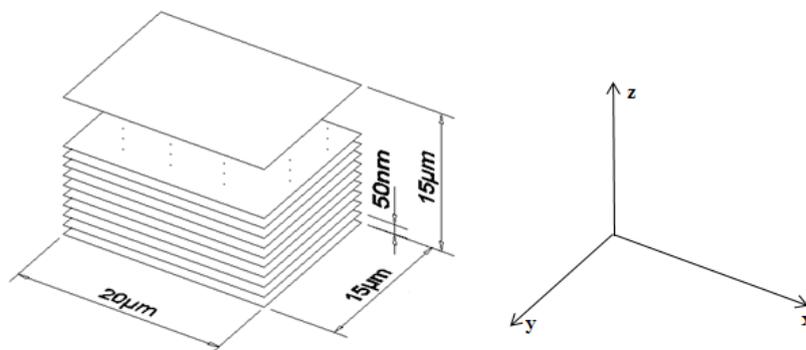


Figura 4.6: Representação da cotas usadas na reconstrução

## 4.2.2 Porosidade

Com a imagem binarizada por nível de cinza, como antes dito, pode-se identificar poros (na cor preta) e sólido (de cor branca). Calculando a razão entre o número de voxels ocupado pela fase porosa e o número de voxels total presente no volume reconstruído, temos a porosidade.

Calcula-se então como apresentado na equação 4.1.

$$\varepsilon = \frac{V_{poros}}{V_{total}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

## 4.2.3 Tortuosidade

A tortuosidade ilustra o quanto os canais formados pelos poros são sinuosos ao longo das direções do eletrodo. De uma forma simplificada, a tortuosidade pode ser ilustrada como na figura 4.7.

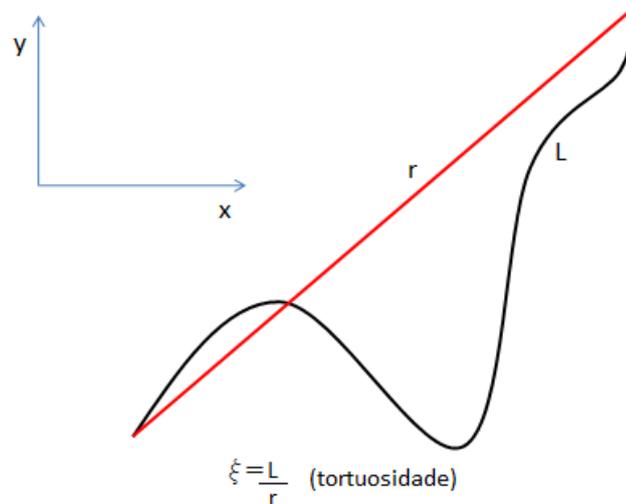


Figura 4.7: Tortuosidade

Foi implementado pela SIM Consultoria o algoritmo "Random Walkers" capaz de simular um movimento browniano (representando uma aproximação razoável do comportamento de difusão molecular) através dos canais tortuosos que compõem os poros da amostra reconstruída.

No Random Walkers, são realizados deslocamentos aleatórios nas direções x,y,z ao longo dos voxels reconhecidos como poros [32].

Esse deslocamento é realizado por entidades intituladas "walkers", que são distribuídas nos poros. São realizados os incrementos nas três direções (aleatoriamente). O voxel, onde se encontra o walker em um determinado instante, tem 26 vizinhos,

considerando as camadas superiores, inferiores e a de origem do mesmo, como ilustrado na figura 4.8. A rotina seguida para cálculo de tortuosidade que implementa o algoritmo Random Walkers está representada na figura 4.9

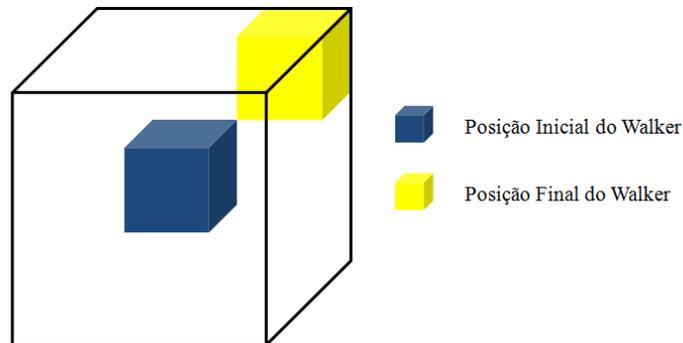


Figura 4.8: Movimento aleatório dos walkers pelos voxels

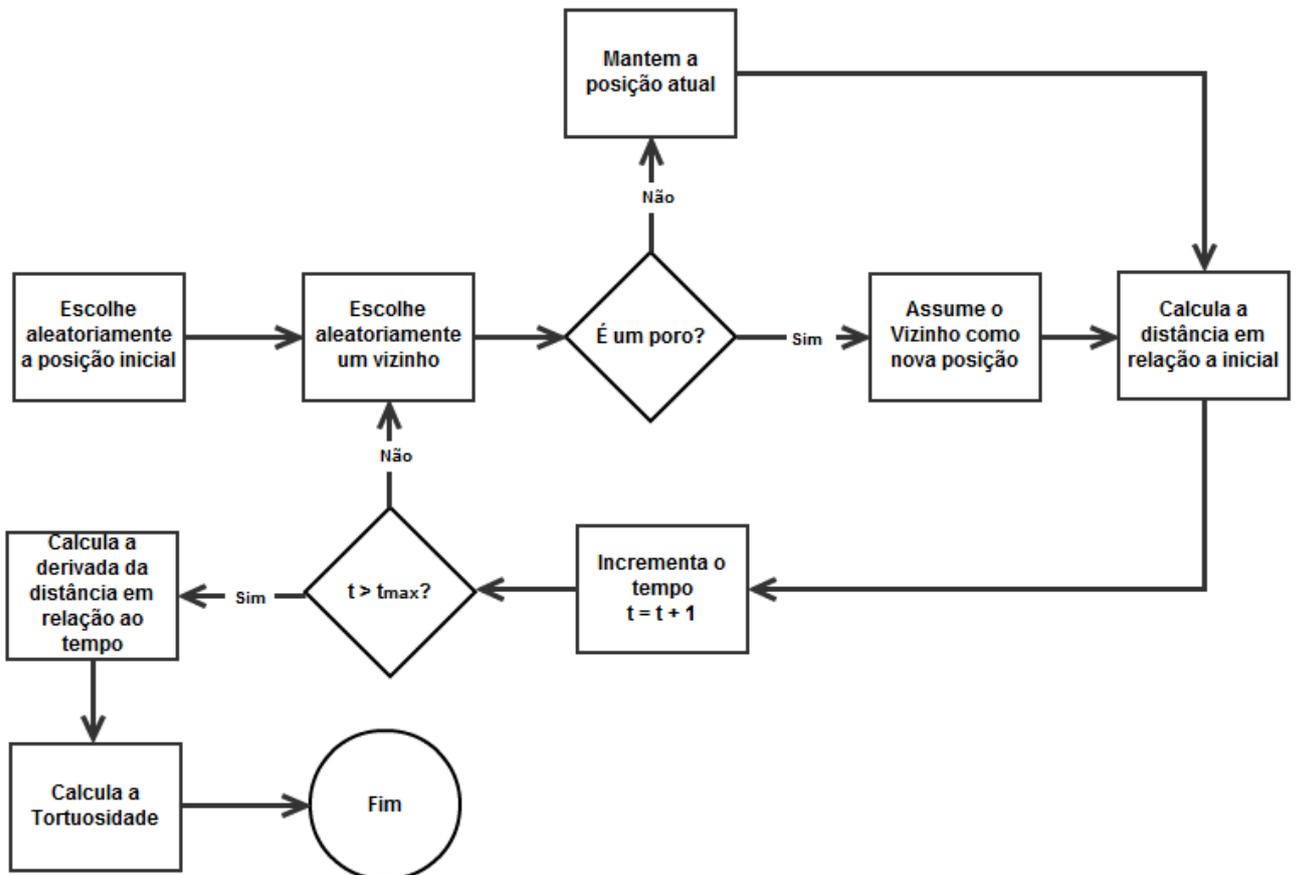


Figura 4.9: Rotina Random Walkers

Ao término de "t" eventos é aplicada a média quadrática do total de todos os "n" walkers, obtendo-se o fator de tortuosidade como mostrado adiante:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle + \langle y^2(t) \rangle + \langle z^2(t) \rangle \quad (4.2)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x_i(t) - x_i(0)]^2 \quad (4.3)$$

$$\langle y^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [y_i(t) - y_i(0)]^2 \quad (4.4)$$

$$\langle z^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [z_i(t) - z_i(0)]^2 \quad (4.5)$$

Para relacionarmos com a tortuosidade, usamos a Lei de Fick, da seguinte maneira [33]:

$$J = -D \frac{\varepsilon}{\xi^2} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (4.6)$$

Para esse caso, temos que:

$$D = \frac{1}{6} \frac{d\langle r^2(t) \rangle}{dt} \quad (4.7)$$

$\langle r^2(t) \rangle_{poro}$  é a média quadrática do deslocamento no meio poroso (desprezando os efeitos de adsorção e dessorção).

Portanto o coeficiente de difusão efetiva é:

$$D^{ef} = V_{poros} \frac{1}{6} \frac{d\langle r^2(t) \rangle_{poro}}{dt} \quad (4.8)$$

Finalmente para a tortuosidade temos que:

$$\xi = \frac{\frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle}{\frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle_{poro}} \quad (4.9)$$

Para o presente trabalho foram usados 10.000.000 de incrementos visando uma observação da convergência das curvas, dando mais confiabilidade ao valor calculado e a soma quadrática foi realizada para 100.000 "walkers". A simulação foi conduzida junto ao Núcleo de Atendimento em Computação de Alto Desempenho da COPPE/UFRJ por um software escrito em  $C_{++}$  pela SIM Consultoria.

### 4.3 Cálculo do Potencial Padrão

Para o cálculo do potencial padrão de Nernst, foram usadas as equações antes mostradas 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20.

O cálculo do potencial padrão representa a base da modelagem, dele serão sub-

traídos os sobrepotenciais, gerando as curvas de desempenho eletroquímico do modelo da PaCOS.

Os valores de entalpia de formação a 298,15K foram obtidos de [34] e estão representados na tabela 4.1

Tabela 4.1: Entalpia de formação a 298,15K

Composto	$\Delta H_{298,15}^0$ (KJ/mol)
$H_2$	0
$O_2$	0
$H_2O$	-241,83

Os valores de entropia de formação a 298,15K foram obtidos de [34] e estão representados na tabela 4.2

Tabela 4.2: Entropia de formação a 298,15K

Composto	$\Delta S_{298,15}^0$ (J/mol.K)
$H_2$	130,68
$O_2$	205,15
$H_2O$	188,83

O valores de capacidade térmicas a pressão constante (como função da temperatura) foram obtidos de [34] e estão representados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Capacidade Térmica a pressão constante

Composto	$C_p$ (J/mol.K)
$H_2$	$2,714 \cdot 10^1 + 9,274 \cdot 10^{-3}T - 1,381 \cdot 10^{-5}T^2 + 7,645 \cdot 10^{-9}T^3$
$O_2$	$2,811 \cdot 10^1 + 3,68 \cdot 10^{-6}T + 1,746 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,065 \cdot 10^{-8}T^3$
$H_2O$	$3,22 \cdot 10^1 + 1,924 \cdot 10^{-3}T + 1,055 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,596 \cdot 10^{-9}T^3$

Através das equações de entalpia, entropia, energia livre e potencial padrão podem ser traçadas curvas em função da temperatura. Considerando a entalpia como a energia disponibilizada ao sistema, e a entalpia livre de gibbs a energia de fato aproveitada na reação, temos a eficiência do processo (que naturalmente representa um valor teórico que desvia da realidade).

## 4.4 Modelagem

Como antes dito, tomando o valor calculado para o potencial de Nernst, subtrai-se (em função da densidade de corrente) seus respectivos sobrepotenciais.

As equações 3.56, 3.68 e 3.70 foram resolvidas usando o *MathCAD14*<sup>®</sup>.

Para a modelagem da perda ôhmica, assumiu-se que a espessura dos eletrodos é muito menor que a do eletrólito, considerando a perda somente neste último. O

sobrepotencial de concentração representa os efeitos de diferença de pressão parcial (ou fração molar) entre a interface eletrodo/ar e eletrodo/eletrólito. Através do modelo de difusão de Knudsen (Dusty Gas Model) permite-se o cálculo das difusões efetivas das moléculas dos gases envolvidos na reação, considerando as colisões que ocorrem entre estas durante o percurso tortuoso traçado pelos canais (poros), ilustrando a dificuldade do transporte de massa através dos eletrodos. O sobrepotencial de ativação representa a barreira potencial que deve ser vencida para que ocorra a reação de oxidação.

No cálculo de cada sobrepotencial foram representados os efeitos de variabilidade em função das pressões parciais dos gases, temperatura de operação da pilha e espessura dos eletrodos e eletrólito (dependendo do sobrepotencial) que são variáveis de fabricação da pilha. Outras variáveis como porosidade e tortuosidade foram fixadas usando o valor encontrado na reconstrução 3D.

Posterior a essa análise, ao valor da modelagem final da curvas Potencial X Densidade de corrente e Densidade de potência X Densidade de Corrente foram sobrepostas as curvas experimentais obtidas no Laboratório de Hidrogênio no trabalho de TRINDADE [5]. Os resultados obtidos experimentalmente encontram-se na tabela A.1 situada no Apêndice A.

A fim de obter um controle dinâmico desses valores, assim como sua variabilidade, foi construída uma interface em  $C\sharp$  onde o usuário pode mudar os valores de forma simplificada, tornando a análise mais simples e imediata. A representação dessa interface encontra-se no Apêndice B.

#### 4.4.1 Considerações

Considerou-se o estado estacionário (desprezando-se os efeitos do estado transiente). Não foram considerados gradientes de temperatura radiais ao longo da PaCOS (por serem estes, de efeito desprezível). Os gradientes de pressão são considerados somente ao longo da espessura dos eletrodos (representados pelo sobrepotencial de concentração).

Não foi considerada a degradação dos eletrodos pelo efeito da deposição de carbono na superfície dos mesmos, ou nos coletores de corrente. Não foi simulado o campo de temperaturas ao longo do canal alimentador dos gases.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

### 5.1 Modelo Reconstruído

O modelo foi reconstruído após o tratamento e processamento de imagens, como descrito no capítulo anterior. Como resultado temos a representação volumétrica de uma estrutura em um espaço de voxels, como mostra a figura 5.1.

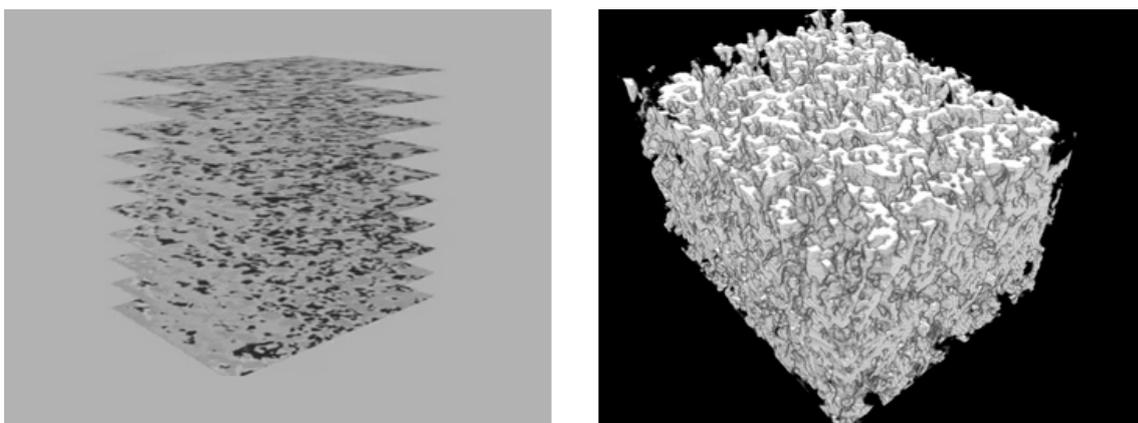


Figura 5.1: Representação do modelo reconstruído

A partir do modelo foram calculadas a porosidade e a tortuosidade, como antes descrito. Para a porosidade o valor encontrado, utilizando-se da relação 4.1, foi de 32,43%. Este valor de porosidade apresenta-se dentro de uma faixa considerada interessante pela literatura em geral. DENG e PETRIC [35] relatam que uma combinação ideal seria obter tamanhos de partícula entre 1 e  $2\mu m$  e porosidades que girem em torno de 30 a 60%. GHOSH *et al.* [36] relatam ser um requisito, a um catodo LSM, apresentar 40% de porosidade.

O fator de tortuosidade foi calculado com a implementação do algoritmo "Random Walkers", como antes descrito, para 10.000.000 de épocas, onde a convergência observada para as direções de deslocamento "y" e "z" foi satisfatória e para a direção

"x" só aconteceria com um número de épocas superior ao usado. Como mostra a figura 5.2.

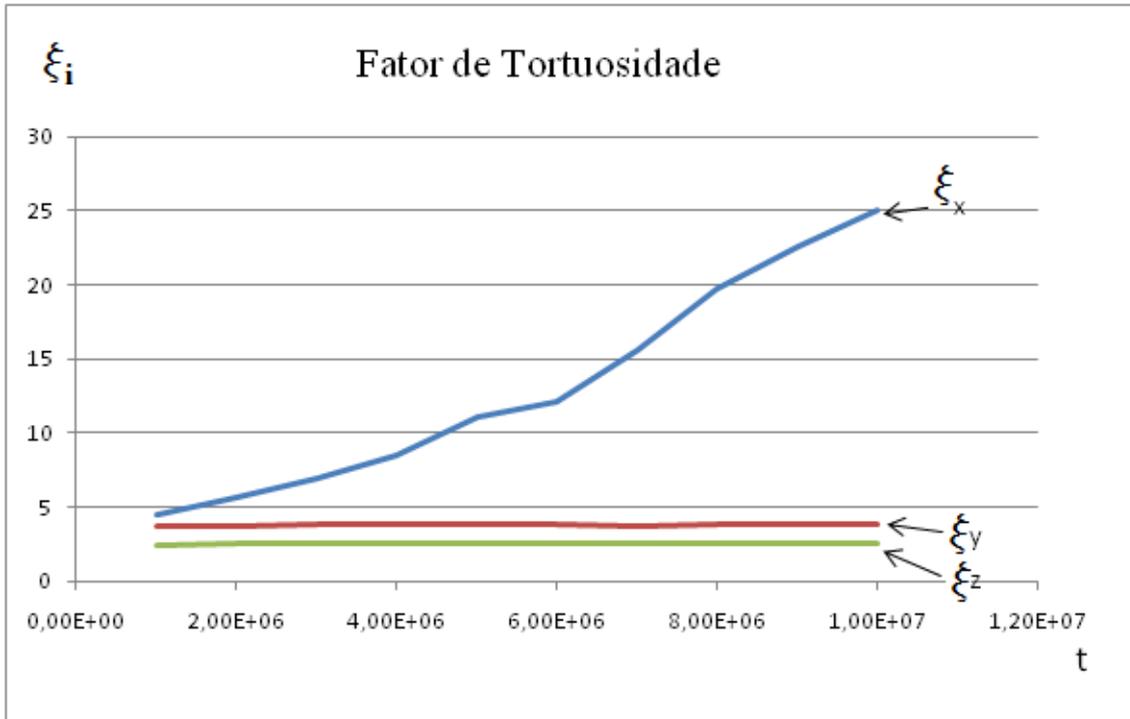


Figura 5.2: Gráfico do fator de tortuosidade

A tendência de alta tortuosidade observada na direção "x" se deve ao fato de que o grau de liberdade nessa direção tende a ser mais restrito, ou seja, um "walker" tem necessidade de se deslocar além do normal para que consiga atravessar o espaço nessa direção. Essa afirmação é evidenciada na figura 5.3, que representa uma camada da amostra onde está marcada a região livre de poros que diminuiria o grau de liberdade na direção tida como "x".

Entretanto, na soma quadrática o valor converge de forma satisfatória. O gráfico da figura 5.4 representa a soma em intervalos de 1.000.000 de épocas até os valores calculados para 10.000.000.

Dos valores calculados e apresentados nos gráficos das figuras 5.2 e 5.4, foram calculadas as médias e seus respectivos desvios padrão. Os resultados estão representados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores médios de tortuosidade

Tortuosidade	Média	Desvio Padrão
$\xi_x$	13,19	7,28
$\xi_y$	3,79	0,08
$\xi_z$	2,52	0,04
$\xi$	3,94	0,32

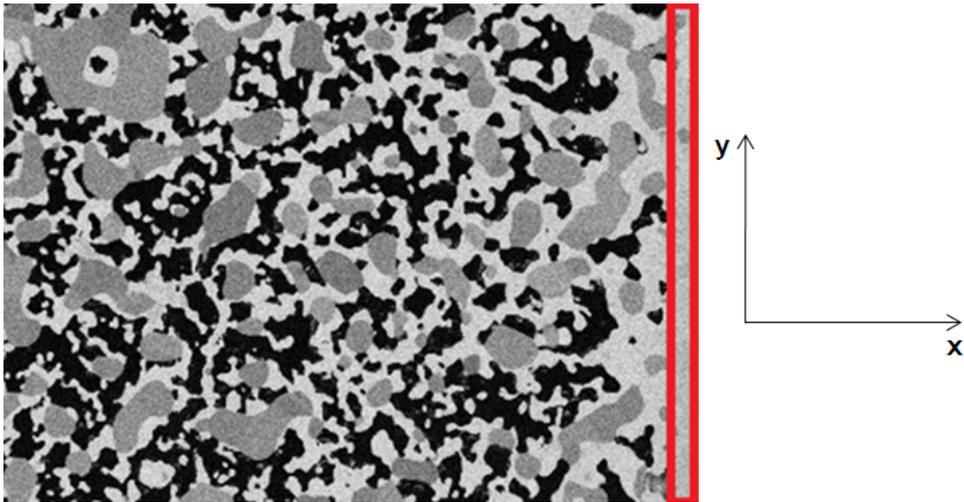


Figura 5.3: Gráfico do fator de tortuosidade

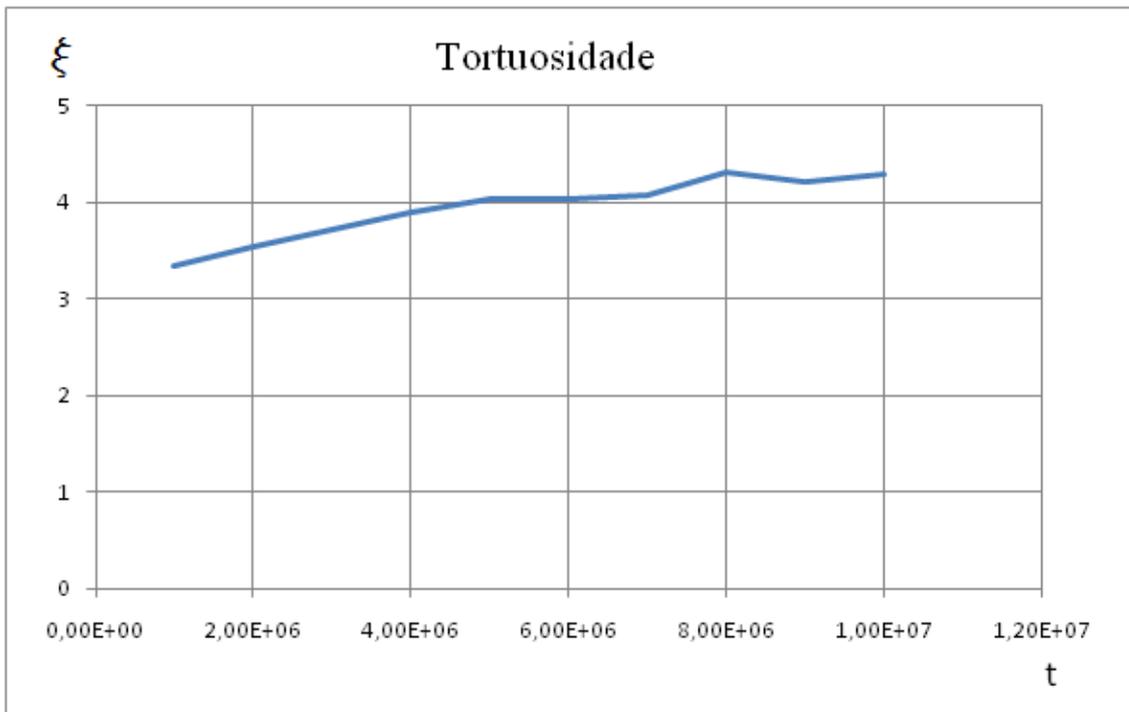


Figura 5.4: Gráfico da tortuosidade

Como observado, o valor médio de tortuosidade para essa amostra se apresenta como 3,94. O resultado apresenta um desvio padrão baixo, mesmo que a componente "x" tenha se comportado fora da média. Em seu trabalho, SCHMIDT e TSAI [37] mostram valores que ficam em torno de 5 a 7 para a tortuosidade dos poros em um catodo semelhante. WILSON *et al.* [38] apresentam um valor médio de 3,4 para um catodo LSM.

Como a simulação demanda que haja plena convergência dos valores das componentes, tomar um valor médio pode não ser o ato de maior representatividade.

Entretanto observando com atenção o gráfico da figura 5.4 identifica-se que a partir de 8.000.000 de épocas começa a haver uma oscilação em torno de um valor que fica entre 4 e 4,5, demonstrando, de fato, que esse seria o ponto de convergência da simulação. Por outro lado, chega-se à conclusão de que o comportamento dessa função, mesmo que em situação de convergência, será oscilatório, por se tratar de uma função que retrata movimentação randômica.

Para efeito de modelagem o valor de tortuosidade usado foi aproximado para 4.

## 5.2 Potencial Padrão da Pilha

Calculando os valores de entalpia de formação, entropia, energia livre de Gibbs, pode-se determinar o potencial padrão de Nernst para a pilha, assim como a sua eficiência à temperatura de operação.

Esses valores podem ser expressos como função da temperatura, para que se possa observar seus comportamentos. A figura 5.5 mostra o gráfico da entalpia em função da temperatura. O mesmo ocorre para a entropia (figura 5.6), energia de Gibbs (figura 5.7) e o potencial padrão de Nernst (figura 5.8).

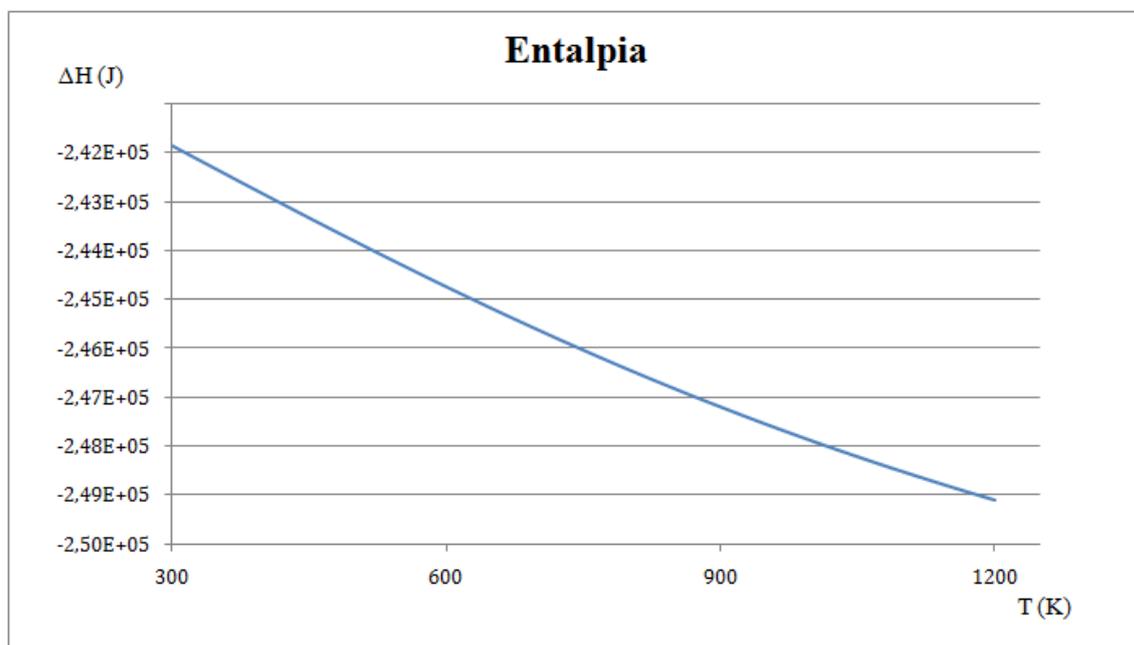


Figura 5.5: Entalpia em função da temperatura

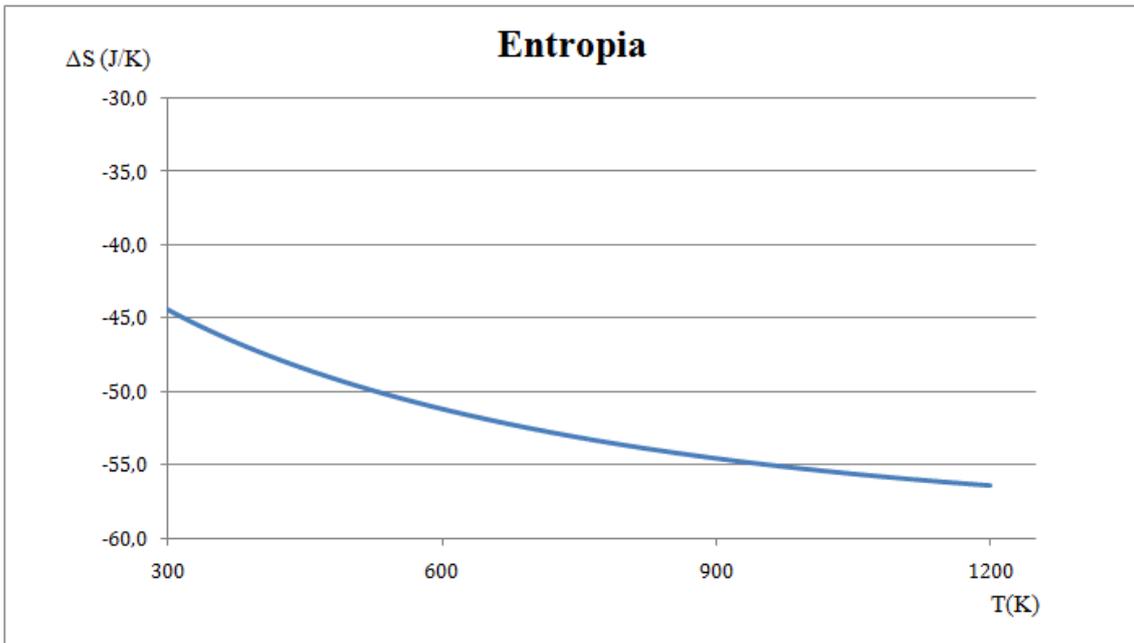


Figura 5.6: Entropia em função da temperatura

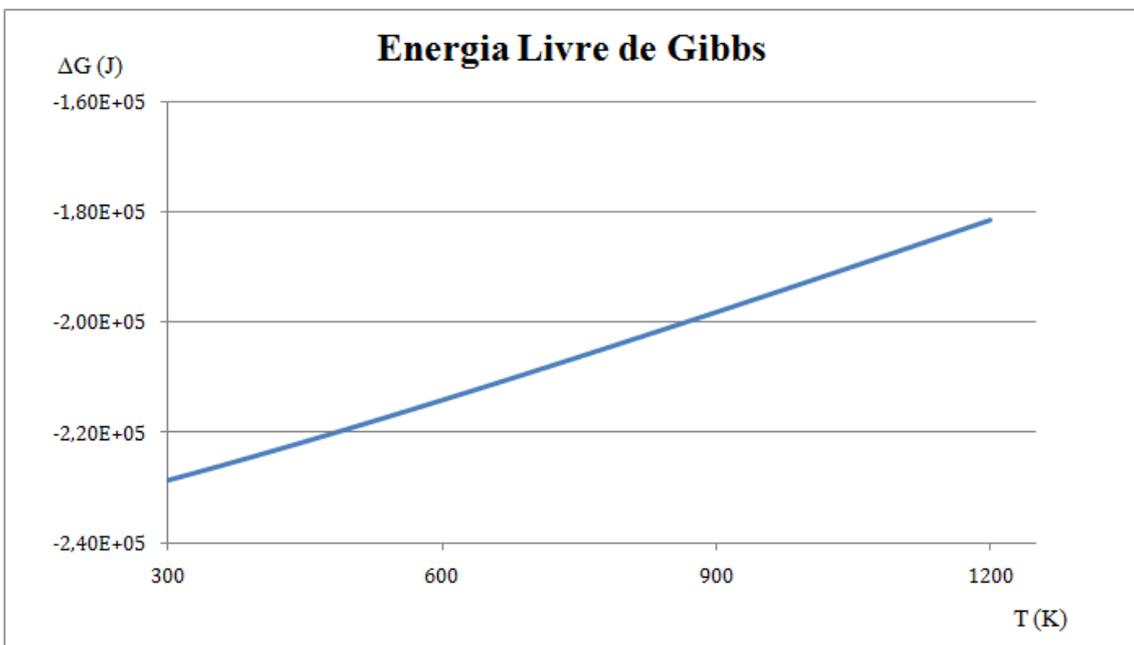


Figura 5.7: Energia livre de Gibbs em função da temperatura

Observa-se o aumento no potencial exotérmico para a entalpia a temperaturas mais altas (como as de operação da PaCOS) para a reação de formação da água.

A diminuição (em módulo) na energia aproveitada pelo sistema (Energia de Gibbs) com o aumento da temperatura, evidencia que esse tipo de dispositivo teria maior eficiência se fosse possível operar a temperaturas mais baixas, visto que a

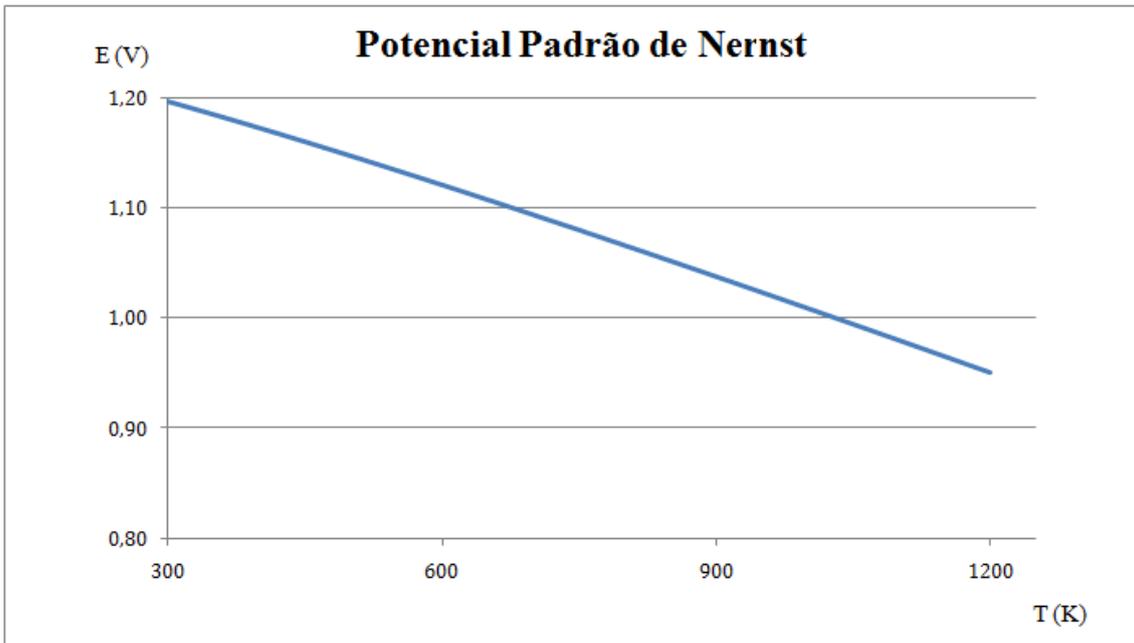


Figura 5.8: Potencial padrão de Nernst em função da temperatura

eficiência teórica da reação é a razão entre a energia de Gibbs e o montante total disposto à reação (Entalpia de formação). Porém, como sabido, usar temperaturas abaixo das convencionais, esbarra em limitantes cinéticas.

Como esperado, tem-se o efeito inverso do potencial de Nernst padrão com aumento da temperatura.

Enfim, foram calculados o potencial padrão de Nernst da pilha, a entalpia de formação, a energia de Gibbs e a eficiência teórica do processo a  $950^{\circ}\text{C}$  ou  $1223,15\text{K}$  que é a temperatura de operação convencional usada. Estes valores estão representados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores da termodinâmica de formação

Função	Valor
Entalpia de formação ( $KJ$ )	-249,2
Energia de Gibbs ( $KJ$ )	-180,2
Potencial de Nernst a $950^{\circ}\text{C}$ ( $V$ )	0,95
$\eta$	72,3%

O valor do potencial calculado de acordo com a formação da reação é a base para o processo de modelagem. Esse valor deve ser interpretado como sendo o limitante superior do potencial de produção da energia elétrica de uma pilha a combustível de óxido sólido que utiliza hidrogênio como combustível, oxigênio como oxidante e opera a  $950^{\circ}\text{C}$  e a condições constantes de pressão (1atm). AMARAL *et al.* [39] demonstram o mesmo cálculo porém para temperatura diferente.

Considerando as pressões parciais como as frações de cada produto e assumindo uma entrada de gás com pressões de 1 atm, podemos usar a equação 5.1 para cálculo do potencial de Nernst no instante inicial (antes da aplicação de carga).

$$V_{nernst} = V_{nernst}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} \sqrt{X_{O_2}}}{X_{H_2O}} \quad (5.1)$$

Onde o  $V_{nernst}^0$  é o valor inicial calculado (0,95V) e  $X_i$  são as frações de cada composto na reação. Usando os valores da tabela 5.3 tem-se que  $V_{nernst}$  é aproximadamente 1,14V.

Tabela 5.3: Valores da frações de gases

Função	Valor
$X_{H_2}$	0,95
$X_{O_2}$	1
$X_{H_2O}$	0,05

## 5.3 Sensibilidade dos sobrepotenciais do modelo

Para observação do comportamento e sensibilidade dos termos do modelo foram resolvidas as equações de sobrepotenciais separadamente variando-se e fixando-se alguns parâmetros.

### 5.3.1 Variabilidade do Sobrepotencial Ôhmico

Para o sobrepotencial ôhmico, as variáveis com grande influência são temperatura e espessura do eletrólito. A princípio observou-se a sensibilidade à variação da temperatura, fixando-se o valor de espessura do eletrólito em  $150\mu m$  que é o valor do modelo final (espessura usualmente empregado no Laboratório de Hidrogênio). A temperatura foi variada três vezes ( $750^\circ C$ ,  $850^\circ C$  e  $950^\circ C$ ). Como mostra o gráfico da figura 5.9.

O comportamento inversamente proporcional em função da temperatura é esperado, pois a equação 3.56, que representa a modelagem de sobrepotencial ôhmico, considera, entre outros fatores, a limitante cinética representada por uma relação de Arrhenius. Portanto quanto mais alta a temperatura de operação, menor o sobrepotencial associado e melhor o desempenho eletroquímico da pilha.

Posteriormente, observou-se o efeito de espessura do eletrólito. A temperatura foi fixada em  $950^\circ C$  (valor usualmente usado no Laboratório de Hidrogênio) e a espessura do eletrólito foi variada em 10, 150 e  $500\mu m$ . Como mostra a figura 5.10.

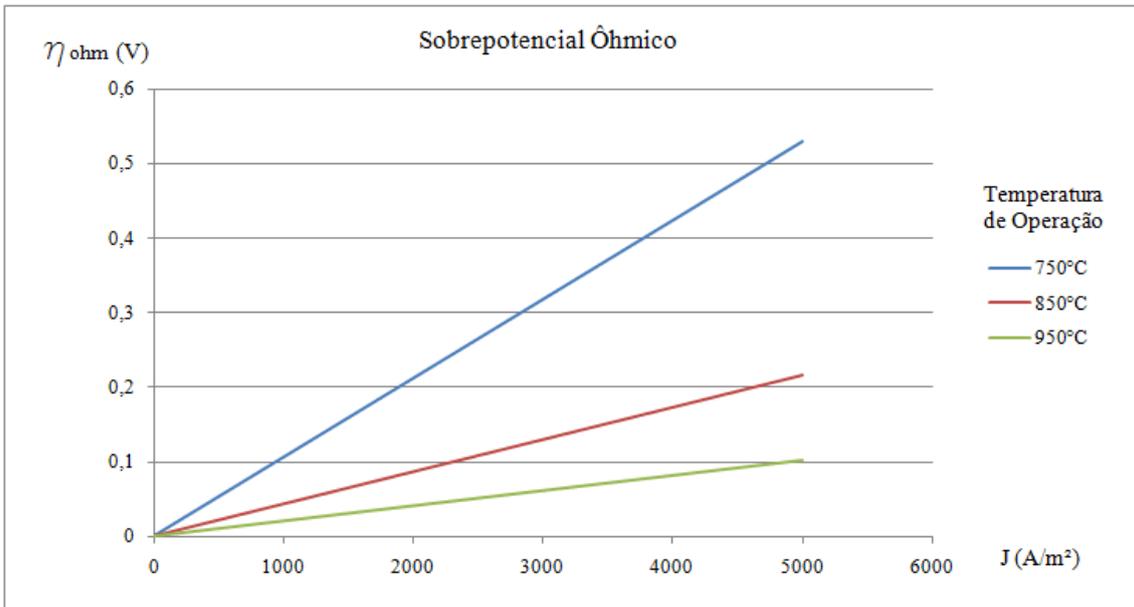


Figura 5.9: Comportamento Sobrepotencial Ôhmico X Densidade de Corrente em função da temperatura de operação

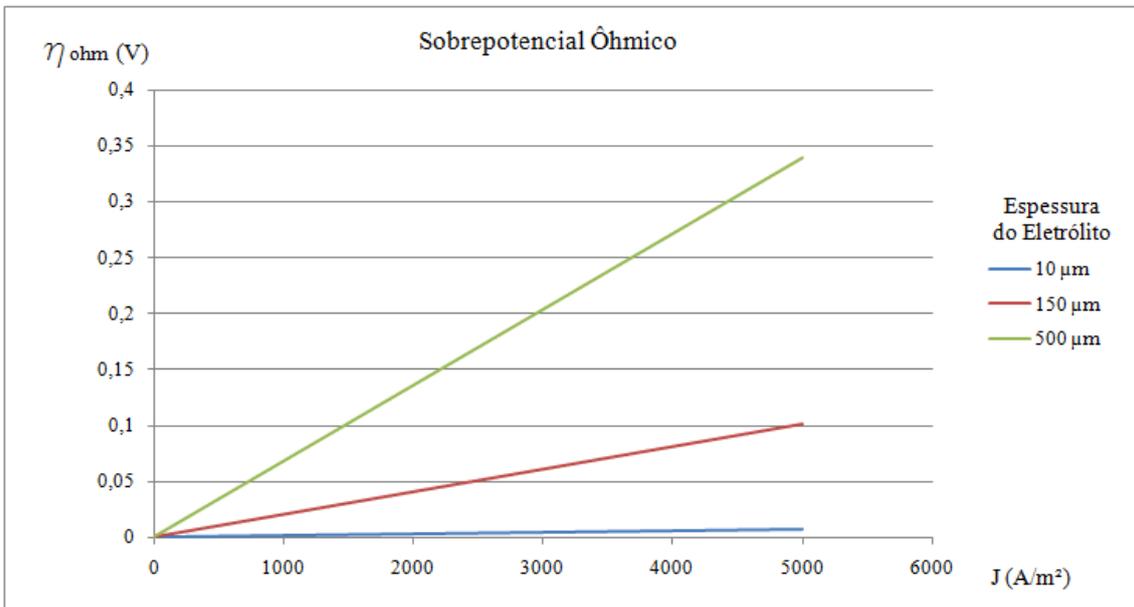


Figura 5.10: Comportamento Sobrepotencial Ôhmico X Densidade de Corrente em função da espessura do eletrólito

Para esse efeito é esperada a diminuição na perda por polarização ôhmica, quanto menos espesso é o eletrólito sólido. O fenômeno ocorre pois o processo de transferência de carga seria dificultado pelo aumento no caminho a se percorrer, visto que o portador estaria sujeito a uma maior probabilidade de interação ao longo desse caminho até o eletrodo.

### 5.3.2 Variabilidade do Sobrepotencial de Concentração

Associado ao processo de difusão, as variáveis de maior influência são as pressões parciais dos gases envolvidos na reação e a espessura dos eletrodos.

Para observação do efeito de variação da espessura de ambos os eletrodos foi fixado o valor das pressões parciais em  $0,95atm$  de hidrogênio para o anodo e  $1atm$  de oxigênio para o catodo. Esses valores foram usados na modelagem da curva final de desempenho eletroquímico. A figura 5.11 mostra o efeito dessa variação tanto para o anodo quanto para a catodo respectivamente.

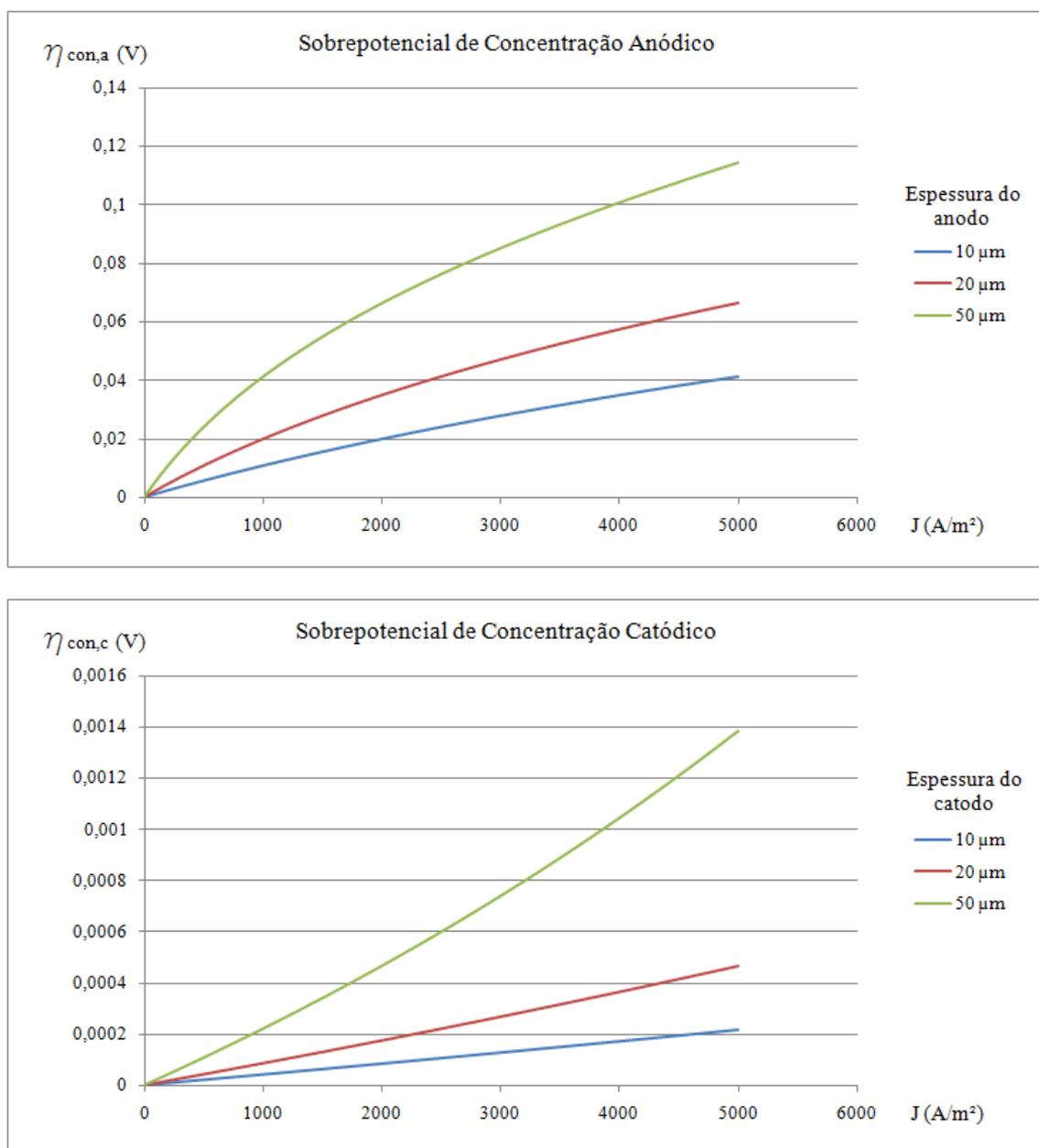


Figura 5.11: Comportamento Sobrepotencial de Concentração X Densidade de Corrente em função da espessura dos eletrodos

Observa-se efeito semelhante ao sobrepotencial ôhmico para variação da espessura do eletrólito portanto a explicação é análoga. Aumentado-se o caminho a percorrer passa-se a ter dificuldade na difusão de massa. Somado aumento do caminho em linha reta temos um efeito de magnificação deste, em virtude da sinuosidade (tortuosidade) dos poros.

Para observação do efeito das pressões parciais na perda por difusão foi fixada a espessura dos eletrodos em  $50\mu m$  e as pressões foram variadas em,  $0,95 atm$ ,  $0,8 atm$  e  $0,7 atm$ , para o hidrogênio no anodo e  $1 atm$ ,  $0,5 atm$  e  $0,2 atm$  para o oxigênio no catodo. A pressão de  $0,2 atm$  de oxigênio representaria o caso de estar usando oxigênio atmosférico. O comportamento é demonstrado nos gráficos da figura 5.12.

Para o primeiro gráfico da figura 5.12, que representa o sobrepotencial anódico, observamos o aumento no sobrepotencial a altas pressões de hidrogênio. Esse fato é explicado pela lei de Fick. De forma simplificada, a lei de Fick descreve o movimento difusivo em função de um gradiente de pressão. Portanto, se há uma entrada de gás hidrogênio a  $1 atm$  e a reação química gera produtos que contém  $0,95 atm$  de hidrogênio e  $0,05 atm$  de água, o gradiente de pressão associado é baixo e consequentemente o seu sobrepotencial associado seria alto. No segundo gráfico da mesma figura, que representa o sobrepotencial catódico, observamos o contrário, pois pressões baixas de oxigênio representam uma limitante no transporte de massa, ou seja, a baixas pressões é como se não houvesse oxigênio o bastante para suprir a reação de formação da água.

### 5.3.3 Variabilidade do Sobrepotencial de Ativação

No processo de ativação química da reação, dois parâmetros são de alta influência, a temperatura de operação e as pressões parciais dos gases que descrevem de uma certa forma a eficiência da reação.

Para análise do efeito das pressões foram mantidos o parâmetro padrão, como antes descrito, para temperatura e as pressões foram variadas da mesma forma dita na seção anterior. Os resultados estão expressos nos gráficos da figura 5.13.

Análogo ao que ocorre com as limitações de difusão observa-se no primeiro gráfico da figura 5.13 que altas pressões de hidrogênio no anodo, significariam baixas pressões de água, ou seja, eficiência de reação reduzida. No caso do oxigênio, quanto menor a pressão de oxigênio associada, menos massa disponível para reagir, mais lenta será a reação de ativação.

Para observação do efeito da temperatura fixaram-se os outros parâmetros de acordo com os valores padrão e variou-se a temperatura da mesma forma antes descrita. Os resultados estão expostos nos gráficos da figura 5.14.

Como o modelo do sobrepotencial de ativação é derivado da equação de Butler-

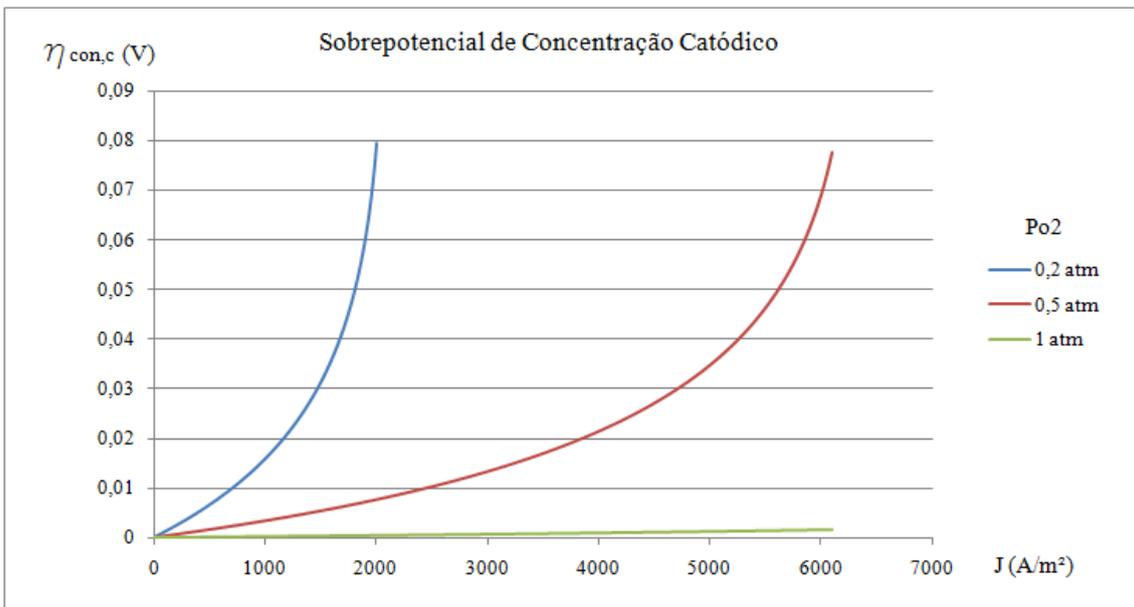
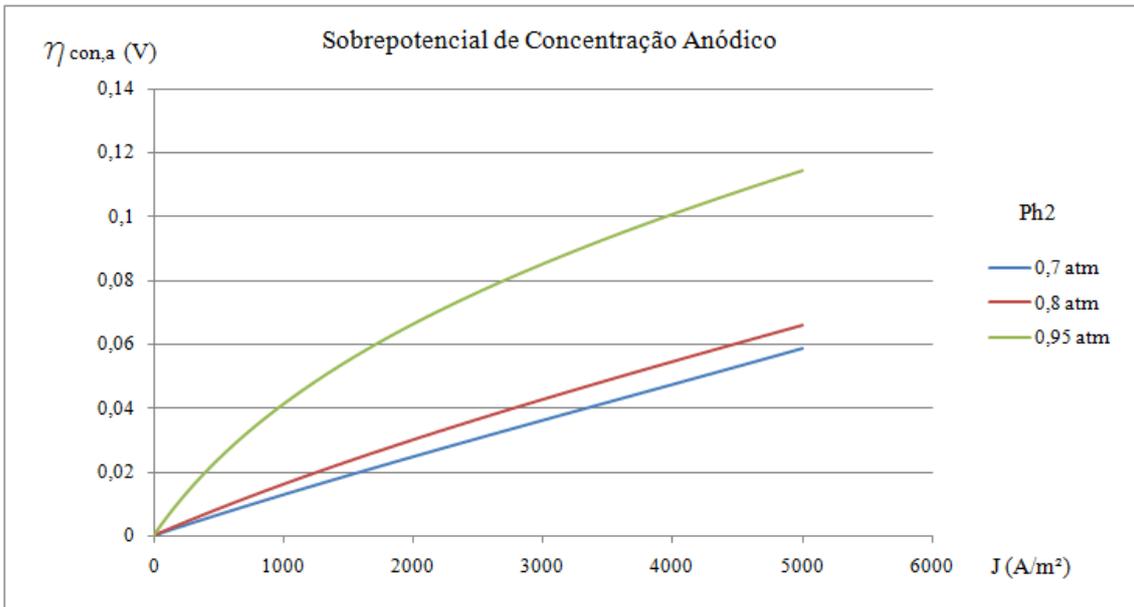


Figura 5.12: Comportamento Sobrepotencial de Concentração X Densidade de Corrente em função das pressões associadas

Volmer, que descreve o comportamento cinético de Arrhenius, é esperado o aumento da eficiência de reação (diminuição no sobrepotencial) quando aumenta-se da temperatura.

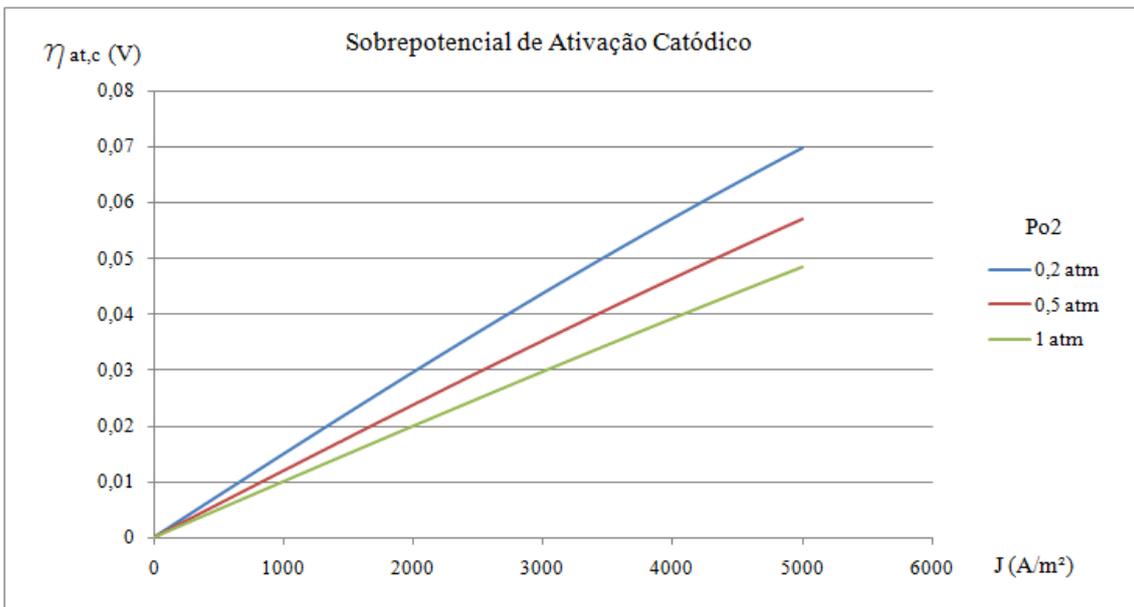
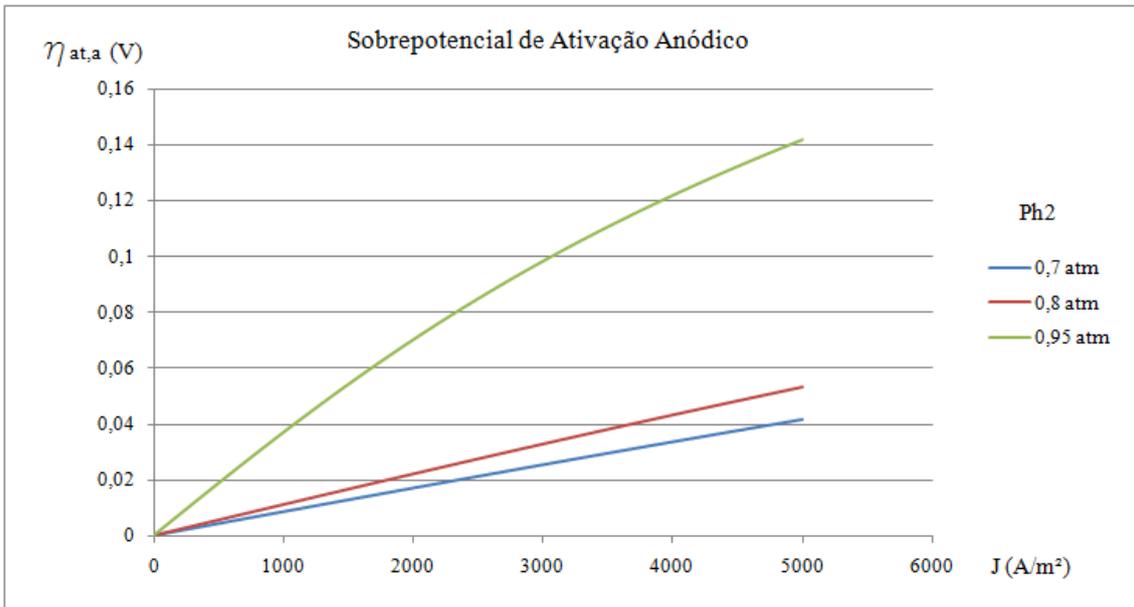


Figura 5.13: Comportamento Sobrepotencial de Ativação X Densidade de Corrente em função das pressões associadas

## 5.4 Modelo Final e comparações

Enfim, usando os valores padrão para a modelagem final (expressos na tabela 5.4) e subtraindo os sobrepotenciais do valor de potencial de circuito aberto da pilha nas condições de pressão descritas, observamos na figura 5.15 o gráfico que descreve o potencial e a densidade de potência em função da densidade de corrente.

O modelo pode ser comparado com valores experimentais obtidos no Laboratório de Hidrogênio para uma pilha com características semelhantes às descritas.

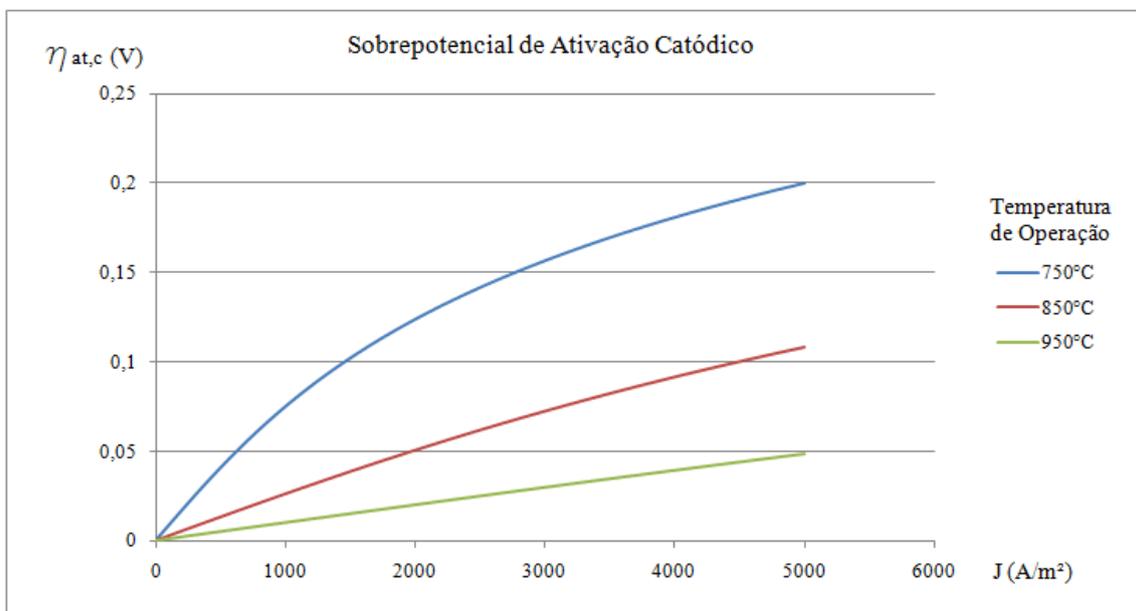
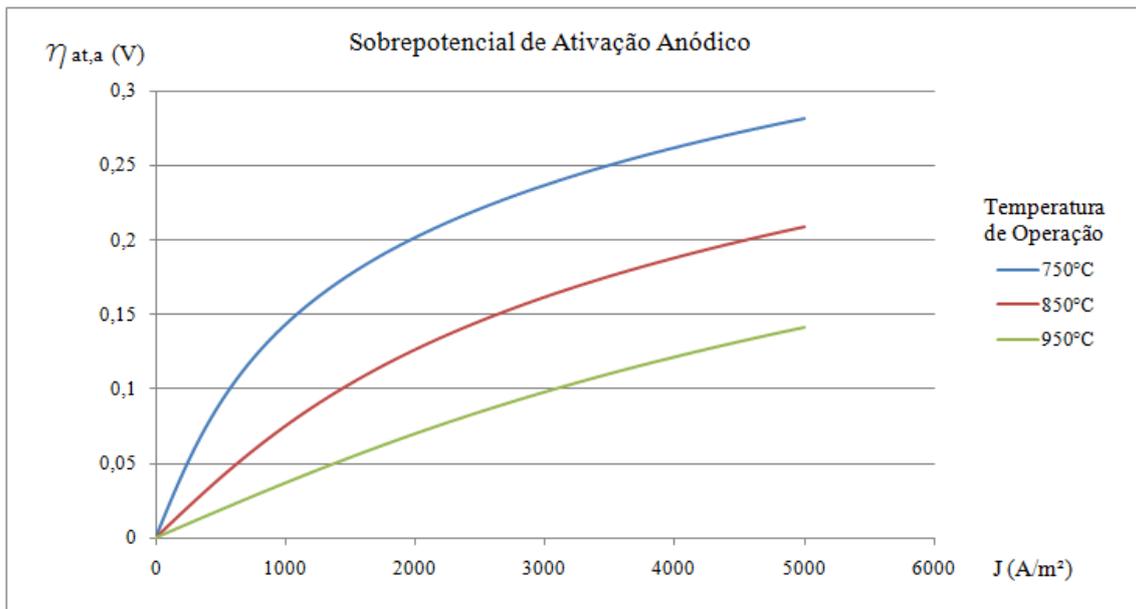


Figura 5.14: Comportamento Sobrepotencial de Ativação X Densidade de Corrente em função da temperatura

Efetuada a sobreposição dos resultados experimentais ao modelo torna-se possível a validação de seu comportamento. A sobreposição é mostrada na figura 5.16.

Embora possa ser observada uma tendência, o ideal seria construir um modelo com os parâmetros geométricos fiéis ao dispositivo prático fabricado no Laboratório de Hidrogênio. Tendo feito isso, com a sobreposição seríamos capazes de identificar em quais domínios de perdas o dispositivo é deficiente.

A título de exemplo, observa-se uma queda acentuada no potencial entre 0 e 800 A/m<sup>2</sup>. Essa queda logo no início da aplicação de carga, representa limitações

Tabela 5.4: Valores usados para o modelo

Função	Valor
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	950
Espessura do eletrólito ( $\mu\text{m}$ )	150
Potencial de circuito aberto ( $V$ )	1,14
Porosidade anodo/catodo ( $\varepsilon$ )	32,43%
Tortuosidade anodo/catodo ( $\xi$ )	4
Espessura eletrodos ( $\mu\text{m}$ )	50
Raio médio de poro ( $\mu\text{m}$ )	0,5
$P_{H_2}$ (atm)	0,95
$P_{H_2O}$ (atm)	0,05
$P_{O_2}$ (atm)	1

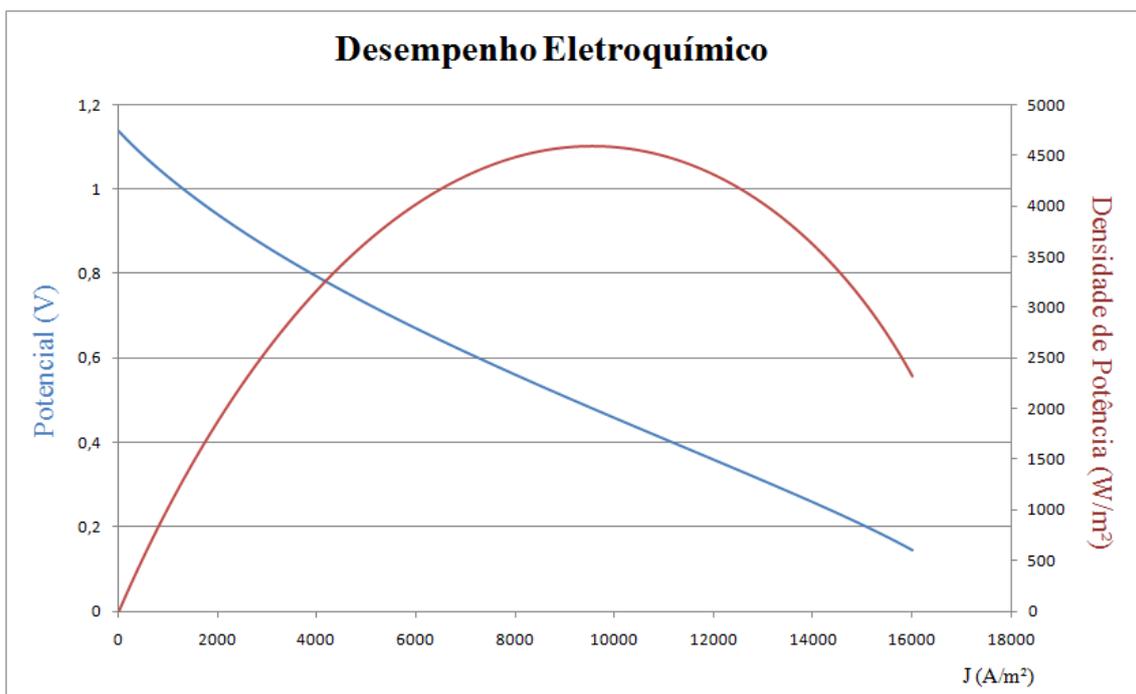


Figura 5.15: Modelo do Desempenho Eletroquímico

cinéticas, ou seja, é definido pelo sobrepotencial de ativação. Após esses intervalos, a queda passa a ser linear, acompanhando perfeitamente a tendência descrita pelo modelo do sobrepotencial ôhmico. Para que se observe os efeitos de concentração na curva seria necessário atingir densidades de corrente acima do demonstrado pelos presentes valores experimentais.

Para efeito prático, as perdas por limitante cinética podem ser mitigadas aumentando-se o gap temporal entre o começo da injeção de combustível e início da aferição dos resultados (aplicação de carga), atingindo-se de fato o regime permanente.

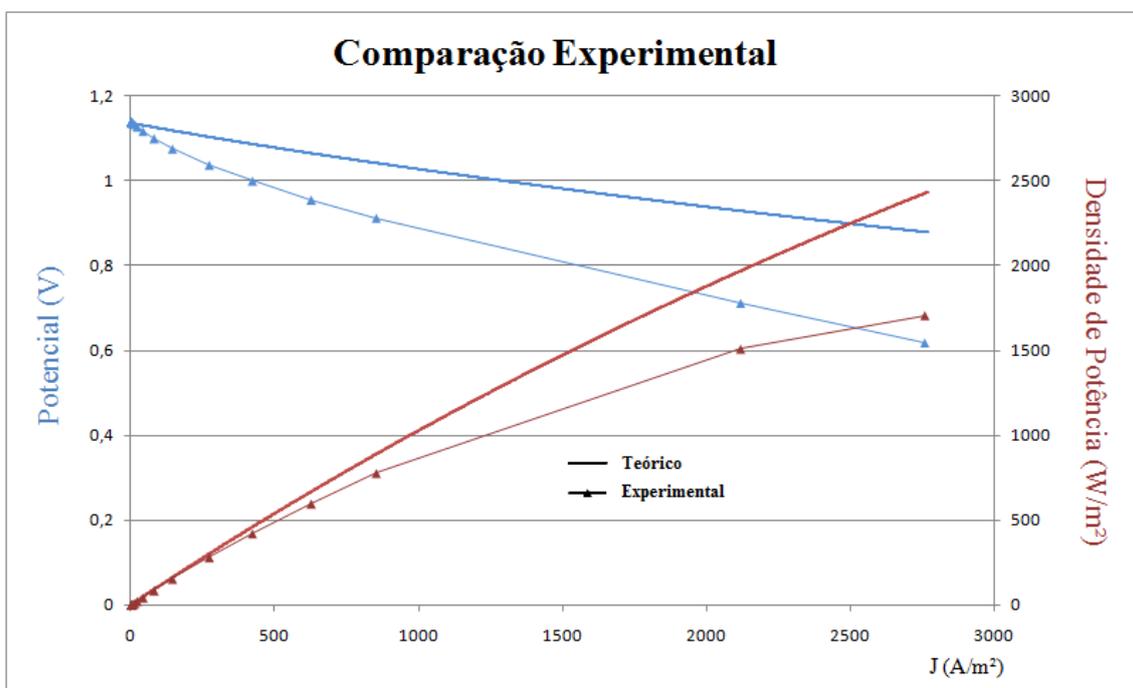


Figura 5.16: Sobreposição da curva experimental ao modelo teórico

# Capítulo 6

## Conclusões

Em relação ao modelo 3D criado para cálculo de porosidade, conclui-se que reproduz com precisão o valor da porosidade real da região da amostra. Técnicas de medição em duas dimensões apresentam uma série de aproximações, devido ao fato de serem fruto de projeções estereológicas, podendo inserir erros na medida de porosidade final.

O algoritmo Random Walkers simulou, de forma satisfatória, o movimento browniano de difusão molecular, possibilitando a medição da tortuosidade dos poros da amostra. Para que fosse diminuída a discrepância na direção "x", poderia ser feita a amostragem em uma região livre do eletrodo (e não uma região que engloba a interface eletrodo/eletrólito, como é o caso da imagem da amostra do presente trabalho) que aumentaria o grau de liberdade em "x", que tenderia ao valor de "y", assegurando então, sua convergência.

A modelagem possibilita a identificação do domínio onde ocorre deficiência de cada processo. Mostra se está havendo deficiências de ativação química (caracterizada pelo início da curva), queda ôhmica além do esperado (caracterizada pelo comportamento linear que influencia em densidades de corrente de média magnitude) ou deficiência no transporte de massa (caracterizada por regiões da curva onde as densidades de corrente são superiores).

# Capítulo 7

## Sugestões para trabalhos futuros

- Otimização do algoritmo Random Walkers e medição de novos parâmetros geométricos, como raio médio de poro, de forma digital.
- Reconstrução 3D para estudo de regiões TPBs.
- Estudo de sensibilidade da técnica de reconstrução 3D na medição de porosidade e tortuosidade, fazendo uso de comparação com outras técnicas de medição dessas variáveis.
- A partir da modelagem teórica, criar uma extensão dos valores práticos a densidades de corrente mais altas, para observação do comportamento.

# Referências Bibliográficas

- [1] Cenário Energia Mundial <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/>, Acesso em 19 de julho de 2010.
- [2] AMADO, R., ET AL. “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações.” *Quím. Nova, São Paulo*, v. 30, n. 1, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000100031&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100031&lng=en&nrm=iso)>.
- [3] TARÔCO, H. A., DE PAULA ANDRADE, S. T., BRANT, M. C., et al. “Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)”, *Química Nova*, v. 32, pp. 1297 – 1305, 00 2009. ISSN: 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000500036&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000500036&nrm=iso)>.
- [4] Princeton University [http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel\\_cells-history.shtml](http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel_cells-history.shtml), Acesso em 20 de julho de 2010.
- [5] TRINDADE, G. S. *Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportados pelo eletrólito com anodo de níquel/zircônia estabilizado com ítria*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Maio 2008.
- [6] WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E. M. “CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA POTÊNCIA PARA APLICAÇÕES ESTACIONÁRIAS”, *Química Nova*, 2008.
- [7] “Types of fuel cells”, *University of Cambridge*. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php>>.
- [8] SINGHAL, S. C., KENDALL, K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. ELSEVIER, 2003.
- [9] Solid Oxide Fuel Cells <http://www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php>, Acesso em 20 de julho de 2010.

- [10] BLUM, L., MEULENBERG, W. A., NABIELEK, H., et al. “Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 2. ISSN: 1744-7402. doi: 10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x>>.
- [11] TULLER, H. L., SCHOONMAN, J., RIESS, I. *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*, v. 368. NATO ASI.
- [12] EG&G SERVICES PARSONS, I. *Fuel Cells Handbook*. 2000.
- [13] FERGUS, J. W. “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 162, n. 1, pp. 30 – 40, 2006. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.06.062. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4KH47SS-D/2/fa1fb05bbe12d1fa9773344b24e5b39e>>.
- [14] VARGAS, R., CHIBA, R., ANDREOLI, M., et al. “Síntese e caracterização dos pós de Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3</sub>”, *Matéria, Rio de Janeiro*, v. 12, 2007.
- [15] CHIBA, R., VARGAS, R., ANDREOLI, M., et al. “Catodo para célula a combustível de óxido sólido: síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio”, *Matéria, Rio de Janeiro*, v. 12, pp. 428 – 437, 00 2007. ISSN: 1517-7076. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762007000300002&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000300002&nrm=iso)>.
- [16] STÖVER, D., BUCHKREMER, H. P., UHLENBRUCK, S. “Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC)”, *Ceramics International*, v. 30, n. 7, pp. 1107 – 1113, 2004. ISSN: 0272-8842. doi: DOI:10.1016/j.ceramint.2003.12.018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWH-4C9HP24-1/2/9a57f14692866828d0b846d572aa8484>>. 3rd Asian Meeting on Electroceramics.
- [17] SINGHAL, S. C. “Advances in solid oxide fuel cell technology”, *Solid State Ionics*, v. 135, n. 1-4, pp. 305 – 313, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY4-41S4Y0B-1F/2/6878c350779a0d80f8615d9539cbb484>>.
- [18] VENÂNCIO, S., SARRUF, B., MIRANDA, P., et al. “Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS”, *Matéria (Rio de Janeiro)*,

v. 13, pp. 560 – 568, 09 2008. ISSN: 1517-7076. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762008000300015&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762008000300015&nrm=iso)>.

- [19] JIANG, S. P., CHAN, S. H. “A review of anode materials development in solid oxide fuel cells.” *Journal of Materials Science*, v. 39, pp. 4405–4439, 2004.
- [20] ADAMIAN, R., ALMENDRA, E. *Físico-Química, uma aplicação aos materiais*. COPPE/UFRJ, 2002.
- [21] BOVE, R., UBERTINI, S. *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, 2008.
- [22] NI, M., LEUNG, M. K., LEUNG, D. Y. “A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, v. 163, pp. 460–466, 2006.
- [23] JIN, X., XUE, X. “Mathematical modeling analysis of regenerative solid oxide fuel cells in switching mode conditions”, *Journal of Power Sources*, v. 195, pp. 6652–6658, 2010.
- [24] COSTAMAGNA, P., ET AL. “Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC).” *Chemical Engineering Journal*, v. 102, pp. 61–69, 2004.
- [25] PRAMUANJAROENKIJA, A., KAKAC-B, S., ZHOUA, X. Y. “Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008.
- [26] YAKABE, H., HISHINUMA, M., URATANI, M., et al. “Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, v. 86, n. 1–2, pp. 423–431, 2000. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/S0378-7753(99)00444-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-3YV71V-29/2/eaaeeae06df5b2eca5fd5a8ca764259e>>.
- [27] CAMPANARI, S., IORA, P. “Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry”, *Journal of Power Sources*, v. 132, n. 1-2, pp. 113 – 126, 2004. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.01.043. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4BYR672-3/2/ec3a37b706b0e20f6d40d04c01ea26b1>>.

- [28] IWATA, M., HIKOSAKA, T., MORITA, M., et al. “Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions”, *Solid State Ionics*, v. 132, pp. 297–308(12), 2 July 2000. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/els/01672738/2000/00000132/00000003/art00645>>.
- [29] CHAN, S. H., KHOR, K. A., XIA, Z. T. “A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness”, *Journal of Power Sources*, v. 93, n. 1–2, pp. 130–140, 2001. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/S0378-7753(00)00556-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-428DMK7-M/2/3d875fa9b01f33c1ea7280148f8fac68>>.
- [30] FERGUSON, J. R., FIARD, J. M., HERBIN, R. “Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 58, n. 2, pp. 109 – 122, 1996. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/0378-7753(95)02269-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-3VVM9B-1/2/724b15d3e59e70df781fbb0b73ce3a2a>>.
- [31] YAO, N. E. A. *FOCUSED ION BEAM SYSTEMS*. Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-83199-4.
- [32] IWAI, H., SHIKAZONO, N., MATSUI, T., et al. “Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique”, *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 4, pp. 955 – 961, 2010. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.09.005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4X6MSVX-3/2/0ce52ccd6161dc8421b401d09a60a7f8>>.
- [33] KIM, A. S., CHEN, H. “Diffusive tortuosity factor of solid and soft cake layers: A random walk simulation approach”, *Journal of Membrane Science*, v. 279, pp. 129 – 139, 2006. ISSN: 0376-7388. doi: DOI:10.1016/j.memsci.2005.11.042. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGK-4J021P5-B/2/672d99f905ce236297efd7de4f39d093>>.
- [34] POHLING, B. E. A. *The properties of gases and liquids, 5th*. McGraw-Hill, 2001.
- [35] DENG, X., PETRIC, A. “Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 140, n. 2, pp. 297 –

303, 2005. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.08.046. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4DNB076-2/2/a8eb669a233389a333461a0e26156abd>>.

- [36] GHOSH, A., SAHU, A., GULNAR, A., et al. “Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite”, *Scripta Materialia*, v. 52, n. 12, pp. 1305 – 1309, 2005. ISSN: 1359-6462. doi: DOI:10.1016/j.scriptamat.2005.02.020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY2-4FSFXM8-1/2/f51b0b3c77bb1553b06cef9fa59a02e7>>.
- [37] SCHMIDT, V. H., TSAI, C.-L. “Anode-pore tortuosity in solid oxide fuel cells found from gas and current flow rates”, *Journal of Power Sources*, v. 180, n. 1, pp. 253 – 264, 2008. ISSN: 0378-7753. doi: DOI:10.1016/j.jpowsour.2008.01.073. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4RTM2YM-1/2/7a77398698bfced8cd3cb4dbc96d0bb1>>.
- [38] WILSON, J. R., DUONG, A. T., GAMEIRO, M., et al. “Quantitative three-dimensional microstructure of a solid oxide fuel cell cathode”, *Electrochemistry Communications*, v. 11, n. 5, pp. 1052 – 1056, 2009. ISSN: 1388-2481. doi: DOI:10.1016/j.elecom.2009.03.010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VP5-4VWHW85-1/2/6aa85806ccd2a5008a369d5025688238>>.
- [39] AMARAL, A. A., MATOS, F. F., BENEDICTO, J. P., et al. “Eficiência teórica de pilhas a combustível do tipo PaCOS”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 12, pp. 54 – 64, 00 2007. ISSN: 1517-7076. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762007000100008&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000100008&nrm=iso)>.

# Apêndice A

## Resultados Experimentais

Resultados experimentais da pilha fabricada com o anodo comercial já sinterizado sobre o eletrólito [5].

Tabela A.1: Resultados Experimentais [5]

Resist. ( $\Omega$ )	Potencial (V)	S.D.	J ( $mA/cm^2$ )	S.D.	Dens. Pot ( $mW/cm^2$ )	S.D.
PCA	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
10,26M	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
5,15M	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
2,57M	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
1,30M	1,140	0,006	0,001	0,000	0,001	0,000
653K	1,140	0,006	0,002	0,000	0,002	0,000
320K	1,140	0,006	0,003	0,000	0,004	0,000
160K	1,140	0,006	0,007	0,000	0,008	0,000
80K	1,139	0,006	0,014	0,000	0,016	0,000
40K	1,139	0,005	0,027	0,000	0,031	0,000
20K	1,139	0,005	0,055	0,000	0,063	0,001
10K	1,138	0,005	0,109	0,000	0,125	0,001
8,4K	1,138	0,005	0,131	0,001	0,149	0,002
4,1K	1,138	0,005	0,267	0,001	0,304	0,003
2,05K	1,137	0,005	0,533	0,002	0,606	0,006
1K	1,134	0,005	1,087	0,004	1,232	0,011
530	1,128	0,004	2,036	0,008	2,297	0,019
259	1,118	0,004	4,071	0,013	4,551	0,033
129	1,101	0,003	7,868	0,020	8,664	0,047
67	1,077	0,002	14,284	0,026	15,382	0,060
31	1,038	0,000	27,111	0,034	28,152	0,053
17	1,001	0,000	42,145	0,036	42,171	0,020
8,8	0,956	0,001	62,577	0,037	59,847	0,024
4,4	0,913	0,002	85,229	0,043	77,835	0,202
2,3	0,712	0,003	212,035	0,164	151,028	0,840
1,2	0,618	0,002	276,144	1,185	170,693	1,290

# Apêndice B

## Apresentação da Interface criada

Demonstração da interface construída em C#.

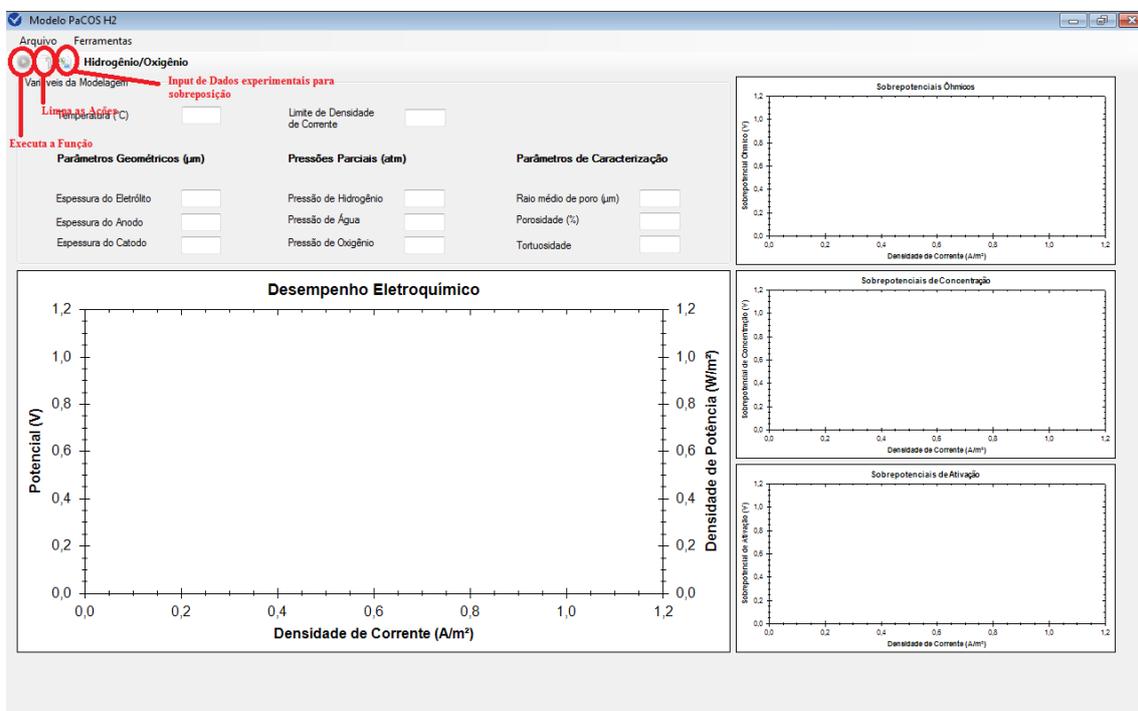


Figura B.1: Interface de controle dos parâmetros

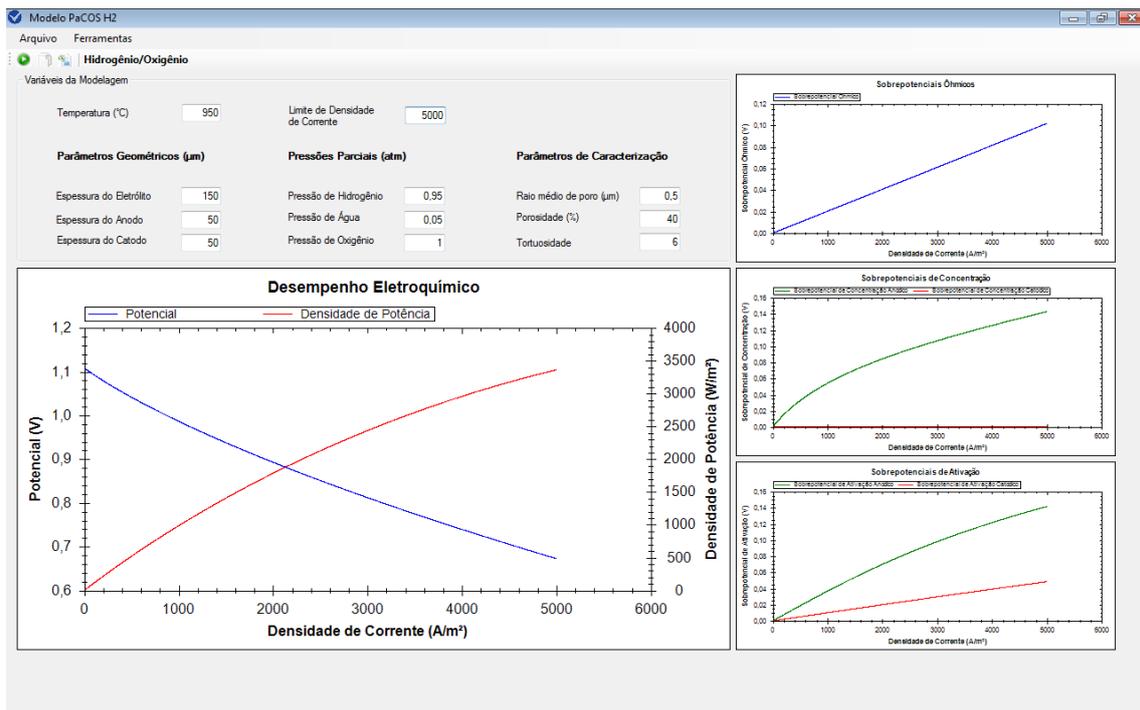


Figura B.2: Interface de controle dos parâmetros

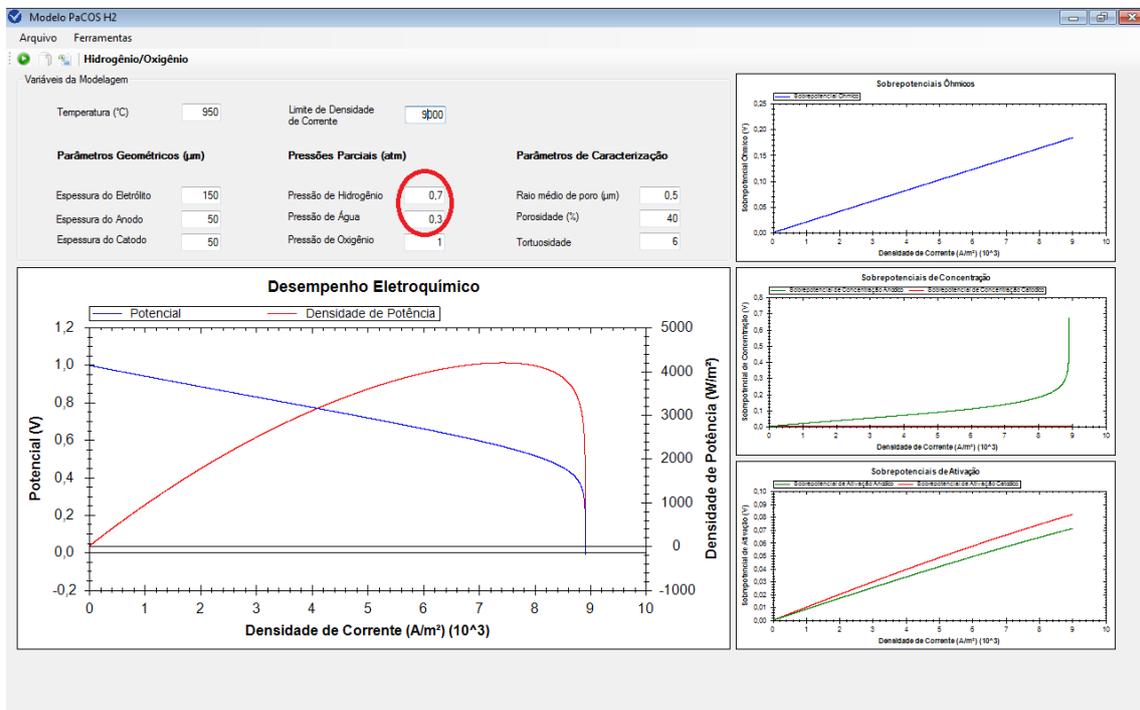


Figura B.3: Interface de controle dos parâmetros

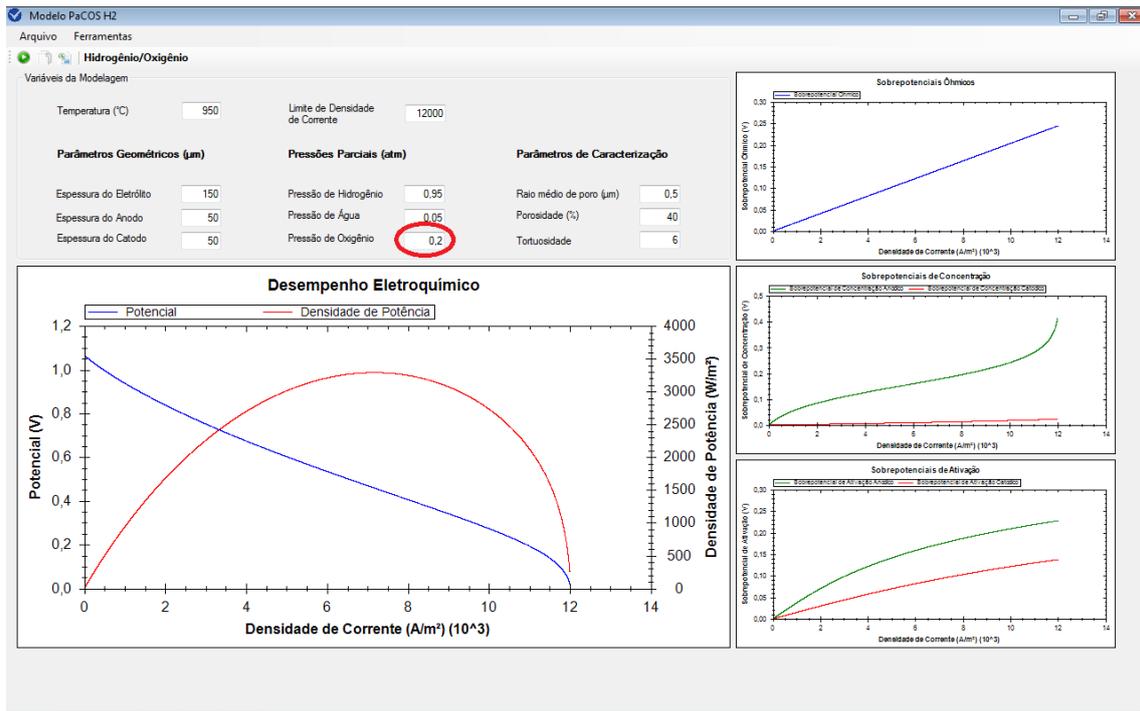


Figura B.4: Interface de controle dos parâmetros

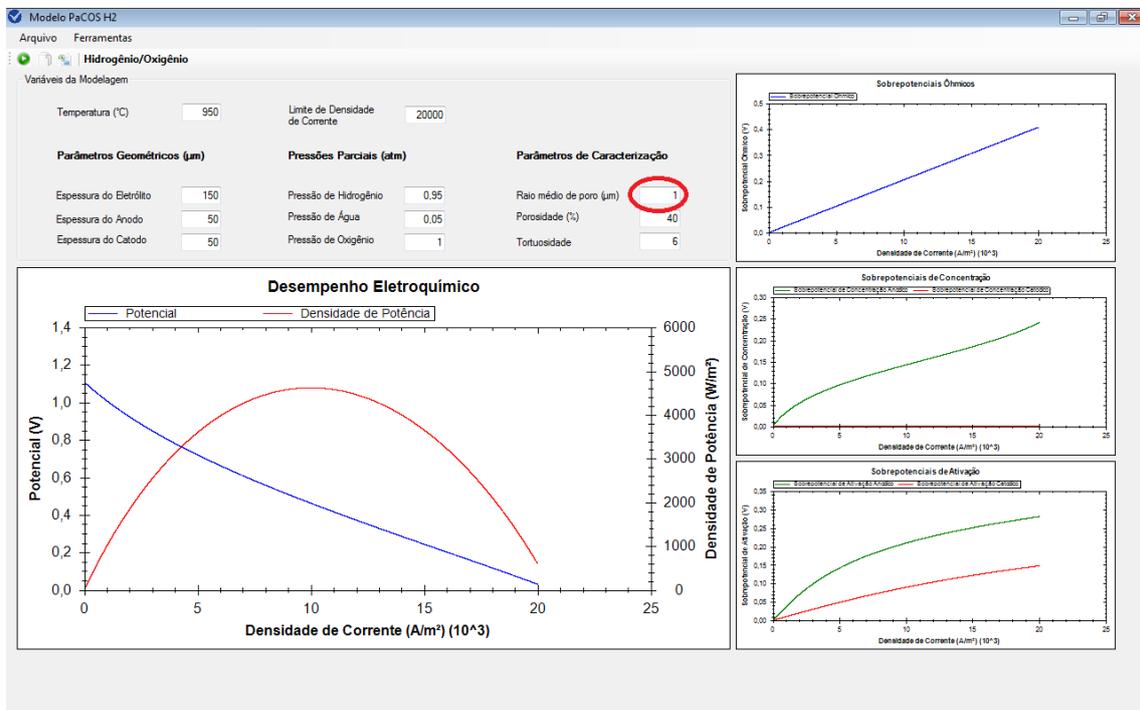


Figura B.5: Interface de controle dos parâmetros

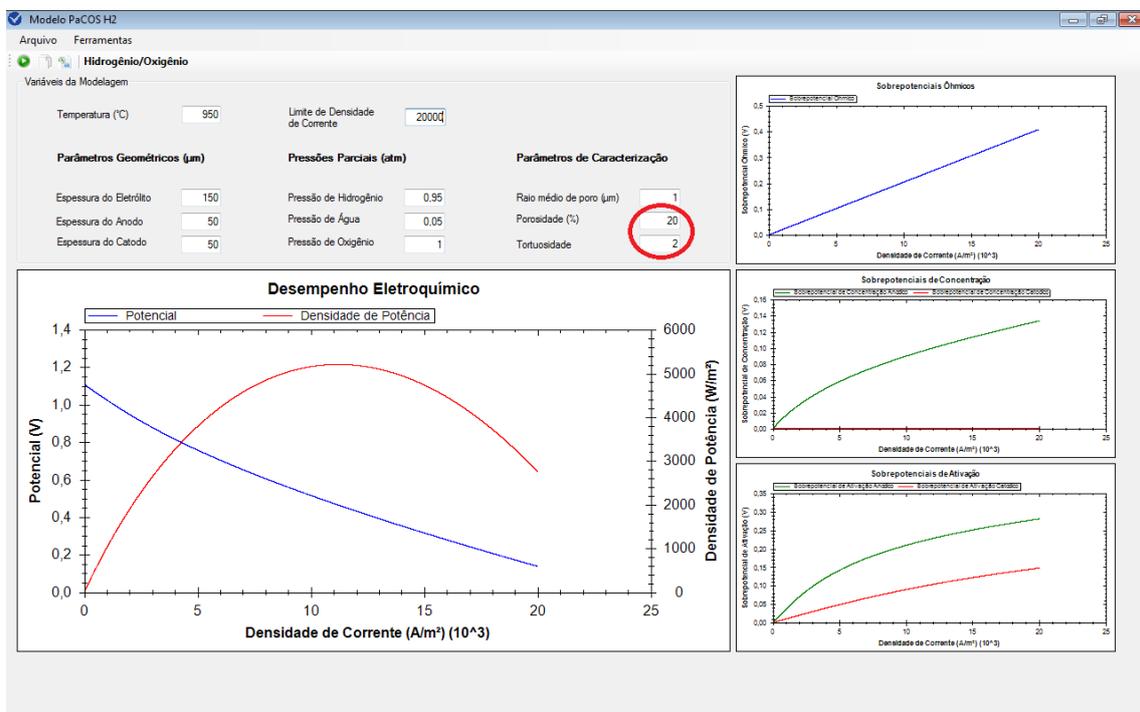


Figura B.6: Interface de controle dos parâmetros