

Versatilidade dos Reatores de Óxido Sólido

Paulo Emílio V. de Miranda¹

¹Editor-Chefe
Revista Matéria
E-mail: pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

Um dispositivo eletroquímico, tal como a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS), pode assumir configurações que lhe habilitará a aplicações muito diferenciadas, em função da variedade de materiais desenvolvidos para a sua constituição [1].

O principal objetivo de uso de uma PaCOS é a conversão eletroquímica da energia contida no combustível, usualmente o hidrogênio, em eletricidade, gerando vapor d'água como subproduto.

A evolução das PaCOS nas últimas décadas iniciou-se com as pilhas a combustível suportadas pelo eletrólito, sobre o qual se apoiam de um lado o anodo e do outro o catodo. O eletrólito convencional é geralmente constituído de zircônia estabilizada com ítria, ZEI, para garantir estabilidade estrutural, sem mudanças de fases, até as elevadas temperaturas de operação utilizadas, na faixa de 850 a 1000°C. O anodo convencional é composto de uma mistura de ZEI e óxido de níquel, o qual se reduz a níquel metálico sob a atmosfera redutora do anodo para atuar como eletrocatalisador da reação eletroquímica de interesse. O catodo convencional é composto de manganita de lantânio, frequentemente dopada com outros elementos químicos para melhorar condutividades eletrônica e iônica e para controle do seu coeficiente de expansão térmica. As PaCOS suportadas pelo eletrólito possuem eletrólito espesso, normalmente com espessura maior que 150 µm. Isso causa uma importante perda ôhmica associada à condução dos ions O²⁻ desde o catodo até o anodo, através do eletrólito, o que compromete a magnitude da densidade de potência produzida.

A etapa seguinte, ainda com materiais análogos, objetivou reduzir as temperaturas de operação para abaixo de 850°C, o que foi possível fabricando-se pilhas suportadas seja pelo anodo, seja pelo catodo, estes com espessuras entre 300 µm e 1mm, e eletrólito fino, com espessura variando entre 5 a 50 µm. O uso de eletrólito mais fino diminuiu a perda ôhmica no eletrólito, o que permitiu a operação em temperaturas na faixa dos 700 a 850°C. Esse procedimento gerou as pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, PaCOS-TI [2]. A etapa atual de desenvolvimento, que representa a terceira geração de pilhas a combustível de óxido sólido, é a das pilhas suportadas por metal, PaCOS-SM. Assim sendo, um suporte metálico foi desenvolvido para permitir a deposição de todos os elementos constituintes da pilha de forma controlada e com dimensões apropriadas aos requerimentos do seu uso específico, já que o papel de suporte mecânico passou a ser exercido por uma liga metálica. Usam-se geralmente aços ferríticos para essa aplicação, o que inclui as seguintes ligas a base de ferro: ITM, com 26%p Cr; CROFER 22APU, com 20 a 24%p Cr, Sandvik Sanergy, com 22%p Cr e aço inoxidável tipo 430, com 22%p Cr [3-5]. A PaCOS-SM apresentou vantagens importantes, tais como facilitar os procedimentos de fabricação, agora associados a um suporte metálico, ganhou em robustez, mas requereu eletrólito com melhor adaptado em termos de coeficiente de expansão térmica com os metais mencionados e com maior condutividade iônica nas menores temperaturas de operação. Com isso, a ZEI deu lugar à céria e outros cerâmicos mistos baseados na céria.

A versatilidade desse reator eletroquímico que é a PaCOS foi sendo desvendada quando assumiu configurações e modos de operação associados a novas funções para as quais a geração de energia elétrica não ocorre ou é considerada subproduto de outras reações.

Isso ocorreu com a sua utilização como um gerador de hidrogênio, consumindo energia elétrica para realizar eletrólise da água em alta temperatura, assim denominado eletrolisador de óxido sólido, EOS [6]. Neste caso, o sistema pode operar de forma reversível, seja como PaCOS, seja como EOS.

Ainda uma nova e recente configuração proposta foi aquela em que a PaCOS não é usada com o objetivo principal de gerar energia elétrica, pois a geração elétrica e de calor tornam-se subprodutos de um dispositivo cujo funcionamento realiza a conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos do tipo C₂, tais como

etano e etano [7]. Isso configura a utilização da PaCOS-C, uma pilha a combustível de óxido sólido que tem o objetivo de realizar a conversão eletroquímica de hidrocarbonetos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MINH, N.Q. “System technology for solid oxide fuel cells”, In: Stolten, D., Emons, B., *Fuel Cell Science and Engineering, Materials, Process, Systems and Technology*, v.2, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, pp. 963-1010, 2013.
- [2] LIU, B., ZHANG, Y., “Status and prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *J. of University Sci. Technol. Beijing*, v.15, pp.84-90, 2008.
- [3] IRVINE, J.T.S. CONNOR, P. (ed) “Solid oxide fuel cells: Facts and Figures”, London, Springer, 2013.
- [4] TUCKER, M. “Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: a review”, *J. Power Sources*, v.195, pp.4570-4582, 2010.
- [5] SOTOMAYOR, M.E., OSPINA, L.M., LEVENFELD, B., *et al.*, “Characterization of 430L porous supports obtained by powder extrusion moulding for their application in solid oxide fuel cells”, *Mater. Charact.*, v.86, pp.108-115, 2013.
- [6] FERRERO, D., LANZINI, A., LEONE, P., *et al.*, “Reversible operation of solid oxide cells under electrolysis and fuel cell modes: Experimental study and model validation”, *Chemical Engineering Journal*, v.274, pp. 143-155, 2015.
- [7] MIRANDA, P.E.V. “Materiais para um novo paradigma da indústria química”, *Matéria*, v.20, n.3, 2015.