



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE FENÔMENOS INTERFACIAIS E
ELETROQUÍMICOS EM ESTRUTURAS ÂnODO/ELETRÓLITO PARA CÉLULA
A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Marina Oliveira Curi

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Argimiro Resende Secchi

Helen Conceição Ferraz

José Geraldo de Melo Furtado

Rio de Janeiro

Julho de 2015

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE FENÔMENOS INTERFACIAIS E
ELETROQUÍMICOS EM ESTRUTURAS ÂNODO/ELETRÓLITO PARA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Marina Oliveira Curi

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof^a Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Eng. José Geraldo de Melo Furtado, D.Sc.

Eng. Alexander Polasek, D.Sc.

Eng. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Prof. Luis Guilherme Barbosa Rolim, Dr.-Ing.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2015

Curi, Marina Oliveira

Modelagem e Simulação de Fenômenos Interfaciais e Eletroquímicos em Estruturas Ânodo/Eletrólito para Célula a Combustível de Óxido Sólido/ Marina Oliveira Curi. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIX, 191 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Helen Conceição Ferraz

José Geraldo de Melo Furtado

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p.125-138.

1. Eletroquímica. 2.Fenômenos interfaciais. 3.Modelagem. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus orientadores Argimiro Resende Secchi, Helen Conceição Ferraz e José Geraldo de Melo Furtado pelos ensinamentos técnicos, pela paciência e por "alimentar" a minha paixão por ensinar.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE incluindo seus alunos, professores e funcionários, pela oportunidade de fazer parte deste programa de pós graduação excelência no Brasil e no mundo.

Ao Centro de Pesquisas de Energia Elétrica CEPEL/ELETROBRÁS e ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos e amigas pelos momentos de descontração, alegrias e aprendizado.

Ao meu (amigo) irmão Guilherme Oliveira Curi pela compressão, companheirismo, amizade, amor e paciência.

Gratidão à minha família, Jorge Oliveira Curi, Mauro Castanheira Curi e Marcia de Pinho Oliveira Curi pelo amor incondicional e ajuda durante esses anos.

À Universidade Federal do Rio Grande (FURG), em especial aqueles que fazem parte da Escola de Química e Alimentos, pela oportunidade de um emprego vitalício.

A todos vocês, muito obrigada pela realização de um sonho.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Marcia de Pinho Oliveira Curi, pela ajuda infinita nesses anos todos de vida acadêmica e pelo amor incondicional.

"What we know is a drop, what we don't know is an ocean."(Isaac Newton)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE FENÔMENOS INTERFACIAIS E
ELETROQUÍMICOS EM ESTRUTURAS ÂNODO/ELETRÓLITO PARA CÉLULA
A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Marina Oliveira Curi

Julho/2015

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Helen Conceição Ferraz

José Geraldo de Melo Furtado

Programa: Engenharia Química

Este trabalho desenvolve um modelo matemático fenomenológico unidimensional e isotérmico do transporte iônico e eletrônico de estruturas bicamadas ânodo (MIEC)/eletrólito empregadas em células a combustível do tipo óxido sólido, as quais, em virtude da constituição material, tendem a apresentar elevadas eficiência e estabilidade. Resultados de simulação mostram que o titanato de estrôncio dopado com ítria pode substituir o ânodo convencional, pois apresentou resistência de polarização mínima a 670 °C, a qual é inferior à temperatura de condução eletrônica do Ni/YSZ. Além disso, o decréscimo da espessura do ânodo, que reduz a polarização ôhmica, também aumentou as taxas de transferência de carga.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MODELING AND SIMULATION OF INTERFACIAL AND ELECTROCHEMICAL
PHENOMENA IN ANODE/ELECTROLYTE STRUCTURES FOR SOLID OXIDE
FUEL CELL

Marina Oliveira Curi

July/2015

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Helen Conceição Ferraz

José Geraldo de Melo Furtado

Department: Chemical Engineering

This work develops a one-dimensional and isothermal phenomenological mathematical model of ion transport and electronic transport anode bilayer structures MIEC / electrolyte used in solid oxide fuel cells, which, by virtue of the constitution material, tend to have high efficiency and stability. Performance simulation results showed that yttrium-doped strontium titanate can replace conventional anode because it reached minimal polarization resistance at 670 °C, which is lower than the electronic conduction temperature of the conventional anode Ni/YSZ. Furthermore, the decrease in anode thickness, which reduces the ohmic polarization, also increased the charge transfer rates.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xv
Capítulo 1 Introdução.....	1
1.1 Justificativa e Motivação.....	4
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Organização da Tese.....	5
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica.....	6
2.1 Fundamentação teórica das CaC.....	6
2.2 Desempenho das células a combustível.....	9
2.3 Células a combustível de óxido sólido.....	12
2.4 Eletrólitos das SOFC.....	13
2.5 Cátodos das SOFC.....	16
2.6 Ânodos das SOFC.....	18
2.6.1 Ânodos do tipo perovskita.....	21
2.6.2 Ânodos do tipo pirocloros.....	33
2.6.3 Ânodos do tipo fluorita.....	35
2.6.4 Ânodos de carbetos.....	39
2.6.5 Outros materiais anódicos.....	40
2.7 Modelagem matemática e mecanismos de condução em eletrodos para SOFC 51	
2.7.1 Modelagem e simulação em cátodos MIEC para SOFC.....	51
2.7.2 Modelagem e simulação em ânodos para SOFC.....	53
2.8 Considerações finais.....	59
Capítulo 3 Modelagem da estrutura ânodo/eletrólito.....	60
3.1 Introdução.....	60
3.2 Mecanismos de reações de superfície e de transferência de carga.....	63
3.3 Compilação dos parâmetros.....	65
3.3.1 Termodinâmica.....	70
3.3.2 Cinética química e eletroquímica.....	71
3.3.3 Dados de superfície.....	74
3.3.4 Difusão das espécies adsorvidas.....	77

3.3.5	<i>Difusão das espécies no bulk</i>	78
3.4	Desempenho eletroquímico do modelo proposto	79
3.4.1	<i>Cinética de Butler-Volmer</i>	79
3.4.2	<i>Cinética das reações eletroquímicas elementares</i>	80
3.5	Transporte de massa no <i>bulk</i> e na superfície	82
3.6	Condições de contorno das espécies adsorvidas e no <i>bulk</i>	88
3.6.1	<i>Condições de contorno 1 (CC1) em $x=0$</i>	88
3.6.2	<i>Condições de contorno na fronteira bifásica (CC2PB) em $x=l_e$</i>	91
3.6.3	<i>Condições de contorno 2 (CC2) em $x=l_a+l_e$</i>	95
3.7	Metodologia de resolução das equações de transporte de massa e das condições de contorno	98
Capítulo 4	Resultados e Discussões	100
4.1	Análise de desempenho do modelo proposto YSZ/MIEC	100
4.1.1	<i>Análise do efeito da espessura do ânodo</i>	104
4.1.2	<i>Análise do efeito das pressões dos gases p_{H_2} e p_{H_2O}</i>	106
4.1.3	<i>Análise do efeito da temperatura</i>	113
4.2	Análise de sensibilidade dos parâmetros para o modelo da estrutura bicamada YSZ/MIEC	119
4.2.1	<i>Constantes das taxas de transferência de carga</i>	119
4.2.2	<i>Constantes das taxas na superfície do MIEC</i>	120
Capítulo 5	Conclusões	122
5.1	Sugestões	123
Referências Bibliográficas	125
ANEXO 1	139
ANEXO 2	143
ANEXO 3	145
ANEXO 4	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Potência instalada de células a combustível por aplicação e por ano (CARTER e WING, 2013).	2
Figura 1.2: Potência instalada de células a combustível por região e por ano	3
Figura 2.1: Esquema de funcionamento básico de uma célula a combustível. Baseado em SOUZA (2009).	7
Figura 2.2: Curva de polarização típica de uma célula a combustível.	12
Figura 2.3: Representação do estado da arte de SOFC.	13
Figura 2.4: Fronteira trifásica (3PB). Adaptada de (TAROCO <i>et al.</i> , 2011).	17
Figura 2.5: Representação da SOFC empregando MIEC como ânodo.	19
Figura 2.6: Esquema típico de uma estrutura do tipo peroviskita (VARGAS <i>et al.</i> , 2007).	22
Figura 3.1: Proposta da cinética elementar na fronteira MIEC/YSZ e no MIEC. Adaptada de VOGLER (2009).	62
Figura 3.2: Diagrama esquemático do modelo físico da estrutura MIEC/YSZ.	75
Figura 4.1: Superfície recoberta das espécies ao longo da espessura da YSZ/MIEC. Caso base.	102
Figura 4.2: Curva de polarização anódica para o caso base.	103
Figura 4.3: Comportamento da corrente ao longo da espessura do MIEC.	104
Figura 4.4: Superfícies recobertas das espécies. (a) caso base $l_a=0,01 \mu\text{m}$, (b) $l_a=1 \mu\text{m}$	105
Figura 4.5: Incorporação da YST (círculo marrom) na YSZ (região azul).	106
Figura 4.6: Dependência das taxas das reações na superfície do MIEC com a pressão parcial de hidrogênio p_{H_2}	109
Figura 4.7: Curvas de polarização anódica para variação de p_{H_2}	110
Figura 4.8: Curvas de polarização anódica para variação de $p_{\text{H}_2\text{O}}$	113
Figura 4.9: Concentração da vacância de oxigênio ao longo do MIEC para diferentes temperaturas.	114

Figura 4.10: Curvas de polarização para variações de temperaturas. 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais características das CaC. Adaptada de (SERRA <i>et al.</i> , 2005).	8
Tabela 2.2: Características das CaC. Adaptada de (SERRA <i>et al.</i> , 2005).	9
Tabela 2.3: Valores de condutividade iônica (σ_i) e energia de ativação da zircônia estabilizada com diferentes cátions. Adaptada de (TAROCO <i>et al.</i> , 2011).	15
Tabela 2.4: Condutividade iônica com os principais dopantes da céria em diferentes temperaturas. Adaptada de (STEELE, 2000).	16
Tabela 2.5: Nome, composição química e propriedades cristalográficas dos pós após a sinterização 1400 °C. Adaptada de (PUDMICH <i>et al.</i> , 2000).	24
Tabela 2.6: Polarização ôhmica e não ôhmica de células YST infiltrada em YSZ com diferentes tratamentos.	33
Tabela 2.7: Desempenho dos ânodos de CG4 em H ₂ úmido a 1000 °C sob condições de circuito aberto.	36
Tabela 2.8: Condutividades das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos.	43
Tabela 2.9: Densidade de potência das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos.	45
Tabela 3.1: Mecanismos propostos para as reações de superfície e de transferência de carga.	64
Tabela 3.2: Descrição das reações de superfície e de transferência de carga do mecanismo de oxidação do hidrogênio na estrutura MIEC/YSZ.	65
Tabela 3.3: Propriedades periódicas dos elementos e íons da YSZ e YST.	66
Tabela 3.4: Parâmetros físicos da YSZ e da YST.	66
Tabela 3.5: Parâmetros cristalográficos, ópticos e físico-químico da YSZ, do MIEC e dos compostos relacionados.	68
Tabela 3.6: Dados termodinâmicos das espécies do sistema MIEC/YSZ.	70
Tabela 3.7: Parâmetros de superfície das espécies e dos materiais do sistema MIEC/YSZ.	76
Tabela 3.8: Coeficientes de difusão calculados e estimados. Parâmetros de rede $l_{YSZ}=5,1 \cdot 10^{-10}$ m (CURI <i>et al.</i> , 2015), $l_{MIEC}=3,9 \cdot 10^{-10}$ m (LU <i>et al.</i> , 2007).	78

Tabela 3.9: Variáveis adimensionais das equações do balanço elementar de massa e das condições de contorno.	83
Tabela 3.10: Equações de transporte de massa da espécie <i>i</i> na superfície da YSZ.	84
Tabela 3.11: Equações de transporte de massa da espécie <i>i</i> na superfície do MIEC. ...	85
Tabela 3.12: Equações de transporte de massa da espécie <i>i</i> no <i>bulk</i> da YSZ e do MIEC.	85
Tabela 3.13: Condições de contorno da espécie <i>i</i> na superfície e no <i>bulk</i> da YSZ em $x=0$	89
Tabela 3.14: Condições de contorno da espécie <i>i</i> em $x=l_e$	92
Tabela 3.15: Condições de contorno da espécie <i>i</i> na superfície e no <i>bulk</i> do MIEC em $x=l_a+l_e$	96
Tabela 3.16: Análise de sensibilidade do modelo: Efeito do número de divisões de volumes.	99
Tabela 3.17: Parâmetros do método numérico VF adotados para a simulação no EMSO.	99
Tabela 4.1: Parâmetros adotados para o caso base do modelo proposto.	100
Tabela 4.2: Variação da corrente na interface 2PB.	104
Tabela 4.3: Taxas das reações químicas de superfície e de transferência de carga. Variação da espessura do ânodo (l_a).	104
Tabela 4.4: Resistências de polarização da estrutura YSZ/MIEC para diferentes pressões parciais de H_2 . $T=973$ K, $p_{H_2O}=0,0005$ atm.	104
Tabela 4.5: Resistência de polarização em função da p_{H_2} e do sobrepotencial. Dados de VOGLER (2009).	110
Tabela 4.6: Taxas das reações químicas de superfície e de transferência de carga. Variação da pressão parcial da água (p_{H_2O}).	111
Tabela 4.7: Resistências de polarização da estrutura YSZ/MIEC para diferentes pressões parciais de H_2O . $T=973$ K, $p_{H_2}=0,25$ atm.	112
Tabela 4.8: Resistência de polarização em função da p_{H_2O} e do sobrepotencial. Dados de VOGLER (2009).	113
Tabela 4.9: Resistências de polarização da estrutura YSZ/MIEC para diferentes temperaturas.	115

Tabela 4.10: Resistência de polarização em função da temperatura e do sobrepotencial. Dados de VOGLER (2009).	116
Tabela 4.11: Dados de GAO <i>et. al</i> (2008) da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura de $Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{1-x}O_{3-\delta}$	117
Tabela 4.12: Dados de HUANG <i>et al.</i> (2006) da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura de $Y_{0,08}Sr_{0,92}TiO_3$ com 5% hidrogênio em argônio.....	118
Tabela 4.13: Dados de FU <i>et al.</i> (2008) da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura de $Y_xSr_{1-x}TiO_{3-\delta}$	118
Tabela 4.14: Análise de sensibilidade das constantes de transferência de carga.	120
Tabela 4.15: Análise de sensibilidade das constantes na superfície do MIEC.....	121

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Unidade	Definição
a	V	Coefficiente linear da curva de Tafel
A_{des}	$s.cm^2.mol^{-1}$	Fator pré exponencial de dessorção
A_{O_2}	atm	Fator pré exponencial de ativação para O_2
ASE_k	$cm^2.g^{-1}$	Superfície específica de k
ASE_{MIEC}	$cm^2.g^{-1}$	Superfície específica do MIEC
ASE_{YSZ}	$cm^2.g^{-1}$	Superfície específica da YSZ
b	$V.cm^2.A^{-1}$	Coefficiente angular da curva de Tafel
CaC	-	Célula a combustível
$C_{i(k)eq}$	$mol.cm^{-3}$	Concentração de equilíbrio da espécie i em k
	$mol.cm^{-2}$	Concentração superficial de equilíbrio da espécie i
$C_{i(MIEC)eq}$	$mol.cm^{-3}$	Concentração de equilíbrio da espécie i no MIEC
	$mol.cm^{-2}$	Concentração superficial de equilíbrio da espécie i no MIEC
$C_{i(YSZ)eq}$	$mol.cm^{-3}$	Concentração de equilíbrio da espécie i na YSZ
	$mol.cm^{-2}$	Concentração superficial de equilíbrio da espécie i na YSZ
$C_{i(k)}$	$mol.cm^{-3}$	Concentração da espécie i em k
	$mol.cm^{-2}$	Concentração superficial da espécie i em k
$C_{i(k)ad}$	-	Adimensional da concentração da espécie i em k
C_{ti}	$mol.kg^{-1}$	Concentração dos sítios de adsorção espécie i
d_k	cm	Tamanho médio de partícula de k
d_{MIEC}	cm	Tamanho médio de partícula do MIEC
d_{YSZ}	cm	Tamanho médio de partícula da YSZ
D_{ref}	$cm^2.s^{-1}$	Coefficiente de difusão de referência
D_k^0	$cm^2.s^{-1}$	Coefficiente de difusão de k na T de referência
$D_{i(k)}^0$	$cm^2.s^{-1}$	Coefficiente de difusão da espécie i em k na T de referência
$D_{i(k)}$	$cm^2.s^{-1}$	Coefficiente de difusão da espécie i em k na T
$D_{i(k)ad}$	-	Adimensional da concentração da espécie i em k
E_0	V	Potencial padrão na CNTP da CaC
E	V	Potencial
E_{eq}	V	Potencial de equilíbrio da CaC
E_{ideal}	V	Potencial ideal da CaC
E_{real}	V	Potencial real da CaC
E_{an}^{act}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação do ânodo
E_{ca}^{act}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação do cátodo
E_i^{act}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação para difusão da espécie i
E_j^{act}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação da reação j
E_{des}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação de dessorção
E_{O_2}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação para O_2
E_{di}	$kJ.mol^{-1}$	Energia de ativação para dessorção da espécie i
F	$C.mol^{-1}K^{-1}$	Constante de Faraday
f		Fugacidade

G_i	kJ.mol^{-1}	Energia livre de Gibbs da espécie i
H_i	kJmol^{-1}	Entalpia da espécie i
i	A.cm^{-2}	Densidade de corrente elétrica disponibilizada pela CaC
i_0	A.cm^{-2}	Densidade de corrente de troca
i_{an}^0	A.cm^{-2}	Densidade de corrente de troca no ânodo
i_{ca}^0	A.cm^{-2}	Densidade de corrente de troca no cátodo
i^*	A.cm^{-2}	Fator exponencial da densidade de corrente de troca
I	A	Corrente elétrica disponibilizada pela CaC
$J_{i(k)}$	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}$	Fluxo molar difusivo
k_{j0}	s^{-1}	Constante cinética química de 1º ordem na T de referência
	$\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Constante cinética química superficial de 2º ordem na T de referência
	$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Constante cinética química de 2º ordem na T de referência
	$\text{cm}^5\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$	Constante cinética química de 3º ordem na T de referência
k_{js}		Constante cinética química na T
k_{jtc}		Constante cinética eletroquímica na reação j na T
k_{ai}	$\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$	Constante de adsorção da espécie i na T
k_{di0}	$\text{mol.kg}^{-1}\text{s}^{-1}$	Constante de dessorção da espécie i na T_{ref}
k_{di}	$\text{mol.kg}^{-1}\text{s}^{-1}$	Constante de dessorção da espécie i na T
K	$\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$	Condutividade térmica
l_a	cm	Comprimento do ânodo
l_e	cm	Comprimento do eletrólito
l_{2PB}	cm	Comprimento da 2PB
l_k	cm	Parâmetro de rede de k
l_{MIEC}	cm	Parâmetro de rede do MIEC
l_{YSZ}	cm	Parâmetro de rede da YSZ
MM_{H_2}	g.mol^{-1}	Massa molar de H_2
MM_k	g.mol^{-1}	Massa molar de k
MM_{MIEC}	g.mol^{-1}	Massa molar do MIEC
MM_{YSZ}	g.mol^{-1}	Massa molar da YSZ
n_D	-	Índice de refração
$N_{i(k)}$	$\text{mol.cm}^3\text{s}$	Fluxo molar total da espécie i em k
	$\text{mol.cm}^2\text{s}$	Fluxo molar superficial total da espécie i em k
N_1	-	Número da divisão de volumes segmentados na YSZ
N_2	-	Número da divisão de volumes segmentados no MIEC
O_j	-	Ordem da reação direta
O_{-j}	-	Ordem da reação inversa
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	atm	Pressão parcial da água
p_{H_2}	atm	Pressão parcial de hidrogênio
p_{ref}	atm	Pressão de referência na CNTP
p^*	atm	Função não linear da pressão dada
$P_{\text{máx}}$	mW.cm^{-2}	Densidade potência máxima
r_j	$\text{mol.cm}^{-3}\text{s}$	Taxa da reação j no <i>bulk</i>
	$\text{mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Taxa da reação j na superfície
R	$\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Constante universal dos gases ideais
R_{CO_2}	mol.s^{-1}	Taxa molar de formação do CO_2
$R_{\text{H}_2\text{O}}$	mol.s^{-1}	Taxa molar de formação do H_2O
R_p	$\Omega.\text{cm}^2$	Resistência de polarização da célula
R_s	Ω	Resistência em série associada ao eletrólito

R_t	$\Omega.cm$	Resistência de polarização específica
S_i	$kJ.mol^{-1}K^{-1}$	Entropia da espécie i
t	s	Tempo
T	K	Temperatura
T_{cal}	$^{\circ}C$	Temperatura de calcinação
T_f	$^{\circ}C$	Temperatura de fusão
T_{ref}	K	Temperatura de referência na CNTP
v	$cm.s^{-1}$	Velocidade
x	cm	Comprimento total simulado (YSZ+MIEC)
W_{el}	J	Máximo trabalho elétrico obtido na CaC
z	-	Número de elétrons transferidos
	-	Adimensional do comprimento da estrutura YSZ/MIEC
α	-	Constante de transferência de carga
β_a	-	Fator simétrico anódico
β_c	-	Fator simétrico catódico
γ_0	-	Probalidade de adesão
Γ	$mol.cm^{-2}$	Densidade dos sítios de adsorção
Γ_k	$mol.cm^{-2}$	Densidade dos sítios de adsorção de k
Γ_{MIEC}	$mol.cm^{-2}$	Densidade dos sítios de adsorção do MIEC
Γ_{Ni}	$mol.cm^{-2}$	Densidade dos sítios de adsorção do Ni
Γ_{YSZ}	$mol.cm^{-2}$	Densidade dos sítios de adsorção da YSZ
ϵ	-	Porosidade
ϵ_r	-	Constante dielétrica relativa
ϵ_k	-	Porosidade de k
ϵ_{MIEC}	-	Porosidade do MIEC
ϵ_{YSZ}	-	Porosidade da YSZ
$\bar{\theta}_i$	-	Sítios superficiais ocupados pela espécie i
$\theta_{i,k}$	-	Superfície coberta da espécie i em k
θ_{MIEC}	-	Superfície livre do MIEC
θ_{YSZ}	-	Superfície livre da YSZ
$\frac{\Delta S_k}{\Delta V_k}$	cm^2cm^{-3}	Relação superfície-volume de k
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}}$	cm^2cm^{-3}	Relação superfície-volume do MIEC
$\frac{\Delta S_{(YSZ)}}{\Delta V_{(YSZ)}}$	cm^2cm^{-3}	Relação superfície-volume da YSZ
ΔS_{2PB}	cm^2	Volume da 2PB
ΔV_{MIEC}	cm^3	Volume do MIEC
ΔV_{YSZ}	cm^3	Volume da YSZ
ΔG	$kJ.mol^{-1}$	Varição da energia livre de Gibbs molar
ΔG_0	$kJ.mol^{-1}$	Varição da energia livre de Gibbs molar padrão
ΔG_j	$kJ.mol^{-1}$	Varição da energia livre de Gibbs molar da reação j
ΔH_{298}^0	$kJ.mol^{-1}$	Varição da entalpia molar padrão a 298 K
ΔH	$kJ.mol^{-1}$	Varição da entalpia molar
$\Delta \phi_j$	-	Varição da ordem de reação j
$\Delta \phi_{eq,an}$	V	Diferença de potencial de equilíbrio no ânodo
$\Delta \phi_{eq,ca}$	V	Diferença de potencial de equilíbrio no cátodo
ΔW_0	-	Perda de peso de oxigênio

ΔW_{∞}	-	Perda de peso de oxigênio
ΔW_t	-	Perda de peso de oxigênio
v_{act}	Hz	Frequência de vibração do adsorbato
u_{ij}	-	Fator estequiométrico da espécie i na reação j
η_{2PB}	V	Sobrepotencial da 2PB
η	V	Sobrepotencial da CaC
	-	Eficiência real da CaC
η_{ideal}	-	Eficiência ideal e máxima da CaC
$\eta_{ativação}$	V	Sobrepotencial de ativação da CaC
$\eta_{concentração}$	V	Sobrepotencial de concentração da CaC
η_{ohmico}	V	Sobrepotencial ôhmico da CaC
ρ	kg.m ⁻³	Densidade teórica do material cerâmico
ρ_b	kg.m ⁻³	Densidade bulk do material cerâmico
ρ_r	kg.m ⁻³	Densidade relativa do material cerâmico
ρ_0	kg.m ⁻³	Densidade medida do material cerâmico
ρ_{Bi}	kg.m ⁻³	Densidade do leito catalítico
ρ_{MIEC}	g.cm ⁻³	Densidade molar do MIEC
ρ_{YSZ}	mol.cm ⁻³	Densidade molar da YSZ
μ_f	-	Fator de utilização do combustível
σ	S.cm ⁻¹	Condutividade elétrica do material poroso
σ_0	S.cm ⁻¹	Condutividade elétrica inicial
σ_t	S.cm ⁻¹	Condutividade elétrica no tempo arbitrário
σ_{∞}	S.cm ⁻¹	Condutividade elétrica final
σ_i	S.cm ⁻¹	Condutividade iônica
τ		Adimensional do tempo
$\phi_{eletrodo,an}$	V	Potencial no ânodo
$\phi_{eletrólito,an}$	V	Potencial do eletrólito na interface ânodo-eletrólito
$\phi_{eletrodo,ca}$	V	Potencial no cátodo
$\phi_{eletrólito,ca}$	V	Potencial do eletrólito na interface cátodo-eletrólito
$H_{(MIEC)}$	-	hidrogênio no MIEC
$O_{(MIEC)}$	-	oxigênio no MIEC
$OH_{(MIEC)}$	-	hidroxila no MIEC
$H_2O_{(MIEC)}$	-	água no MIEC
$O_{(YSZ)}^{-2}$	-	oxigênio na YSZ
$H_2O_{(YSZ)}$	-	água na YSZ
$OH_{(YSZ)}^{-}$	-	hidroxila na YSZ
$V_{O(YSZ)}^{**}$	-	vacância de oxigênio na YSZ
	-	hidrogênio no <i>bulk</i> do MIEC
$H_i^{x\cdot}(MIEC)$	-	hidrogênio no <i>bulk</i> da YSZ
$H_i^{\cdot}(YSZ)$	-	oxigênio no <i>bulk</i> da YSZ
$O_{O(YSZ)}^x$	-	oxigênio no <i>bulk</i> do MIEC
$O_{O(MIEC)}^x$	-	vacância de oxigênio no MIEC
$V_{O(MIEC)}^{**}$	-	vacância de oxigênio na YSZ
$V_{(YSZ)}$	-	vacância de hidrogênio na YSZ
$V_{(MIEC)}$	-	vacância de hidrogênio no MIEC

Subscritos

i

j

k

MIEC

YSZ

2PB

3PB

Definição

Espécie

Reação

Substância (MIEC ou YSZ)

Condutor eletrônico e iônico misto

Zircônia dopada com ítria

Fronteira bifásica

Fronteira trifásica

Capítulo 1 Introdução

As tecnologias de Geração Distribuída (GD) têm recebido grande atenção, principalmente nos mercados onde as demandas energéticas caracterizam-se pela busca por elevadas eficiências de geração e qualidade da energia elétrica, de menor potência de geração e com menores impactos ambientais (KOTAMARTY, *et al.*, 2008). Sistemas de geração de energia com células a combustível (CaC) têm sido enfatizados para aplicações no âmbito da GD de energia elétrica, uma vez que as células a combustível são os mais eficientes geradores de energia elétrica conhecidos, quando comparadas às máquinas térmicas. Além disso, têm apresentado perspectivas de redução de custos e de minimização de emissões de poluentes (SERRA *et al.*, 2005).

A Figura 1.1 refere-se à potência instalada (MW) de CaC por aplicação nos últimos cinco anos; o setor estacionário manteve-se com o mais alto número desde 2011, indicando a crescente importância das grandes instalações bem como do elevado número de unidades de microgeração, especialmente adotadas na Ásia. O impacto dos programas de demonstração de FCEV (*fuel cell electric vehicle*) pode ser visto comparando-se o aumento no setor de transporte em 2009 e 2010 com os anos mais recentes. No entanto, as CaC destinadas a aplicações portáteis tem a menor contribuição em termos de MW instalado, devido à pequena quantidade de potência requerida por unidade comercializada.

Nos últimos cinco anos, a América do Norte e a Ásia estão competindo na liderança em termos de MW instalado de CaC por região no mundo. Esse fato pode ser explicado pelo elevado emprego de potência *Premium*, unidades CHP e sistemas UPS¹ (*uninterruptible power supply*) nessas regiões. Em 2012 e 2013 a Ásia, principalmente o Japão emergiu como região dominante em CaC instalada devido à sua adoção de unidades estacionárias (ver Figura 1.2).

¹UPS: é um sistema de alimentação secundário que tem como objetivo fornecer energia estabilizada quando há interrupção na rede primária.

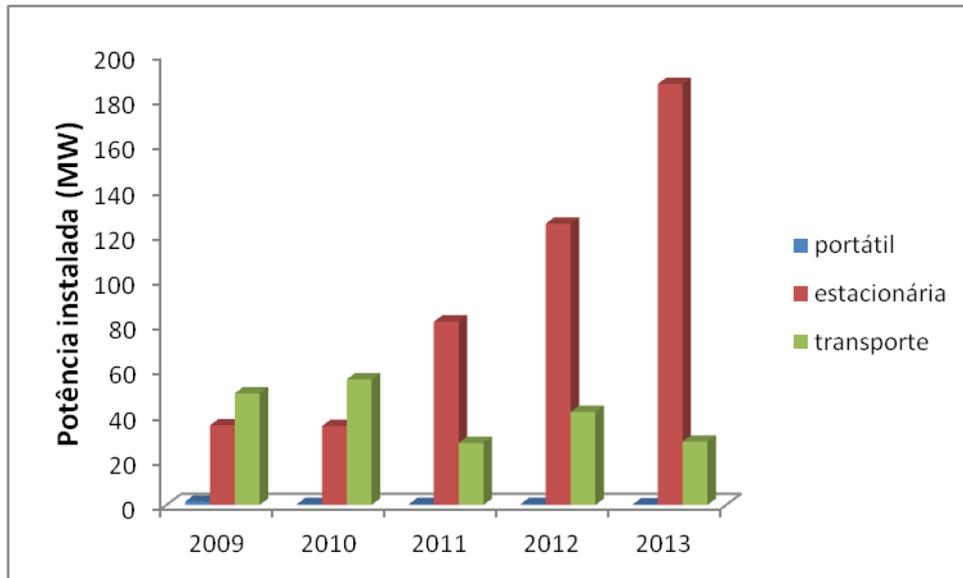


Figura 1.1: Potência instalada de células a combustível por aplicação e por ano (CARTER e WING, 2013).

De acordo com a Tabela 1.11, embora as PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*) tenham contribuído com 50 % das aplicações desde 2009, a presença das grandes unidades MCFC (*molten carbonate fuel cell*) e SOFC colocam as PEMC em ligeiro declínio ou estabilização momentânea e as MCFC lideraram em termos de potência em 2013.

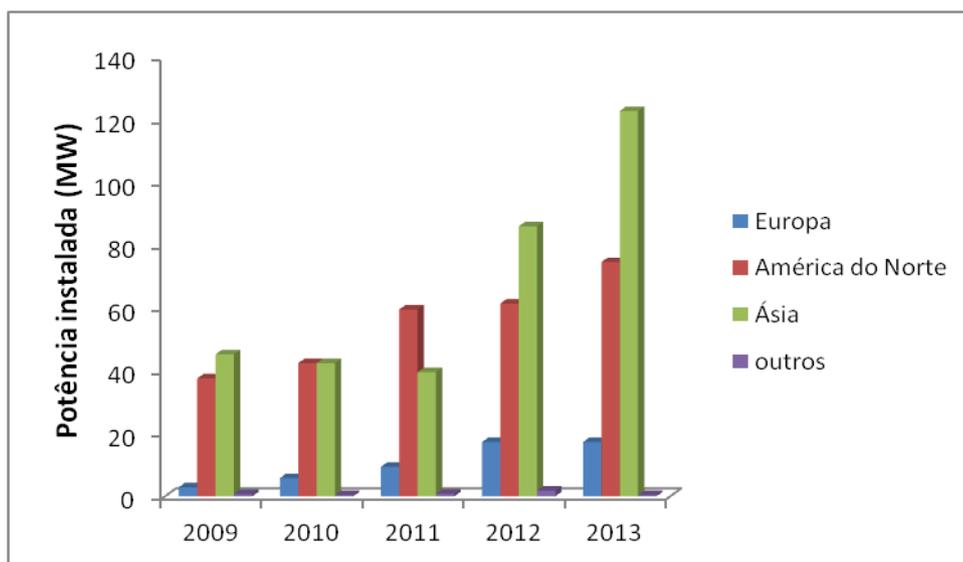


Figura 1.2: Potência instalada de células a combustível por região e por ano

(CARTER e WING, 2013).

Tabela 1.1: Potência instalada por tipo de célula a combustível e por ano. As siglas das nomenclaturas dos tipos de células são oriundas da língua inglesa. Adaptada de

(CARTER e WING, 2013).

Célula a combustível	Potência instalada (MW)				
	2009	2010	2011	2012	2013
PEMFC (membrana trocadora de prótons)	60,0	67,7	49,2	68,3	68,0
DMFC (metanol direto)	1,1	1,1	0,4	0,3	0,2
PAFC (ácido fosfórico)	6,3	7,9	4,6	9,2	7,9
SOFC (óxido sólido)	1,1	6,7	10,6	26,9	47,0
MCFC (carbonato fundido)	18	7,7	44,5	62,0	91,9
AFC (alcalina)	0	0,1	0,1	0,0	0,3

1.1 Justificativa e Motivação

Fenômenos interfaciais relacionados ao transporte de carga elétrica e de massa ao longo e através de interfaces e superfícies controlam essencialmente o desempenho de diversos tipos de dispositivos de geração de energia e as condições físico-químicas destas interfaces condicionam os processos degradativos que limitam a estabilidade e a vida útil destes sistemas. Isto tem-se tornado ainda mais importante com a tendência de estruturação dos materiais em escala nanométrica. As células a combustível de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cell*) constituem uma classe de células a combustível de alta temperatura de operação (tipicamente 850-1000°C) e apresentam grande potencial para emprego em sistemas de cogeração, CHP (*combined heat and power*), e em sistemas híbridos operando em ciclo combinado. Contudo, a atual tendência tecnológica para redução da temperatura de operação das SOFC (para 650-800°C) tem se deparado com dois grandes obstáculos: (i) a significativa redução da condutividade iônica do eletrólito, e (ii) a igualmente significativa desativação dos eletrodos.

Por mais de quarenta anos os compósitos (*cermet*) de Ni-YSZ tem sido os ânodos dominantes aplicados às SOFC tanto devido a sua excelente atividade catalítica com o combustível hidrogênio, elevada condutividade eletrônica, razoável condutividade iônica e estabilidade sob as condições operacionais típicas das SOFC de altas temperaturas, como também devido ao seu relativo baixo custo de fabricação. Entretanto, há muitas limitações para o uso de Ni-YSZ como material anódico incluindo, principalmente a incompatibilidade com hidrocarbonetos combustíveis. Ni é um excelente catalisador para a quebra das ligações C-C; como consequência, carbono é depositado na superfície do Ni, seguindo da sua difusão fora da partícula de Ni, gerando filamentos de carbono. A formação de carbono é a principal causa da degradação do ânodo Ni-YSZ.

Além disso, no ânodo convencional Ni-YSZ, a fronteira trifásica (3PB, *three phase boundary*) é constituída pela valência formada na YSZ (condutor iônico), pela variação do número de oxidação do Ni/YSZ (condutor eletrônico) e pelo gás combustível, sendo, na prática, uma região muito pequena frente ao total do ânodo. Assim, há a necessidade de otimização do ânodo com o intuito de maximizar as regiões que efetivamente participam dos processos reacionais e difusionais, atribuindo-se, p. ex., duas funções a um único material, constituindo, assim, o denominado condutor eletrônico e iônico misto (MIEC, *mixed ionic-electronic conductor*), o qual apresenta em toda a sua

superfície regiões simultânea de condutividades iônica e eletrônica. Além disso, há lacunas na literatura de mecanismos reacionais e modelagem para o ânodo MIEC.

1.2 Objetivos

O principal objetivo da presente tese é modelar, de forma unidirecional e isotérmica, e simular o transporte iônico e eletrônico de estruturas bicamadas ânodo (MIEC)/eletrólito empregadas em células a combustível do tipo SOFC, as quais, em virtude de constituição material, tendem a apresentar elevadas eficiência e estabilidade. Além disso, os objetivos específicos são:

- Selecionar um material MIEC alternativo ao ânodo convencional de *cermet* Ni-YSZ;
- Avaliar possíveis relações entre as propriedades físico-químicas da estrutura bicamada MIEC/eletrólito e o desempenho da SOFC;
- Compreender os fenômenos de superfície envolvidos no funcionamento de células a combustível tipo óxido sólido;
- Apontar estratégias para redução da temperatura da operação.

1.3 Organização da Tese

Esta tese está dividida em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica a respeito do tema. A metodologia desenvolvida neste trabalho é apresentada no Capítulo 3, o qual é composto pela modelagem unidirecional do transporte iônico e eletrônico na estrutura bicamada MIEC/eletrólito. Os resultados desses estudos de modelagem e simulação encontram-se no Capítulo 4. Finalizando com as conclusões no Capítulo 5.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta primeiramente uma revisão a respeito da fundamentação teórica das células a combustível em geral, bem como seu modo de funcionamento, descrevendo também os tipos de CaC de acordo com o tipo de eletrólito empregado, elucidando características tais como condições de operação, íons de transporte, reações eletroquímicas, tolerância a CO e CO₂, potência gerada e eficiência.

A revisão bibliográfica acerca da avaliação do desempenho da célula a combustível apresenta as principais considerações relativas à eficiência térmica e a eficiência real relacionando-as com os sobrepotenciais (perdas) e com a curva de polarização das CaC.

O estado da arte das células a combustível de óxido sólido é descrito em um terceiro item. Na sequência é feita uma detalhada revisão bibliográfica relativa aos ânodos das SOFC. Nessa etapa são apresentados os principais ânodos alternativos ao "cermet" de Ni/YSZ encontrados na literatura e estudos de como as características desses materiais tais como, estabilidade frente à redução de temperatura, coeficientes de expansão térmica compatíveis com os outros componentes da SOFC, temperatura de operação, atividade catalítica, porosidade, métodos de preparo, tolerância à deposição de carbono, formação de vacâncias, etc., podem influenciar na estabilidade do material, na condutividade elétrica (eletrônica + iônica) e na densidade de potência gerada na CaC.

Para completar a revisão bibliográfica um estudo acerca da modelagem matemática e mecanismos de condução no cátodo MIEC e no ânodo convencional das SOFC é apresentado em um item final desse capítulo. Esta modelagem serviu de base para abordagem proposta nesta tese.

2.1 Fundamentação teórica das CaC

Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte a energia de uma reação eletroquímica diretamente em energia elétrica, não envolvendo ciclos termodinâmicos de conversão indireta. É um conversor de energia (não há combustão) e

gerador de energia elétrica. Serve para gerar energia elétrica com elevada eficiência e menor impacto ambiental, em aplicações estacionárias, móveis/veiculares e portáteis (SERRA *et al.*, 2005, LARMINE e DICKS, 2003).

Uma CaC é composta basicamente por dois eletrodos: o ânodo (sede da oxidação) e o cátodo (sede da redução), os quais são separados por um eletrólito. O combustível (agente redutor) é alimentado no ânodo e o agente oxidante (ar ou oxigênio) é alimentado no cátodo. As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos produzindo uma corrente elétrica pelo circuito externo à CaC. A Figura 2.1 apresenta um esquema geral simplificado de uma célula a combustível.

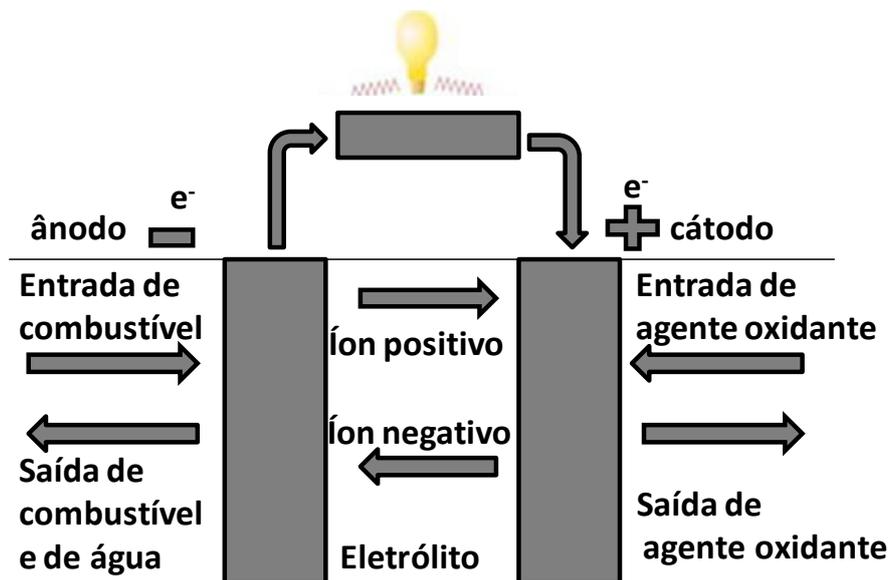


Figura 2.1: Esquema de funcionamento básico de uma célula a combustível. Baseado em SOUZA (2009).

Há diferentes tipos de CaC que são geralmente classificadas de acordo com o eletrólito empregado, exceto a CaC de metanol direto (DMFC) que é classificada de acordo com o combustível empregado. O eletrólito pode ser líquido, um polímero condutor de cátions saturado com um líquido, ou um sólido. O tipo de eletrólito determina a temperatura de operação da CaC, a natureza e a pureza do combustível e do oxidante que podem ser empregados (SOUZA, 2009). A Tabela 2.1 mostra os tipos de CaC relacionadas com os tipos de eletrólitos, faixa de temperatura de operação, faixa típica de eficiência elétrica e restrições impostas.

Tabela 2.1: Principais características das CaC. Adaptada de (SERRA *et al.*, 2005).

Tipo	Eletrólito	Íon de transporte	Temperatura (°C)	Eficiência (%)	Restrições
AFC (Alcalina)	KOH	OH ⁻	50-120	45-65	Intolerante ao CO ₂ (< 50 ppm)
PAFC (Ácido Fosfórico)	H ₃ PO ₄	H ⁺	180-210	40-50	Moderadamente tolerante ao CO (< 2%)
PEMFC (Membrana Trocadora de Prótons)	H ₂ SO ₃ em Polímero	H ⁺	60-110	35-55	Intolerante ao CO (<10 ppm)
DMFC (Metanol Direto)	H ₂ SO ₃ e H ₂ SO ₄ em Polímero	H ⁺	45-110	40-50	Intolerante ao CO (< 20 ppm)
MCFC (Carbonato Fundido)	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	CO ₃ ⁻²	600-800	50-65	Totalmente tolerante ao CO
SOFC (Óxido Sólido)	ZrO ₂ (YSZ)	O ⁻²	500-1000	50-65	Totalmente tolerante ao CO

A Tabela 2.2 sumariza outras características pertinentes a cada tipo de CaC, tais como: tipo de reforma do combustível, o combustível empregado, as reações anódica e catódica e a densidade de potência tipicamente gerada.

Tabela 2.2: Características das CaC. Adaptada de (SERRA *et al.*, 2005).

Tipo	Reforma do Combustível	Combustível	Reação Anódica e Reação Catódica	Densidade de Potência (W.cm ⁻²)
AFC	Externa	H ₂	$\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}$ $\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} = 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	0,08-0,10
PAFC	Externa	Gás natural ou H ₂	$\text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{H}^{+} + 2\text{e}$ $\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,17-0,30
PEMFC	Externa	H ₂	$\text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{H}^{+} + 2\text{e}$ $\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$	0,80-1,0
DMFC	Interna	CH ₃ OH	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CO}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}$ $\frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e} = 3\text{H}_2\text{O}$	0,06-0,20
MCFC	Externa ou interna	Gás natural, H ₂ + CO, outros	$\text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_3^{-2}(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{e}$ $\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{e} = \text{CO}_3^{-2}(\text{aq})$	0,10-0,50
SOFC	Externa ou interna	Gás natural, H ₂ + CO, H ₂ , outros	$2\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{O}^{-2}(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4\text{e}$ $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e} = 2\text{O}^{-2}(\text{aq})$	0,20-0,70 (YANOVSKIY e BAYKOV, 2013)

2.2 Desempenho das células a combustível

O máximo trabalho elétrico (W_{el}) obtido em uma CaC operando a temperatura e pressão constante é dado pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação

eletroquímica (LARMINE e DICKS, 2003, NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2004):

$$W_{el} = \Delta G = -zFE \quad (2.1)$$

em que z é o número de elétrons, F é a constante de Faraday e E é o potencial ideal da CaC.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \frac{f^\gamma f^\delta}{f^\alpha f^\beta} \quad (2.2)$$

em que ΔG_0 é a energia livre molar padrão a pressão de 1 atm e 298,15 K, f^γ e f^δ é a fugacidade dos reagentes; f^α e f^β é a fugacidade dos produtos.

Substituindo (2.2) em (2.1):

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f^\gamma f^\delta}{f^\alpha f^\beta} \quad (2.3)$$

Ou generalizando, obtêm-se a equação de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod[\text{fugacidade dos reagentes}]}{\prod[\text{fugacidade dos produtos}]} \quad (2.4)$$

em que E_0 é o potencial padrão ideal a 298 K resultante da soma dos potenciais das semi-reações eletroquímicas no ânodo e no cátodo (Tabela 2.2). Para uma CaC em cuja reação global H_2 reage com O_2 formando H_2O líquida, E_0 é igual a 1,229 V; formando H_2O vapor, E_0 é igual a 1,18 V, e a diferença entre esses dois potenciais é proporcional ao calor de vaporização da H_2O .

As células a combustível operam em pressões suficientemente baixas e, portanto, a fugacidade pode ser aproximada pelas pressões parciais dos gases (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2004).

A eficiência térmica ideal de uma CaC operando reversivelmente é definida pela quantidade de energia produzida ($W_{el}=\Delta G$) relativa à mudança de entalpia, ΔH , entre os produtos e reagentes:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.5)$$

A eficiência de uma CaC é baseada na variação da energia livre padrão e da entalpia da reação:



Considerando a formação de água líquida e a partir de valores tabelados a 298 K tem-se a eficiência ideal máxima da CaC:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (2.7)$$

Para outras reações eletroquímicas são calculadas diferentes eficiências ideais (teóricas). Curiosamente, a oxidação eletroquímica do carbono possui ΔG (394,37 kJ.mol⁻¹) maior que ΔH (393,51 kJ.mol⁻¹), e conseqüentemente a eficiência ideal é ligeiramente maior que 100% (100,22%) (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2004).

A eficiência real é expressa em termos da relação entre a tensão (ou potencial) da CaC e a tensão ideal. Assim a eficiência térmica da reação H₂/O₂ em termos da tensão real, e considerando $E_{\text{ideal}}=1,229$ V:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\text{Energia útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potência útil}}{(\Delta G / 0,83)} = \frac{E_{\text{real}} I}{E_{\text{ideal}} I / 0,83} \\ \eta &= \frac{0,83E_{\text{real}}}{E_{\text{ideal}}} = \frac{0,83E_{\text{real}}}{1,229} = 0,675E_{\text{real}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

em que I é a corrente disponibilizada pela CaC, e E_{real} é a tensão real da CaC considerando os sobrepotenciais.

Na Equação (2.8) é considerada a conversão completa do combustível na CaC. Entretanto o combustível tipicamente não é totalmente convertido, e a eficiência deve ser multiplicada pelo fator de utilização do combustível μ_f (LARMINE e DICKS, 2003):

$$\eta = 0,675E_{\text{real}} \cdot \mu_f \quad (2.9)$$

A tensão real da CaC é menor do que a ideal porque há vários tipos de perdas irreversíveis. Essas perdas são também referidas como polarização ou sobrepotencial. Alguns fenômenos que contribuem para essas irreversibilidades são (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2004):

- Sobrepotencial de ativação: Essas perdas dependem das reações, das microestruturas dos materiais eletrocatalíticos, da atividade dos reagentes e são pouco influenciadas pela densidade de corrente.
- Sobrepotencial ôhmico: Essas perdas são causadas pela resistência iônica no eletrólito e nos eletrodos, pela resistência eletrônica nos eletrodos, nos coletores de correntes e interconectores e resistências de contato. Perdas ôhmicas são

proporcionais à densidade de corrente e dependem do material selecionado, do projeto de construção do empilhamento de CaC e da temperatura.

- Sobrepotencial por transporte: São resultantes das taxas limitantes do transporte de massa dos reagentes e dependem fortemente da densidade de corrente, da atividade dos reagentes e da estrutura dos eletrodos.

É comum construir a Equação (2.10) que reúne todas as irreversibilidades (LARMINE e DICKS, 2003).

$$E_{\text{real}} = E_{\text{ideal}} - \eta_{\text{ativação}} - \eta_{\text{ôhmico}} - \eta_{\text{transporte}} \quad (2.10)$$

No diagrama tensão versus densidade de corrente, e potência versus densidade de corrente especialmente os efeitos dos três tipos de perdas são distinguidos como ilustrado na Figura 2.2.

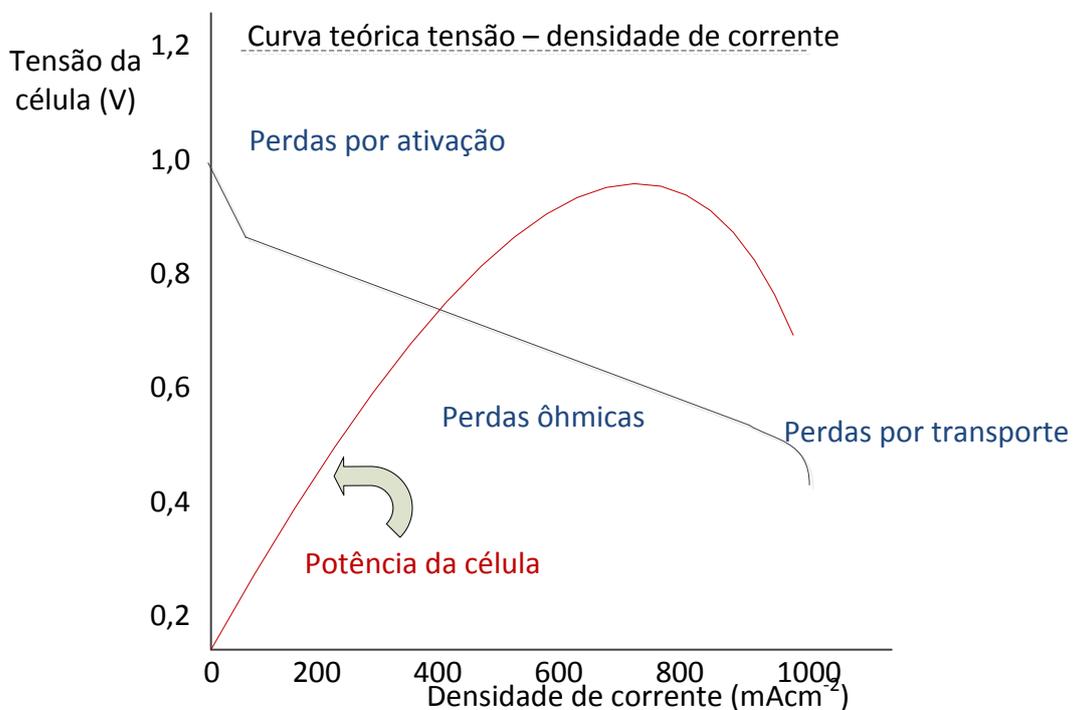


Figura 2.2: Curva de polarização típica de uma célula a combustível.

2.3 Células a combustível de óxido sólido

Dentre os tipos de CaC, as SOFC possuem alto potencial comercial devido a sua elevada eficiência e densidade de energia, e a sua flexibilidade no emprego de diversos combustíveis, tornando possível a operação tanto com hidrogênio como com hidrocarbonetos (BANSAL *et al.*, 2009).

Células a combustível de óxido sólido (SOFC, Figura 2.3) convencionais possuem um eletrólito (sólido) que é um óxido metálico não poroso, normalmente ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 (YSZ). Tipicamente o ânodo é um *cermet* (compósito) de Ni-YSZ e o cátodo é manganita de lantânio ($LaMnO_3$) dopada com Sr (Energy, 2004). A fronteira trifásica (3PB, *three phase boundary*) é constituída pela valência formada na YSZ (condutor iônico), pela variação do número de oxidação do Ni-NiO (condutor eletrônico) e pelo gás combustível, sendo, na prática, uma região muito pequena frente ao total do ânodo. A concentração de vacância de oxigênio, $V_{O(YSZ)}^{**}$, se restringe apenas a região interfacial ânodo/eletrólito.

As SOFC convencionais operam em elevadas temperaturas (800-1000 °C). Atualmente há um elevado interesse no desenvolvimento de SOFC de temperatura intermediária (IT-SOFC 600 – 800 °C) a fim de reduzir o custo de fabricação dessas CaC. Entretanto, a principal dificuldade de operação das IT-SOFC é a significativa redução de seu desempenho em relação às SOFC, principalmente, devido à redução da condução dos íons O^{2-} e à elevada polarização do cátodo (TAROCO *et al.*, 2011).

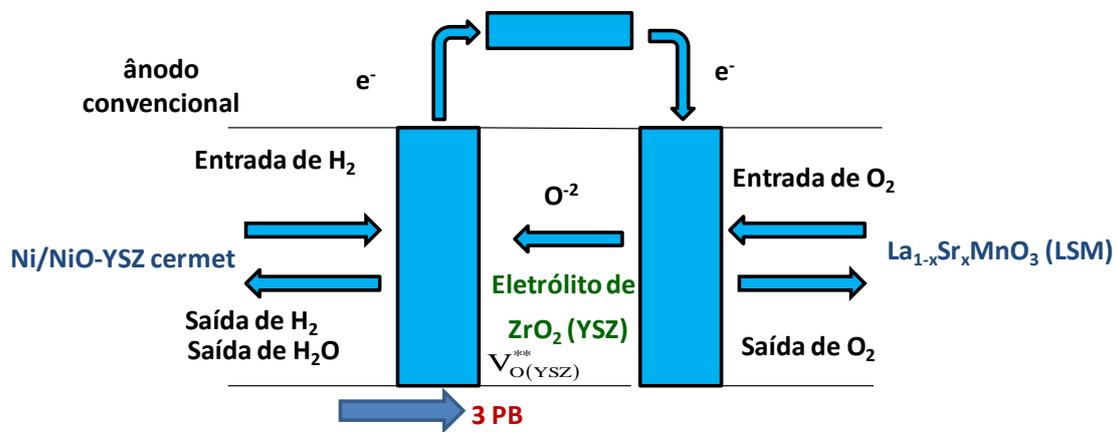


Figura 2.3: Representação do estado da arte de SOFC.

2.4 Eletrólitos das SOFC

O eletrólito é o componente das células a combustível responsável pela condução de íons entre os eletrodos e pelo bloqueio da condução eletrônica, forçando os elétrons a fluir por um circuito externo. Há três tipos de eletrólitos que se diferem pelo mecanismo de transporte iônico: aniônico, protônico, ou misto. No entanto, a maioria das CaC de alta temperatura opera via condução do íon O^{2-} do ar para o eletrodo alimentado com o combustível. Essa condução ocorre devido à presença de vacâncias dos íons oxigênio, e,

portanto, os cristalitos do eletrólito devem ter sítios aniônicos desocupados. A energia requerida para a migração do íon oxigênio de um sítio para outro sítio vizinho desocupado deve diminuir (FARO *et al.*, 2009).

Para uma operação satisfatória, o eletrólito deve atender os seguintes critérios básicos (FERGUS *et al.*, 2009):

- Condutividade iônica maior que $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ na temperatura de operação;
- Condutividade eletrônica desprezível (número de transportadores eletrônicos próximo de zero);
- Elevada densidade para promover a impermeabilidade aos gases;
- Estabilidade química em amplas faixas de temperatura e de pressão parcial de oxigênio;
- Resistência à fratura maior que 400 MPa na temperatura ambiente;
- Coeficiente de expansão térmica (TEC) compatível com os dos eletrodos e com dos outros materiais da CaC;
- Interação química desprezível com os materiais do eletrodo sob as condições de temperatura e pressão durante a operação e a fabricação, a fim de evitar a formação de interfaces bloqueadas;
- Capacidade para ser processado como uma camada fina (espessura menor que 30 μm).

Materiais cerâmicos a base de zircônia têm sido investigados como eletrólitos para uso em SOFC de temperaturas elevadas. Na temperatura ambiente a zircônia é monoclinica, enquanto que a 1170 °C ocorre transição de fase para a estrutura tetragonal. Acima de 2370 °C ocorre a formação da estrutura cúbica do tipo fluorita. A fase cúbica permanece até a temperatura de fusão (2680 °C). O processo de dopagem aumenta a concentração de vacâncias e, conseqüentemente, melhora a condutividade iônica. Os principais dopantes da zircônia são CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃, Sm₂O₃ e Yb₂O₃ (Tabela 2.3). Entre eles o mais utilizado é a Y₂O₃ seguido do Sc₂O₃.

A condutividade da zircônia depende da concentração do dopante. Muitos estudos mostram que a condutividade da zircônia aumenta com adição de até 8 % (mol) de Y₂O₃ e decresce em presença de maiores teores. (Y₂O₃)_{0,08}(ZrO₂)_{0,92} (YSZ) é o eletrólito mais empregado como material de SOFC em temperatura elevada de operação devido a sua elevada condutividade iônica e estabilidade em ambientes oxidantes e redutores. Além

disso, a YSZ é estável quando está em contato com os outros materiais em temperaturas acima de 1000 °C (TAROCO *et al.*, 2011).

Tabela 2.3: Valores de condutividade iônica (σ_i) e energia de ativação da zircônia estabilizada com diferentes cátions. Adaptada de (TAROCO *et al.*, 2011).

Dopante	Conteúdo (% mol)	σ_i a 1000 °C (S.cm ⁻¹)	Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)
Y ₂ O ₃	8	10	96
Sc ₂ O ₃	10	5,8	92
Yb ₂ O ₃	10	11	82
Sm ₂ O ₃	10	25	62

As SOFC com eletrólito de YSZ operam satisfatoriamente apenas em temperaturas superiores a 850 °C. Eletrólitos de CeO₂ e LaGaO₃ mostraram-se promissores como substitutos da YSZ nas IT-SOFCs. Quando comparada à zircônia estabilizada, a céria dopada apresenta condutividade iônica de uma ordem de magnitude maior na mesma temperatura de operação. Isso ocorre porque o raio iônico do Ce⁺⁴ (0,87 Å) é maior que do Zr⁺⁴ (0,72 Å), produzindo uma estrutura mais aberta e, conseqüentemente, facilitando a condução dos íons oxigênio (FARO *et al.*, 2009). No entanto, o Ce⁺⁴ gera menor formação de vacâncias do que o Zr⁺⁴.

Diferentemente da zircônia, a céria apresenta uma estrutura do tipo fluorita desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão (2400 °C). Nesse caso, a única função do dopante é o aumento da condutividade iônica através da formação de vacâncias. Os principais cátions utilizados para céria são: Gd⁺³, Sm⁺³ e Y⁺³. Entre eles o Gd⁺³ é o mais empregado. O tamanho dos raios dos íons Gd⁺³ e Ce⁺⁴ são os mais próximos, assim o dopante Gd apresenta menor *stress* interno na rede cristalina e conseqüentemente menor energia de ativação para a condução do íon O²⁻. A composição de Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} tem sido a mais promissora para aplicações em IT-SOFC devido a sua elevada condutividade a 500°C (Tabela 2.4).

Tabela 2.4: Condutividade iônica com os principais dopantes da céria em diferentes temperaturas. Adaptada de (STEELE, 2000).

Composição	Dopante	σ_i a 500 °C (S.cm ⁻¹)	σ_i a 600 °C (S.cm ⁻¹)	σ_i a 700 °C (S.cm ⁻¹)
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	Gd ⁺³	0,0095	0,0253	0,0544
Ce _{0,9} Sm _{0,1} O _{1,95}	Sm ⁺³	0,0033	0,0090	0,0200
Ce _{0,887} Y _{0,113} O _{1,9435}	Y ⁺³	0,0087	0,0344	0,1015
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	Gd ⁺³	0,0053	0,0180	0,0470

Além da elevada condutividade iônica, céria dopada com gadolína (GDC) é também compatível com o cátodo (La,Sr)(Co,Fe)O₃ (LSCF, cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio) já que a reação química entre esses materiais é desprezível e os valores dos coeficientes de expansão térmica (TEC) são similares (DUTTA *et al.*, 2009). Entretanto, Ce⁺⁴ se reduz à Ce⁺³ em atmosferas redutoras e em temperaturas elevadas, o que provoca o decréscimo da condutividade elétrica (e mudanças de fases), à redução da tensão de circuito aberto e ao aumento do consumo de combustível e, conseqüentemente, à diminuição do desempenho da SOFC (STEELE, 2000).

2.5 Cátodos das SOFC

O cátodo é o eletrodo da SOFC onde ocorre a reação eletroquímica de redução do oxigênio, e por isso ele deve apresentar as seguintes características (FERGUS *et al.*, 2009, SUN *et al.*, 2010):

- Adequada porosidade (aproximadamente 30-40%) para permitir a difusão de oxigênio;
- Compatibilidade química com outros componentes (eletrólito e interconectores) sob as condições de operação;
- TEC compatível com os dos outros componentes;
- Estabilidade química e microestrutural sob a atmosfera oxidante durante a fabricação e a operação;
- Baixo custo;
- Elevada atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio;
- Adesão à superfície do eletrólito;
- Elevada condutividade eletrônica e iônica.

Nas IT-SOFC, a baixa temperatura reduz a degradação por oxidação, possibilitando o uso de interconectores metálicos. Por outro lado, a cinética do eletrodo torna-se mais lenta resultando em elevadas resistências de polarização interfacial, especialmente no cátodo. As perdas por polarização (sobrepotenciais) no cátodo podem ser minimizadas pela seleção de materiais apropriados e otimização da microestrutura interfacial. A escolha do material catódico é fortemente dependente do material do eletrólito para evitar reações químicas interfaciais indesejáveis. Além disso, o cátodo e o eletrólito devem ter TEC compatíveis. A reação no cátodo pode ser descrita como:



Em SOFC convencionais considera-se que as reações eletroquímicas ocorrem somente na 3PB, as quais são os sítios em que o íon condutor oxigênio, o condutor eletrônico e a fase gás estão em contato (Figura 2.4).

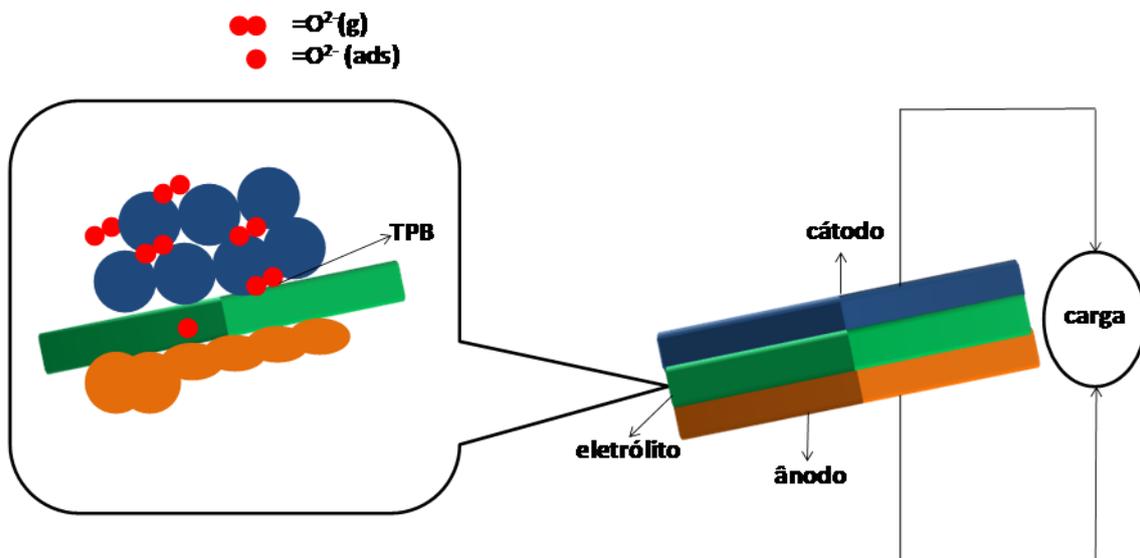


Figura 2.4: Fronteira trifásica (3PB). Adaptada de (TAROCO *et al.*, 2011).

O cátodo é essencialmente uma estrutura porosa que deve realizar o transporte de massa mais rápido possível dos gases reagentes e produtos. Manganita de lantânio dopada com estrôncio ($La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_3$) é um semiconductor do tipo p e é o material mais comumente utilizado como cátodo para SOFC. Entretanto, há outros materiais que também apresentam estrutura do tipo perovskita, mas que exibem condutividade iônica e eletrônica mista. Essa característica é importante quando a SOFC opera em baixa temperatura (650 °C), e, portanto, a polarização do cátodo aumenta com o decréscimo da temperatura, nesse sentido o uso de materiais do tipo MIEC torna-se vantajoso. As

perovskitas tais como: ferrita de lantânio dopada com estrôncio, cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e semicondutores do tipo n exibem melhor atividade electrocatalítica que o material catódico do estado da arte (manganita de lantânio dopada com estrôncio), visto que esses materiais são MIEC (LARMINE e DICKS, 2003).

Existem muitos estudos sobre cátodos e eletrólitos para SOFC, mas o foco da presente tese está relacionado aos materiais anódicos MIEC e a estrutura bicamada ânodo/eletrólito.

2.6 Ânodos das SOFC

O desempenho das SOFC depende da estrutura do ânodo, a qual é determinada pelo processo de fabricação; além disso, as reações electroquímicas são diferentes das reações químicas heterogêneas convencionais em muitos aspectos. Desse modo, é necessário estudar como o ânodo opera em escalas microscópica e nanoscópica. Num ânodo convencional (*cermet*) as reações electroquímicas ocorrem somente na 3PB que é definida como um conjunto de sítios onde a fase condutora do íon oxigênio (eletrólito), a fase do metal condutor e o gás combustível se encontram. Caso os íons do eletrólito, ou as moléculas do gás combustível não alcancem o sítio de reação, ou ainda se os elétrons não podem ser removidos do sítio, então a 3PB não é capaz de contribuir para o bom desempenho da SOFC.

Por mais de quarenta anos os compósitos de Ni-YSZ têm sido os principais ânodos aplicados às SOFC tanto devido á sua excelente atividade catalítica com o combustível hidrogênio, á elevada condutividade eletrônica, á razoável condutividade iônica e estabilidade sob as condições de operações das SOFC, como também devido ao seu relativo baixo custo de fabricação. Entretanto, há muitas limitações para o uso de Ni-YSZ como material anódico incluindo, principalmente, a formação de carbono com a quebra da ligação C-C com a utilização de hidrocarbonetos. Ni é um excelente catalisador; como consequência, carbono é depositado na superfície do Ni, dissolvendo-se na estrutura da partícula do Ni e levando a formação de filamentos de carbono (TORABI e ETSELL, 2012).

Comparando a Figura 2.5 com a Figura 2.3, pode-se notar que a região de vacância de oxigênio, empregando MIEC como ânodo, não está apenas restrita a região

interfacial ânodo/eletrólito $V_{O(YSZ)}^{**}$, mas também está presente ao longo da espessura do ânodo (l_a) $V_{O(MIEC)}^{**}$.

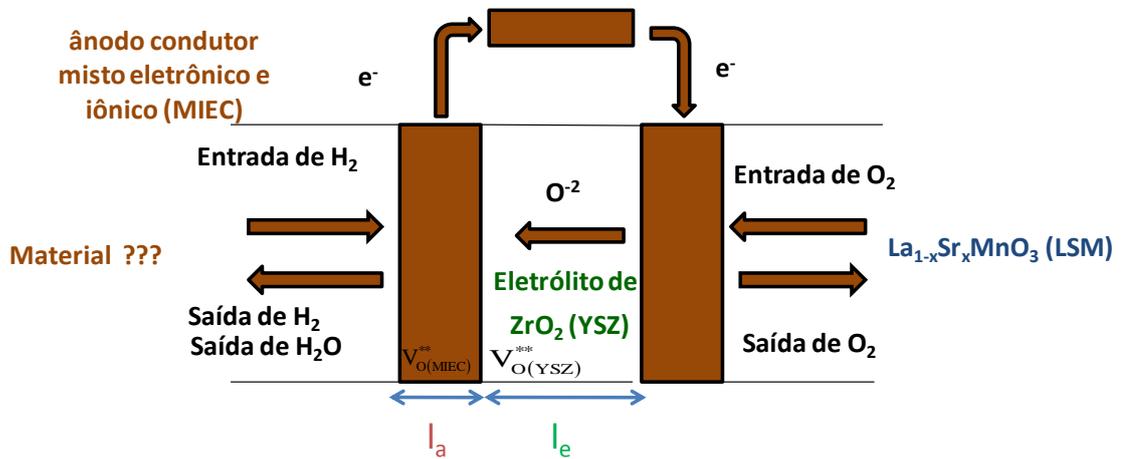


Figura 2.5: Representação da SOFC empregando MIEC como ânodo.

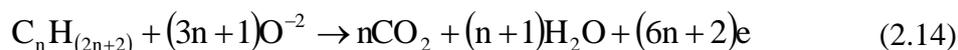
Os grãos de YSZ constituem um suporte o qual atua como inibidor à sinterização dos pós de Ni durante a operação da SOFC, já que o TEC do Ni, $16,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, é maior que o da YSZ ($11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), dessa forma o uso de YSZ torna o TEC do composto Ni/YSZ próximo dos outros componentes da CaC. Além disso, melhora a condutividade iônica do material. A proporção percentual em volume de Ni e YSZ varia de 36:65 até 55:45. Essa proporção influencia diretamente na condutividade do material ($\sim 0,1$ a $10^3 S \cdot cm^{-1}$) devido à elevada condutividade eletrônica do Ni (TAROCO *et al.*, 2011).

O envenenamento do anodo Ni/YSZ por impurezas contendo enxofre na corrente de H_2 foi estudado utilizando impedância eletroquímica (IE) e método de polarização em corrente contínua (CC). Há modelos que descrevem a perda de desempenho do eletrodo devido à presença de H_2S , no entanto, segundo MATSUZAKI e YASUDA (2000) o mecanismo exato, responsável pela perda de desempenho não estava claramente definido pela falta de dados experimentais nessas condições específicas. A resistência de polarização e o sobrepotencial do eletrodo aumentaram quando a concentração de H_2S excedeu 0,05, 0,5 e 2 ppm a 1023, 1173 e 1273 K respectivamente. O tempo necessário para que o sulfeto influencie na saturação foi aproximadamente 3h e 20min, 2h e 30min, e 1h a 1023, 1173 e 1273 K respectivamente. Embora haja muitos benefícios na redução da temperatura de operação, deve ser considerado que em

temperaturas baixas os sulfetos podem ser fortemente absorvidos na superfície do eletrodo anódico da SOFC e degradar a resistência contra as impurezas (sulfetos) reduzindo a condutividade em função da degradação microestrutural. Mais tarde isso foi confirmado segundo trabalho de LUSSIER *et al.* (2008) o qual mostrou um mecanismo que revela a degradação dos ânodos de Ni/YSZ e Ni/GDC expostos a H₂S, comprometendo, dessa forma, a condutividade elétrica do ânodo e, conseqüentemente, o desempenho da SOFC.

Segundo FLORES e RODRÍGUEZ (2012), TAROCO *et al.* (2011), em geral o ânodo deve atender os seguintes requisitos:

- Condutividade eletrônica elevada ($\sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$);
- Estabilidade química a baixas pressões parciais de oxigênio (10^{-20} bar) e com os demais componentes da CaC (eletrólito e interconector);
- Elevada atividade catalítica para a reação de oxidação do gás combustível selecionado;
- Coeficiente de expansão térmica similar aqueles dos demais componentes;
- Capacidade de evitar a deposição de carbono;
- Otimização da microestrutura de transporte elétrico (iônico+eletrônico);
- Estabilidade em meios redutores;
- Deve ser fino suficiente para o transporte de massa e minimizar as perdas ôhmicas, mas também ter certa espessura para distribuir a corrente elétrica;
- Porosidade adequada (20-40%) para o suprimento de combustível e remoção do produto da reação.
- O ânodo além de prover a reação eletroquímica de oxidação do combustível, deve também transferir a carga. Essa transferência é causada pela diferença de potencial entre o ar e o combustível presentes na CaC. Os ânions de oxigênio migram, através do eletrólito, do cátodo para o ânodo onde eles são consumidos pela oxidação do combustível de acordo com as reações a seguir (SUN e STIMMING, 2007):



Sabendo que 2 elétrons são transferidos para cada mol de água e CO₂ formados, Equações (2.12) e (2.13) respectivamente. A vazão molar de formação de água e de CO₂ pode ser determinada pela Lei de Faraday (Equações (2.15) e (2.16)). Detalhes sobre o desenvolvimento dessas equações podem ser encontrados em CURI (2011).

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{i}{2F} \quad (2.15)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{i}{2F} \quad (2.16)$$

em que i é a corrente drenada por uma carga acoplada à CaC unitária e F é a constante de Faraday.

A seguir serão apresentados os diferentes ânodos de SOFC encontrados na literatura.

2.6.1 Âodos do tipo perovskita

As estruturas cristalinas do tipo perovskita são representadas pela fórmula estrutural ABO₃ (Figura 2.6), na qual o sítio A representa íons de terras raras, metais alcalinos, alcalinos terrosos ou outros íons volumosos, como Pb⁺² e Bi⁺³ e o sítio B representa íons de metais de transição 3d, 4d ou 5d. Cátions com grandes raios iônicos encontram-se dodecacoordenados e ocupam sítios A da estrutura perovskita. Cátions que possuem raios iônicos menores encontram-se hexacoordenados. O elemento do sítio A e os oxigênios formam um empacotamento cúbico fechado, no qual B está inserido nos espaços octaédricos. Substituições parciais dos sítios A e B geram óxidos complexos (LIMA, 2008).

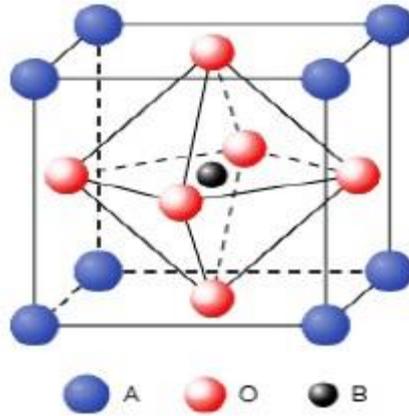


Figura 2.6: Esquema típico de uma estrutura do tipo perovskita (VARGAS *et al.*, 2007).

VASHOOK *et al.* (2002) sintetizaram uma série de compostos do tipo perovskita $\text{La}_{1-a}\text{Ca}_a\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ pela técnica de reação do estado sólido (temperatura final de 1350 °C). O aumento do percentual de Ca diminui a estabilidade térmica dos óxidos relacionada à dissociação de oxigênio. A condutividade máxima observada foi de 50 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ao ar e na perovskita com composição $a=0,95$. Essa composição de Ca corresponde a uma razão de $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+4} = 1$, estequiometria de oxigênio $(3-\delta)=3$ e os estados de oxidação dos íons La, Ca e Ti de +3, +2 e +4 respectivamente. Em atmosfera redutora, a condutividade máxima é observada com $a=0,6$, correspondendo à razão de $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4} = 1$, estequiometria de oxigênio $(3-\delta)=2,92$ e os estados de oxidação dos íons La, Ca e Ti de +3, +2 e +3 respectivamente. A mudança de condutividade do $\text{La}_{1-a}\text{Ca}_a\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ do tipo n para o tipo p ocorre com o aumento do conteúdo de Ca de $a=0,7$ para $a=0,9$. Além disso, uma mudança no tipo de condutividade com $a=0,8$ foi observada em atmosferas extremamente redutoras $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$, onde condutividade é do tipo n (inclinação da reta $\log(\sigma)$ versus $\log(p_{\text{O}_2})$ é negativa), enquanto que em atmosferas oxidantes $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ torna-se um condutor do tipo p.

Em outro trabalho de VASHOOK *et al.* (2003) duas séries de compostos do tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,2-1$) e $\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,2-1$) foram sintetizadas pela técnica de reação do estado sólido (temperatura final de 1350 °C). A perovskita $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{TiO}_3$ revelou estrutura tetragonal entre 470 K e 1070 K, e cúbica a 1170 K. A estrutura da perovskita $\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ é estabilizada com pequenas quantidades de Ca antes dos titanatos correspondentes de Pb ($\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$), Al ($\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Al}_x\text{TiO}_3$) e Nb ($\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$) serem estabilizados. Defeitos pontuais La'_{Ca} , Ti'_{Ti} e $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ são considerados para $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. A condução do tipo n pode ser

explicada pela criação de defeitos, associada à redução de Ti^{+4} a Ti^{+3} e pela remoção do oxigênio (2.17):



HUANG *et al.* (2006 (a)) mostraram que cada vacância de oxigênio reduz 2 moles de Mo^{+6} a Mo^{+5} , proporcionando boa condutividade eletrônica aos ânodos $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ e $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$. Nesse mesmo trabalho, verificou-se que a condutividade eletrônica decresce com o aumento da pressão parcial do O_2 , porém a condutividade do $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ foi mais sensível à variação de pressão.

No trabalho de LEPE *et al.* (2005), óxidos com a fórmula geral $Ln_{2/3-x}TiO_{3-3x/2}$ ($Ln=La, Pr$ e Nd ; $0,07 \leq x \leq 0,13$) foram preparados por uma nova rota de síntese, adicionando precursores $Ln_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$, preparados por dois métodos: cerâmico e sol gel (modificação do processo Pechini), seguidos das etapas de desidratação e calcinação. Resultados de IE mostraram que a resistência no contorno de grão é três vezes maior que a do *bulk* para os titanatos de lantânio e praseodímio. Comparando os dois titanatos concluiu-se que a resistência no contorno de grão com La é menor que a com Pr. Esse resultado pode ser devido à pequenas diferenças estruturais, já que o difratograma do composto com Pr mostra picos atribuídos a fase tetragonal. A quantidade e o tipo de imperfeições depende da forma que o cristal foi formado. Defeitos modificam o comportamento elétrico do material. Dados apresentados posteriormente comprovam que a condutividade no *bulk* do composto com La é maior que a com Pr.

PUDMICH *et al.* (2000) investigaram materiais com estruturas do tipo perovskita baseados em cromatos de lantânio e titanatos de estrôncio como possíveis materiais para ânodos de SOFC. A Tabela 2.5 mostra os materiais estudados. Constatou-se que, quanto maior a concentração de Ti, maior é a condutividade eletrônica do material enquanto que o aumento da concentração de Cr, reduz a condutividade eletrônica do mesmo composto. Em amostras ricas em Cr a condutividade eletrônica em ar foi maior do que em presença de H_2 . Assim, como um condutor do tipo p (excesso de lacunas de elétrons), a condutividade se reduz em atmosferas redutoras devido ao decréscimo das lacunas de elétrons (portadores de carga) em combinação com aumento da vacância de O_2 . No caso das amostras ricas em Ti a condução é do tipo n (excesso de elétrons) e os portadores de carga (elétrons) são formados durante a reação. Medidas de IE mostraram

certa atividade do eletrodo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ na oxidação de hidrogênio, mas o desempenho permaneceu baixo quando comparado ao do compósito Ni-YSZ.

Tabela 2.5: Nome, composição química e propriedades cristalográficas dos pós após a sinterização 1400 °C. Adaptada de (PUDMICH *et al.*, 2000).

Acrônimo	Composição	rede cristalina	parâmetro de rede (Å)	fase adicional
LCCT-7382	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$	Ortorrômbica	a=5,4663 b=5,4755 c=7,7309	
LCCT-7355	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	Ortorrômbica	a=5,4736 b=5,4837 c=7,7459	
LCCT-7328	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$	não determinada (cristalização pobre)		$\text{La}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$
LCT-73X	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$	não determinada (cristalização pobre)		$\text{La}_4\text{CaTi}_5\text{O}_{17}$
LCCF-7382	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	Ortorrômbica	a=5,4587 b=5,4776 c=7,8287	
LCCV-7382	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$	Ortorrômbica	a=5,4693 b=5,4817 c=7,7167	$\text{Ca}_2\text{La}_{0,67}(\text{VO}_4)_2$
LSCT-7382	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$	Hexagonal	a=5,5047 c=13,3504	

CHEN e LIU (1998) avaliaram a condutividade de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ (LSGM) sendo M=Co, Mn, Cr, Fe ou V. Dentre os metais de transição estudados, as amostras dopadas com Mn e Co apresentaram condutividades maiores do que as outras amostras. $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ apresentou a maior condutividade no *bulk*. $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ desintegrou-se em condições redutoras de H_2 , não podendo desse modo, ser utilizado

com material anódico. Entre os diferentes dopantes para LaGaO_3 , Co resultou na maior condutividade em ar, enquanto que Mn proporcionou maior condutividade em atmosfera redutora. Medidas eletroquímicas mostraram que $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ é um material MIEC (condutor eletrônico iônico misto) com condutividade iônica significativa, resistência iônica e eletrônica a $780\text{ }^\circ\text{C}$ de $2,47\ \Omega$ e $9,47\ \Omega$, respectivamente, enquanto que $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ apresentou condutividade eletrônica elevada (número de transferência iônica menor que 1), resistência iônica e eletrônica a $780\text{ }^\circ\text{C}$ de $33,56\ \Omega$ e $2,43\ \Omega$, respectivamente.

Nesse trabalho, óxidos dos metais de transição foram dopados com LaGaO_3 com a intenção de incrementar a condutividade eletrônica mantendo a condutividade iônica, o LSGM pode ser utilizado como MIEC para SOFC e seu uso apresenta duas vantagens: primeiro, são compatíveis química e fisicamente com os eletrólitos LSGM, minimizando as reações interfaciais devido à interdifusão ou reação química; segundo, eles têm coeficientes de expansão térmica similares ao do eletrólito, minimizando o stress na interface durante o ciclo térmico e, dessa forma, melhorando a aderência entre o eletrodo e o eletrólito. No entanto, medidas de coeficientes de expansão não foram apresentadas nesse trabalho.

No artigo de HUI e PETRIC (2001) SrTiO_3 dopado com itria foi avaliado em termos de condutividade elétrica como ânodo para SOFC. A maior condutividade medida, de $82\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, foi obtida com a composição de $\text{Sr}_{0,86}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_3$. A taxa de redução do $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_3$ é quatro vezes mais lenta que a taxa de oxidação nessa mesma temperatura. O sistema $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ denso (0 % de porosidade) obteve a condutividade de $45\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão parcial de O_2 de $10^{-19}\ \text{atm}$, esse mesmo sistema, sob as mesmas condições de temperatura e pressão parcial de O_2 , teve sua condutividade reduzida para $33\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para as amostras com 30 % de porosidade. Os efeitos da difusão interfacial na condutividade não foram avaliados.

O $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$ (LSC) tem boa estabilidade em ambiente anódico, no entanto, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) possui elevada condutividade eletrônica, mas não é estável em atmosferas redutoras. Nesse sentido, óxidos metálicos com composição $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ LSCM ($x=0,4, 0,5, 0,6$) foram sintetizados e examinados como material de ânodos para SOFC (ZHA *et al.*, 2005). Os pós $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ foram sintetizados pela combustão da glicina. Constatou-se que a condutividade do ânodo aumenta com a pressão parcial de

oxigênio e diminui com o conteúdo de Cr. As amostras densificadas não mostram diferenças na morfologia. Entretanto a estrutura cristalina mudou de hexagonal, em ar, para ortorrômbica, em ambiente redutor. Nesse mesmo trabalho foi medida a tolerância do LSCM a H₂S, introduzindo 10 % de H₂S na corrente de hidrogênio e os resultados mostraram que sob condições de circuito aberto os produtos da reação (MnS e MnOS) são condutivos, os quais podem reduzir a camada de resistência e melhorar a fornecimento de corrente elétrica. Esse fenômeno pode ser explicado porque a SOFC obteve um pequeno aumento em seu desempenho após ser alimentada com combustível contaminado com enxofre. No entanto, sob condições potencioestáticas (controle da diferença de tensão entre eletrodo de trabalho e eletrodo de referência com injeção de corrente), as espécies intermediárias e os produtos formados podem acelerar o envenenamento do ânodo, principalmente na 3PB.

As propriedades físicas e o nível da condução mista apresentada pelos compostos Sr_{0,97}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ} (STFO) e La_{0,4}Sr_{0,5}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ} (LSTFO) foram estudados por FAGG *et al.* (2000). Os pós foram preparados pela reação no estado sólido a partir de TiO₂, Fe₂O₃, La₂O₃ e SrCO₃. STFO foi sinterizado a 1400 °C e LSTFO a 1600°C. O uso da temperatura mais elevada para o LSTFO é necessária para alcançar a pureza da fase e boa densificação, deficiência no sítio de A (La e Sr em LSTFO, e Sr em STFO) foi introduzida em ambas as composições com uma proporção unitária de A/(Ti+Fe), a fim de melhorar a estabilidade desses materiais. Foi observada a condutividade total mais baixa para LSTFO, a qual pode ser atribuída à baixa concentração das lacunas de elétrons em condições de oxidação. O principal fator que afeta o nível da condução iônica é a elevada energia de ativação do LSTFO, o que pode ser devido à significativa formação das mobilidades das vacâncias, além disso, o aumento da temperatura deve incrementar a concentração das vacâncias presentes. Deve-se também considerar que LSTFO exhibe estrutura ortorrômbica enquanto que STFO exhibe estrutura cúbica. Essas duas estruturas não exibem a mesma entalpia para a migração do íon e formação de vacância. Entretanto, a mudança entre esses tipos de simetrias não apresenta relação com elevada energia de ativação para a condução. Exemplos contra essa hipótese é que compostos como La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ} que possuem estrutura ortorrômbica, ainda exibem elevados níveis de condutividade iônica com energia de ativação em torno de 100 kJ.mol⁻¹. Nesse trabalho, a condutividade iônica foi separada da condutividade total pelo uso da eficiência Faradaica, a partir de dados de medidas de impedância, apresentada em KHARTON *et al.* (2000). O número de transferência dos íons variou de

0,005 a 0,08 para $\text{Sr}_{0,97}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$, diminuindo com o decréscimo da temperatura. A condutividade das lacunas de elétrons (buracos) do óxido foi pequena, mas excedeu a condutividade iônica, mostrando que o comportamento do semicondutor do tipo p foi mais pronunciado. A energia de ativação para a condutividade eletrônica foi $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 470 e 890 K (calculada pelo modelo de Arrhenius), sofrendo redução para temperaturas mais elevadas. Testes termogravimétricos (TGA) em diferentes atmosferas mostraram que em temperaturas acima de 770 K a fase perovskita da $\text{Sr}_{0,97}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ é estável quanto à reação com CO_2 . Entretanto, a exposição dos pós de STFO a temperaturas menores pode resultar na decomposição de sua superfície associada à formação de SrCO_3 .

MORALES *et al.* (2006) estudaram a substituição do Ti em $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{38-\delta}$ sendo M = Mn, Ga ou Sc controlando a estequiometria do oxigênio. A melhor composição para menor resistência de polarização observada para o óxido foi $x=0,5$ Ga e $x=0,5$ $\text{MnLa}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Ga}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{37,5}$ (LSTMG) tanto em condições redutoras com combustível H_2 (2,3% v/v H_2O) como com CH_4 (2,3% v/v H_2O) apresentando uma menor resistência de polarização respectivamente de 0,20 e $0,57 \Omega\cdot\text{cm}^2$ as quais foram menores que para $x=0$ (2,97 e $8,93 \Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente), M=Sc $x=0,6$ (0,5 e $1,20 \Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente) e M=Mn $x=1$ (0,43 e $1,14 \Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente). Mn e Ga possuem números de coordenação menores (menos átomos vizinhos) especialmente Mn^{+3} , e assim, facilita a migração do íon oxigênio. Deste modo, com a adição de Mn e Ga promove-se a MIEC acelerando os processos eletrocatalíticos nas interfaces.

No estudo de VERNOUX *et al.* (2000), ânodo de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ (LSCV) na conversão do metano exibiu baixa atividade a 800 e 850°C, mas não foi detectado deposição de carbono após 30 h de operação. Medidas de IE do compósito LSCV-YSZ mostraram que o semicírculo em alta frequência (HF), provavelmente, está relacionado à interface da microestrutura eletrodo/eletrólito, enquanto que o semicírculo a média frequência (MF) pode estar associado à reação eletroquímica na 3PB. Comparando a resistência em alta frequência R_{HF} Ni-YSZ \gg (20x) R_{HF} LSCV-YSZ entre o compósito LSCV-YSZ e o eletrólito pode-se notar a melhora de desempenho desse material quando comparado ao ânodo convencional Ni-YSZ.

No artigo de VERNOUX *et al.* (2001), pós de LSC, LCR e LSCM com composição nominal respectivamente de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{LaCr}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

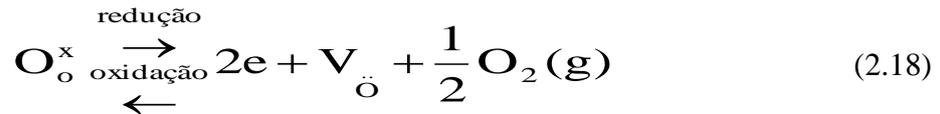
foram sintetizados por *spray* pirólise (técnica de atomização ultrassônica) e os filmes foram preparados por *spray printing* (deposição e impressão a partir de pós atomizados). Resultados de atividade catalítica comprovam que a inserção de Ru na estrutura acelera a reforma do metano. O comportamento térmico do $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_{3-\delta}$ (LSC), avaliado utilizando dilatometria. A 500 °C foi observada uma contração, provavelmente devido à decomposição do LaNO_3 . Estudos de difratometria de raio-X (DRX) do LSC mostraram a presença de MCrO_4 (M é La ou Sr), o qual é um produto da decomposição nitratos de cromo e lantânio no ar. No difratograma de raio-X (DRX) dos pós de LSC preparados por *spray* pirólise (SP), a fase investigada de LSC foi visível após SP a 800 °C por 8 s. A presença de uma fase secundária pode ser atribuída a presença da estrutura monoclinica SrO_4 , ou a solução sólida, como cromatos de lantânio ou estrôncio. Outros resultados mostram que a fase secundária desapareceu após 1100 °C durante 4h.

Curvas de TGA mostraram perda de massa entre 750 °C e 780 °C, nessa mesma faixa de temperatura houve queda na curva dilatométrica. Dessa forma pode-se dizer que os cromatos de La e Sr foram completamente transformados em LSC entre 750-780°C a 1230°C. Análises cromatográficas exibiram dois picos de CO e CO₂ para o ânodo de Ni-YSZ e somente um pico de O₂ para LSCM, isso significa que o carbono formado pela reação de coque está presente na superfície de Ni-YSZ. Resultados de IE mostraram que a inserção de Mn melhora atividade eletroquímica das perovskitas. LCR não foi investigado via espectroscopia de impedância (EI) devido a sua baixa condutividade eletrônica (nenhum conteúdo de Sr).

SFEIR (2003) analisou a estabilidade do LaCrO_3 quando dopado com Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co e Ni frente várias atmosferas (ar, hidrogênio umidificado, CO e CO₂). Com dados experimentais e termodinâmicos calculados constatou-se que no sítio A a substituição do Sr é mais estável que a do Ca em atmosferas redutoras, pois o limite de solubilidade do Ca sob pressão parcial de O₂ a 10⁻⁹ atm a 1600°C é baixo, enquanto que a solubilidade do Sr cresceu em baixas pressões. CO e CO₂ não afetaram a estabilidade dessas perovskitas, pois não foi observada formação de carbono e fases secundárias. H₂O e H₂ corroem essas perovskitas porque a volatilidade do Ca, Sr e Cr é pronunciada devido à formação de hidroxilas. As fases secundárias formadas durante a decomposição podem reagir rapidamente com YSZ a 800°C, embora os compostos

substituintes do sítio B (Mg, Mn, Fe, Co e Ni) tenham se mostrado mais instáveis termodinamicamente.

HUI e PETRIC (2001) estudaram o comportamento redox do $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ e notaram que a variação da condutividade elétrica tanto nos processos de redução como de oxidação exibem dependência parabólica com o tempo. No entanto, a taxa de redução é mais lenta que a taxa de oxidação (Equação (2.18)).



Para um material ser potencialmente útil como ânodo de CaC, a variação da condutividade elétrica deve ser rápida tanto na oxidação como na redução. A redução do $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ envolve a liberação de um oxigênio da rede e resulta na geração de elétrons e vacâncias, o processo inverso ocorre durante a oxidação. O desempenho dos processos de oxi-redução pode ser descrito pela equação a seguir:

$$\eta = \frac{\Delta W_t - \Delta W_0}{\Delta W_{\infty} - \Delta W_0} \quad (2.19)$$

em que ΔW é a perda de peso ou variação de oxigênio oriundo da estequiometria em relação à composição teórica, $t, 0$ e ∞ correspondem a tempos arbitrário, inicial e final respectivamente. Em termos de condutividade:

$$\eta = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \quad (2.20)$$

Resultados mostram que a condutividade do $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ muda rapidamente no início (tempo inicial) e atinge um platô, esse comportamento é típico de processos controlados por difusão, indicando que há uma reação rápida na superfície a 800°C para ambos os processos (oxidação e redução). As variações na composição devem ser devido ao transporte de massa via difusão da interface gás-sólido para o *bulk* (na redução) ou vice-versa na oxidação. No processo de redução, o núcleo de $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ é reduzido pela difusão das vacâncias de oxigênio e na interface do óxido reduzido/oxidado cuja área diminui com o tempo. A distância dessa interface até a superfície aumenta com o tempo, assim a taxa de redução ou a condutividade reduz com o tempo. Para a maioria dos óxidos com as sub-redes de oxigênio empacotadas, a

difusão de oxigênio na fronteira (contornos) dos grãos aparenta ser mais rápida que a difusão nos próprios (interior, *bulk*) grãos. Como resultado, quando a pressão parcial do oxigênio é variada ocorre preferencialmente uma mudança da estequiometria na fronteira de grão. As fronteiras de grão podem atuar como caminho de condução na redução ou como camadas de bloqueio durante a oxidação.

O desempenho dos compostos $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, utilizando como cátodo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{2,8}$ (LSGM) e como eletrólito YSZ, também foi estudado por HUI e PETRIC (2001). Ambas as composições resultaram em baixas densidades de potência (valor máximo de $58 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 900°C e pressão parcial de O_2 10^{-20} atm) que pode ser atribuída à elevada resistência de contato entre o ânodo e eletrólito. A resistência ôhmica pode ser reduzida pelo decréscimo da espessura do eletrólito e do eletrodo com uso de técnicas de fabricação e laminação de fitas, como *tape casting* (moldagem em fita) e impressões serigráficas dos eletrodos.

HUI e PETRIC (2001) também estudaram o efeito da porosidade na condutividade de $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ e $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ com a adição de 20% (p/p) de carbono. Observou-se um decréscimo na condutividade nas amostras porosas em relação às amostras densas. Eles propuseram um modelo matemático que está de acordo com os resultados obtidos experimentalmente por HUI e PETRIC (2001). Esse modelo é uma relação da condutividade do material denso e poroso (σ/σ^0) como função da porosidade de materiais cerâmicos, e considera que os poros esféricos estão distribuídos homogeneamente nos materiais densos.

$$\sigma/\sigma^0 = (1 - \varepsilon)/(1 + 0,5\varepsilon) \quad (2.21)$$

em que $\varepsilon=(1-\rho/\rho^0)$ é a porosidade, ρ e ρ^0 são as densidades real e teórica respectivamente.

HUI e PETRIC (2002 (a)) mediram a condutividade elétrica do SrTiO_3 dopado com ítria com diferentes metais de transição adicionados como dopantes aceitadores de carga (M= V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Mg, Zr, Al ou Ga) no intervalo de temperatura de $600\text{-}900^\circ\text{C}$ em atmosfera redutora. A substituição de 5% (mol) de Ti pelos dopantes diminui a condutividade do $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3-\delta}$, ou seja o grau de condutividade depende do tipo de dopante. A atividade catalítica das perovskitas depende principalmente dos íons do sítio B, ou seja, de um metal após a sua redução, e a sua efetividade em ordem decrescente pode ser descrita como $\text{Co}>\text{Mn}>\text{Ni}>\text{Fe}>\text{Cr}$ e o Sr é o íon do sítio A

correspondente que apresenta melhor atividade catalítica a 800 °C na faixa de pressão parcial de oxigênio entre 10^{-20} e 0,21 atm. Resultados dos efeitos dos dopantes aceitadores de carga sobre a condutividade a 800°C como função da pressão parcial do oxigênio nos compostos $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{Ti}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ mostraram que em todos os casos a condutividade caiu (exceto para Co). Isso ocorre porque a condutividade das perovskitas depende principalmente da força de ligação B-O, os elétrons induzidos pela redução consequentemente da facilidade de quebrar a ligação B-O. B, nesse caso, pode ser os íons dos metais de transição do Co, Mn, Ni, Fe ou Cr. Assim, a entalpia de formação (ΔH_0) de MO_x pode ser utilizada como indicativo da força de ligação do metal-oxigênio nos óxidos, em geral e ΔH_0 não depende da valência do metal. Resultados de condutividade de $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{Ti}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ em função da força de ligação dos óxidos V_2O_5 , CrO_3 , MnO_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO e CuO mostraram que quanto menos estável a ligação M-O mais fácil o oxigênio forma defeitos eletrônicos para condução. A variação de condutividade ao longo do tempo a 800°C também foi avaliada, sendo que $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,10}\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ obteve a maior condutividade ($17,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) após 24h de oxidação enquanto que em atmosferas redutoras ($p_{\text{O}_2}=10^{-19}$ atm) a condutividade máxima obtida foi de $45 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Compostos com a valência mista $\text{Co}^{+3}\text{-Co}^{+4}$ e $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+4}$ apresentaram condutividades elétricas altas.

A hipótese de que o conteúdo de Sr diminui o número de vacâncias de oxigênio, $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ pode ser explicado pela Equação (2.22) há um limite de deficiência (x_{lim}) a partir do qual a perovskita não é capaz mais de manter as vacâncias e novas fases serão formadas (BLENNOW *et al.*, 2006).



As fases de óxido de titânio formadas quando se reduziu o conteúdo de Sr em atmosferas redutoras são denominadas fases de Magnelli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ $4 < n < 9$). Como o titanato de estrôncio possui condutividade elétrica elevada em atmosferas redutoras é interessante investigar a atividade de um sistema de multifases no quais ambas as fases (Magnelli e titanato de estrôncio) possuem elevada condutividade eletrônica. Resultados de DRX com diferentes proporções de Sr/Ti mostraram que quando há elevada deficiência do titanato ($\text{Sr}/\text{Ti} \leq 0,9$), aquecido a 1200°C durante 12 h em ar, as estruturas cristalinas de perovskita cúbica e de rutilo (TiO_2) estão presentes. A concentração da

fase de rutilo foi reduzido ao aumentar a razão de Sr/Ti. Em titanatos com poucos sítios A deficientes ($0,01 \leq x \leq 0,05$) foi observado a presença da fase rutilo e de estruturas de $\text{Sr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Amostras calcinadas em ar com 7% de H_2 com deficiência reduzida nos sítios de A apresentaram estrutura pura de perovskita cúbica $\text{Sr}/\text{Ti} \geq 0,98$, sendo as fases Magnelli possíveis impurezas. Curvas de TGA mostraram que as fases de titanatos e de Magnelli foram completamente oxidadas entre 600 e 800°C.

Ainda no trabalho de BLENNOW *et al.* (2006) investigaram a atividade eletroquímica de ânodo de SrTiO_3 em amostras com formatos cônicos já que estudos cinéticos baseados em eletrólitos condutores de O_2 apresentam alguns problemas devido o uso de eletrodos porosos; o uso de eletrodos porosos pode ocasionar complicações geométricas como correntes dependentes da zona de reação e caminhos preferenciais de correntes.

TORABI e ETSSELL (2013) investigaram o SrTiO_3 dopado com ítria, depositado em YSZ, como material alternativo ao ânodo convencional tolerante a enxofre e carbono para SOFC. As três amostras foram infiltradas quatro vezes em duas etapas de tratamento térmico com ar (150 °C/5min e 350 °C/15 min). Após cada etapa de infiltração, as amostras foram submetidas as 3 diferentes tipos de tratamentos térmicos: (a) YST-A foi infiltrada quatro vezes e tratada com ar a 900 °C/6h, (b) YST-H foi infiltrada quatro vezes e tratada com hidrogênio a 900 °C/6h e (c) YST-A-H primeiro foi infiltrada duas vezes, seguido do tratamento com ar a 900 °C/6h. Então foi infiltrada mais duas vezes seguido do tratamento com hidrogênio 900 °C/6h. Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica com três tipos de células simétricas de YST-YSZ (Tabela 2.6) mostraram que a resistência ôhmica (R_0) não variou de uma célula para outra. No entanto, a resistência não ôhmica apresentou algumas diferenças: um arco em média frequência (100 kHz- 100 Hz) e um arco em baixa frequência (< 100 Hz). O primeiro é atribuído aos processos de transferência de elétron-íon na interface (R_1), o segundo é atribuído aos processos de transferência sem carga (R_2), incluindo reações de superfícies e difusão dos gases no sólido. A tabela 2.6 mostra que os processos sem transferência de carga foram afetados pelos diferentes tratamentos térmicos. A amostra de YST-H mostrou o melhor desempenho eletroquímico (menor R_1 e R_2) comparadas as amostras YST-A e YST-A-H.

Tabela 2.6: Polarização ôhmica e não ôhmica de células YST infiltrada em YSZ com diferentes tratamentos.

Célula	R ₀ (Ω.cm ²)	R ₁ (Ω.cm ²)	R ₂ (Ω.cm ²)
YST-A	0,30	0,28	8,30
YST-A-H	0,29	0,26	2,77
YST-H	0,29	0,20	1,99

No trabalho ZHAO *et al.* (2009) de SrTiO₃ dopado com ítria, deficiente no sítio de A (Sr), (Y_{0,08}Sr_{0,92})_{1-x}TiO_{3-δ} foi sintetizado pela reação do estado sólido. O limite de deficiência de A foi inferior a 6 % (mol) em 5 % de H₂ em ar a 1500 °C. A sinterabilidade das amostras (Y_{0,08}Sr_{0,92})_{1-x}TiO_{3-δ} reduziu com o aumento do nível de deficiência de x. A condutividade iônica de (Y_{0,08}Sr_{0,92})_{1-x}TiO_{3-δ} diminuiu, enquanto que a condutividade eletrônica reduziu com a quantidade dos sítios deficientes de A. Análises química dos defeitos indicaram que a introdução da deficiência no sítio de A resulta não apenas no aumento da concentração da vacância de oxigênio, mas também no decréscimo da concentração de Ti⁺³.

No trabalho de GAO *et al.* (2008) de SrTiO₃ dopado com ítria, deficiente no sítio de B (Ti), Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{1-x}O_{3-δ} foi sintetizado pela reação do estado sólido. O limite de deficiência de B foi inferior a 5 % (mol) em 5 % de H₂ em ar a 1500 °C. A sinterabilidade das amostras (Y_{0,08}Sr_{0,92})_{1-x}TiO_{3-δ} reduziu com o aumento do nível de deficiência de x. Diferente de Y_{0,08}Sr_{0,92}TiO_{3-δ} (ZHAO *et al.*, 2009), a condutividade eletrônica do (Y_{0,08}Sr_{0,92})Ti_{1-x}O_{3-δ} decaiu enquanto que a condutividade iônica aumentou com o aumento da quantidade dos sítios deficientes de B. Assumiu-se que a deficiência do Ti em Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{1-x}O_{3-δ} foi compensada pelo aumento da concentração da vacância de oxigênio e o decréscimo da concentração de Ti⁺³.

No trabalho de HUANG *et al.* (2006(b)) titanato de estrôncio dopado com ítria (Y_xSr_{1-x}TiO₃) foi preparado pela reação do estado sólido. A máxima condutividade elétrica encontrada foi com x=0,08, 71 S.cm⁻¹ a 800 °C, utilizando hidrogênio puro como combustível.

2.6.2 Ânodos do tipo pirocloros

Pirocloros são os únicos óxidos em que transformações simultâneas de ordem e desordem dos cátions e ânions alinham a estrutura. Alguns cristais possuem

características de alotropia e polimorfismo, isto é, existem em mais de uma forma cristalina dependendo das condições do meio (pressão e temperatura). Dados de WAY (2013) citam que as estruturas cristalinas do Ti e do Zr a temperatura ambiente são do tipo hexagonal (HC) e em temperaturas maiores que 883°C no caso do Ti e 872°C, para o Zr, tornam-se cúbica de corpo centrado (CCC). Já para o Ca é cúbica de face centrada (CFC) a temperatura ambiente e CCC em temperaturas maiores que 447°C. Essa característica de mudança estrutural pode ser explicada pelo fator de empacotamento atômico (FEA) e número de coordenação (número de átomos vizinhos), que conferem aos metais arranjos de menor energia e estabilidade. No entanto, cristais HC e CFC possuem o mesmo valor de FEA (74 %) e número de coordenação (12), porém o empilhamento atômico é o que os diferencia.

Nos óxidos pirocloros ($A_2B_2O_7$), cátions A e B podem ter diversas combinações de valência, mas a maioria dos pirocloros conhecidos, inclusive no trabalho de WUENSCH *et al.* (2000), as fases contém A^{+3} e B^{+4} . Dentre as propriedades físicas desses materiais, a elevada mobilidade dos íons oxigênio é atrativa para aplicações em SOFC (PIRZADA *et al.*, 2001). A substituição das espécies A ou B leva à desordem visto que a substituição diminui a diferença entre os raios médios das espécies que ocupam esses sítios. A diferença de tamanho entre os cátions pode ser a força motriz para ordenar a superestrutura dos pirocloros. Normalmente a substituição de um cátion tetravalente maior no sítio de B ou um cátion trivalente menor no sítio de A, ou ainda o aquecimento das fases podem levar a alguma desordem da estrutura, mas nos caso dos óxidos pirocloros, onde a força da ligação covalente é forte, isso não ocorre.

Em (KAISER *et al.*, 2000) $Sr_{0,2}Ba_{0,4}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ foi investigado como material com potencial para ânodo de SOFC, análises por IE e medidas de condutividade em corrente contínua em ar sob variação da pressão parcial de oxigênio revelaram condutividade eletrônica de 10 S.cm^{-1} ($pO_2=10^{-20}$ atm e 930°C). Medidas de IE mostram um comportamento do tipo Warburg, indicando que o processo é limitado pela difusão. Essa limitação por difusão pode ser devido à baixa condutividade iônica do óxido ou à camada formada durante a sinterização do ânodo sobre o eletrólito em temperaturas acima de 1250 °C.

Em KRAMER e TULLER (1995) titanatos condutores de íon oxigênio ($Gd_{1-x}A_x$) $_2(Ti_{1-y}B_y)_2O_7$ foram preparados pelo método de Pechini (PECHINI, 1967).

Dopantes aceitadores de elétrons dos sítios A (Ca) e B(Al) foram incorporados na rede da estrutura $A_2B_2O_7$. Para $Gd_2(Ti_{1-y}Al_y)_2O_7$ a solubilidade do Al ($0 < y < 1$) foi determinada utilizando medidas de parâmetros de rede por difração de raio-X, como o Al^{+3} é menor que o Ti^{+4} parâmetro de rede caiu 0,002 Å. Para $y > 0,01$ não houve nenhuma variação aparente no parâmetro de rede, assim concluiu-se que o limite de solubilidade do Al^{+3} no $Gd_2(Ti_{1-y}Al_y)_2O_7$ é para $y < 0,01$. Gráficos da condutividade elétrica total no *bulk* (σ) de $(Gd_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_7$ $x=0,0025, 0,02, 0,05$ e $0,10$ como função da pressão parcial de oxigênio e temperaturas $T=800, 850, 900, 950, 1000, 1050$ e 1100 °C mostraram que para todos os casos (x e T) para $pO_2 \geq 10^{-6}$ σ é independente da pressão parcial de oxigênio, e para $x=0,005$ e $0,10$ e $T \leq 900$ σ também é independente da pressão parcial de oxigênio. Medidas de condutividade iônica (σ_i) de $(Gd_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_7$ mostraram que quanto maior x , e maior a temperatura, maior é a σ_i , além disso, quanto maior x menor é a variação de σ_i em função da temperatura. Medidas da condutividade elétrica total no *bulk* de $Gd_2(Ti_{0,99}Al_{0,01})_2O_7$ em função da pressão parcial de oxigênio mostraram que para $pO_2 \geq 10^{-10}$ σ é independente da pressão parcial de oxigênio para todas as temperaturas. A $1000^\circ C$ σ_i $(Gd_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_7$ cresceu com o aumento de x e praticamente decaiu com aumento de y em $Gd_2(Ti_{1-y}Al_y)_2O_7$. Esse resultado é consistente com o esperado já que a introdução de impurezas aceitadoras Ca^{+2} e Al^{+3} resultam na geração de cargas compensadoras das vacâncias de oxigênio, entretanto o comportamento da condutividade é um pouco distinto da dependência linear prevista pelos modelos propostos no artigo.

2.6.3 Âodos do tipo fluorita

HIBINO *et al.* (2003) compararam o desempenho do ânodo Ru-Ni-GDC ($Ce_{0,9}Gd_{0,101,95}$) com diferentes tipos de combustível (propano, etano, CH_4 e H_2 com 2,9% v/v H_2O) a 600 °C. O espectro de impedância com hidrogênio mostra o comportamento de Warburg, o qual está diretamente relacionado com o processo lento de difusão do gás na superfície do eletrodo. Entretanto o espectro de impedância com metano é semelhante ao obtido em condições de circuito aberto, indicando que a reação não está limitada ao processo de difusão, isso pode ser explicado pela redução da quantidade de CO_2 e do vapor nos poros do ânodo, decorrente da reforma do hidrocarboneto catalisada por Ru.

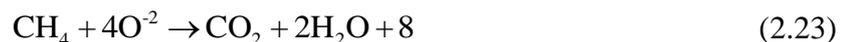
O ânodo de $Ce_{0,6}Gd_{0,4}O_{1,8}$ (GDC4) formado pela adição de 40 a 50 % de Ce^{+3} em CeO_2 introduz vacância de O^{-2} aumentando a condutividade. Entretanto a adesão do

GDC4 no eletrólito de YSZ é afetada pela interdifusão (através do vapor) na temperatura de sinterização (1300°C) resultando em porosidade e diminuindo a condutividade elétrica na interface. MARINA *et al.* (1997) estudaram a influência da deposição de metais ou óxidos na aderência e contato elétrico entre GDC4 e YSZ. A sumariza os resultados de desempenho da CG4 sendo R_s a resistência em série do eletrólito (entre os eletrodos de trabalho e de referência) e R_p a resistência de polarização específica. Os ânodos CG4 e Ni+CG4 apresentaram a menor resistência de polarização. Enquanto que os ânodos Ni+CG4 e TiO₂+CG4 apresentaram a menor resistência em série do eletrólito. Esses resultados mostram que Ni+CG4 apresentou melhor desempenho eletroquímico dentre os ânodo estudados.

Tabela 2.7: Desempenho dos ânodos de CG4 em H₂ úmido a 1000 °C sob condições de circuito aberto.

Ânodo	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s (Ω)
CG4	0,4	2,3
Ni+CG4	0,4	1,8
NiO+CG4	0,5	1,9
Gd ₂ O ₃ +CG4	3	14
MnO ₂ +CG4	3	3,4
TiO ₂ +CG4	0,5	1,8
MnO ₂ +CG4+YSZ	8	11
MnO ₂ +CG4+YSZ+TiO ₂	7	8,4

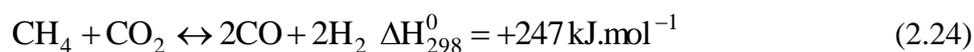
A reação fortemente endotérmica de reforma do metano pode causar elevados gradientes de temperatura pelo resfriamento localizado da SOFC afetando seu desempenho. A conversão do CH₄ pode também ser feita via reação direta de oxidação no ânodo, onde os íons O⁻² são transferidos através do eletrólito de acordo com a reação:



e com conversão próxima de 100%. No trabalho de MARINA *et al.* (1999) os pós de CG4 foram produzidos via pirólise de uma solução aquosa de Ce(NO₃)₃.6H₂O e pelo método de complexação da glicina/nitrato incluindo evaporação e aquecimento para ignição, conhecido como método de síntese por combustão. Resultados mostraram que a mistura de condições redutoras de H₂ e CH₄ obteve melhor desempenho (potência

máxima) comparada com CH₄ úmido, assim como a menor resistência interna específica (0,99 Ω.cm²).

WISNIEWSKI *et al.* (2005) estudaram a reforma do metano em Ir Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x} (Ir/CGO) entre 600 e 800 °C, variando a razão de CH₄/CO₂ entre 2 e 0,66. O CH₄, principal componente do biogás, deve ser convertido em H₂, o qual será oxidado no ânodo para produzir eletricidade na SOFC. A reforma a seco do CH₄ no ânodo é uma reação altamente desejável



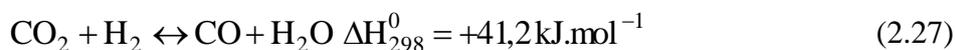
Entretanto o maior problema dessa reação é a formação de Carbono por:



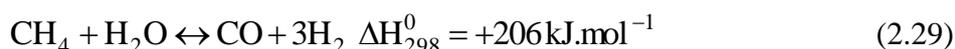
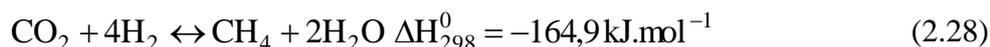
E a reação de Boudouard:



A reação de produção de H₂, a qual é a reação desejada, pode ser afetada por reações paralelas como reação reversa de gás e água:



E pela metanação:



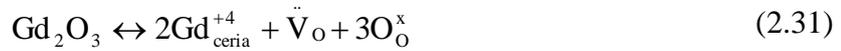
Finalmente como a água pode ser produzida pelas reações (2.27) e (2.28) a reforma a vapor (2.29) pode competir com a reforma via seca (2.24) afetando a proporção de H₂/CO. Além disso, a água também é gerada na reação eletrolítica, e contribui para a remoção do carbono. A conversão mais alta de CH₄ a 800°C foi de 73% quando a relação CH₄:CO₂ foi igual a 1:1. Como esperado, o decréscimo de temperatura reduziu a conversão de CH₄, já que a reforma é uma reação endotérmica.

CABRERA *et al.* (2000) investigaram a reatividade do metano com céria, dopada com 10% Gd, 1,4 % de Nb, 5% de Nb ou sem dopagem utilizando técnicas de temperatura programada. A céria foi preparada pela precipitação de hidróxido de cério a partir de uma solução aquosa de nitrato de cério com hidróxido de amônio. As amostras

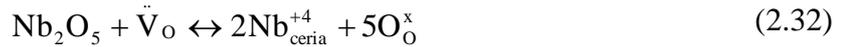
dopadas com Nb também foram sintetizadas pela coprecipitação de hidróxidos. Já as amostras de céria dopadas com Gd foram compradas na Rhodia. Todas as amostras foram calcinadas durante 1h a 1000°C. Medidas de redução à temperatura programada (5% de H₂ em Argônio) mostram mais um pico de redução. O pico mais baixo (550°C) pode estar relacionado à redução de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ na superfície da céria e pico mais alto (850°C) é devido à geração de vacâncias de oxigênio no *bulk* segundo a reação (2.30):



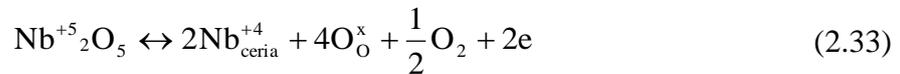
Resultados de oxidação à temperatura programada revelaram deposição de carbono pela reação $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. Dopando a céria com Gd⁺³ gera-se vacância de oxigênio:



E dopando com Nb⁺⁵, a vacância é consumida segundo a reação:



E/ou gera-se elétrons:



A temperatura de combustão do carbono durante a oxidação a temperatura programada é mais baixa para as espécies dopadas com Nb e mais alta para as espécies dopadas com Gd. Isso provavelmente reflete na elevada concentração das espécies de cérias dopadas com Nb.

TIANSHU *et al.* (2002) estudaram a influência da quantidade de dopante Gd em Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} (0,05<x<0,4) na condutividade. Resultados mostram que a condutividade na fronteira de grão (σ_{gb}) aumenta rapidamente até x=0,1 entre 0,1 < x < 0,2, σ_{gb} se manteve constante e para x>0,2σ_{gb} é reduzido. Estudos detalhados na faixa onde a σ_{gb} cresce (0,1<x<0,2) mostraram que abaixo de 400 °C Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-δ} teve a condutividade total(σ_t) mais alta, enquanto que acima de 400 °C Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} teve a maior σ_t. Em x<0,2 a quantidade de Gd não influenciou na condutividade das lacunas (σ_g), enquanto que para x>0,2 σ_g cai rapidamente. Notou-se que x=0,3 a σ_{gb}<σ_g. O nível de dopante maior que 20% originou um rápido declínio nas três condutividades (σ_{gb},σ_t e

σ_g), isso pode ser atribuído a mobilidade dos íons O^{2-} devido ao bloqueio dos microdomínios e das fases secundárias (Gd_2O_3).

2.6.4 Âodos de carbetos

Segundo TORABI e ETSELL (2012) carbetos de molibdênio e tungstênio têm sido extensivamente estudados como eletrocatalisadores para células a combustível de baixa temperatura, como PEMFC e DMFC. A maioria dos carbetos metálicos não pode ser considerada como potenciais materiais anódicos para SOFC porque seus óxidos correspondentes são muito mais estáveis sobre condições redutoras típicas, sendo exceções os carbetos de W e Mo.

Carbeto de molibdênio é um dos catalisadores mais estudados, entretanto há poucas pesquisas relacionadas aos carbetos de metais de transição como ânodos para SOFC. Em LI *et al.* (2012) mostraram a elevada atividade catalítica do Mo_2C para condução do próton H^+ em SOFC e para a conversão seletiva do etano a etileno em reatores de SOFC protônica utilizando $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BCZY) como eletrólito e $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3-\delta}$ (LSF) como cátodo. Os pós de perovskita do eletrólito e do cátodo foram obtidos a partir do método de combustão do nitrato de ácido cítrico. Carbeto de molibdênio (Aldrich, diâmetro de partícula $45\mu m$) foi empregado na confecção do ânodo produzido por *tape casting* contendo uma mistura de Mo_2C , Cu e BCZY com a relação mássica de 6:0,9:4 disperso em terpineol com 10% de polióxido de etileno (POE). $10\%H_2/He$ foi alimentado na câmara do ânodo aumentando a temperatura ambiente até $750^\circ C$ em uma taxa de $1^\circ C.min^{-1}$, então o etano foi alimentado no ânodo para substituir a alimentação de $10\%H_2/He$. Resultados de DRX mostraram apenas picos de Mo_2C e BCZY sem nenhuma evidência de outros óxidos cristalinos mesmo após o ânodo sofrer tratamento térmico com H_2 a $950^\circ C$ durante 10 h. Etano foi desidrogenado seletivamente a etileno no ânodo em elevadas temperaturas com cogeração de eletricidade. Conversão do etano aumentou de 7,7 % para 18,5%, e 42,6% quando a temperatura aumentou de $650^\circ C$ para $700^\circ C$ e $750^\circ C$, enquanto a seletividade correspondente para o etileno reduziu de 97,5% para 96,1% e 87,2%. A tensão de circuito aberto (OCV) caiu para 0,85 V para C_2 enquanto que para H_2 OCV foi 1,1 V. Esse valor menor de OCV pode ser atribuído à dissolução lenta dos prótons gerados pelo C_2 no eletrólito. No entanto, a resistência ôhmica foi menor para C_2 do que para H_2 , possivelmente atribuída a pouca deposição de carbono, melhorando assim, a conectividade entre os grãos catalíticos no ânodo.

TORABI e ETSSELL (2012) investigaram dois compósitos baseados em carbetos: convencional WC-YSZ (50:50 % v/v) e depositado em um suporte poroso de YSZ (20% v/v WC). O compósito convencional não pode ser empregado como material anódico para SOFC, pois a decomposição das fases dos carbetos causa mudanças na microestrutura do ânodo. Entretanto o compósito depositado no suporte poroso de YSZ manteve-se estável sem mudanças estruturais entre 800 e 900°C. WC são instáveis sob atmosfera de hidrogênio puro e se decompõem a metal de tungstênio. Assim, para preservar o carbetos sob a condição de circuito aberto uma pequena quantidade de metano (2,5%) deve ser introduzida na atmosfera umidificada (80% H₂O) de hidrogênio (20%). O desempenho de ambos os ânodos de WC-YSZ foi relativamente baixo (ver Tabela 2.9). Porém comparando os dois compósitos, o melhor desempenho do carbetos infiltrado pode ter sido ocasionado pelo menor tamanho do cristal 10nm (contra 55 nm para convencional) gerando uma maior área superficial, isto é maior energia na superfície em relação ao *bulk (excesso superficial)* mais alta condutividade eletrônica. A fim de melhorar o desempenho os ânodos foram impregnados com 5%p/p céria e 1% p/p Ru (infiltrado RCWZ) a 800, 850 e 900 °C sob atmosfera mista (80% H₂ 20% CH₄) e metano umidificado. Medidas de IE mostraram que houve uma melhora na polarização não ôhmica da célula infiltrada impregnada com Ru-céria.

2.6.5 Outros materiais anódicos

Os pontos de fusão do cobre (1085°C) e dos óxidos cúprico CuO (1201°C) e cuproso Cu₂O (1235 °C) são menores que a temperatura de sinterização necessária para a densificação da maioria dos eletrólitos, dessa forma não é possível preparar compósitos de Cu-YSZ com a tecnologia convencional de sinterização em alta temperatura. No trabalho de YE *et al.* (2007), foi utilizado um método alternativo, o qual primeiro prepara-se a matriz porosa de YSZ e, então Cu e CeO₂ foram adicionados pela técnica de impregnação via úmida. Cu-CeO₂-ScSZ foram avaliados como materiais anódicos para SOFC. Foram produzidas 4 tipos de CaC com diferentes proporções de Cu e CeO₂, continha 21,5 % (p/p) Cu – 8,5 % (p/p) CeO₂-ScSZ. A composição que apresentou melhor desempenho. Além disso, empregando H₂ ou etanol+H₂O como combustível obteve-se densidade de potência alta (ver Tabela 2.9), operando durante 50 h. Desempenho pior com etanol foi devido à taxa de difusão lenta, produzindo elevado sobrepotencial por concentração (η_c). O efeito da quantidade do formador de oxalato de amônio -(NH₄)₂C₂O₄·H₂O foi estudado na porosidade do filme

anódico, mostrando que a porosidade (volumes de vazios/volume total do ScSZ sinterizado) aumenta linearmente com a quantidade de formador até 40 % (p/p) atingindo aproximadamente 55% de porosidade após a sinterização, e que o aumento do percentual de formadores de poros não afeta significativamente na porosidade das camadas de ScSZ sinterizados.

KWON *et al.* (2013) desenvolveram um ânodo baseado em Mo₂O para ser alimentado com combustível líquido (n-dodecano e biodiesel) aplicado em sistemas de SOFC. Esse ânodo foi fabricado utilizando como eletrólito de suporte YSZ via deposição por atomização eletrostática (ESD), essa técnica possui algumas vantagens em relação às técnicas de spray (atomização) convencionais, tais como: boa aderência do filme no substrato, elevada eficiência de deposição do material e prevenção de deposição de partícula e formação de aglomerados após a atomização do material. Mo₂O possui um metal de transição com ligação interatômica forte (Mo) e condutividade eletrônica alta associada com a densidade relativa dos estados na banda de valência, além disso, possui elevada condutividade iônica dos óxidos como a do ReO₃. A capacidade do Mo₂O de transferir vacâncias de oxigênio seletivamente aos combustíveis hidrocarbonetos reduz a quantidade de carbono acumulado na superfície catalítica e minimiza a formação de coque durante a reforma. Em outras palavras Mo₂O absorve o excesso de carbono na superfície devido a sua propriedade metálica de quebrar as ligações da longa cadeia carbônica das moléculas de combustível em pequenos fragmentos de carbono. Se há vacâncias de oxigênio suficiente na ativação os fragmentos de carbono podem ser oxidados a óxidos de carbono, entretanto se não há quantidade de vacâncias de oxigênio disponíveis nos sítios ativos esses carbonos podem se difundir na estrutura do Mo₂O, aglomerando-se e formando coque.

Ainda em KWON *et al.* (2013), no ânodo há uma mistura de n-dodecano, ar e CO₂. Como a eficiência da célula decai conforme o conteúdo de ar aumenta na mistura a composição escolhida é a de mínimo ar possível para estabilizar a fase de MoO₂. Se a mistura contém pouco ar MoO₂ se transformará em Mo₂C, por outro lado se a mistura contém muito ar MoO₂ se converte a MoO₃. Tanto Mo₂C como MoO₃ não podem conduzir as vacâncias de oxigênio, prejudicando, dessa forma, o desempenho do ânodo. Comparando as curvas de polarização dos ânodos (Ni e Mo₂C) constatou-se que OCV das SOFC baseados em Mo₂C foi menor que em Ni, isso ocorreu porque a OCV é influenciada pelas pressões parciais das espécies gasosas em equilíbrio. Conforme a

corrente aumenta a parte inicial da curva V-I da SOFC baseadas em Ni decai linearmente seguindo a Lei de Ohm, já na Mo₂C esse decaimento é mais rápido, que é característica de um processo limitado por transferência de massa. Pelas observações das curvas de potência durante as primeiras 6 horas de operação das SOFC baseadas em Mo₂C houve um aumento de 25 para 34 mW.cm⁻², esse aumento pode estar relacionado à formação das fases de carbeto (Mo₂C) e/ou de nanotubos de carbono os quais tem condutividade eletrônica maior que Mo₂C a 850°C. Também se constatou que o aumento da concentração do formador de poro (álcool polivinílico, PVA) causa uma elevação significativa na densidade de potência atingindo um valor máximo de 2500 mW.cm⁻².

A Tabela 2.8 resume os trabalhos relatados na literatura sobre condutividade elétrica (eletrônica+iônica) dos materiais anódicos relacionados à temperatura de medição e ao meio medido (atmosfera oxidante ou redutora). Comparações da Tabela 2.8 mostram que para o mesmo material anódico e a mesma temperatura, a condutividade medida da SOFC em meio redutor tende a ser maior do que em meio oxidante, exceto para o caso do La_{0,4}Sr_{0,5}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ}. Análises da influência da água na composição do meio medido tanto para Sr₂MnMoO_{6-δ} como para Sr₂MgMoO_{6-δ} mostraram um decréscimo na condutividade da SOFC em relação aos resultados com H₂ e CH₄ puros. Nos materiais La_{0,60}TiO_{2,90} e Pr_{0,60}TiO_{2,90} ambos tiveram sua condutividade reduzida com o decréscimo de La e Pr, respectivamente na sua composição. O aumento de temperatura diminui as condutividades eletrônica e iônica do ânodo Sr_{0,97}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ}.

Tabela 2.8: Condutividades das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos.

Referência	Material do ânodo	Meio medido	T (°C)	σ (S.cm ⁻¹)
(VASHOOK <i>et al.</i> , 2003)	La _{0,1} Ca _{0,9} TiO ₃	pH ₂ O/pH ₂ =0,01	900	50
	La _{0,1} Ca _{0,9} TiO ₃	Ar		0,003
(VASHOOK <i>et al.</i> , 2002)	La _{0,4} Ca _{0,6} Cr _{0,2} Ti _{0,8} O _{3-δ}	5% H ₂ /ar	1000	50
	La _{0,05} Ca _{0,95} Cr _{0,2} Ti _{0,8} O _{3-δ}	Ar		1
(HUANG <i>et al.</i> , 2006 (a))	Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	5% H ₂ /ar	800	4,2
	Sr ₂ MnMoO _{6-δ}			5,4
	Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	H ₂		8,6
	Sr ₂ MnMoO _{6-δ}			8,3
	Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	97% H ₂ 3% H ₂ O		8,5
	Sr ₂ MnMoO _{6-δ}			8,0
	Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	H ₂ /H ₂ S		8,5
	Sr ₂ MnMoO _{6-δ}			7,0
	Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	CH ₄		8,5
	Sr ₂ MnMoO _{6-δ}			11,1
	Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	97% CH ₄ 3% H ₂ O		6,6
	Sr ₂ MnMoO _{6-δ}			10,6
(LEPE <i>et al.</i> , 2005)	La _{0,60} TiO _{2,90}	N ₂	150	1,30.10 ⁻⁴
	La _{0,58} TiO _{2,87}			1,10.10 ⁻⁴
	La _{0,57} TiO _{2,86}			1,00.10 ⁻⁴
	La _{0,55} TiO _{2,83}			8,25.10 ⁻⁵
	La _{0,54} TiO _{2,81}			7,35.10 ⁻⁵
	Pr _{0,60} TiO _{2,90}			1,65.10 ⁻⁵
	Pr _{0,58} TiO _{2,87}			1,42.10 ⁻⁵
	Pr _{0,57} TiO _{2,86}			1,27.10 ⁻⁵
	Pr _{0,55} TiO _{2,83}			1,10.10 ⁻⁵
Pr _{0,54} TiO _{2,81}	9,75.10 ⁻⁶			
(PUDMICH <i>et al.</i> , 2000)	La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	H ₂ -4% ar	900	60
(CHEN e LIU, 1998)	La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	Ar	700	0,08
			800	0,1
(HUI e PETRIC, 2001)	Sr _{0,86} Y _{0,08} TiO _{3-δ}	pO ₂ =10 ⁻¹⁹ atm	800	82
	Sr _{0,88} Y _{0,08} TiO _{3-δ}			64
	Sr _{0,85} Y _{0,10} Ti _{0,95} Co _{0,05} O _{3-δ}			43 45

Tabela 2.8 : Condutividades das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos. (continuação)

Referência	Material do ânodo	Meio medido	T (°C)	σ (S.cm ⁻¹)
(HUI e PETRIC, 2002 (a))	La _{0,75} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	pO ₂ =10 ⁻¹⁹ atm	800	45
(ZHA <i>et al.</i> , 2005)	La _{0,4} Sr _{0,5} Ti _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ}	Ar	900	33,6
		H ₂ 97%		1,7
		H ₂ O		1,6
		H ₂ 10%		
(FAGG <i>et al.</i> , 2000)	Sr _{0,97} Ti _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ}	Ar	470-870	11,9*
			870-1220	9,35*
	Sr _{0,90} Ti _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ}		470-890	11,5*
			440-800	8,2*
	La _{0,4} Sr _{0,5} Ti _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ}		890-1220	12,3*
			Sr _{0,97} Ti _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ}	840-1060
(MORALES <i>et al.</i> , 2006)	La ₄ Sr ₈ Ti ₁₁ Ga _{0,5} Mn _{0,5} O _{37,5}	pO ₂ =10 ⁻¹⁵ atm	890-1020	14,2**
			970-1020	13**
(TORABI, 2012)	WC		25	0,52.10 ^{5*}
(KAISER <i>et al.</i> , 2000)	Sr _{0,6} Ba _{0,4} Ti _{0,2} Nb _{0,8} O ₃		930	10*
(KRAMER e TULLER, 1995)	Gd ₂ (Ti _{0,3} Mo _{0,7}) ₂ O ₇		1000	5.10 ^{-2**}
	(Gd _{0,9} Ca _{0,1}) ₂ Ti ₂ O ₇			
(PORAT <i>et al.</i> , 1997)	Gd ₂ (Ti _{0,5} Mo _{0,5}) ₂ O ₇		1000	70 25

* condutividade eletrônica, ** condutividade iônica.

A Tabela 2.9 apresenta um resumo sobre as densidades de potência das SOFCs relacionadas ao material anódico, à temperatura de operação e ao combustível de alimentação. Comparando o mesmo material anódico, utilizando o mesmo combustível e o mesmo cátodo, em todos os casos as SOFCs apresentaram maiores densidade de potência para as maiores temperaturas. O aumento da concentração de CH₄ aumenta a densidade de potência da SOFC utilizando CG4 como ânodo e LSM como cátodo. Nos trabalhos que foram analisados a influência do combustível, as SOFCs com ânodos alimentados por H₂ puro tenderam a apresentar maior densidade de potência do que aqueles alimentados por hidrogênio úmido, por H₂/H₂S ou por outros combustíveis

(CH₄, C₂, C₃, EtOH). A infiltração do ânodo WC aumentou a densidade de potência em comparação ao ânodo WC convencional para a mesma temperatura de operação.

Tabela 2.9: Densidade de potência das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos.

Referência	Ânodo	Cátodo	Combustível	T (°C)	P _{máx} (mW.cm ⁻²)
(ZHU, 2001)*	Ni-Cu	LiNiO ₂	MetOH EtOH	600	330 330
(ZHU <i>et al.</i> , 2002)*	Ni-Cu	LiNiO ₂	Biogás	600 800	100 700
(HUANG <i>et al.</i> , 2012)*	Ni-Zn Ni-Sn Ni-Fe	LiNiO ₂	EtOH	600	353 306 223
(GAO <i>et al.</i> , 2011)*	LiNiO ₂	LiNiO ₂	MetOH	550	512
(GAO <i>et al.</i> , 2011)*	Ni-Cu-Zn	LiNiO ₂	MetOH	600 500	603 431
(RAZA <i>et al.</i> , 2011)*	ZnO/NiO	ZnO/NiO	H ₂	520 500 480	1257 1107 840
(QIN <i>et al.</i> , 2011)*	Li _{0,2} Ni _{0,7} Cu _{0,1} O/SDC-Na ₂ CO ₃	Li _{0,2} Ni _{0,7} Cu _{0,1} O/SDC-Na ₂ CO ₃	Glicerol Bio-EtOH	580	215 148
(IMRAN <i>et al.</i> , 2011) apud (FAN, <i>et al.</i> , 2013)*	LiCuNiZnO		Bio-EtOH	570	584
(FENG <i>et al.</i> , 2006)*	C-MO-Ce-O ₂		MetOH	560	250
(MAT <i>et al.</i> , 2006)*	Zn-Ni-Cu	CuNiO _x -ZnO	MetOH	580	500

Tabela 2.9: Densidade de potência das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos. (continuação)

Referência	Ânodo	Cátodo	Combustível	T (°C)	P _{máx} (mW.cm ⁻²)
(XU <i>et al.</i> , 2007)*	C-(Ni, Cu, Co)O	NiO	MetOH/3% H ₂ O	550	258
			CH ₄ seco		750
			CH ₄ úmido		769
			C ₂	600	716
			C ₃		648
(HIBINO <i>et al.</i> , 2003)#	Ru-Ni-GDC	Sm _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃			769
			H ₂	550	511
				525	334
				500	246
	Cu- CeO ₂ ScSZ				
	Cu(NO ₃) ₂ Ce(NO ₃) ₃	(Pr _{0,7} Ca _{0,3}) _{0,9} MnO ₃		800	372
	21,5 % p/p Cu		H ₂		
	8,5 % p/p CeO ₂				
	21,5 % p/p Cu			750	234
(YE <i>et al.</i> , 2007)♣	8,5 % p/p CeO ₂			700	130
	21,5 % p/p Cu			800	222
	8,5 % p/p CeO ₂		EtOH+H ₂ O	750	139
(CHEN e LIU, 1998)▲	La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	LSC	CH ₄	800	88
(HUI e PETRIC, 2002 (a))●	Sr _{0,86} Y _{0,08} TiO _{3-δ}	LSGM	7% H ₂	900	58

Tabela 2.9: Densidade de potência das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos. (continuação)

Referência	Ânodo	Cátodo	Combustível	T (°C)	P _{máx} (mW.cm ⁻²)
					322
(YE <i>et al.</i> , 2007)♣	20 % p/p Cu 10 % p/p CeO ₂	(Pr _{0,7} Ca _{0,3}) _{0,9} MnO ₃	H ₂	800	
				750	220
				700	122
				800	310
				750	205
				700	122
				800	323
	15 % p/p Cu			750	201
	15 % p/p CeO ₂			700	106
(MARINA <i>et al.</i> , 1999)	CG4	LSM	1,7% CH ₄ + 3% H ₂ O 6,7% CH ₄ +3% H ₂ O 33% CH ₄ +3% H ₂ O 4,9% CH ₄ + 2% H ₂ + 3% H ₂ O		13,3
					47
				1000	83,9
					178,5
(MORALES <i>et al.</i> , 2006)●	La ₄ Sr ₈ Ti ₁₁ Mn _{0,5} Ga _{0,5} O _{37,5}	LSM	H ₂ CH ₄	950	500
					350

Tabela 2.9: Densidade de potência das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos. (continuação)

Referência	Ânodo	Cátodo	Combustível	T (°C)	P ^{máx} (mW.cm ⁻²)		
(HUANG <i>et al.</i> , 2006 (a)) ●	Sr ₂ Mg _{0,8} Mn _{0,2} MoO _{6-δ}		H ₂	800	968		
				700	838		
				650	450		
			Sr ₂ Mg _{0,5} Mn _{0,5} MoO _{6-δ}		H ₂ /H ₂ S	H ₂	700
						H ₂	651
						H ₂ /H ₂ S	800
			Sr ₂ MnMoO _{6-δ}		H ₂ /H ₂ S	H ₂	660
						H ₂	591
			Sr ₂ Mg _{0,9} Cr _{0,1} MoO _{6-δ}		H ₂ /H ₂ S	H ₂	790
						H ₂ /H ₂ S	610
(TORABI e ETSSELL 2013)●	Sr _{0,88} Y _{0,08} TiO ₃	LSM	H ₂ seco		95		
			CH ₄	850			
			0,5% H ₂ S		37		

Tabela 2.9: Densidade de potência das SOFC para diferentes materiais anódicos em função da temperatura e meio medidos. (continuação)

Referência	Ânodo	Cátodo	Combustível	T (°C)	P _{máx} (mW.cm ⁻²)
(KWON <i>et al.</i> , 2013)●	MoO ₂	LSM	n-dodecano	850	34
			Biodiesel		45
(LI <i>et al.</i> , 2012)■	Mo ₂ C	LSF	10 %H ₂ /He	600	350
				750	760
			C ₂	650	65
				750	215
(TORABI e ETSELL, 2012)●	WC	LSM	80:20 H ₂ :CH ₄	800	35 convenci.
					45 infiltrado
			CH ₄	850	10 convenci.
					15 infiltrado
					H ₂
Infiltrado RCWZ-YSZ		85			
Infiltrado WC-YSZ		58			
Infiltrado RCWZ-YSZ		19			
Infiltrado WC-YSZ					
(BULLETIN, 2012)●	VO _x - Pt	LSM	7,3% v/v EtOH	800	400
(ZHA <i>et al.</i> , 2005)●	LSCM 55	LSM	H ₂ 97% v/v H ₂ O	900	280
				950	375

Eletrólito: ●YSZ *SDC/Na₂CO₃ ▲LSGM ♣ScSZ ■ BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-δ} (BCZY)#GDC.

2.7 Modelagem matemática e mecanismos de condução em eletrodos para SOFC

2.7.1 Modelagem e simulação em cátodos MIEC para SOFC

Há na literatura muitos trabalhos sobre modelagem e simulação de sistemas catódicos MIEC aplicados a tecnologias de SOFC. Dentre eles pode-se destacar o trabalho de CARRARO *et al.* (2012) o qual formula um modelo tridimensional (3D) que descreve os seguintes processos de condução iônica e eletrônica do LSCF: difusão do oxigênio na estrutura porosa, troca na interface MIEC/poros (redução de oxigênio), difusão no *bulk* dos íons oxigênio na rede, transferência de carga na interface cátodo/eletrólito, condução do íon no eletrólito. Os resultados de resistência elétrica específica por área (ASR, *area specific resistance*) e zona ativa do eletrodo são apresentados como índice de desempenho e comparados com o modelo unidimensional (1D) de ADLER *et al.* (1996) *apud* CARRARO *et al.* (2012). A diferença de ASR entre os dois modelos está na ordem de 5% a qual foi atribuída ao método numérico utilizado e às diferenças entre os parâmetros do material adquiridos da literatura.

O mecanismo de redução do oxigênio em um micro-modelo completo para o cátodo composto YSZ/LSM considerando todas as formas de polarização foi desenvolvido por CHEN *et al.* (2004) o qual estabeleceu uma relação entre os fenômenos de transporte de massa, os processos eletroquímicos e a microestrutura do composto. As densidades de corrente de troca das etapas das taxas limitantes utilizadas na simulação foram obtidas pelo ajuste das curvas de polarização CC (corrente contínua) com o mecanismo proposto. Os resultados de simulação estão de acordo com os dados experimentais apresentados na literatura. Os resultados mostraram que quanto maior o tamanho da partícula maior é a quantidade de YSZ necessária para atingir a menor resistência de polarização.

Modelos de superfície para LaMnO_3 foram construídos para elucidar o mecanismo de redução de oxigênio utilizando a química quântica com simulações da dinâmica molecular (MD) (CHOI *et al.*, 2007). Cálculos predizem que pode ocorrer adsorção dissociativa e molecular, dependendo das configurações do adsorbato. Espécies como superóxido- ou peróxido- podem situar-se nos sítios ativos de La, Mn e O_{sub} com diferentes frequências vibracionais e cargas atômicas. Simulações (MD) realizadas a 1073 K na SOFC sugerem que as vacâncias de oxigênio melhoram a cinética de dissociação do O_2 .

DESEURE *et al.* (2005) desenvolveram um modelo homogêneo unidimensional para um cátodo poroso compósito aplicado a SOFC. Nesse modelo foi considerada a microestrutura do eletrodo bem como os processos eletroquímicos, incluindo adsorção do oxigênio, reação de transferência de carga e fenômenos de transporte de massa (migração iônica, difusão da fase gás do tipo Knudsen). A estrutura do eletrodo é descrita como uma mistura de partículas esféricas de condutores iônicos (YSZ) e eletrônicos (M) com o mesmo diâmetro. A abordagem proposta define três parâmetros independentes (i) a porosidade, (ii) a fração de volume da YSZ e (iii) os diâmetros das partículas. Para um eletrólito homogêneo, quanto menor o diâmetro do grão melhor o desempenho do eletrodo.

Simulações multi-dimensional utilizando o método numérico de elementos finitos para o cálculo da distribuição de corrente em cátodos MIEC foram apresentadas no trabalho de FLEIG e MAIER (2004). Conclui-se que dependendo dos parâmetros do material, diferentes partes do cátodo estão envolvidas no transporte do íon oxigênio para o eletrólito, isto é, variando de uma pequena região próxima a fronteira trifásica onde as reações de superfície são rápidas até a totalidade do eletrodo cujas reações de superfície são mais lentas.

A redução de oxigênio na camada condutora mista (iônica e eletrônica) do cátodo de SOFC ocorre tanto ao longo do caminho da superfície, onde há transporte de oxigênio através de uma fronteira trifásica (3PB) como ao longo do caminho do *bulk* através da fronteira bifásica (2PB). A fronteira trifásica é composta pelo eletrodo (cátodo), pelo gás oxigênio e pelo eletrólito, e a bifásica é formada pela interface eletrodo-MIEC/eletrólito. A identificação das etapas limitantes das taxas (RLS) para cada caminho e de suas interações está relacionada à cinética do cátodo das SOFC GONG *et al.* (2012). Em CURI *et al.* (2013), baseado no artigo GONG *et al.* (2012), é desenvolvido um modelo contínuo unidimensional para avaliar a redução de oxigênio no cátodo de condução mista tipo LSM (manganita de lantânio dopada com estrôncio) através da incorporação de múltiplas camadas de transferência de carga nos caminhos cinéticos (2PB e 3PB). O método de volumes finitos foi utilizado para simular a competição desses caminhos cinéticos. Resultados em regime permanente e transiente das concentrações de equilíbrio do íon oxigênio na superfície e da vacância de oxigênio no *bulk* ao longo da espessura do eletrodo mostram que a concentração da vacância de oxigênio atinge seu valor máximo em regiões próximas a interface MIEC/eletrólito.

Além disso, o aumento da concentração de equilíbrio de oxigênio na superfície ocasiona mudanças nas propriedades dos materiais na superfície, que não apenas afetam os caminhos na 3PB, mas também a cinética no *bulk* via ajuste da concentração da vacância de oxigênio.

2.7.2 Modelagem e simulação em ânodos para SOFC

Os mecanismos reacionais em estruturas porosas do ânodo Ni-YSZ foi estudada utilizando dados experimentais e modelos matemáticos (HECHT *et al.*, 2005). Os experimentos foram projetados para medir os processos de reforma do metano em condições distantes do equilíbrio químico. O modelo o qual incorpora fluxo no canal de transporte em meio difusivo e advectivo e mecanismo de reação heterogênea elementar pode validar o desempenho medido experimentalmente. São listadas 42 reações que compõe o mecanismo de cinética heterogênea que representa o processo global no ânodo: (1) reforma com vapor do CH₄ formando CO e H₂; (2) processos de substituição água/gás; (3) superfície coberta de CO. Embora o mecanismo inclua a superfície adsorvida de carbono C(s) e oxigênio O(s) na monocamada, o modelo não foi validado para condições de formação de coque e oxidação no *bulk* do Ni. Os experimentos desse trabalho foram projetados para operar sob condições que não ocorram formação de coque nem formação de NiO. O conjunto de experimentos do trabalho de HECHT *et al.* (2005), os quais 50% do vapor é introduzido no canal do eletrólito como agente de reforma, mostra que a reforma do vapor leva a elevados rendimentos de H₂.

Até 2007, os modelos de SOFC eram baseados na subtração do sobrepotencial do potencial de equilíbrio de Nernst. Essa aproximação possuía duas limitações: (1) a equação de Nernst não pode ser aplicada para gases alimentados fora do equilíbrio termodinâmico; (2) as equações de Butler-Volmer utilizadas para descrever a relação entre sobrepotencial/corrente não levam em consideração os processos complexos de superfície nas fronteiras trifásicas (3PB). BESSLER *et al.* (2007) apresentaram um novo modelo baseado na combinação (1) da descrição da cinética elementar da reação eletroquímica, na qual mecanismos de múltiplas etapas englobam transferências de carga e química de superfície; (2) da representação física das etapas do potencial elétrico devido à dupla camada interfacial, permitindo assim o cálculo do potencial elétrico sem o uso da equação de Nernst; (3) do modelo de transporte *quasi* tridimensional que descreve o transporte na superfície através da fronteira trifásica,

transporte de massa e de carga no eletrodo poroso e transporte de massa no canal anódico; (4) da representação dinâmica do modelo com espectro de impedância.

Para toda a distribuição da densidade de corrente quase toda a espessura do ânodo e metade da espessura do cátodo são ativas eletroquimicamente. Isso leva a um gradiente de potencial no eletrólito não apenas na parte sólida da YSZ mas também nas partes da YSZ dos compósitos dos eletrodos e, conseqüentemente, as variações de potencial no ânodo e no cátodo dependem da posição espacial.

Nos resultados experimentais e de simulação da resistência específica da linha (LSR), considerando o comprimento da 3PB real, em função da temperatura. Variou-se a temperatura entre 673 e 1073 K e dois comportamentos com diferentes energias de ativação puderam ser observados antes e depois de 950 K. Diferentes modelos de ânodos da literatura apresentaram diferentes desempenhos eletroquímicos. Em qualquer temperatura dada, as medidas de LSR se diferem em 2,5 ordens de magnitude. Essa diferença pode ser considerada maior que qualquer incerteza estatística de cada experimento. BESSLER e co-autores (2010) citam os possíveis motivos dessas diferenças:

- (1) Influência da concentração de água: O aumento da concentração de água diminui a LSR. A faixa da pressão p_{H_2O} de todos os experimentos se estendem a 3 ordens de magnitude levando a variação de LSR em 2 ordens de magnitude. Observações detalhadas de BESSLER *et al.* (2010) sugerem que esse efeito contribui para as diferenças entre as LSRs no conjunto de dados individuais, mas essa não deve ser a origem das diferenças dos dados gerais já que a maioria dos estudos foram realizados com concentrações semelhantes de água com p_{H_2O} entre 3-20 kPa (BIEBERLE *et al.*, 2001, MIZUSAKI *et al.*, 1994) *apud* (BESSLER *et al.*, 2010, BOER, 1998).
- (2) Integridade estrutural: A instabilidade estrutural do ânodo de Ni pode ocasionar uma diferença entre a 3PB real e a 3PB nominal, influenciando desse modo, a LSR do eletrodo. Embora não tenha sido notada nenhuma sinterização ao ânodo de Ni, no trabalho de BIEBERLE *et al.* (2001) *apud* BESSLER *et al.* (2010) há diferenças entre as amostras de uma magnitude. Micrografias pós-testes de BOER (1998) mostram um decréscimo de 5% de 3PB. Segundo BESSLER *et al.* (2010) no trabalho de MIZUSAKI *et al.*

(1994) obteve-se o pior desempenho, isto é, a mais alta LSR. Embora MIZUSAKI e co-autores não tenham apresentado resultados de MEV isso pode ser interpretado como delaminação parcial do Ni no substrato da YSZ.

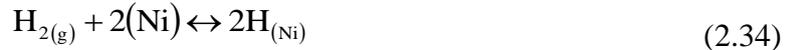
- (3) Integridade química: HANSEN *et al.* (2004) *apud* BESSLER *et al.* (2010) observaram a correlação da pureza do Ni com a LSR. Além disso, eles notaram que a reprodutibilidade dos resultados não foi satisfatória, as quais foram interpretadas como uma variação da impureza do conteúdo local (ponto do ânodo) na interface. Micrografias e difratometrias do Ni-YSZ de BESSLER *et al.* (2010) mostram que não havia impurezas no material. Dessa forma, espera-se uma LSR menor que a encontrada para os dados de HANSEN *et al.* (2004).
- (4) Efeitos de ativação e relaxação dinâmica da LSR: Modelos de ânodos de Ni apresentaram um comportamento dinâmico complexo sob variações nas composições dos gases e na polarização. Efeitos de ativação e relaxação podem contribuir para as diferenças entre os dados em uma ordem de magnitude; e p_{H_2} e p_{H_2O} podem influenciar no tempo de estabilização BESSLER *et al.*, (2010).

Um modelo matemático de um ânodo planar de SOFC com reforma interna de gás natural foi desenvolvido por CHINDA *et al.* (2011). O modelo resolve equações de transporte de massa e energia das reações químicas e eletroquímicas, e também calcula as distribuições das espécies bem como o desempenho da CaC sob condições de operação específicas e é útil na análise dos efeitos de parâmetros da microestrutura do eletrodo, tal como a porosidade, a tortuosidade e tamanho dos poros, bem como a espessura do eletrólito no desempenho da SOFC. O desempenho da CaC foi relatado em termos de tensão e densidade de potência em função da densidade de corrente específica em várias temperaturas e pressões de operação.

De acordo com CHINDA *et al.* (2011), os resultados mostraram que o desempenho da SOFC no estado estacionário é quase insensível aos efeitos microestruturais tais como porosidade e tortuosidade, ao contrário da temperatura e pressão de operação, as influenciam fortemente o seu desempenho. Embora no trabalho de CHINDA e co-autores haja um estudo sobre a influência de parâmetros estruturais no desempenho da SOFC, não foi mencionado a respeito do tipo material utilizado no ânodo planar.

O trabalho de HANNA *et al.* (2010) é composto por uma revisão completa dos fundamentos eletro e termoquímicos de ânodos Ni/YSZ para SOFC alimentadas por hidrogênio, hidrocarbonetos e gás de síntese. Quando a SOFC é alimentada por hidrogênio há alguns mecanismos propostos na literatura. Três diferentes mecanismos principais de reação são propostos: (1) *spillover*² do hidrogênio, (2) *spillover* do oxigênio e (3) transferência de carga intersticial do hidrogênio. Esse mecanismo foi desenvolvido pela primeira vez por MOGENSEN e LINDEGAARDS (1993) apud HANNA *et al.* (2010). O hidrogênio molecular gasoso H₂(g) é adsorvido e subsequentemente dissociado na superfície do Ni (Ni). Os átomos de hidrogênio adsorvido H(Ni) são transportados como prótons H⁺_(Ni) o qual libera um elétron para o ânodo e⁻_(Ni) para a região 3PB. Os íons oxigênio no eletrólito O⁻²_(YSZ) reagem com os prótons e formam os íons hidroxilas adsorvidos OH⁻_(YSZ). Dois íons hidroxilas reagem na superfície da YSZ para formar água e O⁻²_(YSZ). As hipóteses das reações elementares para esse mecanismos são:

1. Adsorção/dessorção na superfície do Ni

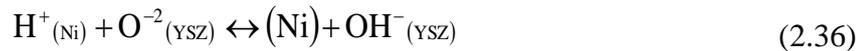


2. Ionização do hidrogênio atômico adsorvido na superfície do Ni

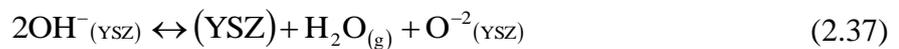


3. Difusão do H⁺(Ni) para a 3PB

4. Transferência de carga na região 3PB



5. Formação de água pelas reações na superfície da YSZ



O mecanismo proposto, após a interpretação das medidas do espectro de impedância eletroquímica (IE) para oxidação do H₂ em eletrodo composto pelo compósito Ni-YSZ, mostrou dois semi-círculos em função da pressão parcial do H₂, p_{H2}, e p_{H2}=p_{H2O}. O semi-círculo em alta frequência (baixos valores de p_{H2}, 0,05-3 atm) está relacionado à transferência de prótons na 3PB (etapa 4 Equação 2.36) e é limitado pelo comprimento da 3PB; a taxa de reação tem uma dependência de primeira ordem com a pressão parcial

²O termo *spillover* é utilizado para descrever os processos os quais as moléculas adsorvem ou reagem em uma das fases (Ni ou YSZ) antes de difundir-se na segunda fase, onde estará livre para reagir com outras espécies nessa segunda fase.

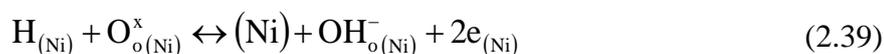
do H₂. O segundo semi-círculo em baixas frequências (altos valores de p_{H2}, 0,5-0,97 atm) é atribuído a resistência da reação causada pela formação de água na superfície da YSZ (etapa 5 Equação 2.37) . A adsorção e dessorção de hidrogênio na superfície do Ni (etapa 1) pode ser uma etapa limitante. Na faixa de elevadas pressões parciais de H₂, foi encontrada uma ordem de reação de 2 (i.e. escala da taxa com p_{H2}), o que não é consistente com o mecanismo proposto.

BOER (1998) mais tarde propôs uma pequena modificação no mecanismo de reação possibilitando uma discussão dos seus próprios dados experimentais com eletrodos porosos de Ni na YSZ. A inclusão da etapa 3, de prótons intersticiais como um mediador/intermediário na reação foi proposta primeiramente por Mongensen e co-autores. BOER, entretanto, notou que não há uma evidência direta dos experimentos com os prótons intersticiais nas cinéticas de reação. No mecanismo de BOER há a formação do intermediário de hidroxila na superfície da YSZ, mas sem a existência dos prótons quimiossorvidos na superfície do Ni (apenas átomos neutros de hidrogênio).

1. Adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície do Ni



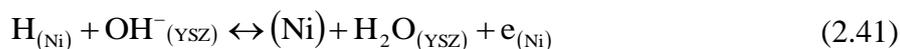
2. Transferência de carga da reação *bulk* para a região 3PB



3. Transferência dos íons hidroxila entre a superfície e o *bulk* da YSZ



4. Transferência de carga da reação de superfície para a região 3PB



5. Adsorção/dessorção de água na superfície da YSZ

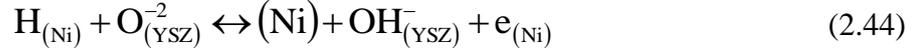


LEE *et al.* (2009) analisaram a possibilidade de uma etapa intermediária diferente no modelo de oxidação eletroquímica do hidrogênio; propondo um modelo modificado de taxa limitante para explicar a densidade de corrente limitante. As etapas adotadas por LEE *et al.* (2009) e ZHU *et al.* (2005) estão detalhadas a seguir:

1. Adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície do Ni



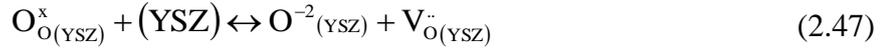
2. Reações de transferência de carga na região 3PB



3. Adsorção/dessorção de água na superfície da YSZ



4. Transferência de oxigênio entre a superfície e o *bulk* da YSZ



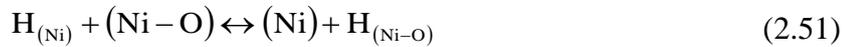
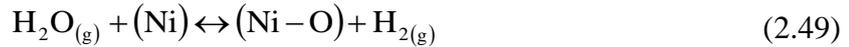
A fim de explicar os efeitos catalíticos da água no ânodo, JIANG e BADWAL (1999) introduziram um mecanismo para o *spillover* ("transbordamento") do hidrogênio na YSZ, modificando não apenas todos os outros mecanismos mencionados anteriormente que envolve o *spillover* do hidrogênio, mas também na adsorção competitiva do oxigênio no ânodo pela dissociação da água. Na ausência de água, entretanto, o mecanismo se difere desse mecanismo a seguir, no qual o hidrogênio transporta-se para a 3PB (etapa 3 Equação (2.52)), reagindo com o oxigênio da subrede formando água no processo eletroquímico (etapa 4 Equação (2.53)).

1. Adsorção/dessorção na superfície do Ni

a) hidrogênio seco



b) hidrogênio com água



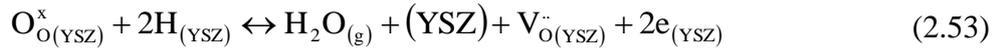
2a) Difusão do $\text{H}_{(\text{Ni})}$ para a 3PB

2b) Difusão do $\text{H}_{(\text{Ni}-\text{O})}$ para a 3PB

3. *Spillover* do hidrogênio nas vizinhanças da região 3PB



4. Transferência de carga e formação de H_2O na YSZ na 3PB



Na notação acima (Ni-O) é um sítio ativo do metal adjacente ao O(Ni) ou sub-NiO. JIANG e BADWAL (1999) desconsideraram a existência de água adsorvida H₂O, hidróxido, ou espécies de hidróxidos no Ni. Por esse motivo, água não foi detectada em elevadas temperaturas. Isso corrobora a hipótese precedente do mecanismo proposto, no qual essas espécies só existem na superfície do eletrólito. Além disso, os autores comentaram que a adsorção dissociativa do hidrogênio (etapa 1a Equação (2.48)) é muito rápida nas elevadas temperaturas da SOFC, mas a adsorção de H(Ni) é baixa, indicando que a difusão superficial no metal (etapa 2a) é a etapa limitante no hidrogênio seco. No entanto, em um compósito real alimentado com hidrogênio seco, o processo de oxidação produzirá H₂O, cuja presença irá impactar o processo global. Embora a densidade de sítios na superfície do níquel para dissociação do hidrogênio seja reduzida no hidrogênio úmido devido à competitividade de adsorção do oxigênio pela dissociação da água (etapa 1b Equação (2.49)), a taxa de reação global é aumentada devido à difusão superficial ser mais rápida via mecanismo *spillover* (etapa 3 Equação (2.52)); liberando o sítio do metal pela adsorção dissociativa do hidrogênio. A transferência de hidrogênio do Ni para YSZ e a transferência de carga na YSZ (etapa 4) limita a taxa de reação global no hidrogênio umidificado.

2.8 Considerações finais

A partir da revisão bibliográfica sobre ânodos para SOFC, pode-se selecionar alguns materiais MIEC alternativos ao ânodo convencional, condutor eletrônico Ni-YSZ. Dentre esses materiais, de acordo com a Tabela 2.8 a maior condutividade medida, de 82 S.cm⁻¹ a 800 °C, foi com a composição otimizada de Sr_{0,86}Y_{0,08}TiO₃ (YST). Além disso, esse material apresentou ótima estabilidade ao longo do tempo TORABI e ETSELL (2013) e coeficiente de expansão térmica compatível com os materiais empregados como cátodo (LSM) e eletrólito (YSZ).

Nesse sentido, se faz necessário a construção de um modelo eletroquímico unidirecional e isotérmico, que represente o transporte de massa e de carga na oxidação do hidrogênio na estrutura ânodo MIEC/eletrólito da SOFC (ver Figura 2.5), visto que até hoje apenas foram construídos modelos para a redução do oxigênio no catodo MIEC e para o ânodo convencional. O mecanismo desenvolvido para o ânodo MIEC contempla tantas as reações da 3PB (eletrodo/eletrólito/H₂) semelhantes ao Ni-YSZ, como também àquelas que podem ocorrer em toda a superfície do MIEC.

Capítulo 3 Modelagem da estrutura ânodo/eletrólito

Este capítulo apresenta primeiramente, os mecanismos propostos nesta pesquisa de tese para as reações de superfície e de transferência de carga na estrutura YST(MIEC)/YSZ(eletrólito), a compilação dos parâmetros do modelo, seguido das equações das taxas de reações, das equações de transporte de massa e de cargas elétricas. Desenvolvimento das condições de contorno das espécies consideradas ao longo do caminho de condução também é apresentado. Finaliza com a implementação do método numérico para a resolução das equações diferenciais parciais elementares concernentes ao modelo.

3.1 Introdução

Em materiais compósitos tradicionalmente utilizados como ânodos nas SOFC (Ni/YSZ) a condução dos portadores de carga ocorre em duas fases separadas, esses são denominados condutores heterogêneos. Em materiais condutores mistos eletrônicos e iônicos como YST (titanato de estrôncio dopado com ítria) os portadores de carga encontram-se em uma única fase. A condutividade iônica pode ser uma ordem de magnitude maior que a do material convencional YSZ, proporcionando condição para a redução da temperatura de operação sem prejudicar o desempenho da SOFC. Além disso, esses materiais podem estender as regiões eletroquímicas ativas em toda a superfície do eletrodo. O MIEC pode atuar tanto como catalisador para as regiões eletroquímicas quanto como meio material de transporte de íons e elétrons. As reações eletroquímicas não se restringem apenas às interfaces triplas de fases condutoras, mas podem ocorrer ao longo de toda a superfície.

Os possíveis mecanismos de reação de superfície e de transferência de carga em estruturas ânodo (MIEC) /eletrólito (YSZ), considerando a YST como material do MIEC, foram desenvolvidos a partir de analogias com os mecanismos do ânodo condutor puramente eletrônico convencional (VOGLER, 2009) e do cátodo (MIEC) (GONG *et al.*, 2012). O modelo cinético-eletroquímico-difusional elementar quantitativo proposto apresenta dois grandes desafios: (1) elevado número de

parâmetros do modelo (termodinâmicos, coeficientes cinéticos e de transporte, dados geométricos, resultados experimentais de terceiros confrontados com estimativas); (2) simulação numérica computacional de mecanismos complexos.

As reações de transferência de carga elementares propostas desta tese para a oxidação do hidrogênio molecular no MIEC estão esquematizadas na Figura 3.1, sendo as etapas como se segue:

- a) *Spillover* do hidrogênio (efeitos de transbordamento ou de excesso): Na fronteira trifásica (eletrodo/eletrólito/gás) o hidrogênio adsorvido no MIEC pode reagir tanto com o íon hidroxila (reação H1), como com o íon oxigênio (reação H2) da YSZ (VOGLER, 2009). Além disso, no caso do material MIEC, o hidrogênio adsorvido pode reagir com o íon hidroxila (reação H3), ou com o íon oxigênio (reação H4) do próprio MIEC. As quatro reações podem ocorrer em paralelo ou consecutivamente. O hidrogênio é adsorvido na superfície do MIEC, mas a H₂O é dessorvida na YSZ e no MIEC.
- b) *Spillover* do oxigênio: Os íons oxigênio $O_{(YSZ)}^{-2}$ e $O_{(MIEC)}^{-2}$ são transportados da superfície da YSZ para superfície do MIEC e na própria superfície do MIEC respectivamente (VOGLER, 2009). A transferência de carga ocorre nas reações O1-O6.
- c) *Spillover* da hidroxila: $OH_{(YSZ)}^{-}$ e $OH_{(MIEC)}^{-}$ são formados pela adsorção e dissociação da água na YSZ (VOGLER, 2009) e no MIEC respectivamente.
- d) Transferência do hidrogênio intersticial: Em uma SOFC operando em altas temperaturas, átomos de hidrogênio intersticiais do *bulk* do MIEC e prótons de hidrogênio intersticial do *bulk* da YSZ estão presentes em uma concentração em torno de 0,1% (VOGLER, 2009). A transferência de carga pode ocorrer na fronteira bifásica do MIEC e da YSZ. Hidrogênio intersticial e prótons são formados via adsorção superficial, dissociação e troca (*bulk*/superfície) entre hidrogênio no MIEC e água na YSZ.

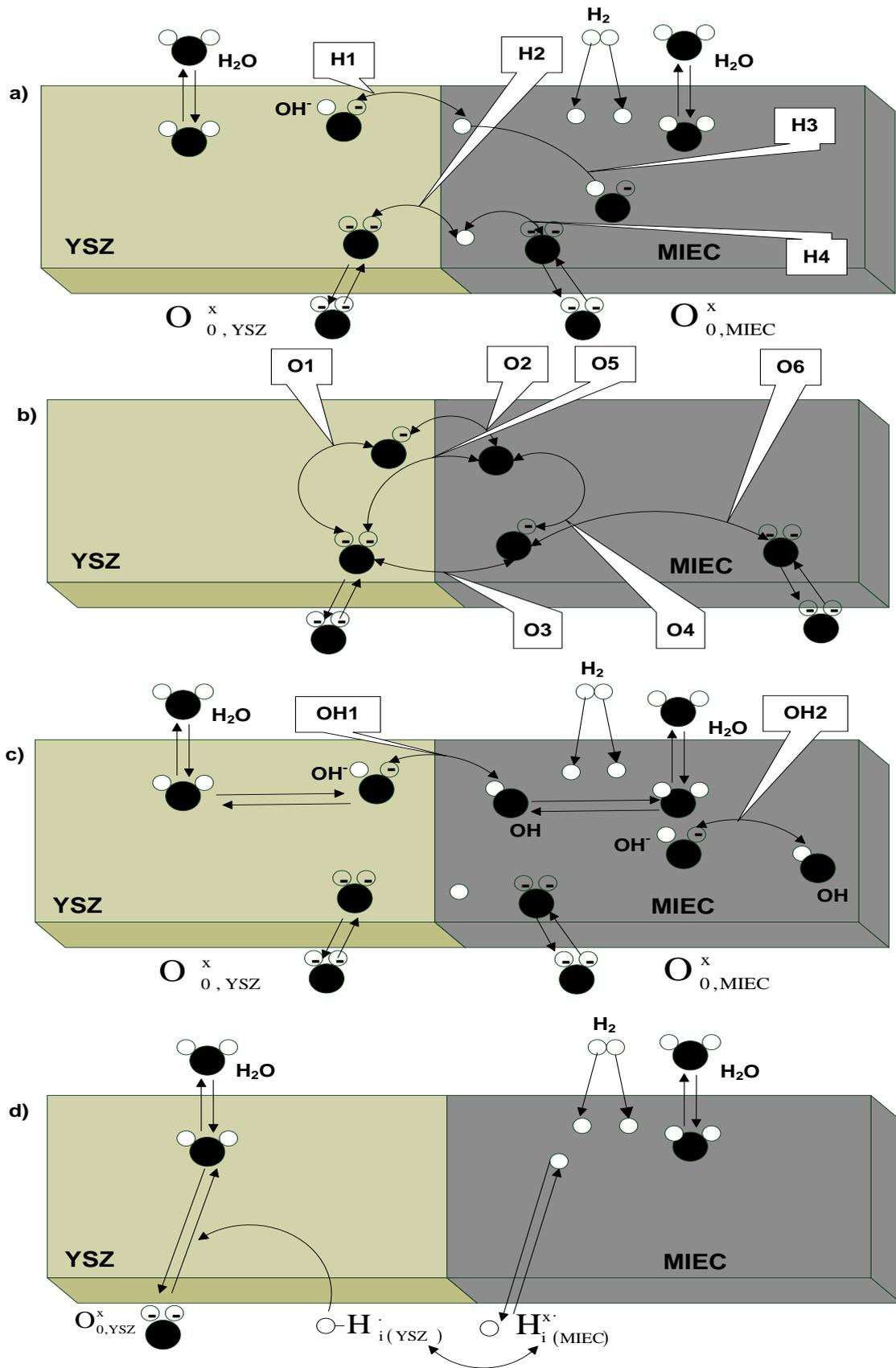


Figura 3.1: Proposta da cinética elementar na fronteira MIEC/YSZ e no MIEC.

Adaptada de VOGLER (2009).

3.2 Mecanismos de reações de superfície e de transferência de carga

Na estrutura convencional bicamada ânodo/eletrólito (Ni/YSZ) são consideradas as reações de superfícies r_{1a} a r_{10} (Tabela 3.1). Acrescenta-se para a estrutura bicamada ânodo MIEC/eletrólito (YST/YSZ), a r_{11} , visto que nesse tipo de material há vacâncias de oxigênio $V_{O(MIEC)}^{**}$ em toda a superfície, enquanto que, utilizando o ânodo contendo Ni, a concentração de vacância se restringe apenas às vizinhanças da interface pelo lado do eletrólito (YSZ). Isso indica um aumento da condutividade iônica do MIEC em relação ao sistema Ni/YSZ.

Além disso, nas reações de transferência de carga (Tabela 3.1) o hidrogênio adsorvido no ânodo $H_{(MIEC)}$ não reage somente com $O_{(YSZ)}^{-2}$ (r_{H1}) e $OH_{(YSZ)}^{-}$ (r_{H2}), mas também com $O_{(MIEC)}^{-2}$ (r_{H3}) e $OH_{(MIEC)}^{-}$ (r_{H4}), indicando um aumento da condutividade eletrônica do MIEC em relação ao Ni. As reações r_{O6} e r_{OH2} são propostas também como consequências das diferenças entre os dois materiais. As reações r_{O1} - r_{O3} , r_{O5} , r_{OH1} e r_{HB} são possíveis apenas na interface MIEC/YSZ.

Tratando-se de comparações e analogias do cátodo MIEC proposto no trabalho de CURI *et al.* (2013) e GONG *et al.* (2012), para sistemas SOFC alimentados apenas com hidrogênio como combustível, a principal diferença macroscópica é que no cátodo ocorre a redução do oxigênio e o no ânodo MIEC ocorre oxidação do hidrogênio e formação de $H_2O_{(g)}$.

Tabela 3.1: Mecanismos propostos para as reações de superfície e de transferência de carga.

r_j	Reação	$E_j^{acr} (kJ.mol^{-1})$	k_{j0}	Ref.
Superfície da YSZ				
1	$H_2O_{(g)} + (YSZ) \leftrightarrow H_2O_{(YSZ)}$	0	$6,6.10^{11} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
2	$H_2O_{(YSZ)} + O_{(YSZ)}^{-2} \leftrightarrow 2OH_{(YSZ)}^-$	9,6	$7,7.10^{21} \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
3	$H_{i(YSZ)} + OH_{(MIEC)}^- \leftrightarrow V_{YSZ} + H_2O_{(YSZ)}$	75	$7,7.10^{21} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
4	$O_{(YSZ)}^{-2} + V_{O(YSZ)}^{**} \leftrightarrow O_{O(YSZ)}^x + (YSZ)$	90,9	$7,7.10^{21} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
Superfície do MIEC				
5	$H_2O_{(g)} + (MIEC) \leftrightarrow H_2O_{(MIEC)}$	0	$6,6.10^{11} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$=k_{10}$
6	$H_{2(g)} + 2(MIEC) \leftrightarrow 2H_{(MIEC)}$	0	$1,58.10 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$	(DEWAELE <i>et al.</i> , 1999)
7	$H_{(MIEC)} + O_{(MIEC)}^{-2} \leftrightarrow OH_{(MIEC)}^- + (MIEC)$	97	$5,0.10^{22} \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	VOGLER (2009)
8	$H_2O_{(MIEC)} + O_{(MIEC)}^{-2} \leftrightarrow 2OH_{(MIEC)}^-$	9,6	$3,8.10^{20} \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq. (3.2)
9	$H_{(MIEC)} + OH_{(MIEC)}^- \leftrightarrow H_2O_{(MIEC)} + (MIEC)$	75	$3,8.10^{20} \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq. (3.2)
10	$H_{(MIEC)} + V_{(MIEC)} \leftrightarrow H_{i(MIEC)}^x + (MIEC)$	90,9	$3,8.10^{11} \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq. (3.2)
11	$O_{(MIEC)}^{-2} + V_{O(MIEC)}^{**} \leftrightarrow O_{O(MIEC)}^x + (MIEC)$	90,9	$3,8.10^{17} \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq. (3.2)
Transferência de carga				
H1	$H_{(MIEC)} + OH_{(YSZ)}^- \leftrightarrow (MIEC) + H_2O_{(YSZ)} + e_{(MIEC)}$	175	$2,5.10^3 \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
H2	$H_{(MIEC)} + O_{(YSZ)}^{-2} \leftrightarrow (MIEC) + OH_{(YSZ)}^- + e_{(MIEC)}$	113	$1,2.10^{-2} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
H3	$H_{(MIEC)} + OH_{(MIEC)}^- \leftrightarrow (MIEC) + H_2O_{(MIEC)} + e_{(MIEC)}$	175	$2,5.10^3 \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$=k_{H10}$
H4	$H_{(MIEC)} + O_{(MIEC)}^{-2} \leftrightarrow (MIEC) + OH_{(MIEC)}^- + e_{(MIEC)}$	113	$1,2.10^{-2} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$=k_{H20}$
O1	$O_{(YSZ)}^{-2} \leftrightarrow O_{(YSZ)}^- + e_{(MIEC)}$	71	$2,4.10^{-2} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
O2	$O_{(YSZ)}^- + (MIEC) \leftrightarrow O_{(YSZ)} + e_{(MIEC)} + (YSZ)$	71	$2,5.10^{-5} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
O3	$O_{(YSZ)}^{-2} + (MIEC) \leftrightarrow O_{(MIEC)}^- + e_{(MIEC)} + (YSZ)$	73	$7,3.10^{-5} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
O4	$O_{(MIEC)}^- \leftrightarrow O_{(MIEC)} + e_{(MIEC)}$	73	$1,1.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
O5	$O_{(YSZ)}^{-2} + (MIEC) \leftrightarrow O_{(MIEC)} + 2e_{(MIEC)} + (YSZ)$	74	$4,0.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
O6	$O_{(MIEC)}^{-2} \leftrightarrow O_{(MIEC)}^- + e_{(MIEC)}$	71	$2,4.10^{-2} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$=k_{O10}$
OH 1	$OH_{(YSZ)}^- + (MIEC) \leftrightarrow OH_{(MIEC)} + e_{(MIEC)} + (YSZ)$	73	$4,5.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)
OH 2	$OH_{(MIEC)}^- \leftrightarrow OH_{(MIEC)} + e_{(MIEC)}$	73	$4,5.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$=k_{OH10}$
HB	$V_{YSZ} + H_{i(MIEC)}^x \leftrightarrow V_{MIEC} + H_{i(YSZ)} + e_{(MIEC)}$	73	$4,5.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	(VOGLER, 2009)

As reações de superfície e de transferência de carga podem ser descritas pelas seguintes etapas consideradas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2: Descrição das reações de superfície e de transferência de carga do mecanismo de oxidação do hidrogênio na estrutura MIEC/YSZ.

r_j	Descrição
Superfície da YSZ	
1	Adsorção e dessorção molecular de água na superfície da YSZ
2	Dissociação da água na superfície da YSZ
3	Formação de água adsorvida na superfície da YSZ
4	Troca entre o oxigênio adsorvido na superfície da YSZ ($O_{(YSZ)}^{-2}$) e o oxigênio no <i>bulk</i> da YSZ ($O_{O(YSZ)}^x$)
Superfície do MIEC	
5	Adsorção e dessorção da água molecular na superfície do MIEC
6	Adsorção e dessorção do hidrogênio molecular na superfície do MIEC
7	Formação da hidroxila na superfície do MIEC
8	Dissociação da água na superfície do MIEC
9	Formação de água na superfície do MIEC
10	Troca entre o hidrogênio adsorvido na superfície do MIEC ($H_{(MIEC)}$) e o hidrogênio no <i>bulk</i> da YSZ $H_{i(MIEC)}^x$
11	Troca entre o oxigênio adsorvido na superfície do MIEC ($O_{(MIEC)}^{-2}$) e o oxigênio no <i>bulk</i> do MIEC $O_{O(MIEC)}^x$
Transferência de carga	
H1	1ª transferência de carga na oxidação do hidrogênio na fronteira bifásica (2PB)
H2	2ª Transferência de carga na oxidação do hidrogênio na 2PB
H3	1ª Transferência de carga na oxidação do hidrogênio no MIEC
H4	2ª Transferência de carga na oxidação do hidrogênio no MIEC
O1	Redução do oxigênio adsorvido na YSZ na 2PB
O2	1ª Transferência de carga entre o oxigênio da YSZ e o oxigênio do MIEC na 2PB
O3	2ª Transferência de carga entre o oxigênio da YSZ e o oxigênio do MIEC na 2PB
O4	1ª Transferência de carga do oxigênio adsorvido no MIEC
O5	Transferência de carga (2 elétrons) entre o oxigênio da YSZ e o oxigênio do MIEC na 2PB
O6	2ª Transferência de carga do oxigênio adsorvido no MIEC
OH1	Transferência de carga entre a hidroxila da YSZ e a hidroxila do MIEC na 2PB
OH2	Transferência de carga da hidroxila adsorvida no MIEC
HB	Transferência de carga entre o hidrogênio do <i>bulk</i> da YSZ com o hidrogênio do <i>bulk</i> do MIEC na 2PB

3.3 Compilação dos parâmetros

O elevado número de parâmetros cinéticos, termodinâmicos, eletroquímicos e difusionais que devem ser determinados de um composto ainda pouco estudado (YST) demandou o uso de analogias com as propriedades cristalográficas, ópticas e físico

químicas com a YSZ a qual já apresenta estudos bem fundamentados. Além disso, o fato da YST está depositada na YSZ também torna essa aproximação plausível.

A diferença elementar entre os compostos YSZ e YST está nos elementos Zr e Ti, respectivamente, os quais são ambos metais de transição que se encontram no mesmo período da tabela periódica e conseqüentemente apresentam raios atômicos e iônicos WIRED CHEMIST (2015), e eletronegatividade (RUSSEL, 1992) semelhantes (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Propriedades periódicas dos elementos e íons da YSZ e YST.

Íon/átomo	Raio (Å)	Eletronegatividade
O ⁻²	1,4	
O	0,73*	3,5
Sr ⁺²	1,2	
Sr	2,15	1,0
Y ⁺³	0,90	
Y	1,82	1,2
Ti ⁺³	0,67	
Ti	1,47	1,5
Zr ⁺⁴	0,74	
Zr	1,60	1,4

*Raio covalente. Raio do metal com número de coordenação 6. Raio do íon com número de coordenação 12.

Além das propriedades periódicas semelhantes, as densidades teórica, *bulk* e relativa da YSZ e da YST e o coeficiente de expansão térmica (Tabela 3.4) com valores próximos confirma a natureza química similar desses materiais.

Tabela 3.4: Parâmetros físicos da YSZ e da YST.

Parâmetro	YSZ	Ref.	YST	Referência
TEC (10 ⁶ .K ⁻¹)	10,8	(DUTTA <i>et al.</i> , 2009)	12	(HUI e PETRIC, 2002(b))
ρ (g.cm ⁻³)	5,70	(HAMATANI <i>et al.</i> , 2003)	5,12	(GAO <i>et al.</i> , 2008)
ρ_b (g.cm ⁻³)	6,1	(GORSKI <i>et al.</i> , 2011)	4,63	(GAO <i>et al.</i> , 2008)
ρ_r (%)	95	(MIZUTANI <i>et al.</i> , 1994)	90	(GAO <i>et al.</i> , 2008)

Devido à ausência de dados para a YST, utilizaram-se dados dos componentes presentes no difratogramas desse material, os quais mostraram picos para os seguintes compostos: TiO_2 (FU *et al.*, 2008, LU, *et al.* 2007); $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ (FU, *et al.* 2008, HUANG *et al.*, 2006 (b), LU, *et al.* 2007, TORABI e ETSELL, 2013); SrTiO_3 (FU, *et al.* 2008, HUANG *et al.*, 2006 (b), GAO *et al.*, 2008, ZHAO *et al.*, 2009); Y_2O_3 (GAO *et al.*, 2008).

Pode-se observar a partir da Tabela 3.5 que a constante dielétrica ϵ_r e condutividade térmica (κ) do SrTiO_3 e do TiO_2 são maiores que da YSZ. Prevê-se que para a YST, ϵ_r e κ devem ser um pouco reduzidas devido à contribuição de 8% de Y_2O_3 ($\epsilon_r = 15$, $\kappa = 0,27$). Embora a YSZ e o SrTiO_3 possuam estrutura cristalina cúbica, seus parâmetros de rede se diferem o que pode influenciar em diferentes estabilidades estruturais e consequentemente diferentes comportamento difusionais do gás hidrogênio na célula.

Tabela 3.5: Parâmetros cristalográficos, ópticos e físico-químico da YSZ, do MIEC e dos compostos relacionados.

Parâmetro	YSZ	Referência	Y ₂ O ₃	Referência	TiO ₂	Referência	SrTiO ₃	Referência
a (Å)	5,13	(P. Diffraction, 2005)	10,39	(P. Diffraction, 2005)	4,58 rutilo	(P. Diffraction, 2005)	3,902	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
					3,73anatase	(P. Diffraction, 2005)		
b (Å)	5,13	(P. Diffraction, 2005)	10,39	(P. Diffraction, 2005)	4,58 rutilo	(P. Diffraction, 2005)	3,902	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
					3,73anatase	(P. Diffraction, 2005)		
c (Å)	5,13	(P. Diffraction, 2005)	10,39	(P. Diffraction, 2005)	2,95rutilo	(P. Diffraction, 2005)	3,902	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
					9,37anatase	(P. Diffraction, 2005)		
α (°)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
β (°)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
γ (°)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(P. Diffraction, 2005)	90,00	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
sistema cristalino	Cúbico	(P. Diffraction, 2005)	Cúbico	(P. Diffraction, 2005)	Tetragonal	(P. Diffraction, 2005)	Cúbico	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
Parâmetro de rede (Å)	5,16	(CURI <i>et al.</i> , 2015)	10,40	(SWAMY <i>et al.</i> , 1998)	3,52	(ADACHI <i>et al.</i> , 2004)	3,902	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
Grupo espacial	Fm-3m	(P. Diffraction, 2005)	Fm3m	(SWAMY <i>et al.</i> , 1998)	P42/mnm	(P. Diffraction, 2005)	Pm3m	(STORTI <i>et al.</i> , 2014)
					I41/amd	(P. Diffraction, 2005)		

Tabela 3.5: Parâmetros cristalográficos, ópticos e físico-químico da YSZ, do MIEC e dos compostos relacionados. (continuação)

Parâmetro	YSZ	Referência	Y ₂ O ₃	Ref.	TiO ₂	Referência	SrTiO ₃	Referência
n _D	2,11 ¹							
	(1,55 μm)	(VASCO <i>et al.</i> , 2000)	1,89	(SHIRAKAWA <i>et al.</i> , 2003)	2,7 (500 nm)	(MONT <i>et al.</i> , 2008)	2,37 (0,7 μm)	(LEVIN <i>et al.</i> , 1955)
T _f (°C)	2,30 ²	(MÉCHIN <i>et al.</i> , 1998)					2,67	(LEVIN <i>et al.</i> , 1955)
	(0,36 μm)						(0,4 μm)	
T _f (°C)	2680	(TAROCO <i>et al.</i> , 2011)	2432	(SWAMY <i>et al.</i> , 1998)	1850	(LI e ISHIGAKI, 2002)	2080	(OHTA, 2007)
κ (W.m ⁻¹ K ⁻¹)			0,27					
	2 (1170 °C)	(SU <i>et al.</i> , 2004)	(300 K)	(KLEIN e CROFT, 1967)	16 (300 K)	(CAHILL e ALLEN, 1994)	12	(OHTA, 2007)
ε _r	19,8 (9 nm)	(WANG <i>et al.</i> , 2001)	15	(ROBERTSON, 2004)	83-100	(KIM <i>et al.</i> , 2004)	300	(APPLEBY <i>et al.</i> , 2014)
	20,9 (12 nm)	(WANG <i>et al.</i> , 2001)					300 (298 K)	(PALLECCHI <i>et al.</i> , 2004)
	22,7 (21 nm)	(WANG <i>et al.</i> , 2001)						
¹ 7%	a	66%	mol	²	5%	mol	de	Y ₂ O ₃

3.3.1 Termodinâmica

O sistema MIEC/YSZ possui a seguinte composição descrita na Tabela 3.6. H_i , S_i e G_i correspondem, respectivamente, à entalpia molar, entropia molar e à energia livre de Gibbs molar de formação das espécies i a 973 K encontradas em VOGLER (2009) e determinada pela Equação (3.1).

Tabela 3.6: Dados termodinâmicos das espécies do sistema MIEC/YSZ.

Espécies gasosas	H_i (kJ.mol ⁻¹)	S_i (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	G_i (kJ.mol ⁻¹)	Referência
H ₂ (g)	-217	222	-131,78	(VOGLER, 2009)
H ₂ O(g)	20	156	-433,0	(VOGLER, 2009)
Espécies na superfície da YSZ				
O _(YSZ) ²⁻	-236	0	-236,0	(VOGLER, 2009)
O _(YSZ) ⁻	-236	0	-236,0	(VOGLER, 2009)
OH _(YSZ) ⁻	-283	67	-283,0	(VOGLER, 2009)
H ₂ O _(YSZ)	-273	98	-273,0	(VOGLER, 2009)
Espécies na superfície da YST (MIEC)				
H _(MIEC)			-65,14	(DEWAELE <i>et al.</i> , 1999)
O _(MIEC) ²⁻			-191,25	(DEWAELE <i>et al.</i> , 1999)
O _(MIEC)			-191,25	(DEWAELE <i>et al.</i> , 1999)
O _(MIEC) ⁻			-191,25	(DEWAELE <i>et al.</i> , 1999)
OH _(MIEC) ⁻			-283,0	(VOGLER, 2009)
OH _(MIEC)			-283,0	(VOGLER, 2009)
H ₂ O _(MIEC)	-273	98	-273,0	(VOGLER, 2009)
Espécies no bulk				
V _{O(YSZ)} ^{**}	0	0	0	(VOGLER, 2009)
H _{i(MIEC)} ^{x'}			-236,86	(VOGLER, 2009)
H _{i(YSZ)}	16	65	-24,86	(VOGLER, 2009)
O _{O(MIEC)} ^x			0	
O _{O(YSZ)} ^x	-236	0	-236,0	
V _{O(MIEC)} ^{**}	270			(SOUZA <i>et al.</i> , 2000)
V _(YSZ)	0	0	0	
V _(MIEC)	0	0	0	

$$G_i = H_i - TS_i \quad (3.1)$$

No ANEXO 1 encontra-se os valores das variações da energia livre de Gibbs para as reações de superfície e eletroquímica (ΔG_j) do presente trabalho.

O cálculo da variação de energia livre de Gibbs foi realizado utilizando os dados de cada espécie apresentados na Tabela A.1.2. No ANEXO 2 é apresentado o desenvolvimento da equação para a determinação das energias de adsorção do hidrogênio e do oxigênio no MIEC que podem ser interpretadas como a energia de livre Gibbs do hidrogênio, do oxigênio e da água no MIEC.

3.3.2 Cinética química e eletroquímica

Como condições iniciais, e devido à ausência de dados experimentais para o YST (MIEC), as constantes cinéticas de referência (k_{j0}) das taxas de reações apresentadas na Tabela 3.1 foram determinadas aproximando $k_{50}=k_{10}$, $k_{H30}=k_{H10}$, $k_{H40}=k_{H20}$ e $k_{O60}=k_{O10}$, $k_{OH20}=k_{OH10}$. Tomou-se como base os valores já estudados para YSZ (VOGLER, 2009) considerando o comportamento cinético semelhante da YSZ com o YST, já que esses materiais são ambos óxidos cerâmicos. Para a fundamentação dessa analogia e alguns valores para os coeficientes de difusão (Tabela 3.8) pode-se utilizar os parâmetros cristalográficos, ópticos e físico químicos da YSZ, YST e $SrTiO_3$ apresentando na Tabela 3.5 a fim de estudar os efeitos dessas analogias com os parâmetros já listados na literatura, e dessa forma correlacioná-los com o desempenho da estrutura YSZ/MIEC.

Para as demais constantes cinéticas de referência das equações de transferência de carga considerou-se os mesmos valores do Ni (VOGLER, 2009) como material anódico. No entanto é importante presumir que esses valores experimentais para ânodos compostos por YST serão diferentes, pois a condutividade eletrônica do Ni, em torno de 1000 S.cm^{-1} (FLORES e RODRÍGUEZ, 2012, TAROCO *et al.*, 2011) é maior que a do YST, a qual segundo ZHAO *et. al* (2009), varia de 50 a 225 S.cm^{-1} em uma faixa de temperatura de 50 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, atingindo o valor máximo a $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a reação de adsorção da água na superfície da YSZ considerou-se o coeficiente de aderência igual a 1, devido à forte interação das superfícies dos óxidos com as moléculas polares da água. Considerou-se a adsorção não ativada, desse modo, a energia da reação de dessorção corresponde à estabilidade termodinâmica da água adsorvida.

As constantes cinéticas de referência das reações de dissociação da água nos óxidos, tanto na YSZ (k_{20}) como no MIEC (k_{80}), foram estimadas como:

$$k_{j0} = \frac{v_{act}}{\Gamma_k} \quad (3.2)$$

em que v_{act} é a frequência de vibração do adsorbato. Esse valor é frequentemente utilizado como 10^{13} Hz (VOGLER, 2009, GUO, 1999). Γ_k é a densidade dos sítios de adsorção, em que k =MIEC, YSZ.

Por analogia do MIEC com a YSZ, as reações r_3 e r_4 da superfície da YSZ correspondem às reações r_9 e r_{11} da superfície do MIEC. Deste modo, para o cálculo das constantes cinéticas químicas de referência das reações r_9 (k_{90}) e r_{11} (k_{110}) na superfície do MIEC utilizou-se a Equação (3.2). A ordem de grandeza de k_{110} foi reduzida presumindo que a reação da vacância no YSZ (r_4) é mais favorecida que no MIEC, devido à melhor condutividade iônica da YSZ (TAROCO *et al.*, 2004). VOGLER (2009) utilizou também a Equação (3.2) na reação de troca do hidrogênio da superfície do Ni para o *bulk*, analogamente determinou-se a constante cinética química de referência k_{100} da reação r_{10} para o MIEC utilizando essa mesma equação. A ordem de grandeza de k_{100} foi estimada pela observação da sua semelhança com a reação r_{HB} (ver Tabela 3.1).

A conversão para as unidades adequadas ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) da constante de adsorção do hidrogênio no MIEC (k_{60}) e das constantes de transferência de carga presentes na Tabela 3.1 são apresentadas ANEXO 2.

As equações das taxas das reações de superfície e eletroquímicas mostradas na Tabela 3.1 são apresentadas a seguir. O cálculo dos parâmetros cinéticos químicos, cinéticos eletroquímicos e de superfície presente nas equações das taxas está apresentado posteriormente nesse mesmo item.

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \theta_{\text{YSZ}} \Gamma_{\text{YSZ}} - k_{-1} \theta_{\text{H}_2\text{O}, \text{YSZ}} \Gamma_{\text{YSZ}} \quad (3.3)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{\text{H}_2\text{O}, \text{YSZ}} \theta_{\text{O}^{2-}, \text{YSZ}} \Gamma_{\text{YSZ}}^2 - k_{-2} \left(\theta_{\text{OH}^-, \text{YSZ}} \right)^2 \Gamma_{\text{YSZ}}^2 \quad (3.4)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{\text{OH}^-, \text{YSZ}} \Gamma_{\text{YSZ}} C_{\text{H}_i(\text{YSZ})} - k_{-3} \theta_{\text{H}_2\text{O}, \text{YSZ}} \Gamma_{\text{YSZ}} C_{\text{V}(\text{YSZ})} \quad (3.5)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{O^{-2}, YSZ} \Gamma_{YSZ} C_{V_{O}(YSZ)}^{**} - k_{-4} \theta_{YSZ} \Gamma_{YSZ} C_{O_{O}(YSZ)}^x \quad (3.6)$$

$$r_5 = k_5 p_{H_2O(g)} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-5} \theta_{H_2O, MIEC} \Gamma_{MIEC} \quad (3.7)$$

$$r_6 = k_6 p_{H_2(g)} \theta_{MIEC}^2 \Gamma_{MIEC}^2 - k_{-6} \theta_{H, MIEC}^2 \Gamma_{MIEC}^2 \quad (3.8)$$

$$r_7 = k_7 \theta_{H, MIEC} \theta_{O^{-2}, MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 - k_{-7} \theta_{OH^-, MIEC} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 \quad (3.9)$$

$$r_8 = k_8 \theta_{H_2O, MIEC} \theta_{O^{-2}, MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 - k_{-8} \theta_{OH^-, MIEC}^2 \Gamma_{MIEC}^2 \quad (3.10)$$

$$r_9 = k_9 \theta_{OH^-, MIEC} \theta_{H, MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 - k_{-9} \theta_{H_2O, MIEC} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 \quad (3.11)$$

$$r_{10} = k_{10} \theta_{H, MIEC} \Gamma_{MIEC} C_{VMIEC} - k_{-10} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} C_{H_1^{x}(MIEC)} \quad (3.12)$$

$$r_{11} = k_{11} \theta_{O^{-2}, MIEC} \Gamma_{MIEC} C_{V_{O}(MIEC)}^{**} - k_{-11} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} C_{O_{O}(MIEC)}^x \quad (3.13)$$

$$r_{H1} = k_{H1} \theta_{H, MIEC} \Gamma_{MIEC} \theta_{OH^-, YSZ} \Gamma_{YSZ} - k_{-H1} \theta_{H_2O, YSZ} \Gamma_{YSZ} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} \quad (3.14)$$

$$r_{H2} = k_{H2} \theta_{H, MIEC} \Gamma_{MIEC} \theta_{O^{-2}, YSZ} \Gamma_{YSZ} - k_{-H2} \theta_{OH^-, YSZ} \Gamma_{YSZ} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} \quad (3.15)$$

$$r_{H3} = k_{H3} \theta_{H, MIEC} \theta_{OH^-, MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 - k_{-H3} \theta_{H_2O, MIEC} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 \quad (3.16)$$

$$r_{H4} = k_{H4} \theta_{H, MIEC} \theta_{O^{-2}, MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 - k_{-H4} \theta_{OH^-, MIEC} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC}^2 \quad (3.17)$$

$$r_{O1} = k_{O1} \theta_{O^{-2}, YSZ} \Gamma_{YSZ} - k_{-O1} \theta_{O^-, YSZ} \Gamma_{YSZ} \quad (3.18)$$

$$r_{O2} = k_{O2} \theta_{O^-, YSZ} \Gamma_{YSZ} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-O2} \theta_{O, MIEC} \Gamma_{MIEC} \theta_{YSZ} \Gamma_{YSZ} \quad (3.19)$$

$$r_{O3} = k_{O3} \theta_{O^{-2}, YSZ} \Gamma_{YSZ} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-O3} \theta_{O^-, MIEC} \Gamma_{MIEC} \theta_{YSZ} \Gamma_{YSZ} \quad (3.20)$$

$$r_{O4} = k_{O4} \theta_{O^-, MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-O4} \theta_{O, MIEC} \Gamma_{MIEC} \quad (3.21)$$

$$r_{O5} = k_{O5} \theta_{O^{-2}, YSZ} \Gamma_{YSZ} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-O5} \theta_{O, MIEC} \Gamma_{MIEC} \theta_{YSZ} \Gamma_{YSZ} \quad (3.22)$$

$$r_{O6} = k_{O6} \theta_{O^{-2}, MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-O6} \theta_{O, MIEC} \Gamma_{MIEC} \quad (3.23)$$

$$r_{OH1} = k_{OH} \theta_{OH^-, YSZ} \Gamma_{YSZ} \theta_{MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-OH} \theta_{OH, MIEC} \Gamma_{MIEC} \theta_{YSZ} \Gamma_{YSZ} \quad (3.24)$$

$$r_{OH2} = k_{OH2} \theta_{OH^-, MIEC} \Gamma_{MIEC} - k_{-OH2} \theta_{OH, MIEC} \Gamma_{MIEC} \quad (3.25)$$

$$r_{HB} = k_{HB} C_{V(YSZ)} C_{H_1^{x}(MIEC)} - k_{-HB} C_{V(MIEC)} C_{H_1^{x}(YSZ)} \quad (3.26)$$

k_{js} e k_{jtc} são as constantes das taxas de reação de superfície e eletroquímica respectivamente, na temperatura de operação da CaC, as quais foram determinadas pelas equações a seguir:

$$k_{js} = k_{j0} \exp\left(-\frac{E_j^{\text{act}}}{RT}\right) \quad (3.27)$$

$$k_{jtc} = k_{j0} \exp\left(-\frac{E_j^{\text{act}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_i z F}{RT} E\right) \quad (3.28)$$

em que E_j^{act} é a energia de ativação da reação direta (r_j), R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday, α é o fator simétrico, z é o número de elétrons transferidos nas reações eletroquímicas, E é o potencial.

O cálculo das constantes das taxas de reação inversa de superfície e eletroquímica respectivamente, na temperatura de operação da CaC, pode ser representado pelas seguintes equações:

$$k_{-js} = k_{js} \exp\left(\frac{\Delta G_{r_j}}{RT}\right) \left(\frac{p_{\text{ref}}}{RT_{\text{ref}}}\right)^{\Delta\phi_j} \quad (3.29)$$

$$k_{-jtc} = k_{jtc} \exp\left(\frac{\Delta G_{r_j}}{RT}\right) \left(\frac{p_{\text{ref}}}{RT_{\text{ref}}}\right)^{\Delta\phi_j} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)_j F}{RT} E\right) \quad (3.30)$$

em que p_{ref} e a T_{ref} é a pressão e a temperatura de referência de um gás ideal na CNTP, $\Delta\phi_j$ é a variação da ordem da reação:

$$\Delta\phi_j = O_{-j} - O_j \quad (3.31)$$

em que O_{-j} é a ordem da reação inversa e, O_j é a ordem da reação direta.

3.3.3 Dados de superfície

A relação superfície/volume de k pode ser determinada pelo modelo de empacotamento fechado (DESEURE *et al.*, 2007), representado pela Equação (3.32).

$$\frac{\Delta S_k}{\Delta V_k} = \frac{6}{d_k} (1 - \varepsilon_k) \quad (3.32)$$

em que ε_k é a porosidade do material. Pode-se partir como primeira aproximação da porosidade ideal, considerando-se que tanto o MIEC (YST) como YSZ são formados

por células unitárias estrutura de face centrada (CFC), dessa forma, idealmente $\epsilon_k=0,26$; d_k é o tamanho médio da partícula e $k=MIEC$, YSZ. Tabela 3.7 mostra os valores adotados para o cálculo da relação superfície/volume do MIEC e da YSZ .

Considerando as geometrias cúbicas da YSZ e do MIEC (Figura 3.2) é possível obter-se uma relação área volume para determinar os valores do comprimento do ânodo (l_a) e do eletrólito (l_e):

$$\frac{\Delta S_{MIEC}}{\Delta V_{MIEC}} = \frac{l_a^2}{l_a^3} \quad (3.33)$$

$$\frac{\Delta S_{YSZ}}{\Delta V_{YSZ}} = \frac{l_e^2}{l_e^3} \quad (3.34)$$

A relação área volume para a fronteira bifásica (2PB) foi determinada a partir do trabalho de GONG *et al.* (2012) 1.10^5 cm^{-1} , e assim determinou-se o comprimento da 2PB de 1.10^{-5} cm .

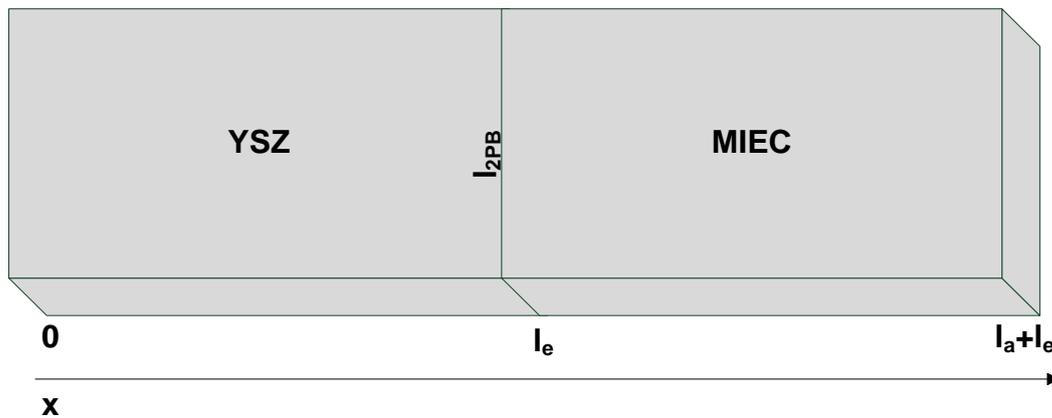


Figura 3.2: Diagrama esquemático do modelo físico da estrutura MIEC/YSZ.

A superfície coberta da espécie i ($\theta_{i,k}$) cuja concentração superficial é C_i , δ_i é o número de sítios superficiais que uma espécie ocupa e Γ_k é a densidade dos sítios de adsorção do material.

$$\theta_{i,k} = \frac{C_{i(k)} \delta_i}{\Gamma_k} \quad (3.35)$$

$$\sum_{i \in S} \theta_{i,k} = 1 \quad (3.36)$$

De acordo com a literatura a adsorção de hidrogênio, do oxigênio e da água ocorre de forma dissociativa em óxidos, como Al_2O_3 (DEWALE *et al.*, 1999) e SrTiO_3 (BECERRA-TOLEDO *et al.*, 2012).

A Tabela 3.7 define os valores dos números de sítios superficiais que uma espécie ocupa e as densidades dos sítios de adsorção dos materiais. O cálculo de Γ_k foi realizado a partir da superfície específica de k ($\text{ASE}_{\text{MIEC}} = 21,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) determinado em (LU *et al.*, 2007), ($\text{ASE}_{\text{YSZ}} = 0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) determinado em (JIANG e CHAN, 2004) e da massa molar MM_k ($\text{MMSr}_{0,86}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_3 = 178,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\text{MM}(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08} = 131,428 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), como mostra a Equação (3.37):

$$\Gamma_k = \frac{1}{\text{ASE}_k \cdot \text{MM}_k} \quad (3.37)$$

Tabela 3.7: Parâmetros de superfície das espécies e dos materiais do sistema MIEC/YSZ.

Espécie	δ_i	Referência
OH	1	(BECERRA -TOLEDO <i>et al.</i> , 2012)
O	1	(DEWALE <i>et al.</i> , 1999)
H ₂	2	(DEWALE <i>et al.</i> , 1999)
H ₂ O	2	(BECERRA- TOLEDO <i>et al.</i> , 2012)
$d_{\text{YSZ}} (\mu\text{m})$	14,7	(JIANG e CHAN, 2004)
ε_{YSZ}	0,26	(CURI <i>et al.</i> , 2013)
$\Gamma_{\text{YSZ}} (\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	(JIANG e CHAN, 2004)
$d_{\text{MIEC}}(\text{nm})$	50	(LU <i>et al.</i> , 2007)
$\varepsilon_{\text{MIEC}}$	0,26	(GONG <i>et al.</i> , 2012)
$\Gamma_{\text{MIEC}} (\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	(LU <i>et al.</i> , 2007)

3.3.4 Difusão das espécies adsorvidas

Considerando que todas as espécies dividem os mesmos sítios de adsorção e as partículas não interagem entre si, exceto nos sítios bloqueados. Considerando ainda que todas as partículas transportam-se aleatoriamente, isto é, os adsorbatos movem-se na superfície em uma sequência de "saltos" não correlacionados, em uma frequência v_{at} , de um sítio de adsorção para outro sítio vizinho desocupado. Para esse sistema o fator pré-exponencial do coeficiente de difusão D_k^0 é dado pela equação de Einstein-Smoluchowski (VOGLER, 2009, ZAMBELLI *et al.*, 1996).

$$D_k^0 = \langle x^2 \rangle / 2t = v_{at} \cdot l_k^2 \quad (3.38)$$

e que $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio, que é igual ao parâmetro de rede l_k se $l/t = v_{at}$. Os sítios de adsorção são locais de mínimos da energia potencial da hipersuperfície. Para cada salto, o adsorbato deve superar a barreira de energia E_{act} entre os sítios vizinhos. Essa barreira de energia depende da força de ligação do adsorbato com a superfície gerando processos ativados, aos quais considera-se uma dependência do tipo Arrhenius do coeficiente de difusão da superfície com a temperatura.

$$D_{i(k)} = D_i^0 \cdot e^{\frac{-E_{act}}{R \cdot T}} \quad (3.39)$$

A ausência de dados disponíveis na literatura de energia de ativação (E_i^{act}) para a difusão no MIEC leva-se a estimar alguns valores como $E_{H(MIEC)}^{act} = E_{H(TiO_2)}^{act}$ (KHATAMIAN e MANCHESTER, 1989), $E_{O(MIEC)}^{act} = E_{O(Ni)}^{act}$ (VOGLER, 2009), $E_{OH(MIEC)}^{act} = E_{OH(YSZ)}^{act}$ (VOGLER, 2009), $E_{H_2O(MIEC)}^{act} = E_{H_2O(YSZ)}^{act}$ (VOGLER, 2009, RAZ *et al.*, 2001), $E_{H_i(MIEC)}^{act} = E_{H_i(YSZ)}^{act}$ (VOGLER, 2009).

Da mesma forma, que a energia de ativação alguns dados de coeficientes difusão das espécies no *bulk* da YSZ também foram aproximados como mostra a Tabela 3.8. Entretanto, nesse caso os coeficientes de difusão foram determinados para as espécies *bulk* no MIEC e aproximou-se para as espécies no *bulk* da YSZ.

3.3.5 Difusão das espécies no bulk

De acordo com VOLGER (2009) a difusão da espécie $H_{i(YSZ)}$ ocorre na forma de difusão intersticial. Analogamente considera-se a difusão intersticial da espécie

$H_{i(MIEC)}^x$. Os coeficientes de difusão, extraídos da literatura, seguem a equação do tipo de Arrhenius, dependente da temperatura.

A Tabela 3.8 refere-se aos coeficientes de difusão calculados e estimados a partir da literatura.

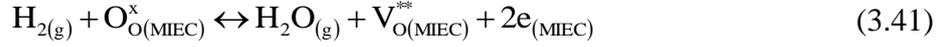
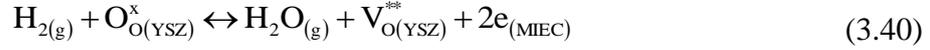
Tabela 3.8: Coeficientes de difusão calculados e estimados. Parâmetros de rede $l_{YSZ}=5,1 \cdot 10^{-10}$ m (CURI *et al.*, 2015), $l_{MIEC}=3,9 \cdot 10^{-10}$ m (LU *et al.*, 2007).

Espécie	$D_{i(k)}^0$ (cm ² s ⁻¹)	E_i^{act} (kJ.mol ⁻¹)	Referência	$D_{i(k)}$ (cm ² s ⁻¹)
Superfície				
$H_{(MIEC)}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	56,8	(KHATAMIAN e MANCHESTER, 1989)	$6,2 \cdot 10^{-6}$
$O_{(MIEC)}^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	117,4	(VOGLER, 2009)	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$O_{(MIEC)}^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	117,4	(VOGLER, 2009)	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$O_{(MIEC)}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	117,4	(VOGLER, 2009)	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$OH_{(MIEC)}^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	55,2	(VOGLER, 2009)	$8,5 \cdot 10^{-6}$
$OH_{(MIEC)}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	55,2	(VOGLER, 2009)	$8,5 \cdot 10^{-6}$
$H_2O_{(MIEC)}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	55	(VOGLER, 2009, RAZ <i>et al.</i> , 2001)	$8,5 \cdot 10^{-6}$
$O_{(YSZ)}^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	90	(VOGLER, 2009, RAZ <i>et al.</i> , 2001)	$8,1 \cdot 10^{-12}$
$H_2O_{(YSZ)}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	55	(VOGLER, 2009, RAZ <i>et al.</i> , 2001)	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$OH_{(YSZ)}^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	55	(VOGLER, 2009, RAZ <i>et al.</i> , 2001)	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Bulk				
$V_{O(YSZ)}^{**}$			(GONG <i>et al.</i> , 2012)*	$1 \cdot 10^{-6}$
$H_{i(MIEC)}^x$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	86	(VOGLER, 2009)	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$H_{i(YSZ)}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	86	(VOGLER, 2009)	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$O_{O(YSZ)}^x$	-	-	(DENK <i>et al.</i> , 1997)**	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$O_{O(MIEC)}^x$	-	-	(DENK <i>et al.</i> , 1997)**	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$V_{O(MIEC)}^{**}$	-	-	(YASUDA <i>et al.</i> , 1996)***	$8,0 \cdot 10^{-6}$
$V_{(YSZ)}$	-	-	(WASER, 1987)	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$V_{(MIEC)}$	-	-	(WASER, 1987)	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Temperatura medida *1073 K, ** 893 K, *** 1173 K.

3.4 Desempenho eletroquímico do modelo proposto

As reações globais e consideradas como paralelas são propostas para a oxidação do hidrogênio na estrutura YSZ/MIEC estão descritas a seguir. A reação (3.40) é descrita em SINGHAL e KENDALL (2003) para o ânodo Ni/YSZ.



O cálculo da corrente resultante das transferências de carga via reações eletroquímicas podem ser determinadas por diferentes maneiras: cinética de Butler Volmer, métodos computacionais iterativos (ZHU *et al.*, 2005) ou no caso desse trabalho pela lei de Faraday que utiliza diretamente as taxas das reações eletroquímicas.

3.4.1 Cinética de Butler-Volmer

A densidade de corrente está relacionada ao sobrepotencial do eletrodo η_{act} (BARD e FAULKNER, 2001):

$$I = i_0 \left[\exp\left(\beta_a \frac{F}{RT} \eta_{\text{ativação}}\right) - \exp\left(-\beta_c \frac{F}{RT} \eta_{\text{ativação}}\right) \right] \quad (3.42)$$

em que i_0 é a densidade de corrente de troca, β_a e β_c são os fatores simétricos anódico e catódico respectivamente das reações. Para uma transferência eletrônica simétrica de um elétron $\beta_a = \beta_c$. A dependência da densidade de corrente com as condições de operação, como pressão, temperatura e composição do gás de alimentação está incluída na definição da corrente de troca.

A fim de reduzir o empirismo na descrição de Butler-Volmer ZHU e co-autores (2005) formularam uma expressão para o cálculo da densidade de corrente de troca da reação de oxidação do hidrogênio:

$$i_{\text{an}}^0 = i_{\text{an}}^* \exp\left(\frac{-E_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{an}}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/4} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}}}{101325}\right)^{3/4} \left(1 + \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{an}}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{-1/2} \quad (3.43)$$

Com $\beta_a = 1,5$ e $\beta_c = 0,5$. E na reação de redução do oxigênio:

$$i_{ca}^0 = i_{ca}^* \exp\left(\frac{-E_{ca}^{act}}{RT}\right) \left(\frac{p_{O_2}^{an}}{p_{O_2}^*}\right)^{1/4} \left(1 + \frac{p_{O_2}^{ca}}{p_{O_2}^*}\right)^{-1/2} \quad (3.44)$$

Com $\beta_a=\beta_c=0,5$. i^* são fatores pré-exponencial e p^* são funções não lineares das pressões parciais de H_2 e O_2 , expressas nas equações (3.45) e (3.46) respectivamente (ZHU *et al.*, 2005). Nesse caso, foi considerado que apenas uma reação de transferência de carga é descrita como etapa limitante no ânodo convencional Ni/YSZ.

$$p_{H_2}^* = \frac{A_{des} \Gamma_{Ni}^2 \sqrt{2\pi RT M M_{H_2}}}{\gamma_0} \exp\left(\frac{-E_{des}}{RT}\right) \quad (3.45)$$

em que o fator pré exponencial de dessorção $A_{des} = 5,59 \cdot 10^{19} \text{ s.cm}^2\text{mol}^{-1}$, $M M_{H_2}$ é a massa molar de H_2 , a probabilidade de adesão $\gamma_0 = 0,01$, a energia de ativação da dessorção $E_{des} = 88,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$p_{O_2}^* = A_{O_2} \exp\left(\frac{-E_{O_2}}{RT}\right) \quad (3.46)$$

em que $A_{O_2} = 4,9 \cdot 10^8 \text{ atm}$ e $E_{O_2} = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3.4.2 Cinética das reações eletroquímicas elementares

A lei de Faraday relaciona as taxas de consumo ou formação dos reagentes [$\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] nas reações de transferência de carga com a taxa da carga (corrente) [C.s^{-1}]. No modelo proposto a corrente disponibilizada na estrutura YSZ/MIEC pode ser escrita como a contribuição das reações na fronteira 2PB (YSZ/MIEC) e ao longo da espessura do MIEC. Nesse cálculo não é necessário considerar uma reação de transferência de carga como etapa limitante.

$$i_F = F \left[\Delta S_{2PB} (z \cdot r_{H1} + z \cdot r_{H2} + z \cdot r_{O1} + z \cdot r_{O2} + z \cdot r_{O3} + z \cdot r_{O5} + z \cdot r_{OH1} + z \cdot l_{2PB} \cdot r_{HB}) \right. \\ \left. + \Delta S_{MIEC} (z \cdot r_{H3}(N_2) + z \cdot r_{H4}(N_2) + z \cdot r_{O4}(N_2) + z \cdot r_{O6}(N_2) + z \cdot r_{OH2}(N_2)) \right] \quad (3.47)$$

Sendo z o número de elétrons transferidos em cada reação eletroquímica do modelo, F a constante de Faraday, ΔS_{2PB} e ΔS_{MIEC} é a superfície da 2PB e do MIEC respectivamente.

A tensão da célula no equilíbrio é dada pela diferença de potencial elétrico entre o ânodo e do cátodo.

$$E_0 = \Delta\phi_{eq,ca} - \Delta\phi_{eq,an} \quad (3.48)$$

Os dois eletrodos têm seus potenciais definidos como:

$$\Delta\phi_{an} = \phi_{eletrodo,an} - \phi_{eletrólito,an} \quad (3.49)$$

$$\Delta\phi_{ca} = \phi_{eletrodo,ca} - \phi_{eletrólito,ca} \quad (3.50)$$

$\phi_{eletrodo}$ é o potencial do eletrodo e $\phi_{eletrólito}$ é o potencial do eletrólito na interface eletrodo-eletrólito. Se a corrente for drenada pela célula o potencial torna-se dependente da corrente:

$$E(i) = \phi_{eletrodo,ca} - \phi_{eletrodo,an}(i) \quad (3.51)$$

Adotou-se a metodologia de VOGLER (2009), em que o potencial do cátodo foi escolhido como ponto de referência para a simulação da SOFC completa e o centro do eletrólito como eletrodo de referência. Desse modo, considerou-se:

$$\phi_{eletrólito,centro} = 0 \text{ e } \phi_{ca} = 0 \quad (3.52)$$

Considerando que as concentrações das espécies no bulk e na superfície não variam em função do potencial $\frac{d(C_{i(k)})}{dE} = 0$ pode-se simular as curvas de Tafel (3.53). A equação de Tafel é uma simplificação da equação geral de Butler-Volmer para sobrepotenciais (em valores absolutos) $\eta > 0,03$ V (BARD e FAULKNER, 2001). Dessa forma o segundo termo da Equação (3.42) pode ser desprezado:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (3.53)$$

em que a e b são denominados declives de Tafel.

$$a = -b \log(i_0) \quad (3.54)$$

E b pode ser considerada a resistência de polarização. O cálculo da resistência de polarização o sobrepotencial η anódico ($\eta > 0$) foi ajustado entre 0 e 0,5 V, e assim realizou-se a leitura da corrente no estado estacionário. Por regressão linear, através da inclinação da curva de Tafel η versus $\log(i)$ é possível estimar a resistência de polarização (R_p) das reações de transferência de carga consideradas no modelo YSZ/MIEC.

$$R_p = \frac{d\eta}{dt} \quad (3.55)$$

3.5 Transporte de massa no *bulk* e na superfície

A conservação de massa de uma espécie i em termos de fluxo molar pode ser descrita utilizando notação vetorial (BIRD *et al.*, 2007).

$$\frac{\partial C_{i(k)}}{\partial t} = -(\nabla \cdot N_{i(k)}) + \sum_{ij} \nu_{ij} r_j \quad (3.56)$$

A Equação (3.56) pode ser interpretada como: a taxa de acúmulo de massa da espécie i em k por unidade de volume = taxa líquida de adição de massa da espécie i em k por unidade de volume pela difusão e pela advecção + produção de i pelas reações químicas r_j , com seus respectivos coeficientes estequiométricos ν_{ij} .

Como o fluxo molar total é a soma das parcelas advectiva e difusiva:

$$N_{i(k)} = C_{i(k)}v + J_{i(k)} \quad (3.57)$$

No caso do balanço de massa ser empregado no volume de controle em materiais sólidos desconsidera-se a parte advectiva ($C_{i(k)}v=0$), assim considerando o coeficiente de difusão ($D_{i(k)}$) constante pode-se escrever a parcela difusiva:

$$J_{i(k)} = -D_{i(k)}\nabla C_{i(k)} \quad (3.58)$$

Substituindo a Equação (3.58) em (3.56):

$$\frac{\partial C_{i(k)}}{\partial t} = D_{i(k)}(\nabla^2 C_{i(k)}) + \sum_{ij} \nu_{ij} r_j \quad (3.59)$$

em que:

$$\nabla^2 C_{i(k)} = \frac{\partial^2 C_{i(k)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{i(k)}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{i(k)}}{\partial z^2} \quad (3.60)$$

Considerando que a concentração varia apenas ao longo da direção x (sistema isotrópico), anula-se os dois últimos termos da Equação (3.60) e reescreve-se a Equação (3.59) na forma:

$$\frac{\partial C_{i(k)}}{\partial t} = D_{i(k)} \left(\frac{\partial^2 C_{i(k)}}{\partial x^2} \right) + \sum_{ij} \nu_{ij} r_j \quad (3.61)$$

A partir da Equação (3.61) é possível realizar o balanço material unidirecional das espécies que constituem a oxidação do hidrogênio na estrutura ânodo/eletrólito, representado por equações diferenciais parciais (EDPs) de 2ª ordem (Tabela 3.10, Tabela 3.11 e Tabela 3.12).

Converteu-se as taxas de reação do *bulk* ($\text{mol.cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) r_3, r_4, r_{10}, r_{11} e r_{HB} para taxas com unidades reação de superfície ($\text{mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) dividindo-as pelas respectivas relação área-volume específico do material $\left(\frac{\Delta S_k}{\Delta V_k} \right)$. A Tabela 3.9 define as variáveis adimensionais das equações do balanço de massa elementar e das condições de contorno das espécies i em k .

Tabela 3.9: Variáveis adimensionais das equações do balanço elementar de massa e das condições de contorno.

Descrição	Equação
Adimensional de tempo	$\tau = \frac{t \cdot D_{\text{ref}}}{(l_a + l_e)^2} \quad (3.62)$
Adimensional de espaço	$z = \frac{x}{l_a + l_e} \quad (3.63)$
Adimensional do coeficiente de difusão da espécie i em k	$D_{i(k)\text{ad}} = \frac{D_{i(k)}}{D_{\text{ref}}} \quad (3.64)$
Adimensional da concentração da espécie i em k	$C_{i(k)\text{ad}} = \frac{C_{i(k)}}{C_{i(k)\text{eq}}} \quad (3.65)$

Tabela 3.10: Equações de transporte de massa da espécie i na superfície da YSZ.

Equação de transporte de massa da espécie i (superfície YSZ)	Equação adimensional de transporte de massa da espécie i (superfície YSZ)
$\frac{\partial C_{\text{OH}_{(\text{YSZ})}}}{\partial t} = D_{\text{OH}_{(\text{YSZ})}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{OH}_{(\text{YSZ})}}}{\partial x^2} \right) + 2r_2 - \left(r_3 \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} + r_{\text{H}_1} + r_{\text{OH}_1} \right) + r_{\text{H}_2}$ <p style="text-align: center;">(3.66)</p>	$\frac{\partial C_{\text{OH}_{(\text{YSZ})\text{ad}}}}{\partial \tau} = D_{\text{OH}_{(\text{YSZ})\text{ad}}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{OH}_{(\text{YSZ})\text{ad}}}}{\partial z^2} \right) + \left(2r_2 - \left(r_3 \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} + r_{\text{H}_1} + r_{\text{OH}_1} \right) + r_{\text{H}_2} \right) \frac{(1_a + 1_e)^2}{\left(C_{\text{OH}_{(\text{YSZ})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)}$ <p style="text-align: center;">(3.67)</p>
$\frac{\partial C_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{-2}}}{\partial t} = D_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{-2}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{-2}}}{\partial x^2} \right) - \left(r_2 + r_4 \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} + r_{\text{H}_2} + r_{\text{O}_1} + r_{\text{O}_3} + r_{\text{O}_5} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.68)</p>	$\frac{\partial C_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}^{-2}}}{\partial \tau} = D_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}^{-2}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}^{-2}}}{\partial z^2} \right) - \left(r_2 + r_4 \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} + r_{\text{H}_2} + r_{\text{O}_1} + r_{\text{O}_3} + r_{\text{O}_5} \right) \frac{(1_a + 1_e)^2}{\left(C_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{eq}}^{-2}} \cdot D_{\text{ref}} \right)}$ <p style="text-align: center;">(3.69)</p>
$\frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}}}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}}}{\partial x^2} \right) + r_1 - r_2 + r_3 \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} + r_{\text{H}_1}$ <p style="text-align: center;">(3.70)</p>	$\frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}}}{\partial \tau} = D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}}}{\partial z^2} \right) + \left(r_1 - r_2 + r_3 \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} + r_{\text{H}_1} \right) \frac{(1_a + 1_e)^2}{\left(C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)}$ <p style="text-align: center;">(3.71)</p>
$\frac{\partial C_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^-}}{\partial t} = D_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^-} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^-}}{\partial x^2} \right) + r_{\text{O}_1} - r_{\text{O}_2}$ <p style="text-align: center;">(3.72)</p>	$\frac{\partial C_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}^-}}{\partial \tau} = D_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}^-} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{ad}}^-}}{\partial z^2} \right) + (r_{\text{O}_1} - r_{\text{O}_2}) \frac{(1_a + 1_e)^2}{\left(C_{\text{O}_{(\text{YSZ})\text{eq}}^-} \cdot D_{\text{ref}} \right)}$ <p style="text-align: center;">(3.73)</p>

Tabela 3.11: Equações de transporte de massa da espécie i na superfície do MIEC.

Equação de transporte de massa da espécie i (superfície MIEC)	Equação adimensional de transporte de massa da espécie i (superfície MIEC)
$\frac{\partial C_{H(MIEC)}}{\partial t} = D_{H(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{H(MIEC)}}{\partial X^2} \right) + 2r_6 - \left(r_7 + r_9 + r_{10} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{H1} + r_{H2} + r_{H3} + r_{H4} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.74)</p>	$\frac{\partial C_{H(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{H(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{H(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) + \left(2r_6 - \left(r_7 + r_9 + r_{10} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{H1} + r_{H2} + r_{H3} + r_{H4} \right) \right) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.75)</p>
$\frac{\partial C_{O^{2-}(MIEC)}}{\partial t} = D_{O^{2-}(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{O^{2-}(MIEC)}}{\partial X^2} \right) - \left(r_7 + r_8 + r_{11} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6} + r_{H4} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.76)</p>	$\frac{\partial C_{O^{2-}(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{O^{2-}(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{O^{2-}(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) - \left(r_7 + r_8 + r_{11} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6} + r_{H4} \right) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O^{2-}(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.77)</p>
$\frac{\partial C_{OH^-(MIEC)}}{\partial t} = D_{OH^-(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{OH^-(MIEC)}}{\partial X^2} \right) + r_7 + 2r_8 - r_9 - r_{OH2} - r_{H3} + r_{H4}$ <p style="text-align: center;">(3.78)</p>	$\frac{\partial C_{OH^-(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{OH^-(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{OH^-(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) + (r_7 + 2r_8 - r_9 - r_{OH2} - r_{H3} + r_{H4}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{OH^-(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.79)</p>
$\frac{\partial C_{H_2O(MIEC)}}{\partial t} = D_{H_2O(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{H_2O(MIEC)}}{\partial X^2} \right) + r_5 - r_8 + r_9 + r_{H3}$ <p style="text-align: center;">(3.80)</p>	$\frac{\partial C_{H_2O(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{H_2O(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{H_2O(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) + (r_5 - r_8 + r_9 + r_{H3}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_2O(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.81)</p>
$\frac{\partial C_{O(MIEC)}}{\partial t} = D_{O(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{O(MIEC)}}{\partial X^2} \right) + r_{O2} + r_{O4} + r_{O5}$ <p style="text-align: center;">(3.82)</p>	$\frac{\partial C_{O(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{O(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{O(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) + (r_{O2} + r_{O4} + r_{O5} + r_{O6}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.83)</p>
$\frac{\partial C_{O^-(MIEC)}}{\partial t} = D_{O^-(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{O^-(MIEC)}}{\partial X^2} \right) + r_{O3} - r_{O4} + r_{O6}$ <p style="text-align: center;">(3.84)</p>	$\frac{\partial C_{O^-(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{O^-(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{O^-(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) + (r_{O3} - r_{O4}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O^-(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.85)</p>
$\frac{\partial C_{OH(MIEC)}}{\partial t} = D_{OH(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{OH(MIEC)}}{\partial X^2} \right) + r_{OH1} + r_{OH2}$ <p style="text-align: center;">(3.86)</p>	$\frac{\partial C_{OH(MIEC)ad}}{\partial \tau} = D_{OH(MIEC)ad} \left(\frac{\partial^2 C_{OH(MIEC)ad}}{\partial z^2} \right) + (r_{OH1} + r_{OH2}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{OH(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.87)</p>

Tabela 3.12: Equações de transporte de massa da espécie *i* no *bulk* da YSZ e do MIEC.

Equação de transporte de massa da espécie <i>i</i> (<i>bulk</i>)	Equação dimensional de transporte de massa da espécie <i>i</i> (<i>bulk</i>)
$\frac{\partial C_{V_O^{**}(YSZ)}}{\partial t} = D_{V_O^{**}(YSZ)} \left(\frac{\partial^2 C_{V_O^{**}(YSZ)}}{\partial x^2} \right) - r_4$ <p style="text-align: center;">(3.88)</p>	$\frac{\partial C_{V_O^{**}(YSZ)_{ad}}}{\partial \tau} = D_{V_O^{**}(YSZ)_{ad}} \left(\frac{\partial^2 C_{V_O^{**}(YSZ)_{ad}}}{\partial z^2} \right) - r_4 \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{V_O^{**}(YSZ)_{eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.89)</p>
$\frac{\partial C_{H_i^{*}(MIEC)}}{\partial t} = D_{H_i^{*}(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{H_i^{*}(MIEC)}}{\partial x^2} \right) + r_{10} - r_{HB}$ <p style="text-align: center;">(3.90)</p>	$\frac{\partial C_{H_i^{*}(MIEC)_{ad}}}{\partial \tau} = D_{H_i^{*}(MIEC)_{ad}} \left(\frac{\partial^2 C_{H_i^{*}(MIEC)_{ad}}}{\partial z^2} \right) + (r_{10} - r_{HB}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_i^{*}(MIEC)_{eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.91)</p>
$\frac{\partial C_{H_i(YSZ)}}{\partial t} = D_{H_i(YSZ)} \left(\frac{\partial^2 C_{H_i(YSZ)}}{\partial x^2} \right) - r_3 + r_{HB}$ <p style="text-align: center;">(3.92)</p>	$\frac{\partial C_{H_i(YSZ)_{ad}}}{\partial \tau} = D_{H_i(YSZ)_{ad}} \left(\frac{\partial^2 C_{H_i(YSZ)_{ad}}}{\partial z^2} \right) + (-r_3 + r_{HB}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_i(YSZ)_{eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.93)</p>
$\frac{\partial C_{O_O^x(YSZ)}}{\partial t} = D_{O_O^x(YSZ)} \left(\frac{\partial^2 C_{O_O^x(YSZ)}}{\partial x^2} \right) + r_4$ <p style="text-align: center;">(3.94)</p>	$\frac{\partial C_{O_O^x(YSZ)_{ad}}}{\partial \tau} = D_{O_O^x(YSZ)_{ad}} \left(\frac{\partial^2 C_{O_O^x(YSZ)_{ad}}}{\partial z^2} \right) + r_4 \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O_O^x(YSZ)_{eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.95)</p>
$\frac{\partial C_{O_O^x(MIEC)}}{\partial t} = D_{O_O^x(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{O_O^x(MIEC)}}{\partial x^2} \right) + r_{11}$ <p style="text-align: center;">(3.96)</p>	$\frac{\partial C_{O_O^x(MIEC)_{ad}}}{\partial \tau} = D_{O_O^x(MIEC)_{ad}} \left(\frac{\partial^2 C_{O_O^x(MIEC)_{ad}}}{\partial z^2} \right) + r_{11} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O_O^x(MIEC)_{eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.97)</p>
$\frac{\partial C_{V_O^{**}(MIEC)}}{\partial t} = D_{V_O^{**}(MIEC)} \left(\frac{\partial^2 C_{V_O^{**}(MIEC)}}{\partial x^2} \right) - r_{11}$ <p style="text-align: center;">(3.98)</p>	$\frac{\partial C_{V_O^{**}(MIEC)_{ad}}}{\partial \tau} = D_{V_O^{**}(MIEC)_{ad}} \left(\frac{\partial^2 C_{V_O^{**}(MIEC)_{ad}}}{\partial z^2} \right) - r_{11} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{V_O^{**}(MIEC)_{eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.99)</p>

Tabela 3.12: Equações de transporte de massa da espécie *i* no *bulk* da YSZ e do MIEC. (continuação)

Equação de transporte de massa da espécie <i>i</i> (<i>bulk</i>)	Equação adimensional de transporte de massa da espécie <i>i</i> (<i>bulk</i>)
$\frac{\partial C_{V(\text{YSZ})}}{\partial t} = D_{V(\text{YSZ})} \left(\frac{\partial^2 C_{V(\text{YSZ})}}{\partial x^2} \right) + r_3 - r_{\text{HB}}$ <p style="text-align: center;">(3.100)</p>	$\frac{\partial C_{V(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{\partial \tau} = D_{V(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \left(\frac{\partial^2 C_{V(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{\partial z^2} \right) + (r_3 - r_{\text{HB}}) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})}$ <p style="text-align: center;">(3.101)</p>
$\frac{\partial C_{V(\text{MIEC})}}{\partial t} = D_{V(\text{MIEC})} \left(\frac{\partial^2 C_{V(\text{MIEC})}}{\partial x^2} \right) - r_{10} + r_{\text{HB}}$ <p style="text-align: center;">(3.102)</p>	$\frac{\partial C_{V(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{\partial \tau} = D_{V(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \left(\frac{\partial^2 C_{V(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{\partial z^2} \right) + (-r_{10} + r_{\text{HB}}) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})}$ <p style="text-align: center;">(3.103)</p>

3.6 Condições de contorno das espécies adsorvidas e no *bulk*

Baseado na continuidade dos fluxos das espécies (CURI *et al.*, 2013, GONG *et al.*, 2012) pode-se escrever as condições de contorno das concentrações das espécies na superfície e no *bulk* da YSZ, do MIEC e na fronteira bifásica (2PB).

3.6.1 Condições de contorno I (CC1) em $x=0$

As CC1 descrevem a igualdade de fluxo na superfície da YSZ para as espécies $\text{OH}_{(\text{YSZ})}^-$, $\text{O}_{(\text{YSZ})}^{-2}$, $\text{O}_{(\text{YSZ})}^-$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}$, respectivamente em $x=0$, e podem ser escritas como uma condição de contorno do tipo Robin (BIRD *et al.*, 2007). De acordo com GONG *et al.* (2012), as CC1 das concentrações das espécies no *bulk* da YSZ, em $x=0$, podem ser escritas como uma condição de contorno do tipo Dirichlet (BIRD *et al.*, 2007). A Tabela 3.13 mostra as equações de condições de contorno das espécies i em $x=0$.

Tabela 3.13: Condições de contorno da espécie *i* na superfície e no *bulk* da YSZ em $x=0$.

Condições de contorno das espécies <i>i</i> ($x=0$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies <i>i</i> ($x=0$)
$\frac{\Delta S_{(YSZ)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{OH_{(YSZ)}} \left(\frac{\partial C_{OH_{(YSZ)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=0} = -2r_2 + r_3 \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \Big _{x=0}$ <p style="text-align: center;">(3.104)</p>	$D_{OH_{(YSZ)ad}} \left(\frac{\partial C_{OH_{(YSZ)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=0} = \left(-2r_2 + r_3 \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \Big _{z=0} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{OH_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.105)</p>
$\frac{\Delta S_{(YSZ)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{O_{(YSZ)}} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=0} = r_2 + r_4 \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \Big _{x=0}$ <p style="text-align: center;">(3.106)</p>	$D_{O_{(YSZ)ad}} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=0} = \left(r_2 + r_4 \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \Big _{z=0} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{OH_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.107)</p>
$\frac{\Delta S_{(YSZ)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{H_2O_{(YSZ)}} \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(YSZ)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=0} = -r_1 + r_2 - r_3 \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \Big _{x=0}$ <p style="text-align: center;">(3.108)</p>	$D_{H_2O_{(YSZ)ad}} \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=0} = \left(-r_1 + r_2 - r_3 \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \Big _{z=0} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.109)</p>
$\frac{\Delta S_{(YSZ)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{O_{(YSZ)}} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=0} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.110)</p>	$D_{O_{(YSZ)ad}} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=0} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.111)</p>
$C_{VO_{(YSZ)}} \Big _{x=0} = C_{VO_{(YSZ)eq}}$ <p style="text-align: center;">(3.112)</p>	$C_{VO_{(YSZ)ad}} \Big _{z=0} = 1$ <p style="text-align: center;">(3.113)</p>
$C_{O_{(YSZ)}} \Big _{x=0} = C_{O_{(YSZ)eq}}$ <p style="text-align: center;">(3.114)</p>	$C_{O_{(YSZ)ad}} \Big _{z=0} = 1$ <p style="text-align: center;">(3.115)</p>

Tabela 3.13: Condições de contorno da espécie i na superfície e no bulk da YSZ em $x=0$. (continuação)

Condições de contorno das espécies i ($x=0$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies i ($x=0$)
$C_{V(YSZ)} \Big _{x=0} = C_{V(YSZ)_{eq}}$ <p>(3.116)</p>	$C_{V(YSZ)_{ad}} \Big _{z=0} = 1$ <p>(3.117)</p>
$C_{H_i(YSZ)} \Big _{x=0} = C_{H_i(YSZ)_{eq}}$ <p>(3.118)</p>	$C_{H_i(YSZ)_{ad}} \Big _{z=0} = 1$ <p>(3.119)</p>

3.6.2 Condições de contorno na fronteira bifásica (CC2PB) em $x=l_e$

As CC2PB descrevem a igualdade de fluxo na superfície 2PB para as espécies $\text{OH}_{(\text{YSZ})}^-$, $\text{O}_{(\text{YSZ})}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}$, $v_{\text{O}(\text{YSZ})}^{**}$, $\text{H}_{i(\text{MIEC})}^x$, $\text{H}_{i(\text{YSZ})}$, $\text{O}_{\text{O}(\text{YSZ})}^x$, $\text{O}_{\text{O}(\text{MIEC})}^x$, $v_{\text{O}(\text{MIEC})}^{**}$, $\mathbf{V}_{(\text{YSZ})}$ e $\mathbf{V}_{(\text{MIEC})}$, respectivamente em $x=l_e$, e podem ser escritas como uma condição de contorno do tipo Robin. De acordo com GONG *et al.* (2012), as CC2PB das concentrações das espécies na superfície do MIEC na 2PB, em $x=l_e$, podem ser escritas como uma condição de contorno do tipo Dirichlet. A Tabela 3.14 mostra as equações de condições de contorno das espécies i em $x=l_e$.

Tabela 3.14: Condições de contorno da espécie i em $x=l_e$.

Condições de contorno das espécies i ($x=l_e$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies i ($x=l_e$)
$\frac{\Delta S_{(2PB)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{OH_{(YSZ)}} \left(\frac{\partial C_{OH_{(YSZ)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = - (r_{H1} + r_{OH1}) + r_{H2} \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.120)</p>	$D_{OH_{(YSZ)ad}} \left(\frac{\partial C_{OH_{(YSZ)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = - (r_{H1} + r_{OH1}) + r_{H2} \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{OH_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.121)</p>
$\frac{\Delta S_{(2PB)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{O_{(YSZ)}^{-2}} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)}^{-2}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = - (r_{H2} + r_{O1} + r_{O3} + r_{O5}) \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.122)</p>	$D_{O_{(YSZ)ad}^{-2}} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = - (r_{H2} + r_{O1} + r_{O3} + r_{O5}) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{O_{(YSZ)eq}^{-2}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.123)</p>
$\frac{\Delta S_{(2PB)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{H_2O_{(YSZ)}} \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(YSZ)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = r_{H1} \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.124)</p>	$D_{H_2O_{(YSZ)ad}} \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = r_{H1} \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.125)</p>
$D_{V_{O_{(YSZ)}}^{**}} \left(\frac{\partial C_{V_{O_{(YSZ)}}^{**}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.126)</p>	$D_{V_{O_{(YSZ)ad}}^{**}} \left(\frac{\partial C_{V_{O_{(YSZ)ad}}^{**}}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.127)</p>
$\frac{\Delta S_{(2PB)}}{\Delta V_{(YSZ)}} D_{O_{(YSZ)}^-} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)}^-}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = (r_{O1} - r_{O2}) \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.128)</p>	$D_{O_{(YSZ)ad}^-} \left(\frac{\partial C_{O_{(YSZ)ad}^-}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = (r_{O1} - r_{O2}) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{O_{(YSZ)eq}^-} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.129)</p>
$D_{H_i^{x*} (MIEC)} \left(\frac{\partial C_{H_i^{x*} (MIEC)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = r_{HB} \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.130)</p>	$D_{H_i^{x*} (MIEC)ad} \left(\frac{\partial C_{H_i^{x*} (MIEC)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = r_{HB} \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{H_i^{x*} (MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.131)</p>

Tabela 3.14: Condições de contorno da espécie i em $x=l_e$. (continuação)

Condições de contorno das espécies i ($x=l_e$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies i ($x=l_e$)
$D_{H_i(YSZ)} \left(\frac{\partial C_{H_i(YSZ)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = r_{HB} \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.132)</p>	$D_{H_i(YSZ)ad} \left(\frac{\partial C_{H_i(YSZ)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = r_{HB} \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \cdot \frac{(l_a + l_e)}{C_{H_i(YSZ)eq} \cdot D_{ref}}$ <p style="text-align: center;">(3.133)</p>
$D_{O_0^x(YSZ)} \left(\frac{\partial C_{O_0^x(YSZ)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.134)</p>	$D_{O_0^x(YSZ)ad} \left(\frac{\partial C_{O_0^x(YSZ)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.135)</p>
$D_{V_{O(MIEC)}^{**}} \left(\frac{\partial C_{V_{O(MIEC)}^{**}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.136)</p>	$D_{V_{O(MIEC)ad}^{**}} \left(\frac{\partial C_{V_{O(MIEC)ad}^{**}}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.137)</p>
$D_{O_0^x(MIEC)} \left(\frac{\partial C_{O_0^x(MIEC)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.138)</p>	$D_{O_0^x(MIEC)ad} \left(\frac{\partial C_{O_0^x(MIEC)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = 0$ <p style="text-align: center;">(3.139)</p>
$D_{V(MIEC)} \left(\frac{\partial C_{V(MIEC)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = -r_{HB} \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.140)</p>	$D_{V(MIEC)ad} \left(\frac{\partial C_{V(MIEC)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = -r_{HB} \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \cdot \frac{(l_a + l_e)}{C_{V(MIEC)eq} \cdot D_{ref}}$ <p style="text-align: center;">(3.141)</p>
$D_{V(YSZ)} \left(\frac{\partial C_{V(YSZ)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_e} = -r_{HB} \Big _{x=l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.142)</p>	$D_{V(YSZ)ad} \left(\frac{\partial C_{V(YSZ)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} = -r_{HB} \Big _{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \cdot \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \cdot \frac{(l_a + l_e)}{C_{V(YSZ)eq} \cdot D_{ref}}$ <p style="text-align: center;">(3.143)</p>

Tabela 3.14: Condições de contorno da espécie i em $x=l_e$. (continuação)

Condições de contorno das espécies i ($x=l_e$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies i ($x=l_e$)
$C_{H(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{H(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.144)</p>	$C_{H(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.145)</p>
$C_{O^{-2}(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{O^{-2}(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.146)</p>	$C_{O^{-2}(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.147)</p>
$C_{OH^{-}(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{OH^{-}(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.148)</p>	$C_{OH^{-}(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.149)</p>
$C_{H_2O(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{H_2O(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.150)</p>	$C_{H_2O(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.151)</p>
$C_{O(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{O(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.152)</p>	$C_{O(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.153)</p>
$C_{O^{-}(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{O^{-}(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.154)</p>	$C_{O^{-}(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.155)</p>
$C_{OH(MIEC)} \Big _{x=l_e} = C_{OH(MIEC)_{eq}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{x=l_e}$ <p>(3.156)</p>	$C_{OH(MIEC)_{ad}} \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \Big _{z=\frac{l_e}{1a+l_e}}$ <p>(3.157)</p>

3.6.3 Condições de contorno 2 (CC2) em $x=l_a+l_e$

As CC2 descrevem a igualdade de fluxo na superfície do MIEC das espécies $\text{H}_{(\text{MIEC})}$, $\text{O}^{-2}_{(\text{MIEC})}$, $\text{O}_{(\text{MIEC})}$, $\text{O}^{-}_{(\text{MIEC})}$, $\text{OH}^{-}_{(\text{MIEC})}$, $\text{OH}_{(\text{MIEC})}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}$, respectivamente em $x=l_a+l_e$, e podem ser escritas como condições de contorno do tipo Robin. De acordo com GONG *et al.* (2012), as CC2 das concentrações das espécies no *bulk* do MIEC, em $x=l_a+l_e$, podem ser escritas como uma condição de contorno do tipo Dirichlet. A Tabela 3.15 mostra as equações de condições de contorno das espécies i em $x=l_a+l_e$.

Tabela 3.15: Condições de contorno da espécie i na superfície e no *bulk* do MIEC em $x=l_a+l_e$.

Condições de contorno das espécies i ($x=l_a+l_e$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies i ($x=l_a+l_e$)
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{H_{(MIEC)}} \left(\frac{\partial C_{H_{(MIEC)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = 2r_6 - \left(r_7 + r_9 + r_{10} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{H3} + r_{H4} \right) \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.158)</p>	$D_{H_{(MIEC)ad}} \left(\frac{\partial C_{H_{(MIEC)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = \left(2r_6 - \left(r_7 + r_9 + r_{10} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{H3} + r_{H4} \right) \right) \Big _{z=1} \cdot \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{H_{(MIEC)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.159)</p>
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{O^{-2}_{(MIEC)}} \left(\frac{\partial C_{O^{-2}_{(MIEC)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = - \left(r_7 + r_8 + r_{11} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6} + r_{H4} \right) \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.160)</p>	$D_{O^{-2}_{(MIEC)ad}} \left(\frac{\partial C_{O^{-2}_{(MIEC)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = - \left(r_7 + r_8 + r_{11} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6} + r_{H4} \right) \Big _{x=1} \cdot \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{O^{-2}_{(MIEC)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.161)</p>
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{OH^-(MIEC)} \left(\frac{\partial C_{OH^-(MIEC)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = r_7 + 2r_8 - r_9 - r_{OH2} - r_{H3} + r_{H4} \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.162)</p>	$D_{OH^-(MIEC)ad} \left(\frac{\partial C_{OH^-(MIEC)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = (r_7 + 2r_8 - r_9 - r_{OH2} - r_{H3} + r_{H4}) \Big _{z=1} \cdot \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{OH^-(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.163)</p>
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{H_2O_{(MIEC)}} \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(MIEC)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = r_5 - r_8 + r_9 + r_{H3} \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.164)</p>	$D_{H_2O_{(MIEC)ad}} \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(MIEC)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = (r_5 - r_8 + r_9 + r_{H3}) \Big _{z=1} \cdot \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{H_2O_{(MIEC)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.165)</p>
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{O_{(MIEC)}} \left(\frac{\partial C_{O_{(MIEC)}}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = r_{O4} \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.166)</p>	$D_{O_{(MIEC)ad}} \left(\frac{\partial C_{O_{(MIEC)ad}}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = (r_{O4} + r_{O6}) \Big _{z=1} \cdot \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{O_{(MIEC)eq}} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.167)</p>
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{O^-(MIEC)} \left(\frac{\partial C_{O^-(MIEC)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = (-r_{O4} + r_{O6}) \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.168)</p>	$D_{O^-(MIEC)ad} \left(\frac{\partial C_{O^-(MIEC)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = -r_{O4} \Big _{z=1} \cdot \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{O^-(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.169)</p>

Tabela 3.15: Condições de contorno da espécie i na superfície e no bulk do MIEC em $x=l_a+l_e$. (continuação)

Condições de contorno das espécies i ($x=l_a+l_e$)	Forma adimensional das condições de contorno das espécies i ($x=l_a+l_e$)
$\frac{\Delta S_{(MIEC)}}{\Delta V_{(MIEC)}} D_{OH(MIEC)} \left(\frac{\partial C_{OH(MIEC)}}{\partial x} \right) \Big _{x=l_a+l_e} = r_{OH2} \Big _{x=l_a+l_e}$ <p style="text-align: center;">(3.170)</p>	$D_{OH(MIEC)ad} \left(\frac{\partial C_{OH(MIEC)ad}}{\partial z} \right) \Big _{z=1} = r_{OH2} \Big _{z=1} \left(\frac{l_a + l_e}{C_{OH(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right)$ <p style="text-align: center;">(3.171)</p>
$C_{V_{O(MIEC)}} \Big _{x=l_a+l_e} = C_{V_{O(MIEC)eq}}$ <p style="text-align: center;">(3.172)</p>	$C_{V_{O(MIEC)ad}} \Big _{z=1} = 1$ <p style="text-align: center;">(3.173)</p>
$C_{O_{O(MIEC)}^x} \Big _{x=l_a+l_e} = C_{O_{O(MIEC)eq}^x}$ <p style="text-align: center;">(3.174)</p>	$C_{O_{O(MIEC)ad}^x} \Big _{z=1} = 1$ <p style="text-align: center;">(3.175)</p>
$C_{H_i^{X'}(MIEC)} \Big _{x=l_a+l_e} = C_{H_i^{X'}(MIEC)eq}$ <p style="text-align: center;">(3.176)</p>	$C_{H_i^{X'}(MIEC)ad} \Big _{z=1} = 1$ <p style="text-align: center;">(3.177)</p>
$C_{V(MIEC)} \Big _{x=l_a+l_e} = C_{V(MIEC)eq}$ <p style="text-align: center;">(3.178)</p>	$C_{V(MIEC)} \Big _{z=1} = 1$ <p style="text-align: center;">(3.179)</p>

3.7 Metodologia de resolução das equações de transporte de massa e das condições de contorno

As equações diferenciais parciais (EDPs) de 2º ordem de transporte de massa no *bulk* e na superfície apresentadas nas Tabela 3.10, Tabela 3.11 e Tabela 3.12 não possuem soluções analíticas, desse modo é necessário a implementação de um método numérico para suas resoluções. De uma forma geral pode-se representar essas EDPs pela Equação a seguir:

$$\frac{\partial C_{i(k)}}{\partial t} = D_{i(k)} \left(\frac{\partial^2 C_{i(k)}}{\partial x^2} \right) + \sum_{ij} v_{ij} r_j \quad (3.180)$$

no domínio $0 \leq x \leq l_a + l_e$, $t > 0$.

Dentre os métodos numéricos para a resolução de EDP, há a técnica de volumes finitos (Figura 3.3), a qual consiste na realização de balanços de propriedades em volumes elementares (volumes finitos), ou de forma equivalente na integração sobre o volume elementar da equação diferencial na forma conservativa. Dessa forma, ao invés de obter uma solução em todo o domínio de interesse, o método de volumes finitos obtém valores em volumes discretos (RICE e DO, 1995). Nesse trabalho, adotou-se a concentração da vacância de oxigênio no MIEC como variável para ser avaliada na escolha do número de divisões de volumes (Tabela 3.16). Quando a razão entre a concentração da vacância de oxigênio no MIEC e a concentração da vacância de oxigênio no MIEC no equilíbrio for maior ou igual a 99,98% o número de divisões de volumes já pode ser considerado adequado. Dessa forma, 20 divisões de volumes para cada estrutura (YSZ e MIEC) eram suficientes para uma acurácia relativa e absoluta de 10^{-6} e 10^{-8} respectivamente.

O modelo da estrutura eletrólito/ânodo foi implementado no software (EMSO) (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) e o código desenvolvido encontra-se no ANEXO 3. O método de integração para resolução de problemas de valor inicial utilizado foi o Sundails (*SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers*) com acurácia relativa e absoluta de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente.

EMSO é um ambiente gráfico completo onde o usuário pode modelar processos complexos dinâmicos ou no estado estacionário pela seleção e conexão de blocos, e também desenvolver novos modelos utilizando a linguagem pronta da biblioteca de

modelos EMSO (EML). A Tabela 3.17 descreve os parâmetros utilizados na simulação da modelagem descrita anteriormente da estrutura eletrólito/ânodo.

Tabela 3.16: Análise de sensibilidade do modelo: Efeito do número de divisões de volumes.

$N_1=N_2$	$C_{V_{O(MIEC)}}^{**} (N_2) / C_{V_{O(MIEC)eq}}^{**}$
10	0,9997
20	0,9998
30	0,9999
40	0,9999

Tabela 3.17: Parâmetros do método numérico VF adotados para a simulação no EMSO.

Tempo final de simulação	20 s
N_1	20
N_2	20
Condições iniciais (t=0)	$C_{i(k)}(x,0) = C_{i(k)eq} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)^*$ $C_{i(k)}(x,0) = C_{i(k)eq}^{**}$

* concentrações das espécies na superfície, ** concentrações das espécies no *bulk*.

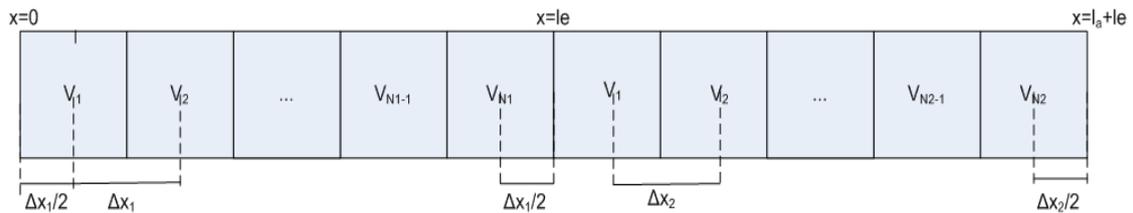


Figura 3.3: Diagrama do método numérico de volumes finitos.

A aplicação do método de volumes finitos na resolução das EDPs na forma adimensional para todas as espécies consideradas na estrutura eletrólito/ânodo (Figura 3.3) está descritos no ANEXO 4.

Capítulo 4 Resultados e Discussões

Este capítulo contempla os resultados de simulação do modelo unidirecional isotérmico proposto dos mecanismos de reações de superfície e de transferência de carga na estrutura YST(MIEC)/YSZ(eletrólito). A cinética de superfície e eletroquímica do mecanismo proposto foi avaliada relacionando parâmetros como superfície recoberta das espécies, taxas de reação, variação do comprimento do ânodo e variação de condições de operação, com efeitos sobre o desempenho da célula em função resistências de polarização calculadas. Finalizando, foi realizada uma análise de sensibilidade das constantes das taxas das reações de transferência de carga presentes apenas no MIEC, propostas como uma das diferenças com o ânodo convencional, cujos valores ainda são desconhecidos experimentalmente.

4.1 Análise de desempenho do modelo proposto YSZ/MIEC

A Tabela 4.1 descreve os valores dos parâmetros dos casos simulados baseados em valores adotados da literatura. Os valores das espessuras do eletrólito e do ânodo, l_e e l_a , respectivamente (Figura 3.2) estão apresentadas nessa tabela.

Tabela 4.1: Parâmetros adotados para o caso base do modelo proposto.

Parâmetro		Referência
pH ₂ (atm)	0,25	(VOGLER, 2009)
pH ₂ O (atm)	0,0005	(VOGLER, 2009)
η (mV)	-200	(VOGLER, 2009) (GONG <i>et al.</i> , 2012)
α	0,5	(VOGLER, 2009)
T (K)	973	(VOGLER, 2009)
l_e (μm)	3,31	(JIANG e CHAN, 2004)
l_a (μm)	0,01	(LU <i>et al.</i> , 2007)

A Figura 4.1 mostra o comportamento na superfície recoberta, das espécies adsorvidas na YSZ e no MIEC. Embora em ambas as superfícies ocorra a reação de

dissociação da água (r_2 e r_8) e a formação de hidroxila, apenas no MIEC essa hidroxila é consumida na reação com hidrogênio (r_9) para a formação de água, da mesma forma que o oxigênio adsorvido $O^{2-}_{(MIEC)}$. Além disso, pode-se observar que todas as espécies de oxigênio adsorvido ($O_{(MIEC)}$, $O^-_{(MIEC)}$ e $O^{2-}_{(MIEC)}$) e hidroxila ($OH^-_{(MIEC)}$ e $OH_{(MIEC)}$) apresentaram o mesmo comportamento (curvas sobrepostas e não apresentadas na figura), indicando que a concentração de equilíbrio e a parcela difusional influenciam mais do que as diferentes taxas envolvidas, já que para todas as espécies foi considerada a mesma concentração de equilíbrio (GONG *et al.*, 2012), e os mesmos coeficientes de difusão $D_{O_{(MIEC)}}=D_{O^-_{(MIEC)}}=D_{O^{2-}_{(MIEC)}}$ e $D_{OH^-_{(MIEC)}}=D_{OH_{(MIEC)}}$.

O decréscimo da fração da superfície recoberta pela água no MIEC e a taxa média negativa de reação $r_5=-4.10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, indicando que a constante da taxa de reação inversa é maior que a direta, mostram que a água adsorvida no MIEC rapidamente transforma-se em água gasosa, sendo um produto da reação anódica da SOFC. A concentração de hidroxila na YSZ $OH^-_{(YSZ)}$ se mantém constante e aumenta no final da espessura do eletrólito. Isso pode ser explicado porque a r_2 ($6.10^{-21} \text{ mol.cm}^{-2}\text{s}$), formação de hidroxila na YSZ, é mais lenta que a r_3 ($3.10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}\text{s}$), consumo da hidroxila na YSZ. Enquanto que no MIEC a $C_{OH^-_{(MIEC)}}$ se mantém praticamente constante em toda a espessura mostrando que as reações que envolvem a formação (r_7 e r_8) e consumo (r_9) de hidroxila no MIEC não alteram a $C_{OH^-_{(MIEC)}}$. A concentração de hidrogênio no MIEC se mantém praticamente constante, mostrando que as reações de formação (r_6) e consumo (r_7 , r_9 e r_{10}) mantém $C_{H_{(MIEC)}}$ constante.

Resultados de CURI, *et al.* (2013) para o cátodo MIEC com mesmas concentrações de equilíbrio do *bulk* e da superfície ($10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$ e $10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) deste trabalho mostram o aumento da concentração superficial do oxigênio que está sendo produzido no cátodo e um decréscimo da concentração de vacância de oxigênio ao longo da espessura do MIEC.

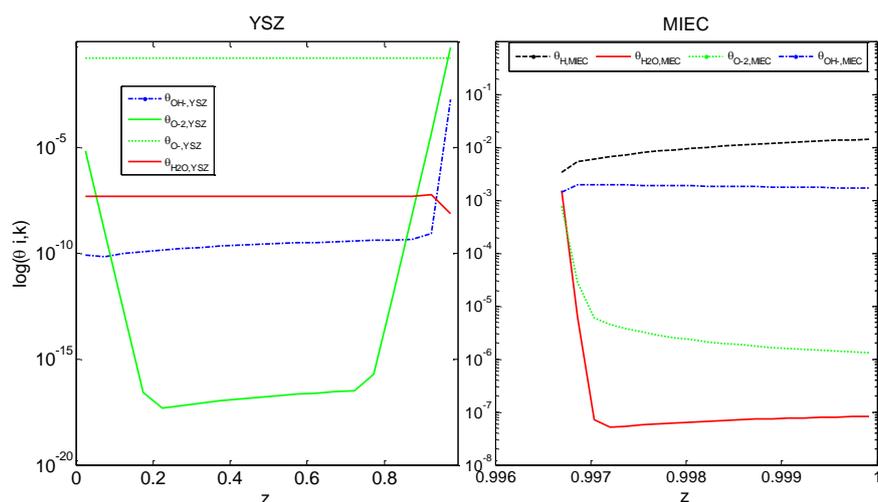


Figura 4.1: Superfície recoberta das espécies ao longo da espessura da YSZ/MIEC. Caso base.

A Figura 4.2 mostra a curva de polarização da estrutura YSZ/MIEC para todas as reações de transferência de carga (ver Tabela 4.1), isto é, sem considerar nenhuma reação como etapa limitante. A resistência de polarização calculada para as condições do caso base foi de $R_p=0,20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 973 K. Nesse cálculo, consideraram-se as premissas para a relação empírica de Tafel: (a) reações controladas por ativação; (b) perfeita correção para queda ôhmica. No trabalho de TORABI e ETSSELL (2012) a partir de dados experimentais de espectroscopia de impedância (EI), foram encontrados valores para polarização por transferência de carga a 1073 K de $0,29 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $0,32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $0,33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 13, 23 e 35,5 %, respectivamente, de YST infiltrada em YSZ. Nesse mesmo trabalho, foram calculadas também por EI as polarizações atribuídas a processos sem transferência de carga incluindo reações na superfície, difusão de gás e estado sólido. Valores para essas resistências de polarização a 1073 K foram de $4,93 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $2,61 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $5,24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 13, 23 e 35,5 %, respectivamente, de YST infiltrada em YSZ. Como esperado a $R_p=0,20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ foi mais próxima aos valores para a polarização por transferência de carga do que para a polarização incluindo reações de superfície, difusão de gás nos resultados de TORABI e ETSSELL (2013), visto que nesse trabalho o cálculo de R_p inclui apenas as reações de transferência de carga, sem considerar as contribuições das reações nas superfícies (YSZ e MIEC).

Curvas de polarização para o ânodo convencional na parte anódica ($\eta > 0$) obtidas no trabalho de BOER (1998) foram semelhantes à Figura 4.2 ($\log i > 0$) para diferentes

eletrodos de Ni, variando o perímetro disponível do Ni entre 45 e 53 m.cm⁻² a 1123 K. Enquanto que em VOGLER (2009) na parte anódica os logaritmos das correntes foram negativos ($\log i < 0$) para todos os mecanismos relacionados (H1, H1+H2, O1+O2, O3+O4, O5, OH) a 973 K, espessura do Ni de 20 μm e comprimento da $l_{3PB} = 3,7$ m.cm⁻². O fato de $\log i$ ser negativo pode ser atribuído ao fato de, que no trabalho de VOGLER (2009), as resistências de polarização foram calculadas e analisadas separadamente, enquanto que no presente trabalho foram consideradas todas as reações de transferência de carga para o cálculo de R_p .

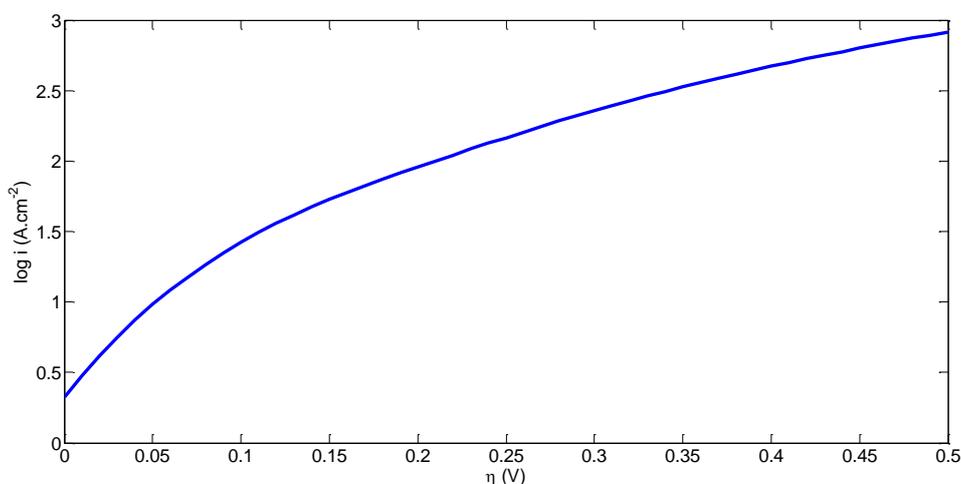


Figura 4.2: Curva de polarização anódica para o caso base.

A Figura 4.3 mostra o comportamento da corrente ao longo da espessura do MIEC, considerando apenas as reações que ocorrem em toda a extensão do ânodo (r_{H3} , r_{H4} , r_{O4} , r_{O6} e r_{OH2}), para diferentes sobrepotenciais anódicos aplicados. Quanto maior é o sobrepotencial aplicado, maior é a variação de corrente ao longo da espessura, e, portanto, maior será a inclinação da curva para um dado potencial e menor será a resistência de polarização, resultando em um melhor desempenho da CaC. Além disso, pode-se notar que a corrente na interface YSZ/MIEC será maior, tanto devido à contribuição das taxas escalares exclusivas a 2PB (r_{H1} , r_{H2} , r_{O1} , r_{O2} , r_{O3} , r_{OH1} e r_{HB}) como com a contribuição das taxas vetoriais exclusivas do MIEC. Enquanto a corrente na interface é maior (Tabela 4.2), porém pontual, a corrente no MIEC é menor, porém se estende em toda a espessura do ânodo.

Tabela 4.2: Variação da corrente na interface 2PB.

η (V)	i_{2PB} (A)
0,0	$1,7 \cdot 10^{-10}$
0,1	$1,1 \cdot 10^{-9}$
0,2	$3,1 \cdot 10^{-9}$
0,3	$7,2 \cdot 10^{-9}$
0,4	$1,4 \cdot 10^{-8}$
0,5	$2,9 \cdot 10^{-8}$

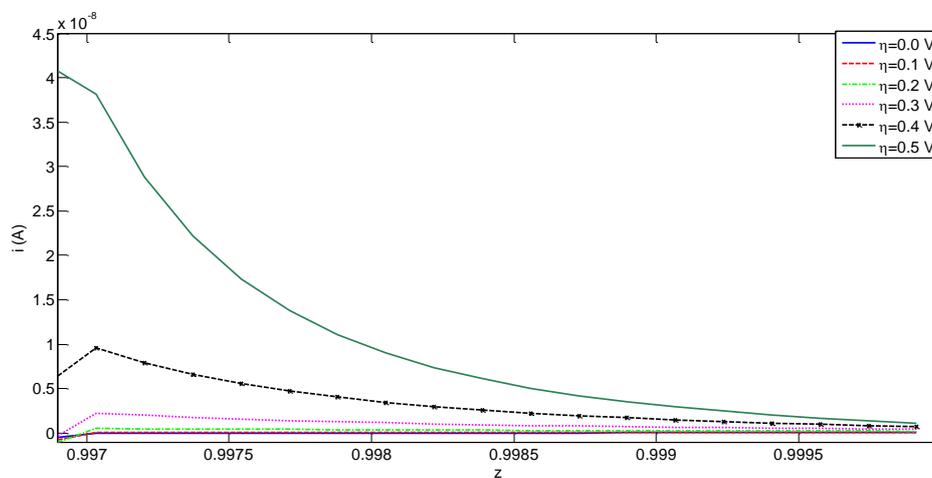


Figura 4.3: Comportamento da corrente ao longo da espessura do MIEC.

4.1.1 Análise do efeito da espessura do ânodo

O efeito da espessura do MIEC na superfície recoberta ao longo da estrutura YSZ/MIEC está demonstrado na Figura 4.4. Observando essa figura, pode-se notar que o aumento da espessura do ânodo MIEC (l_a) não só afeta as concentrações das espécies no próprio MIEC, como o aumento da concentração de hidrogênio ($\theta_{H(MIEC)}$) e o decréscimo das concentrações de OH^- , H_2O e O^{2-} no MIEC, mas também pode promover as variações das concentrações das espécies na YSZ, nesse caso aumentando a concentração dos íons hidroxila $\theta_{OH^-(YSZ)}$ e diminuindo a concentração dos íons oxigênio $\theta_{O^{2-}(YSZ)}$. Como o ânodo com espessura mais fina apresenta menor sobrepotencial ôhmico (HUI e PETRIC, 2001), pode-se relacionar a variação da superfície recoberta ou a concentração superficial do oxigênio e da hidroxila no

eletrólito (YSZ) com o desempenho do ânodo e, uma vez tendo a célula unitária completa, com o desempenho da própria SOFC. Segundo TAROCO *et al.* (2011) o ânodo deve ser fino o suficiente para evitar a perda de massa e minimizar as perdas ôhmicas, mas também ter certa espessura para distribuir a corrente elétrica.

Além disso, a quantidade de YST (MIEC) incorporado no eletrólito poroso (YSZ), ilustrada na Figura 4.5, afeta a condutividade e a polarização total. Quanto maior a quantidade de YST incorporada menor é a resistência ôhmica da célula. Resultados de TORABI e ETSELL (2013), por exemplo, mostram que a resistência ôhmica a 800 °C (1073 K) são 0,38, 0,34 e 0,30 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para células com 13, 23 e 35,5 %p/p de YST, respectivamente. Quando a quantidade de YST incorporada aumenta, a interface 3PB (YSZ/YST/gás) também aumenta. Entretanto, se a infiltração é ultrapassada, a YSZ porosa é completamente coberta pela YST, consequentemente o transporte de gás hidrogênio é dificultado e os sítios de reação eletroquímica tornam-se limitados apenas às regiões interfaciais eletrodo/eletrólito (2PB) e, consequentemente, a polarização em baixa frequência (típica de reação de superfície) aumenta (TORABI e ETSELL 2013).

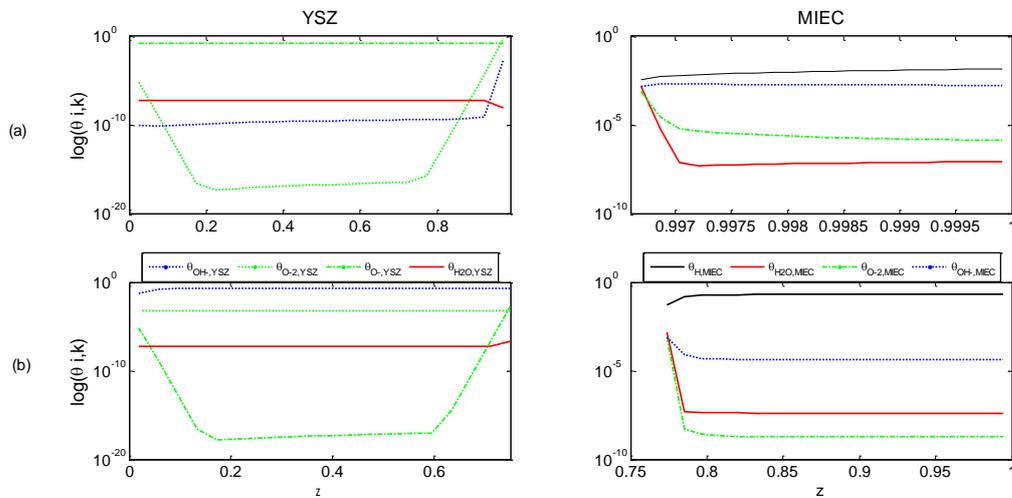


Figura 4.4: Superfícies recobertas das espécies. (a) caso base $l_a=0,01 \mu\text{m}$, (b) $l_a=1 \mu\text{m}$.

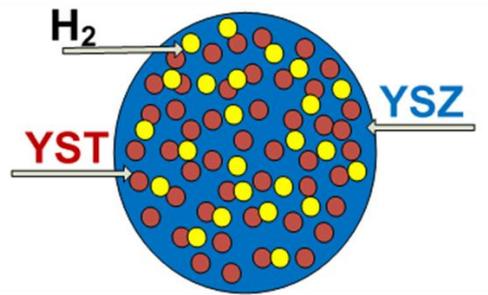


Figura 4.5: Incorporação da YST (círculo marrom) na YSZ (região azul).

O aumento da espessura do MIEC (l_a) diminui a maioria das taxas das reações de superfície e transferência de carga. Porém, as taxas r_8 (dissociação de água no MIEC) e r_{H1} (1ª transferência de carga na oxidação do hidrogênio na fronteira bifásica) apresentaram seus sentidos invertidos com o aumento de l_a (ver Tabela 4.3). Essa análise demonstra a influência da espessura do ânodo na cinética eletroquímica e reações superficiais da estrutura YSZ/MIEC, a qual está acoplada à corrente da célula e à perda ôhmica. Observando a Tabela 4.3, e comparando as reações r_1 até r_4 (YSZ), e r_5 até r_{11} (MIEC), as reações de superfície r_2 (YSZ) e r_8 (MIEC), ambas as reações de dissociação da água, podem ser consideradas como etapas limitantes nas condições de temperatura e pressão adotadas. Nas reações de transferência de carga, a r_{H1} pode ser considerada como etapa limitante. Há um debate considerável sobre as etapas limitantes no mecanismo reacional para o ânodo convencional. ZHU *et al.* (2005) também considerou a r_{H1} como etapa limitante, no entanto no trabalho de BOER (1998) considerou-se uma etapa similar a r_{HB} como etapa limitante.

4.1.2 Análise do efeito das pressões dos gases p_{H_2} e p_{H_2O}

A Figura 4.6 mostra a dependência das taxas das reações na superfície do MIEC com a pressão parcial de hidrogênio p_{H_2} . A faixa de pressão utilizada foi baseada no trabalho de VOGLER (2009). O aumento de p_{H_2} não só aumenta a velocidade de adsorção do hidrogênio (r_6), mas também a formação de água no MIEC (r_9) e a velocidade de desorção de água no MIEC ($r_5 < 0$). As taxas das reações de transferência de carga não foram influenciadas substancialmente pela variação de p_{H_2} . Como mostrado na Tabela 4.4 e na Figura 4.7, a resistência de polarização cresce com o aumento da $p_{H_2}=0,40$ atm e reduz em $p_{H_2}=0,60$ atm, aumentando em $p_{H_2}=0,75$ atm. Os casos estudados mostraram que a resistência de polarização mínima é atingida em $p_{H_2}=0,30$ atm, resultando no melhor desempenho da SOFC, a qual pode ser observado

pela Figura 4.7 que a variação da densidade de corrente medida para baixos valores de sobrepotenciais é maior que em $p_{H_2}=0,50$ atm.

Análises da Tabela 4.5 mostram que o mecanismo proposto para o ânodo convencional Ni/YSZ (VOGLER, 2009) foi observado um pequeno decréscimo da resistência de polarização com o aumento da pressão parcial de H_2 , reproduzidos pelos mecanismos de transferência de carga (H1, H2 e H1+H2), enquanto que nos outros mecanismos de transferência de carga (O1, O2, O3, O4, O5 e OH1) foi observado o aumento da resistência de polarização com a pressão parcial de H_2 .

Resultados experimentais reportados por BOER (1998) mostram que a resistência por polarização aumenta com a p_{H_2} e que a condutividade total do Ni/YSZ (ânodo convencional) diminui com o aumento da pressão parcial de H_2 a 1123 K e $p_{H_2O}=2,3$ atm. As condutividades medidas foram $\sigma=1,64 \Omega^{-1}.cm^{-2}$ e $\sigma=0,60 \Omega^{-1}.cm^{-2}$ a $p_{H_2}=0,0003$ e 0,001 atm, respectivamente, e a condutividade eletrônica permaneceu constante para toda a faixa de p_{H_2} .

Tabela 4.3: Taxas das reações químicas de superfície e de transferência de carga.Variação da espessura do ânodo (l_a).

r_j (mol.s ⁻¹ cm ⁻²) ou (mol.s ⁻¹ cm ⁻³)	$l_a=0,01 \mu\text{m}$	$l_a=1 \mu\text{m}$
Taxas de reações na superfície da YSZ		
r_1	-1.10^{-16}	-2.10^{-17}
r_2	6.10^{-21}	8.10^{-22}
r_3	3.10^{-13}	6.10^{-14}
r_4	-2.10^{-20}	-3.10^{-21}
Taxas de reações na superfície do MIEC		
r_5	-4.10^{-5}	-5.10^{-8}
r_6	2.10^{-4}	4.10^{-8}
r_7	2.10^{-7}	4.10^{-10}
r_8	-6.10^{-10}	2.10^{-14}
r_9	4.10^{-5}	1.10^{-7}
r_{10}	1.10^{-7}	8.10^{-8}
r_{11}	-4.10^{-4}	-3.10^{-4}
Taxas de reações de transferência de carga		
Γ_{H1}	-3.10^{-15}	1.10^{-14}
Γ_{H2}	5.10^{-7}	1.10^{-8}
Γ_{H3}	-1.10^{-5}	-5.10^{-8}
Γ_{H4}	-1.10^{-10}	-2.10^{-14}
r_{O1}	-1.10^{-6}	-7.10^{-10}
r_{O2}	-1.10^{-6}	-7.10^{-10}
r_{O3}	2.10^{-5}	9.10^{-9}
r_{O4}	1.10^{-7}	5.10^{-19}
r_{O5}	-2.10^{-5}	-8.10^{-9}
r_{O6}	-1.10^{-7}	-3.10^{-19}
r_{OH1}	5.10^{-7}	1.10^{-8}
r_{OH2}	-2.10^{-5}	-5.10^{-8}
Γ_{HB}	7.10^{-6}	1.10^{-6}

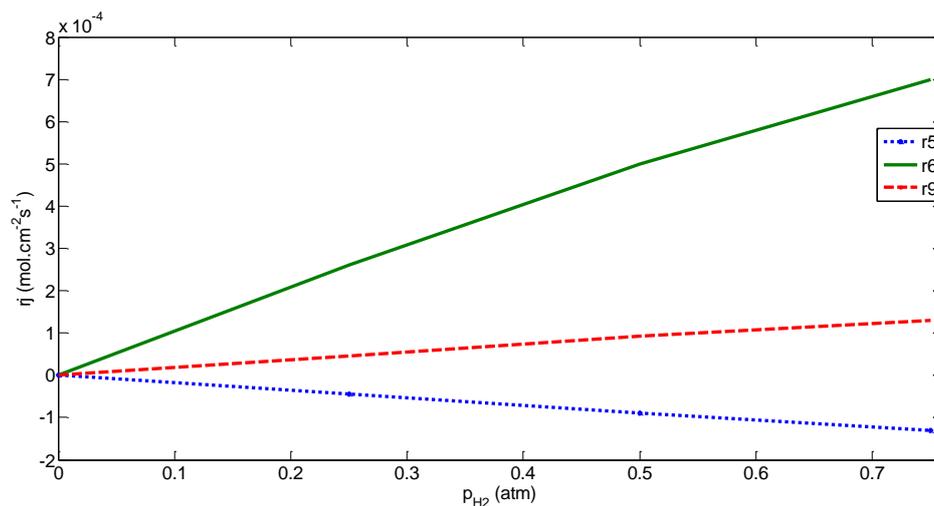


Figura 4.6: Dependência das taxas das reações na superfície do MIEC com a pressão parcial de hidrogênio p_{H_2} .

Tabela 4.4: Resistências de polarização da estrutura YSZ/MIEC para diferentes pressões parciais de H_2 . $T=973$ K, $p_{H_2O}=0,0005$ atm.

p_{H_2} (atm)	R_p ($\Omega.cm^2$)
0,25	0,205
0,30	0,201
0,40	0,235
0,50	0,235
0,60	0,219
0,75	0,223

Tabela 4.5: Resistência de polarização em função da p_{H_2} e do sobrepotencial. Dados de VOGLER (2009).

Reação η 0 mV	p_{H_2} (Pa)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Reação η 200 mV	p_{H_2} (Pa)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
H1	10^3	500	H1	10^3	10^2
H1	10^5	500	H1	10^5	10^2
H2	10^3	10^2	H2	10^3	70
H2	10^5	10^2	H2	10^5	70
H1+H2	10^3	10^2	H1+H2	10^3	50
H1+H2	10^5	10^2	H1+H2	10^5	50
O1+O2	10^3	50	O1+O2	10^3	9
O1+O2	10^5	10^3	O1+O2	10^5	10
O3+O4	10^3	10^2	O3+O4	10^3	9
O3+O4	10^5	10^3	O3+O4	10^5	10
O5	10^3	50	O5	10^3	7
O5	10^5	500	O5	10^5	90
OH	10^3	90	OH	10^3	20
OH	10^5	500	OH	10^5	50

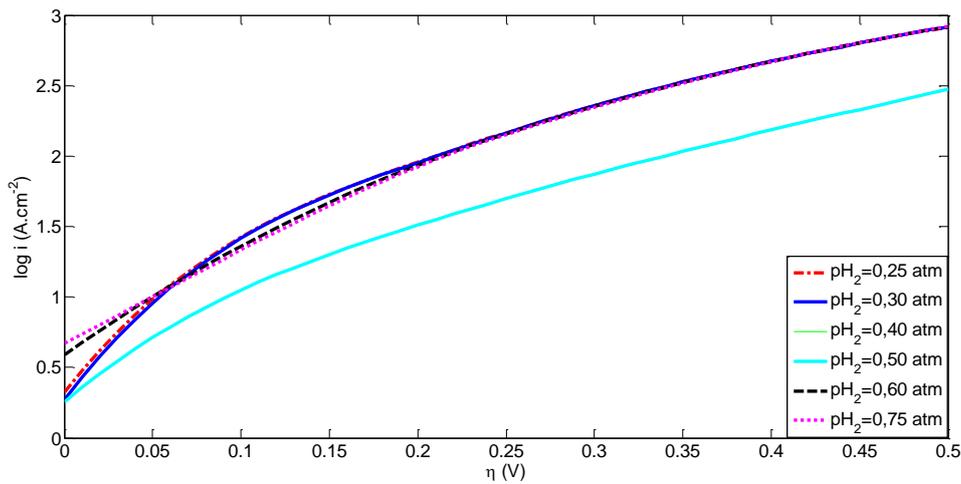


Figura 4.7: Curvas de polarização anódica para variação de p_{H_2} .

A Tabela 4.6 mostra as taxas das reações de superfície e de transferência de carga que apresentaram diferenças com a variação da pressão parcial da água. A faixa de pressão utilizada foi baseada no trabalho de VOGLER (2009). Nas reações de superfície da YSZ, exceto em r_2 , todas as taxas apresentaram um aumento com o acréscimo da p_{H_2O} , enquanto que as taxas na superfície do MIEC mostraram seu comportamento reacional invertido com o aumento de $p_{H_2O}=0,0005$ atm para $p_{H_2O}=0,002$ atm para, e entre 0,002 e 0,01 atm as taxas de reação no MIEC aumentaram. A reação r_{H1} foi a

única reação de transferência de carga que apresentou diferença substancial (aumento) com o aumento de p_{H_2O} .

Tabela 4.6: Taxas das reações químicas de superfície e de transferência de carga. Variação da pressão parcial da água (p_{H_2O}).

	p_{H_2O} (atm)		
r_j (mol.s ⁻¹ cm ⁻²) ou (mol.s ⁻¹ cm ⁻³)	0,0005	0,002	0,01
Taxas de reações na superfície da YSZ			
r_1	-1.10^{-16}	$-4,34.10^{-16}$	$-2,18.10^{-15}$
r_2	6.10^{-21}	$1,04.10^{-22}$	$3,70.10^{-22}$
r_3	3.10^{-13}	$1,31.10^{-12}$	$6,61.10^{-12}$
r_4	-2.10^{-20}	$-8,12.10^{-20}$	$-4,07.10^{-19}$
Taxas de reações na superfície do MIEC			
r_5	-4.10^{-5}	$1,20.10^{-4}$	$8,92.10^{-4}$
r_8	-6.10^{-10}	$4,32.10^{-9}$	$3,66.10^{-8}$
r_9	4.10^{-5}	$-1,21.10^{-4}$	$-9,26.10^{-4}$
Taxa de reação de transferência de carga			
r_{H1}	-3.10^{-15}	$-1,54.10^{-14}$	$-7,78.10^{-14}$

A Tabela 4.7 mostra que o aumento da pressão parcial da H_2O aumenta a resistência de polarização da estrutura YSZ/MIEC. Resultados de BOER (1998) no ânodo convencional Ni/YSZ mostram que a resistência por polarização diminui com o acréscimo da p_{H_2O} e que condutividade eletrônica não varia com o aumento de p_{H_2O} , no entanto, a condutividade total aumentou sob condições de temperatura de 1123 K e $p_{H_2}=0,81$ atm. Resultados de VOGLER (2009), mostrados na Tabela 4.8, contrariam os resultados obtidos para o MIEC estudado, pois demonstraram um decréscimo da R_p com o aumento da pressão parcial de H_2O para todas as reações de transferência de carga consideradas no ânodo convencional. Os resultados da literatura parecem estar mais coerentes que o presente trabalho, pois o aumento da p_{H_2O} deveria aumentar a velocidade de oxidação do hidrogênio com $OH_{(YSZ)}$, (r_{H1}), o que não foi observado, pois a taxa de reação aumentou no sentido inverso (redução) e conseqüentemente aumentou a resistência de polarização. Dessa forma, é possível relacionar a cinética de superfície e

eletroquímica com a resistência de polarização variando a pressão parcial de H₂O. Como todas as reações no MIEC demonstraram um comportamento reacional invertido e aumento de R_p com a variação de p_{H₂O} entre 0,0005 e 0,002 atm, isso pode ser um indício que nessa faixa de aumento de p_{H₂O} a adsorção da água é favorecida (r₅) bem como a sua dissociação (r₈), e a formação de hidrogênio adsorvido também é favorecida (r₉). Além disso, a formação de hidrogênio adsorvido também é favorecida na r_{H1} nessa mesma faixa de pressão e continuou sendo favorecida na p_{H₂O}=0,01 atm.

Tabela 4.7: Resistências de polarização da estrutura YSZ/MIEC para diferentes pressões parciais de H₂O. T=973 K, p_{H₂}=0,25 atm.

p _{H₂O} (atm)	R _p (Ω.cm ²)
0,0005	0,20
0,001	0,23
0,02	0,30

A Figura 4.8 mostra as diferenças entre as curvas de polarização do sistema YSZ/MIEC para diferentes pressões parciais de água. O aumento de p_{H₂O} diminui a variação da densidade de corrente medida com o sobrepotencial, quanto maior é p_{H₂O} maior será a densidade de corrente para o mesmo sobrepotencial. Da mesma forma que em p_{H₂}=0,25 atm, a variação de densidade de corrente em baixos sobrepotenciais é maior em p_{H₂O}=0,0005 atm.

Tabela 4.8: Resistência de polarização em função da p_{H_2O} e do sobrepotencial. Dados de VOGLER (2009).

Reação η 0 mV	p_{H_2O} (Pa)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Reação η 200 mV	p_{H_2O} (Pa)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
H1	10^1	10^3	H1	10^1	10^2
H1	10^4	3	H1	10^4	1
H2	10^1	500	H2	10^1	50
H2	10^4	50	H2	10^4	10
H1+H2	10^1	500	H1+H2	10^1	50
H1+H2	10^4	10	H1+H2	10^4	3
O1+O2	10^1	10^3	O1+O2	10^1	50
O1+O2	10^4	10	O1+O2	10^4	10
O3+O4	10^1	10^3	O3+O4	10^1	50
O3+O4	10^4	10	O3+O4	10^4	10
O5	10^1	700	O5	10^1	70
O5	10^4	10	O5	10^4	5
OH	10^1	10^3	OH	10^1	10^2
OH	10^4	5	OH	10^4	1

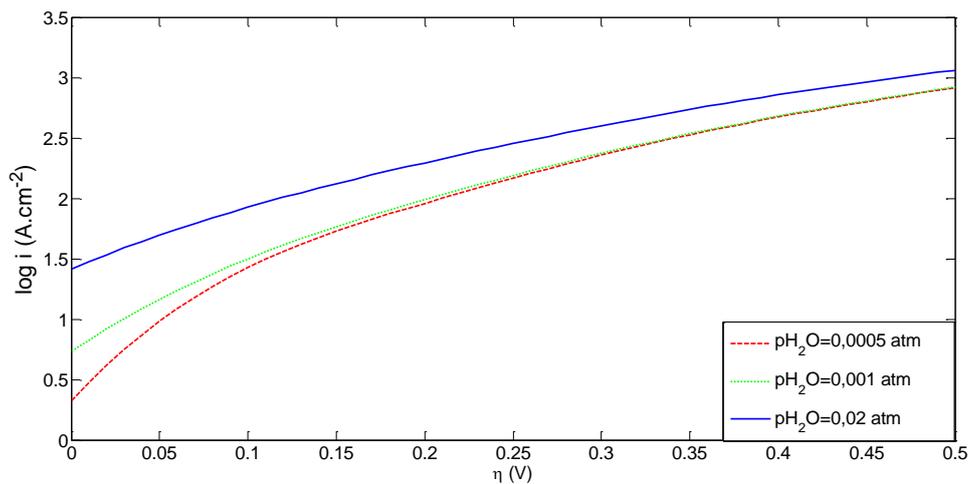


Figura 4.8: Curvas de polarização anódica para variação de p_{H_2O} .

4.1.3 Análise do efeito da temperatura

A Figura 4.9 mostra a concentração de vacância de oxigênio ao longo da espessura do MIEC para diferentes temperaturas. Pode-se notar que o aumento de temperatura aumenta a concentração de vacância próxima à interface 2PB (YSZ/MIEC), confirmando resultados de GONG *et al.* (2012) e GAO *et al.* (2008) e, conseqüentemente, há melhora da condutividade iônica do material. Resultados de ZHAO *et al.* (2009) para YST mostram que a condutividade iônica aumentou entre 500 e 1000 °C e atingiu um valor máximo de $0,04 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, enquanto que a condutividade

eletrônica aumenta até 200 °C (225 S.cm⁻¹); entre 200° C e 1000 °C, decai atingindo 50 S.cm⁻¹, enquanto que o trabalho de HUANG *et al.* (2006 (b)) mostra que a condutividade elétrica (eletrônica + iônica) da YSZ diminui com o aumento de temperatura, atingindo 110 S.cm⁻¹ a 500 °C, caindo para 55 S.cm⁻¹ a 1000 °C para temperaturas de sinterização do material de 1500°C e 1600 °C. Embora em temperaturas reduzidas (até 973 K) a concentração de vacância não tenha aumentado de maneira significativa ao longo da espessura do MIEC, o fato das vacâncias de oxigênio não se restringirem apenas às regiões interfaciais (YSZ/MIEC) já colocam o titanato de estrôncio dopado com ítria como possível substituinte do ânodo convencional condutor puramente eletrônico Ni/YSZ.

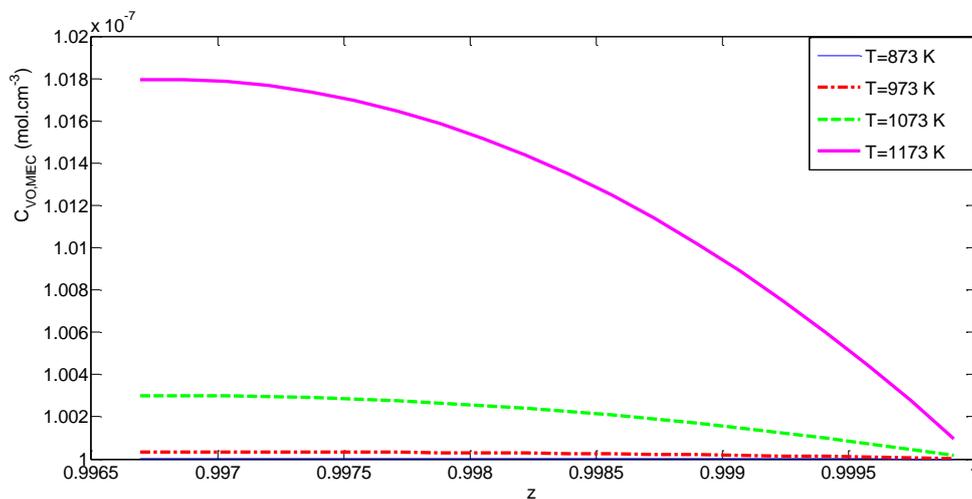


Figura 4.9: Concentração da vacância de oxigênio ao longo do MIEC para diferentes temperaturas.

A Tabela 4.9 mostra que as resistências de polarização das curvas de Tafel (Figura 4.10) permanecem constantes entre 873 K e 923 K, decaindo entre 933 K e 973 K, aumentando gradativamente para temperaturas superiores a 1000 K, e aumentando mais significativamente em temperaturas superiores a 1173 K. Uma análise mais precisa da Tabela 4.9 mostra que a faixa entre 943 e 953 K pode ser considerada como aquela com resistência de polarização mínima. Esses resultados podem ser interpretados na Figura 4.10, em que para temperaturas maiores ou iguais a 1173 K a variação de corrente é reduzida com o aumento do sobrepotencial.

Resultados de TORABI e ETSELL (2013) mostram que as resistências de polarização medidas por IE da estrutura YSZ/MIEC diminuem com o aumento de

temperatura. Valores para polarização por transferência de carga a 1073 K foram de 0,29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 0,32 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e 0,33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 13, 23 e 35,5 %, respectivamente, de YST infiltrada em YSZ, enquanto que a 1173 K foram medidos valores de 0,14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 0,14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e 0,33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 13, 23 e 35,5 %, respectivamente, de YST infiltrada em YSZ. O aumento de temperatura influenciou mais ainda na redução da polarização atribuída a processos sem transferência de carga incluindo reações na superfície, difusão de gás no sólido. Valores para essas resistências de polarização a 1073 K de YST infiltrada em YSZ foram de 4,93 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 2,61 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e 5,24 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 13, 23 e 35,5 %, respectivamente, e a 1173 K foram de 0,79 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 0,41 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e 0,82 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 13, 23 e 35,5 %, respectivamente. Como pode-se notar, os resultados de R_p em função da temperatura do presente trabalho se diferem das medidas de TORABI e ETSELL (2013) para o mesmo material e VOGLER (2009), para o ânodo convencional, cuja a R_p também diminui com o aumento de temperatura em todos os mecanismos reacionais considerados (ver Tabela 4.10).

Tabela 4.9: Resistências de polarização da estrutura YSZ/MIEC para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
873	0,214
923	0,213
933	0,204
943	0,203
953	0,203
963	0,204
973	0,204
1000	0,208
1023	0,213
1073	0,230
1173	0,293
1273	0,421

Tabela 4.10: Resistência de polarização em função da temperatura e do sobrepotencial. Dados de VOGLER (2009).

Reação η 0 mV	T (K)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Reação η 200 mV	T (K)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
H1	750	10^3	H1	750	10^3
H1	950	500	H1	950	50
H2	750	10^3	H2	750	10^3
H2	950	500	H2	950	50
H1+H2	750	10^3	H1+H2	750	10^3
H1+H2	950	500	H1+H2	950	20
O1+O2	750	10^4	O1+O2	750	10^2
O1+O2	950	500	O1+O2	950	10^1
O3+O4	750	10^4	O3+O4	750	300
O3+O4	950	500	O3+O4	950	10^1
O5	750	10^4	O5	750	500
O5	950	300	O5	950	30
OH	750	10^3	OH	750	80
OH	950	500	OH	950	50

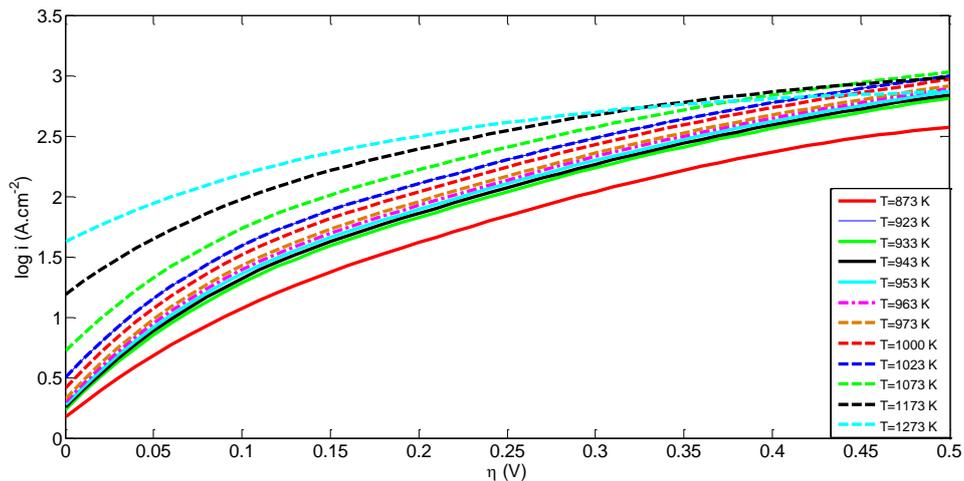


Figura 4.10: Curvas de polarização para variações de temperaturas.

No entanto, em diversos trabalhos sob diferentes condições de operação mostram um decréscimo da condutividade eletrônica da YST com o aumento da temperatura, o que pode ser um indício de que a R_p do mecanismo proposto nesse trabalho é mais influenciada pela transferência de carga do que pelo transporte de massa nessas condições de temperatura, já que para o cálculo de R_p não foi considerada a impedância de difusão, isto é $\frac{d(C_{i(k)})}{dE} = 0$. Em GAO *et al.* (2008) para diferentes quantidades de Ti na composição da YST, tiveram sua condutividade eletrônica reduzida em temperaturas superiores a 600 °C (Tabela 4.11). Da mesma forma que em HUANG *et*

al. (2006), YST sinterizada a 1450, 1500 e 1600 °C mostraram sua condutividade eletrônica reduzida em temperaturas superiores a 773 K (Tabela 4.12). Resultados de FU *et al.* (2008) também mostraram a redução da condutividade eletrônica da YST para diferentes quantidades de ítria com o aumento de temperatura de 608 a 910 °C (Tabela 4.13).

Tabela 4.11: Dados de GAO *et. al* (2008) da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura de $Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{1-x}O_{3-\delta}$.

Amostra	T (°C)	σ (S.cm ⁻¹)
$Y_{0,08}Sr_{0,92}TiO_{3-\delta}$	50	10
	200	35
	400	55
	600	55
	800	50
	1000	43
	$Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{0,99}O_{3-\delta}$	50
200		27
400		42
600		45
800		40
1000		27
$Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{0,97}O_{3-\delta}$		50
	200	25
	400	40
	600	40
	800	35
	1000	25
	$Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{0,95}O_{3-\delta}$	50
200		23
400		38
600		37
800		30
1000		24

Tabela 4.12: Dados de HUANG *et al.* (2006) da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura de $Y_{0,08}Sr_{0,92}TiO_3$ com 5% hidrogênio em argônio.

Temperatura de sinterização da YST (°C)	T (°C)	σ (S.cm ⁻¹)
1450 °C	500	55
	600	50
	700	42
	800	40
	900	38
	1000	30
1500 °C	500	105
	600	95
	700	80
	800	70
	900	65
	1000	55
1550 °C	500	110
	600	90
	700	78
	800	65
	900	60
	1000	50

Tabela 4.13: Dados de FU *et al.* (2008) da dependência da condutividade eletrônica com a temperatura de $Y_xSr_{1-x}TiO_{3-\delta}$.

Amostra	T (°C)	σ (S.cm ⁻¹)
$Y_{0,03}Sr_{0,96}TiO_{3-\delta}$	608	55
	709	45
	810	40
	910	35
$Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$	608	110
	709	90
	810	80
	910	70

A R_p mínima obtida encontrou-se na temperatura 943 K (670 °C), isso indica que o titanato de estrôncio dopado com ítria apresentou resistência de polarização mínima a 670 °C, a qual é inferior à temperatura de condução eletrônica do Ni/YSZ de 1000 °C, colocando esse material como possível substituinte do ânodo convencional. Conseqüentemente, melhorando o desempenho da SOFC em temperaturas mais brandas que a temperatura utilizada no ânodo convencional.

4.2 Análise de sensibilidade dos parâmetros para o modelo da estrutura bicamada YSZ/MIEC

4.2.1 Constantes das taxas de transferência de carga

A analogia da YST com a YSZ pode ser plausível para a determinação das constantes das taxas na superfície do MIEC, entretanto, para aproximação dos valores das constantes das taxas de transferência de carga do YST (material compósito) com o Ni (material condutor puramente eletrônico) cabe uma análise de sensibilidade em torno dos valores adotados. Nesse sentido aumentou-se em 10^3 cada uma das constantes das taxas de transferência de carga para o caso base e verificou-se a corrente medida tanto na interface 2PB como no MIEC em sobrepotências $\eta = -0,2$ V, $\eta = 0$ V e $\eta = 0,2$ V. As correntes que apresentaram diferença entre k_{j0} e $10^3 \cdot k_{j0}$ estão destacadas na Tabela 4.14. Pode-se considerar as reações H2 e O5 como etapas limitantes na interface 2PB, e as reações H3 e OH2 como etapas limitantes no MIEC. Isso demonstra a importância da validação do modelo com dados experimentais da curva de polarização (E versus log i) da estrutura YSZ/MIEC, a qual o coeficiente linear pode determinar k_{j0} .

Tabela 4.14: Análise de sensibilidade das constantes de transferência de carga.

η (V)	-0,2	0	0,2
	i (A)		
k_{H10}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{H10}$	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
k_{H20}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{H20}$	$3,29 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-9}$	$5,35 \cdot 10^{-9}$
k_{H30}	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
$10^3 \cdot k_{H30}$	$-1,90 \cdot 10^{-9}$	$-3,88 \cdot 10^{-11}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$
k_{H40}	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
$10^3 \cdot k_{H40}$	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$
k_{O10}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{O10}$	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
k_{O20}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{O20}$	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
k_{O30}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{O30}$	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
k_{O40}	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
$10^3 \cdot k_{O40}$	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
k_{O50}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{O50}$	$-2,43 \cdot 10^{-10}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$	$3,21 \cdot 10^{-9}$
k_{O60}	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
$10^3 \cdot k_{O60}$	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
k_{OH10}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{OH10}$	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
k_{OH20}	$-1,92 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$
$10^3 \cdot k_{OH20}$	$1,25 \cdot 10^{-12}$	$4,98 \cdot 10^{-11}$	$1,12 \cdot 10^{-10}$
k_{HB0}	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
$10^3 \cdot k_{HB0}$	$-2,19 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$

4.2.2 Constantes das taxas na superfície do MIEC

As reações da superfície do MIEC que contém o hidrogênio adsorvido, sejam como reagente ou produto, devem também ter uma análise de sensibilidade, já que analogias com a YSZ não é possível, uma vez que as reações r_6 , r_7 e r_9 r_{10} não ocorrem de forma semelhante na YSZ como as reações r_5 , r_8 e r_{11} . Um método adotado para análise de sensibilidade das constantes de taxa das reações r_6 , r_7 , r_9 e r_{10} foi sua variação de 10^3 e 10^{-3} em torno do valor adotado ($10^3 \cdot k_{j0}$ e $10^{-3} \cdot k_{j0}$) e a leitura da concentração de hidrogênio adsorvido, como mostra a Tabela 4.15. A constante k_{60} apresentou uma

considerável influência na $C_{H(MIEC)}$, enquanto que a constante k_{90} apresentou uma pequena influência. O aumento ou decréscimo das constantes de taxa k_{70} e k_{100} não demonstraram nenhuma variação na $C_{H(MIEC)ad}$. Visto que a constante k_{60} foi calculada a partir da energia de adsorção do AlO_3 , devido à ausência desse dado na literatura, caberia uma validação experimental para o cálculo da constante de adsorção do hidrogênio na YST (k_{60}).

Tabela 4.15: Análise de sensibilidade das constantes na superfície do MIEC.

k_{j0}	$C_{H(MIEC)ad}$
k_{60}	1,88
$10^3 \cdot k_{60}$	26,49
$10^{-3} \cdot k_{60}$	0,63
k_{70}	1,88
$10^3 \cdot k_{70}$	1,88
$10^{-3} \cdot k_{70}$	1,88
k_{90}	1,88
$10^3 \cdot k_{90}$	1,89
$10^{-3} \cdot k_{90}$	1,82
k_{100}	1,88
$10^3 \cdot k_{100}$	1,88
$10^{-3} \cdot k_{100}$	1,88

Capítulo 5 Conclusões

A partir da revisão bibliográfica sobre ânodos para SOFC pôde-se selecionar alguns materiais MIEC alternativos ao ânodo convencional, conjugado condutor eletrônico Ni/YSZ. Dentre esses materiais, a maior condutividade medida, de 82 S.cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, foi com a composição otimizada de $\text{Sr}_{0,86}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_3$ (YST), além disso esse material apresentou ótima estabilidade ao longo do tempo.

Nesse sentido, se fez necessário a construção de um modelo eletroquímico que representasse o transporte de massa e de carga na oxidação do hidrogênio na estrutura ânodo MIEC/eletrólito da SOFC, visto que até hoje apenas foram construídos modelos para a redução do oxigênio no catodo MIEC e para o ânodo convencional.

O método numérico de volumes finitos foi capaz de simular e reproduzir repostas de superfície e eletroquímica do mecanismo reacional de oxidação do hidrogênio na estrutura anódica YST/YSZ proposta.

A corrente na interface YSZ/MIEC será maior, tanto devido à contribuição das taxas escalares exclusivas à interface 2PB como com a contribuição das taxas vetoriais exclusivas do MIEC. Enquanto que a corrente na interface é maior, porém pontual, a corrente no MIEC é menor, porém se estende em toda a espessura do ânodo.

A espessura do ânodo influencia na cinética eletroquímica das reações de superfície e de transferência de carga. O ânodo com espessura mais fina mostrou aumento nas taxas de reação, isto indica que a cinética de superfície e eletroquímica influencia no desempenho do ânodo e, conseqüentemente, da CaC. Sabe-se de resultados de microscopia e testes elétricos que materiais com menor espessura apresentam menor resistência ôhmica. Além disso, como mostra a literatura, existe uma quantidade ótima de YST infiltrada na YSZ para a menor resistência ôhmica.

Ainda é desconhecido experimentalmente análises de variação das pressões parciais de H_2 e H_2O para a YST. Desse modo, foi possível apenas comparar o desempenho do MIEC com o ânodo convencional Ni/YSZ. Resultados da variação de p_{H_2} no desempenho da YST condizem, enquanto que de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ foram contraditórios com análises da literatura. Os resultados da literatura parecem estar mais coerentes que o presente trabalho, pois o aumento da $p_{\text{H}_2\text{O}}$ deveria aumentar a velocidade de oxidação do hidrogênio com $\text{OH}^-_{(\text{YSZ})}$, (r_{H1}), o que não foi observado, pois a taxa de reação aumentou no sentido inverso (redução) e conseqüentemente aumentou a resistência de

polarização. Isso é um indício que o comportamento do MIEC (peroviskta) se difere do Ni-NiO (óxido metálico) devido a diferenças nas suas propriedades ópticas, cristalográficas e químicas.

O aumento de temperatura contribuiu para a melhora da condutividade iônica do material, já que em regiões próximas a interface YSZ/MIEC a concentração de vacância cresceu. No entanto, resultados de resistência de polarização aumentaram com o aumento de temperatura, mostrando que há uma temperatura de operação ótima da estrutura anódica, e da própria SOFC que resulte em elevadas concentrações de vacância, mas que ao mesmo tempo reduza a R_p . Nesse trabalho a R_p mínima obtida encontrou-se na temperatura 943 K (670 °C), isso indica que o titanato de estrôncio dopado com ítria apresentou resistência de polarização mínima a 670 °C, a qual é inferior à temperatura de condução eletrônica do Ni/YSZ de 1000 °C, colocando esse material como possível substituinte do ânodo convencional.

Embora na temperatura de R_p mínima a concentração de vacância não tenha aumentado de maneira significativa ao longo da espessura do MIEC, o fato das vacâncias de oxigênio não se restringirem apenas às regiões interfaciais (YSZ/MIEC) também colocam o titanato de estrôncio dopado com ítria como possível substituinte do ânodo convencional condutor puramente eletrônico Ni/YSZ.

O cálculo da resistência de polarização pela curva de Tafel, adotada nesse trabalho, apresenta algumas limitações como: linearização de processos não lineares sejam eles superficiais e/ou eletroquímicos. Além disso, não foi considerada a impedância de difusão (variação da concentração com o potencial $d(C_{i(k)})/dE$), a qual segundo resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica estão presentes na faixa de baixa frequência (< 100 Hz) no diagrama de impedância da YST.

5.1 Sugestões

Os resultados obtidos nesta pesquisa apontam as seguintes limitações do modelo e recomendações para próximos estudos:

- ✓ Uma das limitações do modelo proposto é que o cálculo da resistência de polarização não considerou a variação das concentrações ou das superfícies recobertas das espécies em função do potencial da célula. Recomenda-se a

inserção da equação da impedância de difusão, de Warburg, por exemplo, e assim avaliar a influência dessa parcela na R_p .

✓ A validação experimental das constantes das taxas de transferência de carga com a obtenção curva de polarização da estrutura anódica também pode ser um tema de estudo posterior;

✓ Análises experimentais de impedância eletroquímica tanto dos processos que ocorrem em alta frequência (transferência de carga), como aqueles que aparecem em baixa frequência (difusão e adsorção das espécies) podem ser realizados e confrontados com dados já obtidos na literatura.

Referências Bibliográficas

- ADACHI, M. MURATA, Y., Takao, J. *et al.*, 2004, "Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO₂ Nanowires Made by the "Oriented Attachment Mechanism", *American Chemical Society*, v. 126, n. 45 (Oct.), pp. 14943-14949.
- ADLER, S.B., 1998, "Mechanism and Kinetics of Oxygen Reduction on Porous La_{1-x}Sr_xCoO_{1-δ} Electrodes", *Solid State Ionics*, v. 111, n. 1-2 (June), pp. 125-134.
- APPLEBY, D.J. R. , PONON, N. K., KWA, K. S. K. *et al.*, 2014, "Experimental Observation of Negative Capacitance in Ferroelectrics at Room Temperature", *Nano Letters*, v. 14, n. 7 (Sep.), pp. 3864-3868.
- BANSAL, N.P., SINGH, P., SINGH, D., *et al.*, 2009, *Advances in Solid Oxide Fuel Cells VIII: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed. 4. New Jersey : John Wiley & Sons.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 2001, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, ed. 2. United States of America, John Wiley & Sons, Inc.
- BECERRA-TOLEDO, A.E., ENTERKIN, J.A., KIENZLE, D.M, *et al.*, 2012, "Water Adsorption on SrTiO₃(001): II. Water, Water, Everywhere", *Surface Science*, v. 606, n. 9-10 (May), pp. 791–802.
- BESSLER, W.G, WARNATZ, J., GOODWIN, D.G., 2007, "The Influence of Equilibrium Potential on the Hydrogen Oxidation Kinetics of SOFC Anodes", *Solid State Ionics*, v. 177, n. 39-40 (Aug.), pp. 3371–3383.
- BESSLER, W.G, VOGLER, M., STORMER, H., 2010, "Model Anodes and Models for Understanding the Mechanism of Hydrogen Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, (Aug.), pp. 13888–13903.
- BIEBERLE, A., MEIER, L. P., GAUCKLER, L. J., 2001, "The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes, *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, n. 6 (June), pp. A646-A656.

- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., 2007, *Transport Phenomena*, ed. 2. United States of America, John Wiley & Sons, Inc.
- BLENNOW, P., HANSEN, K.K., WALLENBERG, R.L., *et al.* 2006. "Effects of Sr/Ti-Ratio in SrTiO₃-based SOFC Anodes Investigated by the Use of Cone-Shaped Electrodes", *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 4 (Dec.), pp. 1651-1661.
- 2012, *FUEL CELL BULLETINS.1* : Science Direct.
- BOER, B. de, 1998, *Hydrogen Oxidation at Porous Nickel and Nickel/Yttrium-stabilised Zirconia Cermet Electrodes*, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands.
- CABRERA, E.R., ATKINSON, A., CHADWICK, D., 2000, "The Influence of Point Defects on The Resistance of Ceria to Carbon Deposition in Hydrocarbon Catalysis", *Solid State Ionics*, v. 136, n. 137, pp. 825-831.
- CAHILL, D. G., ALLEN, H. T., 1994, "Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO₂ and TiO₂ optical coatings", *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 3 (July), pp. 309-311.
- CARRARO, T., JOOS, J., RÜGER, B., *et al.*, 2012, "3D Finite Element Model for Reconstructed Mixed-Conducting Cathodes: I. Performance Quantification", *Electrochimica Acta*, v. 77, (June), pp. 315–323.
- CARTER, D.D., WING, J. 2013, *The Fuel Cell Today Industry Review 2013*.
- CHEN, F., LIU, M., 1998, "Study of Transition Metal Oxide Doped LaGaO₃ as Electrode Materials for LSGM-based Solid Oxide Fuel Cells", *Journal Solid State Electrochemistry*, v. 3, n. 1 (May), pp. 7-14.
- CHEN, X.J., KHOR, K.A., CHAN, S.H., 2004, "Electrochemical Behavior of La(Sr)MnO₃ Electrode under Cathodic and Anodic Polarization", *Solid State Ionics* v. 167, (Dec.), pp. 379-387.
- CHINDA, P., CHANCHAONA S., BRAULT, P., *et al.*, 2011, "A Planar Anode - Supported Solid Oxide Fuel Cell Model with Internal Reforming of Natural Gas", *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 54, n. 2 (May), pp. 23405-23420.

- CHOI, Y.M., MEBANE, D.S., LIN, M. C., *et al.*, 2007, "Oxygen Reduction on LaMnO₃-Based Cathode Materials in Solid Oxide Fuel Cells", *Chem. Mater.* v. 19, n. 7 (Oct.), pp. 1690-1699.
- CURI, M. O., 2011, *Estudo de um Sistema de Geração por uma Pilha a Combustível do Tipo PEM e Conexão à Rede por Conversor Z-Source*. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CURI, M.O., FERRAZ, H.C., FURTADO, J.G.M., *et al.*, 2015, "Dispersant Effects on YSZ Electrolyte Characteristics for Solid Oxide Fuel Cells", *Ceramics International*, v. 41, n. 5 (June), pp. 6141–6148.
- CURI, M.O., SECCHI, A.R., FURTADO, J.G.M., *et al.*, "Modeling and Simulation of Oxygen Reduction Reaction Mechanism at Solid Oxide Fuel Cell Cathode", *XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais SBPMat*, Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, Sept 29-Oct 3, 2013.
- DENK, I., NOLL, F., MAIER, J., 1997, "In situ Profiles of Oxygen Diffusion in SrTiO₃: Bulk Behavior and Boundary Effects", *Journal of American Ceramic Society*, v. 80, n. 2, pp. 279–85,
- DESEURE, J., BULTEL, Y., DESSEMOND, L., *et al.*, 2005, "Modelling of dc and ac Responses of a Planar Mixed Conducting Oxygen Electrode", *Solid State Ionics*, v. 176, n. 3-4 (Sept.), pp. 235–244.
- DESEURE, J., BULTEL, Y., DESSEMOND, L. *et al.*, 2007, "Modelling the Porous Cathode of a SOFC: Oxygen Reduction Mechanism Effect", *Journal Applied Electrochemistry*, v. 37, (July), pp. 129–136.
- DEWAELE, O., WANG, D., FROMENT, G.F., 1999, "TAP Study of the Sorption of H₂ and O₂ on Rh/γAl₂O₃", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 149, (Mar.), pp. 263–273.
- DUTTA, A., MUKHOPADHYAY, J., BASU, R.N., 2009, "Combustion Synthesis and Characterization of LSCF-Based Materials as Cathode of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 10 (June), pp. 2003–2011.

- FAGG, D.P., KHARTON, V.V., KOVALEVSKY, A.V., *et al.*, 2000, "The Stability and Mixed Conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the Search for Potential SOFC Anode Materials", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 10-11 (Nov.), pp. 1831-1835.
- FAN, L., WANG, C., CHEN, M., *et al.*, 2013, "Recent Development of Ceria-based (Nano)composite Materials for Low Temperature Ceramic Fuel Cells and Electrolyte-Free Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, v. 234, (Fev.), pp. 154-174.
- FARO, M.Lo., ROSA, D.La., ANTONUCCI, V., *et al.*, 2009, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes", *Journal of the Indian Institute of Science*, v. 89, n. 4 (Dec.), pp. 363-380.
- FENG, B., WANG, C. Y., ZHU, B., 2006, "Catalysts and Performances for Direct Methanol Low-Temperature (300 to 600 °C) Solid Oxide Fuel Cells", *The Electrochemical Society*, v. 9, n. 2, pp. 80-81.
- FERGUS, J., HUI, R., LI, X., 2009, *Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance*, 1 ed. Boca Raton, FL, Taylor & Francis Group.
- FLEIG, J., MAIER, J., 2004, "The Polarization of Mixed Conducting SOFC Cathodes: Effects of Surface Reaction Coefficient, Ionic Conductivity and Geometry", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n.6, pp. 1343-1347.
- FLORES, J.A., RODRÍGUEZ, L.A., 2012, "Materiales para Anodos, Catodos y Electrolitos Utilizados en Celdas de Combustible de Oxido Solido (SOFC)", *Revista Mexicana de Física*, v. 59, n. 1 (Feb.), pp. 66-87.
- FU, Q. X., MI, S. B., WESSEL, E., *et al.*, 2008, "Influence of Sintering Conditions on Microstructure and Electrical Conductivity of Yttrium-Substituted SrTiO₃", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, n.4, pp. 811-820.
- GAO, F., ZHAO, H., LI, X., *et al.*, 2008, "Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency", *Journal of Power Sources*, v. 185, n. 1 (Oct.), pp. 26-31.

- GAO, Z., RAZA, R., ZHU, B., *et al.*, 2011, "Preparation and Characterization of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ Nanocomposite Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, (Feb.), pp. 3984-3988.
- GONG, M., GEMMENB, R.S., LIU, X., 2012, "Modeling of Oxygen Reduction Mechanism for 3PB and 2PB Pathways at Solid Oxide Fuel Cell Cathode from Multi-Step Charge Transfer", *Journal of Power Sources*, v. 201, (Nov.), pp. 204-218.
- GORSKI, A., YURKIV, V., STARUKHIN, D., *et al.*, 2011, "H₂O Chemisorption and H₂Oxidation on Yttria-stabilized Zirconia: Density Functional Theory and Temperature-Programmed Desorption Studies", *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 17 (Sep.), pp. 7188-7194.
- GUO, X., 1999, "On the Degradation of Zirconia Ceramics During Low Temperature Annealing in Water or Water vapor", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, n. 4 (Sept.), pp. 539-546.
- HAMATANI, H., SHIMODA, N., KITAGUCHI, S., 2003, "Effect of the Composition Profile and Density of LPPS Sprayed Functionally Graded Coating on the Thermal Shock Resistance", *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, n. 2 (Feb.), pp. 197-203.
- HANNA, J., LEE, W.Y., SHI, Y., 2010, "Fundamentals of Electro- and Thermochemistry in the Anode of Solid Oxide Fuel Cells with Hydrocarbon and Syngas Fuels—a review", *The Royal Society of Chemistry*, v. 40, pp 1-45.
- HANSEN, K.V., NORRMAN, K., MOGENSEN, M., 2004, "H₂-H₂O-Ni-YSZ Electrode Performance. Effect of Segregation to the Interface", *Journal of Electrochemical Society*, v. 151, n. 9 (Aug), pp. A1436-A1444.
- HECHT, E.S., GAURAV, G. K., ZHU, H., *et al.*, 2005, "Methane Reforming Kinetics within a Ni-YSZ SOFC Anode Support", *Applied Catalysis A: General*, v. 295, n. 1 (Oct.) pp. 40-51.

- HIBINO, T., HASHIMOTO, A., YANO, M., *et al.*, 2003, "Ru-Catalyzed Anode Materials for Direct Hydrocarbon SOFCs", *Electrochimica Acta.*, v. 48, n.17 (Mar.), pp. 2531-2537.
- HUANG, H.Y., DASS, R.I, XING, X.L., *et al.*, 2006 (a), "Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells", *Science*, v. 312, n. 5771 (Apr.), pp. 254-257.
- HUANG, X., HALEI, Z., SHEN, W., *et al.*, 2006 (b), "Effect of Fabrication Parameters on the Electrical Conductivity of $Y_xSr_{1-x}TiO_3$ for Anode Materials", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, n. 12 (Dec.), pp. 2609-2613.
- HUANG, J., XIE, F., WANG,C., *et al.*, 2012, "Development of Solid Oxide Fuel Cell Materials for Intermediate-to-Low Temperature Operation", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 1 (Jan.), pp. 877-883.
- HUI, S., PETRIC, A., 2001, "Evaluation of yttrium-doped $SrTiO_3$ as an Anode for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 9-10 (Oct.), pp. 1673–1681.
- HUI, S., PETRIC, A., 2002 (a), "Electrical Conduitivity of Yttrium-doped $SrTiO_3$: Influence of Transition Metal Additives", *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 7 (Apr.), pp. 1215-1231.
- HUI, S., PETRIC, A., 2002 (b), "Electrical Properties of Yttrium-Doped Strontium Titanate under Reducing Conditions", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 1(Oct.), pp. J1-J10.
- IMRAN, S.K., RAZA, R., ABBAS, G., *et al.*, 2011, "Characterization and Development of Bio-Ethanol Solid Oxide Fuel Cell", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, v. 8, n. 6 (Sept.), pp. 1-3.
- JIANG, S.P., BADWAL, S.P.S., 1999, "An Electrode Kinetics Study of H_2 Oxidation on $Ni/Y_2O_3 -ZrO_2$ Cermet Electrode of the Solid Oxide Fuel Cell", *Solid State Ionics*, v. 123, n. 1-4 (Aug.) pp. 209–224.
- JIANG, S.P., CHAN, S.H., 2004, "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 14, pp. 4405– 4439.

- KAISER, A., BRADLEY, J.L., SLATER, P.R., *et al.*, 2000, "Tetragonal Tungsten Bronze Type Phases $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{(0.6)}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{3-d}$: Material Characterization and Performance as SOFC Anodes", *Solid State Ionic*, v. 135, pp. 519-524.
- KHARTON, V.V., KOVALEVSKY, A.V., VISKUP, A.P., *et al.*, 2000, "Faradaic Efficiency and Oxygen Permeability of $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite", *Solid State Ionics*, v. 128, n. 1-4 (Feb.), pp. 117-130.
- KHATAMIAN, D., MANCHESTER, F.D., 1989, "Ion Beam Study of Hydrogen Diffusion in Oxides of Zr And Zr-Nb (2.5 Wt%) I. Diffusion Parameters for Dense Oxide", *Journal of Nuclear Materials*, v. 166, (Mar.), pp. 300-306.
- KIM, S.K., KIM, W. D., KIM, K. M., 2004, "High dielectric constant TiO_2 thin films on a Ru electrode grown at 250 °C by atomiclayer deposition", *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 18 (Nov.), pp. 4112-4114.
- KLEIN, P. H., CROFT, W. J., 1967, "Thermal Conductivity, Diffusivity, and Expansion of Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and LaF_3 in the Range 77–300K", *Applied Physics Letters*, v. 38, n. 4 (Mar.), pp. 1603-1607.
- KOTAMARTY, S., KHUSHALANI, S., SCHULZ, 2008, "Impact of Distributed Generation on Distribution Contingency Analysis", *Electric Power Systems Research*, v. 78, n. 9 (Sept.), pp. 1537-1545.
- KRAMER, S.A., TULLER, H.L., 1995, "A Novel Titanate-based oxygen Ion Conductor: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", *Solid State Ionics*, v. 82, n. 1-2 (June), pp. 15-23.
- KWON, B.W., ELLEFSON, C., BREIT, J., *et al.*, 2013, "Molybdenum dioxide-based Anode for Solid Oxide Fuel Cell Applications", *Journal of Power Sources*, v. 243, (Dec.), pp. 203-210.
- LARMINE, J., DICKS, A., 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, West Sussex : Wiley.
- LEE, W.L., WEE, D., GHONIEM, A.F., 2009, "An Improved One-Dimensional Membrane-Electrode Assembly Model to Predict The Performance of Solid Oxide Fuel Cell Including the Limiting Current Density", *Journal of Power Sources*, v. 186, n. 2 (Jan.), pp. 417–427.

- LEPE, F.J., URBAN, F., MESTRES, L., *et al.*, 2005, "Synthesis and Electrical Properties of New Rare-earth Titanium Perovskites for SOFC Anode Applications", *Journal of Power Sources*, v. 151, (Oct.), pp. 74-78.
- LEVIN, S. B., FIELD, N. J., PLOCK, F. M., *et al.*, 1955, "Some Optical Properties of Strontium Titanate Crystal", *Journal of the Optical Society of America*, v. 45, n. 9, pp. 737-738.
- LI, J.H., FU, X.Z., LUO, J.L., *et al.*, 2012, "Evaluation of Molybdenum Carbide as Anode Catalyst for Proton-Conducting hydrogen and ethane Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemistry Communications*, v. 15, n. 1 (Feb.), pp. 81-84.
- LI, Y., ISHIGAKI, T., 2002, "Thermodynamic Analysis of Nucleation of Anatase and Rutile from TiO₂Melt", *Journal of Crystal Growth*, v. 242, n. 3-4 (July), pp. 511-516.
- LIMA, R.K.C., 2008, *Perovskitas Contendo lantânio, ferro e cobalto - Melhoramento de Propriedades Texturais Via Síntese por Nanomodelagem e Avaliação como Catalisadores na Redução de NO com CO*. Tese de D.Sc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.
- LU, X., PINE, T.S., MUMM, D.R., *et al.*, 2007, "Modified Pechini Synthesis and Characterization of Y-doped Strontium Titanate Perovskite", *Solid State Ionic*, v. 178, n. 9-15 (July), pp. 1195-1199.
- LUSSIER, A., SOFIE, S., DVORAK, J., *et al.*, 2008, "Mechanism for SOFC Anode Degradation from Hydrogen Sulfide Exposure", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 4 (July), pp. 3945-3951.
- MARINA, O.A., PRIMDAHL, S.,N., BAGGER, C., *et al.*, 1997, "Ceria-based Anodes for a High-Temperature Solid Oxide Fuel Cell", *Structural ceramics. Functional ceramics.*, pp. 32-33.
- MARINA, O.A., PRIMDAHL, S.,N., BAGGER, C., *et al.*, 1999, "A Solid Oxide Fuel Cell with a Gadolinia-Doped Ceria Anode:Preparation and Performance", *Solid State Ionics*, (Apr), v. 123, n. 1-4 (Aug.), pp. 199-208.

- MAT, M.D., LIU, X., ZHU, Z., *et al.*, 2006. "Development of Cathodes for Methanol and Ethanol Filled Low temperature (300-600°C) Solid Oxide Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, (Feb.), pp. 796-801.
- MATSUZAKI, Y., YASUDA, I., 2000, "The Poisoning Effect of Sulfur-Containing Impurity Gas on a SOFC Anode: Part I. Dependence on Temperature, Time, and Impurity Concentration", *Solid State Ionics*, v. 132, n. 3-4 (July), pp. 261-269.
- MÉCHIN, L., CHABLI, A., BERTIN, F., 1998, "A Combined x-ray Specular Reflectivity and Spectroscopic Ellipsometry Study of CeO₂/Yttria-stabilized-Zirconia Bilayers on Si(100) Substrates", *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 9 (Nov.), pp. 4935-4940.
- MIZUSAKI, J., TAGAWA, H., SAITO, T., *et al.*, 1994, "Preparation of Nickel Pattern Electrodes on YSZ and Their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmospheres", *Journal of Electrochemical Society*, v. 141, n. 8 (Mar.), pp. 2129-2134.
- MIZUTANI, Y., TAMURA, M., KAWAI, M., 1994, "Development of high-performance electrolyte in SOFC", *Solid State Ionics*, v. 72, n. 2 (Sep.), pp. 271-275.
- MOGENSEN, M., LINDEGAARD, T., 1993, *Solid Oxide Fuel Cells III*, pp.484-493.
- MONT, F. W., KIM, J. K., Schubert, M. F., 2008, "High-refractive-index TiO₂-nanoparticle-loaded encapsulants for light-emitting diodes", *Journal of Applied Physics*, v. 103, (Apr.), pp. 83120-1 -83120-6.
- MORALES, J.C.R., VAZQUEZ, J.C, SAVANIU, C., *et al.*, 2006, "Disruption of Extended Defects in Solid Oxide Fuel Cell Anodes for Methane Oxidation", *Nature*, v. 439, (Feb.), pp. 568-571.
- NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, DOE, 2004, *Fuel Cell Handbook*.Morgantown : EG&G Technical Services, Inc.
- OHTA, H., 2007, "Thermoelectrics based on Strontium Titanate", *Materials Today*, v. 10, n. 10 (Oct.), pp. 44-49.

- PALLECCHI, I., PELLEGRINO, L., BELLINGERI, E., *et al.*, 2004, "Field effect on planar devices made of epitaxial manganite perovskites", *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 12 (June), pp. 8079-8086.
- PECHINI, M. P., 1967, *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*. US3330697 USA, 11 July 1967.
- PIRZADA, M., GRIMES, R.W., MINERVINI, L., *et al.* 2001, "Oxygen Migration in $A_2B_2O_7$ Pyrochlore", *Solid State Ionics*, v. 140, n. 3-4 (Apr.), pp. 201-208.
- PORAT, O., HEREMANS, C., TULLER, H.L., 1997, "Stability and Mixed Ionic Electronic Conduction in $Gd_2(Ti_{1-x}Mo_x)_2O_7$ under Anodic Conditions", *Solid State Ionics*, n. 9, 1997, v. 80, pp. 2278–2284.
- POWDER DIFFRACTION FILE, 2015, The International Centre for Diffraction: Disponível em <http://www.icdd.com/>. Acesso em: 14 maio 2015, 15:18:46.
- PUDMICH, G., BOUKAMP, B.A., GONZALEZ, M.C., 2000, "Chromite/ Titanate Based Perovskites for Application as Anodes in Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, v. 135, n. 1-4 (Nov.), pp. 433-438.
- QIN, H., ZHU, Z., LIU, Q., *et al.*, 2011, "Direct Biofuel Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Energy & Environmental Science*, n. 4.
- RAZ, S., SASAKI, K., MAIER, J., *et al.*, 2001, "Characterization of Adsorbed Water Layers on Y_2O_3 -doped ZrO_2 ", *Solid State Ionics*, v. 143, n. 2 (June), pp. 181–204.
- RAZA, R., LIU, Q., NISAR, J., 2011, "ZnO/NiO Nanocomposite Electrodes for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemistry Communications*, v. 13, n. 9 (Sept.), pp. 917–920.
- RICE, R.G., DO, D.D., 1995, *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- ROBERTSON, J., 2004, "High Dielectric Constant Oxides", *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 28, n. 3 (Dec.), pp. 265-291.

- RUSSEL, J. B., 1982, *Química Geral*. 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill.
- SERRA, E. T., FURTADO, J. G. M., SOARES, G. F. W., *et al.* 2005, *Uma Alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro*. Rio de Janeiro : CRESESB/CEPEL.
- SFEIR, J., 2003, "LaCrO₃-based Anodes: Stability Considerations" *Journal of Power Source*, v. 118, n. 1-2 (May), pp. 276–285.
- SHIRAKAWA, A., K. TAKAICHI, K. H. YAGI, H., 2003, "Diode-Pumped Mode-locked Yb₃₊:Y₂O₃ Ceramic Laser", *Optics Express*, v. 11, n. 22 (Nov.), pp. 2911–2916.
- SINGHAL, S.C, KENDALL, K., 2003, *High temperature advances Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Application*. Oxford : Eselvier.
- SOUZA, M.M.V., 2009, *Tecnologia do Hidrogênio*. Rio de Janeiro : Synergia, 2009.
- SOUZA, R.A. de, KILNER, J.A. WALKER, J.F., 2000, "SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+δ}", *Materials Letters*, v. 43, n. 1-2 (Mar.), pp. 43–52.
- STEELE, B.C.H., 2000, "Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500 °C", *Solid State Ionics*, v. 129, n. 3-4 (Apr.), pp. 95–110.
- STORTI, F., LANFREDI, S., NOBRE, M. A. L., 2014, "Caracterização Cristalográfica do SrTiO₃ e da Solução Sólida de Sr_{0,9}K_{0,2}TiO₃ de Estrutura Perovskita", 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves Brasil, (Out.), pp. 747-458.
- SU, Y. J., TRICE, R. W., FABER, K. T., *et al.*, 2004, "Thermal Conductivity, Phase Stability, and Oxidation Resistance of Y₃Al₅O₁₂ (YAG)/Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ) Thermal-Barrier Coatings", *Oxidation of Metals*, v. 61, n. 3-4 (Apr.), pp. 253–271.
- SUN, C., STIMMING, U., 2007, "Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, v. 171, n. 2(Sept.), pp. 247-260.
- SUN, C., HUI, R., ROLLER, J., 2010, "Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: a Review", *Journal Solid State Electrochemical*, v. 14, n. 7 (Aug.), pp. 1125-1144.

- SWAMY, V., SEIFERT, H.J., ALDINGER, F., 1998, "Thermodynamic Properties of Y_2O_3 Phases and the Yttrium–Oxygen Phase Diagram", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 269, n. 1-2 (May) pp. 201-207.
- TAROCO, H. A., SANTOS, J.A.F., DOMINGUES, R.Z, *et al.*, 2011, "Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells", In: Sikalidis, C. (eds) *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, chapter 19, pp. 423-446.
- TIANSHU, Z., HING, P., HUANG, H. J., *et al.*, 2002, "Ionic Conductivity in the CeO_2 – Gd_2O_3 System (0.05V $Gd/CeV0.4$) Prepared by Oxalate Coprecipitation", *Solid State Ionics*, v. 148, pp. 567-573.
- TORABI, A. 2012, *Tungsten Carbide-based Anodes for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells*, Ph.D thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canadá.
- TORABI, A., ETSELL, T.H., 2012, "Tungsten Carbide-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells: Preparation, Performance and Challenges", *Journal of Power Source*, v. 212, (Aug.), pp. 47-56.
- TORABI, A., ETSELL, T.H., 2013, "Electrochemical Behavior of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Based on Infiltration of Y-doped $SrTiO_3$ ", *Journal of Power Sources*, v. 225, (Mar.), pp. 51-59.
- VARGAS, R.A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., 2007, "Síntese e Caracterização dos Pós de $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ ", *Revista Matéria*, v. 12, n. 1 (Julho), pp. 8 – 21.
- VASCO, E., VAHZQUEZ, L., AGUILO, M., *et al.*, 2000, "Epitaxial Growth of Y-stabilised zirconia films on (1 0 0) InP Substrates by Pulsed Laser Deposition", *Journal of Crystal Growth*, v. 209, n. 4 (Feb.), pp. 883–889.
- VASHOOK, V., VASYLECHKO, L., KNAPP, M., 2002, "Lanthanum Doped Calcium Titanates: Synthesis, Crystal Structure, Thermal Expansion and Transport Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, (Nov), v. 354, n. 1-2 (May), pp. 13-23.

- VASHOOK, V., VASYLECHKO, L., ULLMANN, L.H., *et al.*, 2003, "Synthesis, Crystal Structure, Oxygen Stoichiometry, and Electrical Conductivity of $\text{La}_{1-a}\text{Ca}_a\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics*, v. 158, n. 3-4 (Mar.), pp 263-269.
- VERNOUX, P., GUILLODO, M., FOULETIER, J., *et al.*, 2000, "Alternative anode Material for Gradual Methane Reforming in Solid Oxid Fuel Cells", *Solid State Ionics*. 2000, v. 135, n. 1-4 (Nov.), pp 425-431.
- VERNOUX, P., DJURADO, E., GUILLODO, M., 2001, "Catalytic and Electrochemical Properties of Doped Lanthanum Chromites as New Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 10 (Oct.), pp. 2289-2295.
- VOGLER, M., 2009, *Elementary Kinetic Modelling Applied to Solid Oxide Fuel Cell Pattern Anodes and a Direct Flame Fuel Cell System*, Ph.D. dissertation, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany.
- WANG, S. J., ONG, C.K., XU, S. Y., *et al.*, 2001, "Electrical Properties of Crystalline YSZ Films on Silicon as Alternative Gate Dielectrics", *Semiconductor Science and Technology*, v. 16, n. 3 (Jan.), pp. L1357-L16.
- WASER, R., 1987, "Proton Solubility in Undoped and Fe-doped SrTiO_3 : Temperature Dependence and Formation of Defect Associates", *Zeitschrift für Naturforsch*, v. 42, (Aug.), pp. 1357-1365.
- WAY, D.V., 2013, *Empacotamento Atômico*, Disciplina de Fenômenos de Interface e Colóides PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WIRED CHEMIST, 2015. <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/atomic-parameters>. Acesso em: 15 maio 2015, 22:30.
- WISNIEWSKI, M., BORÉAVE, A., GÉLIN, P., 2005, "Catalytic CO_2 Reforming of Methane Over $\text{Ir/Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ ", *Catalysis Communications*, v.6, (July), pp. 596-600.
- WUENSCH, B.J., EBERMAN, K.W., 2000, "Order-Disorder Phenomena in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Oxides", *Alloy Science*, vol. 52, n. 7 (July), pp. 19-21.

- XU, S., NIU, X., CHEN, M., *et al.*, 2007, "Carbon Doped MO–SDC Material as an SOFC Anode", *Journal of Power Sources*, v. 165, n. 1 (Feb.), pp. 82-86.
- YANOVSKIY, L.S, BAYKOV, A.V., 2013, "New Prospects for Ecologically Clean Power and Pure Water Generation Units with SOFC", *Renewable Energy*, v. 56, n. 1 (Aug.), pp. 72-76.
- YASUDA, I., OGASAWARA, M., HISHINUMA, M. *et al.*, 1996, "Oxygen Tracer Diffusion Coefficient of (La, Sr)MnO_{3+δ}", *Solid State Ionics*, v. 86-88, n. 2 (July), pp. 1197-1201.
- YE, X.F., HUANG, B., WANG, S.R., *et al.*, 2007, "Preparation and Performance of a Cu–CeO₂–ScSZ Composite Anode for SOFCs Running on Ethanol Fuel", *Journal of Power Sources*, v. 164, (Nov.), pp. 203-209.
- ZAMBELLI, T., J. TROST, WINTTERLIN, J., *et al.*, 1996, "Diffusion and Atomic Hopping of N Atoms on Ru(0001) Studied by Scanning Tunneling Microscopy", *Physical Review Letters*, v. 76 (Jan.), n. 29, pp.795-798.
- ZHA, S., TSANG, P., CHENG, Z., *et al.*, 2005, "Electrical Properties and Sulfur Tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 6 (June), pp. 1844-1850.
- ZHAO, H., GAO, F., LI, X., *et al.*, 2009, "Electrical Properties of Yttrium Doped Strontium Titanate with A-site Deficiency as Potential Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, v. 180, n. 2-3 (Mar.), pp.193-197.
- ZHU, B., 2001, "Advantages of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells for Tractionary Applications", 2001, *Journal of Power Source*, v. 93, n. 1-2 (Feb.), pp 82-86.
- ZHU, B., BAI, X. Y., CHEN, G. X., *et al.*, 2002, "Fundamental Study on Biomass-Fuelled Ceramic Fuel Cell", *International Journal of Energy Research*, v. 26, n.1 (Jan.), pp 57-66.
- ZHU, H., KEE, R.J., JANARDHANAN, V.M., 2005, "Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, n. 12 (Nov.), pp. 2427-2440.

ANEXO 1

Dados termodinâmicos das espécies nas superfícies da YSZ, do MIEC e no *bulk*

A energia livre de Gibbs para o hidrogênio e o oxigênio no MIEC pode ser interpretada como a energia de adsorção do hidrogênio e do oxigênio no MIEC ($G_{H(MIEC)}$ e $G_{O^2(MIEC)}$, respectivamente). Dessa forma, devido à ausência de parâmetros e valores disponíveis na literatura para adsorção no YSZ (MIEC); baseado nos dados do trabalho de DEWAELE *et al.* (1999) Tabela A.1.1, o qual estudou a sorção de oxigênio e hidrogênio no Al_2O_3 .

Primeiramente converteu-se as constantes de desorção nas temperaturas 573 K e 1073 K do hidrogênio e do oxigênio respectivamente para a temperatura de operação da CaC (973 K).

$$k_{di}(973\text{ K}) = k_{di0} \exp\left(\frac{-E_{di}}{RT}\right) \quad (\text{A.1.1})$$

Desse modo, calculou-se a energia livre de Gibbs para o hidrogênio e o oxigênio no MIEC pela Equação(A.1.2).

$$G_{i(MIEC)} = \ln\left(\frac{k_{di}}{k_{ai} C_{ti} \rho_{Bi} RT}\right) \quad (\text{A.1.2})$$

Tabela A.1.1: Parâmetros estimados para a sorção do hidrogênio e do oxigênio.

Parâmetro	Hidrogênio	Oxigênio
ρ_{Bi} (kg.m ⁻³)	610,4	766,2
C_{ti} (10 ⁻⁴ kg.mol ⁻¹)	4,74	3,12
k_{ai} (m ⁻³ kg ⁻¹ s ⁻¹)	1,58	13,2
k_{di0} (mol.kg ⁻¹ s ⁻¹)	0,159 (573 K)	5,55. 10 ⁻³ (1073 K)
E_{di} (kJ.mol ⁻¹)	56,60	139,6

A Tabela A.1.2 mostra o cálculo da variação da energia livre de Gibbs molar para todas as taxas de reação de superfície e de transferência de carga.

Tabela A.1.2: Equações da variação da energia livre de Gibbs molar das reações r_j .

Reação	Equação ΔG_{r_j}	$\Delta G_j(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	$\Delta G_1 = G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}} - G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}}$	160006,00
2	$\Delta G_2 = 2G_{\text{OH}^-(\text{YSZ})} - \left(G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}} + G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{2-}} \right)$	-57000,00
3	$\Delta G_3 = G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}} + G_{\text{V}_{(\text{YSZ})}} - \left(G_{\text{H}_i(\text{YSZ})} + G_{\text{OH}^-(\text{YSZ})} \right)$	34866,00
4	$\Delta G_4 = G_{\text{O}_0^x(\text{YSZ})} - \left(G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{2-}} + G_{\text{V}_0^{**}(\text{YSZ})} \right)$	236000,00
5	$\Delta G_5 = G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}}$	510158,32
6	$\Delta G_6 = 2G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{H}_{2(\text{g})}}$	-459572,00
7	$\Delta G_7 = G_{\text{OH}^-(\text{MIEC})} - \left(G_{\text{H}_{2(\text{g})}} + G_{\text{O}^{2-}(\text{MIEC})} \right)$	203935,03
8	$\Delta G_8 = 2G_{\text{OH}^-(\text{MIEC})} - \left(G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{O}^{2-}(\text{MIEC})} \right)$	-451897,29
9	$\Delta G_9 = G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}} - \left(G_{\text{OH}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} \right)$	655832,32
10	$\Delta G_{10} = \text{H}_i^{x'}(\text{MIEC}) - \left(G_{\text{V}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} \right)$	270814,00
11	$\Delta G_{11} = G_{\text{O}_0^x(\text{MIEC})} - \left(G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{V}_0^{**}(\text{MIEC})} \right)$	-44744,97
H1	$\Delta G_{\text{H1}} = G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{YSZ})}} - \left(G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{OH}^-(\text{YSZ})} \right)$	305680,00
H2	$\Delta G_{\text{H2}} = G_{\text{OH}^-(\text{YSZ})} - \left(G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{2-}} \right)$	248680,00
H3	$\Delta G_{\text{H3}} = G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}} - \left(G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{OH}^-(\text{MIEC})} \right)$	655832,32
H4	$\Delta G_{\text{H4}} = G_{\text{OH}^-(\text{MIEC})} - \left(G_{\text{H}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{O}^{2-}(\text{MIEC})} \right)$	203935,03
O1	$\Delta G_{\text{O1}} = G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^-} - G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{2-}}$	0,0
O2	$\Delta G_{\text{O2}} = G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^-}$	0,0
O3	$\Delta G_{\text{O3}} = G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}^-} - G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{2-}}$	44744,97 0,0
O4	$\Delta G_{\text{O4}} = G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}^-}$	44744,97
O5	$\Delta G_{\text{O5}} = G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{O}_{(\text{YSZ})}^{2-}}$	0,0
O6	$\Delta G_{\text{O6}} = G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}^{2-}} - G_{\text{O}_{(\text{MIEC})}^-}$	0,0
OH1	$\Delta G_{\text{OH1}} = G_{\text{OH}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{OH}^-(\text{YSZ})}$	0,0
OH2	$\Delta G_{\text{OH2}} = G_{\text{OH}_{(\text{MIEC})}} - G_{\text{OH}^-(\text{MIEC})}$	0,0
HB	$\Delta G_{\text{HB}} = G_{\text{V}_{(\text{MIEC})}} + G_{\text{H}_i(\text{YSZ})} - \left(G_{\text{V}_{(\text{YSZ})}} + G_{\text{H}_i^{x'}(\text{MIEC})} \right)$	0,0

Considerando uma estrutura de face centrada da YSZ e do MIEC (YST) e uma acomodação intersticial do próton no lado do octaedro de uma célula unitária, podemos calcular a concentração máxima (VOGLER, 2009), também conhecida como concentração de equilíbrio.

$$C_{H_i^{0+}(YSZ)_{eq}} = \frac{1}{4} \rho_{YSZ} \quad (\text{A.1.3})$$

em que $\rho_{YSZ} = 0,05 \text{ mol.cm}^{-3}$ é a densidade molar da YSZ.

Analogamente para a concentração de hidrogênio de equilíbrio no MIEC:

$$C_{H_i^{+}(MIEC)_{eq}} = \frac{1}{4} \frac{\rho_{MIEC}}{MM_{MIEC}} \quad (\text{A.1.4})$$

Onde $\rho_{MIEC} = 4,75 \text{ g.cm}^{-3}$ é a densidade mássica do MIEC (LU *et al.*, 2007), e $MM_{MIEC} = 178,33 \text{ g.mol}^{-1}$ é a massa molar do MIEC.

As concentrações de equilíbrio (Tabela A.1.3) foram determinadas a partir do trabalho de GONG *et al.* (2012).

Tabela A.1.3: Concentrações de equilíbrio.

$C_{i(k)eq}$	
$C_{V_{O^{**}}(YSZ)_{eq}}$	$1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$
$C_{O_{O^x}(YSZ)_{eq}}$	$1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$
$C_{V(YSZ)_{eq}}$	$1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$
$C_{V_{O^{**}}(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$
$C_{O_{O^x}(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$
$C_{V(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$
$C_{H_2(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{O^{-2}(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{O^{-}(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{O(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{OH^{-}(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{H_2O(MIEC)_{eq}}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{OH^{-}(YSZ)}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{O^{-2}(YSZ)}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{O^{-}(YSZ)}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
$C_{H_2O(YSZ)}$	$1.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$

ANEXO 2

Conversão das constantes das taxas de referência

Sabendo que a concentração dos sítios de adsorção C_{ti} para hidrogênio= $4,74.10^{-4}$ mol.kg⁻¹ e $\Gamma_{MIEC}=2,63.10^{-8}$ mol.cm⁻², a conversão da constante da taxa de referência para a reação (r₆), k_{60} (m³kg⁻¹s⁻¹) para (cm²mol⁻¹s⁻¹) pode ser feita da seguinte maneira:

$$k_{60} = \frac{1,58}{2,63.10^{-8}.4,74.10^{-4}} = 1,3.10^{17} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.1})$$

Sabendo que $\Gamma_{YSZ}=1,3.10^{-9}$ mol.cm⁻², o comprimento do MIEC e da fronteira bifásica são respectivamente $l_a=1,3.10^{-6}$ cm e $l_{2PB}=10^{-5}$ cm. A conversão das constantes das taxas de referência das equações de transporte carga (mol.cm⁻¹s⁻¹) pode ser expressa como:

$$k_{H10} = \frac{2,5.10^3}{2,63.10^{-8}.1,3.10^{-9}.1.10^{-5}} = 7,4.10^{24} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.2})$$

$$k_{H20} = \frac{1,2.10^{-2}}{2,63.10^{-8}.1,3.10^{-9}.1.10^{-5}} = 3,5.10^{19} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.3})$$

$$k_{H30} = \frac{2,5.10^3}{(2,63.10^{-8})^2.2.10^{-3}} = 3,7.10^{22} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.4})$$

$$k_{H40} = \frac{1,2.10^{-2}}{(2,63.10^{-8})^2.2.10^{-3}} = 1,8.10^{17} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.5})$$

$$k_{O10} = \frac{2,4.10^{-2}}{1,3.10^{-9}.1.10^{-5}} = 1,8.10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.6})$$

$$k_{O20} = \frac{2,5.10^{-5}}{2,63.10^{-8}.1,3.10^{-9}.1.10^{-5}} = 7,4.10^{16} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.7})$$

$$k_{O30} = \frac{7,3.10^{-5}}{2,63.10^{-8}.1,3.10^{-9}.1.10^{-5}} = 2,2.10^{17} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.8})$$

$$k_{O40} = \frac{1,1.10^{-4}}{2,63.10^{-8}.2.10^{-3}} = 4,2.10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.9})$$

$$k_{\text{O50}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{2,63 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-9} \cdot 1 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.10})$$

$$k_{\text{O60}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{2,63 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.11})$$

$$k_{\text{OH10}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{2,63 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-9} \cdot 1 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.12})$$

$$k_{\text{HB0}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{2,63 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-9}} = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2.13})$$

ANEXO 3

A modelagem do mecanismo de transferência de carga e de massa da superfície anódica MIEC/YSZ implementada no EMSO está descrita a seguir.

```
using "types";
```

```
#Modelagem do mecanismo de oxidação do Hidrogênio na estrutura bicamada YSZ/MIEC de uma SOFC
```

```
FlowSheet v13
```

PARAMETERS

```
alpha as Real (Brief="coeficiente de transferência de carga");
```

```
ASE_MIEC as spec_surface_mass (Brief="superfície específica do MIEC");
```

```
ASE_YSZ as spec_surface_mass (Brief="superfície específica da YSZ");
```

```
beta1 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de hidroxila de equilíbrio na YSZ");
```

```
beta2 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de oxigênio de equilíbrio na YSZ");
```

```
beta3 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de água de equilíbrio na YSZ");
```

```
beta4 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de hidrogênio de equilíbrio no MIEC");
```

```
beta5 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de água de equilíbrio no MIEC");
```

```
beta6 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de oxigênio de equilíbrio no MIEC");
```

```
beta7 as Real (Brief="adimensional de parâmetros de superfície e da concentração de hidroxila de equilíbrio no MIEC");
```

```
CH_MIECeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de hidrogênio na superfície do MIEC",Unit='mol/cm^2');
```

```
CH2O_MIECeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de água na superfície do MIEC",Unit='mol/cm^2');
```

```
CH2O_YSZeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de água na superfície da YSZ",Unit='mol/cm^2');
```

```
CHi_MIECeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio de água no bulk do MIEC");
```

```
CHi_YSZeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio de água no bulk da YSZ");
```

```
CO_MIECeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de oxigênio na superfície do MIEC",Unit='mol/cm^2');
```

```
CO_YSZeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de oxigênio na superfície da YSZ",Unit='mol/cm^2');
```

```
COH_MIECeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de hidroxila na superfície do MIEC",Unit='mol/cm^2');
```

COH_YSZeq as Real(Brief="concentração de equilíbrio de hidroxila na superfície da YSZ",Unit='mol/cm^2');

COx_MIECeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio de oxigênio no bulk do MIEC");

COx_YSZeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio de oxigênio no bulk da YSZ");

CV_MIECeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio da vacância de hidrogênio no bulk do MIEC");

CV_YSZeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio da vacância de hidrogênio no bulk da YSZ");

CVO_MIECeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio da vacância de oxigênio no bulk do MIEC");

CVO_YSZeq as conc_mol (Brief="concentração de equilíbrio da vacância de oxigênio no bulk da YSZ");

Ct_H as Real (Brief="concentração dos sítios de sorção para hidrogênio", Unit='mol/kg');

Ct_O as Real (Brief="concentração dos sítios de sorção para oxigênio",Unit='mol/kg');

DO_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão Einstein-Smoluchowsky do MIEC");

DO_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da YSZ");

DOH_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da hidroxila na superfície da YSZ");

DO_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do oxigênio na superfície da YSZ");

DH2O_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da água na superfície da YSZ");

DH_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do hidrogênio na superfície do MIEC");

DH2O_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da água na superfície do MIEC");

DO_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do oxigênio na superfície do MIEC");

DOH_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da hidroxila na superfície do MIEC");

DVO_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da vacância de oxigênio no bulk da YSZ");

DHi_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do hidrogênio no bulk do MIEC");

DHi_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do hidrogênio no bulk da YSZ");

DOx_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do oxigênio no bulk da YSZ");

DOx_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão do oxigênio no bulk do MIEC");

DV_YSZ as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da vacância de hidrogênio no bulk da YSZ");

DVO_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da vacância de oxigênio no bulk do MIEC");

DV_MIEC as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão da vacância de hidrogênio no bulk do MIEC");

D_ref as diffusivity (Brief="coeficiente de difusão de referência");

D1 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da hidroxila na superfície da YSZ em relação a D_ref");

D2 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão do oxigênio na superfície da YSZ em relação a D_ref");

D3 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da água na superfície da YSZ em relação a D_ref");

D4 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão do hidrogênio na superfície do MIEC em relação a D_ref");

D5 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da água na superfície do MIEC em relação a D_ref");

D6 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão de oxigênio na superfície do MIEC em relação a D_ref");

D7 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da hidroxila na superfície do MIEC em relação a D_ref");

D8 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da vacância de oxigênio no bulk da YSZ em relação a D_ref");

D9 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão do hidrogênio no bulk do MIEC em relação a D_ref");

D10 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão do hidrogênio no bulk da YSZ em relação a D_ref");

D11 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão do oxigênio no bulk da YSZ em relação a D_ref");

D12 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão do oxigênio no bulk do MIEC em relação a D_ref");

D13 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da vacância de oxigênio no bulk da YSZ em relação a D_ref");

D14 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da vacância de hidrogênio no bulk da YSZ em relação a D_ref");

D15 as Real (Brief="adimensional do coeficiente de difusão da vacância de hidrogênio no bulk do MIEC em relação a D_ref");

deltaG1 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 1");

deltaG2 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 2");

deltaG3 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 3");

deltaG4 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 4");

deltaG5 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 5");

deltaG6 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 6");

deltaG7 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 7");

deltaG8 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 8");

deltaG9 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 9");

deltaG10 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 10");

deltaG11 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação 11");
 deltaGH1 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação H1");
 deltaGH2 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar de da reação H2");
 deltaGH3 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação H3");
 deltaGH4 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação H4");
 deltaGO1 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação O1");
 deltaGO2 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação O2");
 deltaGO3 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação O3");
 deltaGO4 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação O4");
 deltaGO5 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação O5");
 deltaGO6 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação O6");
 deltaGOH1 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação OH1");
 deltaGOH2 as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação OH2");
 deltaGHB as energy_mol (Brief="variação da energia livre de Gibbs molar da reação HB");
 deltaS2PB as area (Brief="superfície da fronteira bifásica(2PB)");
 deltaSMIEC_deltaVMIEC as spec_surface_vol (Brief="superfície específica volumétrica do MIEC");
 deltaSYSZ_deltaVYSZ as spec_surface_vol (Brief="superfície específica volumétrica da YSZ");
 deltaVMIEC as volume (Brief="volume do MIEC");
 deltaVMIEC_deltaSMIEC as Real (Brief="inverso da superfície específica volumétrica do MIEC", Unit='cm^3/cm^2');
 deltaVYSZ as volume (Brief="volume da YSZ");
 deltaVYSZ_deltaSYSZ as Real (Brief="inverso da superfície específica volumétrica da YSZ", Unit='cm^3/cm^2');
 dMIEC as length (Brief="tamanho médio da partícula do MIEC");
 dYSZ as length (Brief="tamanho médio da partícula do MIEC");
 dz1 as Real (Brief="adimensional da variação do comprimento total(YSZ+MIEC)");
 dz2 as Real (Brief="adimensional da variação do comprimento total(YSZ+MIEC)");
 Eact1 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 1");
 Eact2 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 2");
 Eact3 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 3");
 Eact4 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 4");
 Eact5 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 5");
 Eact6 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 6");

Eact7 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 7");
Eact8 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 8");
Eact9 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 9");
Eact10 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 10");
Eact11 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação 11");
EactH1 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação H1");
EactH2 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação H2");
EactH3 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação H3");
EactH4 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação H4");
EactO1 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação O1");
EactO2 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação O2");
EactO3 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação O3");
EactO4 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação O4");
EactO5 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação O5");
EactO6 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação O6");
EactOH1 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação OH1");
EactOH2 as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação OH2");
EactHB as energy_mol (Brief="energia de ativação da reação HB");
Eact_des_O_MIEC as energy_mol (Brief="energia de ativação de dessorção do oxigênio no MIEC");
Eact_des_H_MIEC as energy_mol (Brief="energia de ativação de dessorção do hidrogênio no MIEC");
EactD1 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D1");
EactD2 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D2");
EactD3 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D3");
EactD4 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D4");
EactD5 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D5");
EactD6 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D6");
EactD7 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D7");
EactD9 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D9");
EactD10 as energy_mol (Brief="energia de ativação da difusão D10");
epsilonCFC as Real (Brief="porosidade do MIEC");
eta as voltage (Brief="diferença de potencial entre as fases");

f as Real (Brief="adimensional de parâmetros eletroquímicos",Unit='C/J');

F as Real (Brief="constante de Faraday",Unit='C/mol');

gamaMIEC as Real (Brief="densidade dos sítios de adsorção do MIEC",Unit='mol/cm^2');

gamaYSZ as Real (Brief="densidade dos sítios de adsorção da YSZ",Unit='mol/cm^2');

g_Hi_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do hidrogênio no bulk da YSZ")

;

g_H2 as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do hidrogênio gasoso");

g_H2O_g as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da água gasosa");

g_H2O_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da água na superfície da YSZ");

g_O_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do oxigênio na superfície da YSZ");

g_OH_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da hidroxila na superfície da YSZ");

g_H2O_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da água na superfície do MIEC");

g_O_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do oxigênio na superfície do MIEC");

g_OH_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da hidroxila na superfície do MIEC");

g_H_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do hidrogênio na superfície do MIEC");

g_Hi_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do hidrogênio no bulk do MIEC");

g_Ox_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do oxigênio no bulk da YSZ");

g_Ox_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar do oxigênio no bulk do MIEC");

g_VO_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da vacância de oxigênio no bulk da YSZ");

g_VO_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da vacância de oxigênio no bulk do MIEC");

g_V_YSZ as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da vacância de hidrogênio no bulk da YSZ");

g_V_MIEC as energy_mol (Brief="energia livre de Gibbs molar da vacância de hidrogênio no bulk do MIEC");

h_Hi_YSZ as enth_mol (Brief="entalpia molar do hidrogênio no bulk da YSZ");

h_H2 as enth_mol (Brief="entalpia molar do hidrogênio gasoso");

h_H2O_g as enth_mol (Brief="entalpia molar da água gasosa");

h_H2O_YSZ as enth_mol (Brief="entalpia molar da água na superfície da YSZ");

h_O_YSZ as enth_mol (Brief="entalpia molar do oxigênio na superfície da YSZ");

h_OH_YSZ as enth_mol (Brief="entalpia molar da hidroxila na superfície da YSZ");

h_Ox_YSZ as enth_mol (Brief="entalpia molar do oxigênio no bulk da YSZ");

h_VO_YSZ as enth_mol (Brief="entalpia molar da vacância de oxigênio no bulk da YSZ");

k_1 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

k_2 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_3 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 3 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_4 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 4 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_5 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 5 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

k_6 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 6 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_7 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 7 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_8 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 8 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_9 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 9 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_10 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 10 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_11 as Real(Brief="constante cinética química da reação inversa 11 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_H1 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa H1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_H2 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa H2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_H3 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa H3 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_H4 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa H4 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_O1 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa O1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

k_O2 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa O2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_O3 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa O3 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_O4 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa O4 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

k_O5 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa O5 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_O6 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa O6 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

k_OH1 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa OH1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k_OH2 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa OH2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

k_HB as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação inversa HB na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^3/mol/s');

k1 as Real(Brief="constante cinética química da reação 1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^3/mol/s');

k1_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 1 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^3/mol/s');

k2 as Real(Brief="constante cinética química da reação 2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k2_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 2 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k3 as Real(Brief="constante cinética química da reação 3 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k3_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 3 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k4 as Real(Brief="constante cinética química da reação 4 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k4_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 4 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k5 as Real(Brief="constante cinética química da reação 5 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^3/mol/s');

k5_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 5 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^3/mol/s');

k6 as Real(Brief="constante cinética química da reação 6 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^5/mol^2/s');

k6_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 6 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^5/mol^2/s');

k7 as Real(Brief="constante cinética química da reação 7 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k7_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 7 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k8 as Real(Brief="constante cinética química da reação 8 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k8_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 8 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k9 as Real(Brief="constante cinética química da reação 9 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k9_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 9 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k10 as Real(Brief="constante cinética química da reação 10 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k10_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 10 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

k11 as Real(Brief="constante cinética química da reação 11 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

k11_0 as Real(Brief="constante cinética química da reação 11 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kH1 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kH1_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H1 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kH1_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H1 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kH2 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kH2_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H2 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kH2_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H2 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kH3 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H3 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kH3_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H3 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kH4 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H4 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kH4_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H4 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kO1 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

kO1_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O1 na temperatura de referência Tref",Unit='1/s');

kO1_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O1 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kO2 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kO2_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O2 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kO2_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O2 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kO3 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O3 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kO3_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O3 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kO3_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O3 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kO4 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O4 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

kO4_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O4 na temperatura de referência Tref",Unit='1/s');

kO4_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O4 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kO5 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O5 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kO5_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O5 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kO5_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O5 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kO6 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O6 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

kO6_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação O6 na temperatura de referência Tref",Unit='1/s');

kOH1 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação OH1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^2/mol/s');

kOH1_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação OH1 na temperatura de referência Tref",Unit='cm^2/mol/s');

kOH1_00 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação OH1 na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

kOH2 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação OH2 na temperatura T de operação da CaC",Unit='1/s');

kOH2_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação OH2 na temperatura de referência Tref",Unit='1/s');

kHB as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação H1 na temperatura T de operação da CaC",Unit='cm^3/mol/s');

kHB_0 as Real(Brief="constante cinética eletroquímica da reação HB na temperatura de referência Tref",Unit='cm^3/mol/s');

kHB_00 as Real (Brief="constante cinética eletroquímica da reação HB na temperatura de referência Tref",Unit='mol/cm/s');

$k_{des_H_MIEC_573K}$ as Real (Brief="constante de dessorção do hidrogênio no MIEC a 573 K",Unit='mol/kg/s');

$k_{ads_H_MIEC}$ as Real(Brief="constante de adsorção do hidrogênio no MIEC",Unit='m³/kg/s');

$k_{des_H_MIEC_T}$ as Real (Brief="constante de dessorção do hidrogênio no MIEC na temperatura de operação da CaC",Unit='mol/kg/s');

$k_{des_O_MIEC_1073K}$ as Real (Brief="constante de dessorção do oxigênio no MIEC a 1073 K",Unit='mol/kg/s');

$k_{ads_O_MIEC}$ as Real (Brief="constante de adsorção do oxigênio no MIEC",Unit='m³/kg/s');

$k_{des_O_MIEC_T}$ as Real (Brief="constante de dessorção do hidrogênio no MIEC na temperatura de operação da CaC",Unit='mol/kg/s');

$l2PB$ as length (Brief="comprimento da fronteira bifásica(YSZ/MIEC)");

la as length(Brief="comprimento do ânodo(MIEC)");

le as length (Brief="comprimento do eletrólito(YSZ)");

L as length (Brief="comprimento total");

$lMIEC$ as length (Brief="parâmetro de rede do MIEC");

$lYSZ$ as length (Brief="parâmetro de rede da YSZ");

$MMMIEC$ as molweight (Brief="massa molar do MIEC");

$MMYSZ$ as molweight (Brief="massa molar da YSZ");

N as Integer (Brief="número de divisão de volume segmentados", Default=40);

$N1$ as Integer (Brief="número de divisão de volume segmentados na YSZ", Default=20);

$N2$ as Integer (Brief="número de divisão de volume segmentados no MIEC", Default=20);

ni as frequency(Brief="frequência vibracional do adsorbato");

$pH2$ as pressure (Brief="pressão do hidrogênio");

$pH2O$ as pressure (Brief="pressão da água");

$pref$ as pressure (Brief="pressão de referência na CNTP");

R as Real (Brief="constante universal dos gases",Unit='J/mol/K');

$R2$ as Real (Brief="constante universal dos gases",Unit='atm*cm³/mol/K');

ro_MIEC as dens_mass (Brief="densidade do MIEC");

ro_YSZ as dens_mol (Brief="densidade da YSZ");

ro_H2 as dens_mass (Brief="densidade bulk do leito catalítico");

ro_O2 as dens_mass (Brief="densidade bulk do leito catalítico");

s_Hi_YSZ as entr_mol (Brief="entropia molar do hidrogênio no bulk da YSZ");

s_H2 as entr_mol (Brief="entropia molar do hidrogênio gasoso");

s_H2O_g as entr_mol (Brief="entropia molar da água gasosa");

s_H2O_YSZ as entr_mol (Brief="entropia molar da água na superfície da YSZ");
 s_O_YSZ as entr_mol (Brief="entropia molar do oxigênio na superfície da YSZ");
 s_OH_YSZ as entr_mol (Brief="entropia molar da hidroxila na superfície da YSZ");
 s_Ox_YSZ as entr_mol (Brief="entropia molar do oxigênio no bulk da YSZ");
 s_VO_YSZ as entr_mol(Brief="entropia molar da vacância de oxigênio no bulk da YSZ");
 sigma_H as Integer (Brief="número de sítios superficiais que o hidrogênio ocupa");
 sigma_H2O as Integer (Brief="número de sítios superficiais que a água ocupa");
 sigma_O as Integer (Brief="número de sítios superficiais que o oxigênio ocupa");
 sigma_OH as Integer (Brief="número de sítios superficiais que a hidroxila ocupa");
 T as temperature (Brief="temperatura de operação da CaC");
 Tref as temperature (Brief="temperatura de referência");
 z(N) as Real (Brief="adimensional relativo ao comprimento total(1e+1a)");

VARIABLES

i_MIEC(N2) as current (Brief="corrente no MIEC");
 i_2PB as current (Brief="corrente na 2PB");
 rH1 as flux_mol (Brief="taxa da reação H1", Lower=-1e30);
 rH2 as flux_mol (Brief="taxa da reação H2", Lower=-1e30);
 rO1 as flux_mol (Brief="taxa da reação O1", Lower=-1e30);
 rO2 as flux_mol (Brief="taxa da reação O2", Lower=-1e30);
 rO3 as flux_mol (Brief="taxa da reação O3", Lower=-1e30);
 rO5 as flux_mol (Brief="taxa da reação O5", Lower=-1e30);
 rOH1 as flux_mol (Brief="taxa da reação OH1", Lower=-1e30);
 rHB as reaction_mol (Brief="taxa da reação HB", Lower=-1e30);
 r1(N1) as flux_mol (Brief="taxa da reação 1", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r2(N1) as flux_mol (Brief="taxa da reação 2", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r3(N1) as reaction_mol (Brief="taxa da reação 3", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r4(N1) as reaction_mol (Brief="taxa da reação 4", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r5(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação 5", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r6(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação 5", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r7(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação 7", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r8(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação 8", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
 r9(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação 9", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);

r10(N2) as reaction_mol (Brief="taxa da reação 10", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
r11(N2) as reaction_mol (Brief="taxa da reação 11", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
rH3(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação H3", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
rH4(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação H4", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
rO4(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação O4", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
rO6(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação O6", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);
rOH2(N2) as flux_mol (Brief="taxa da reação OH2", Lower=-1e30, Upper=1e30, Default=1);

y1(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração da hidroxila na superfície da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1e3);

y2(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração do oxigênio na superfície da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y3(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração da água na superfície da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y4(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do hidrogênio na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y5(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração da água na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y6(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do íon oxigênio O-2 na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y7(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do íon hidroxila OH- na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y8(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração da vacância de oxigênio no bulk da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y9(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do hidrogênio no bulk do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y10(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração do hidrogênio no bulk da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y11(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração do oxigênio no bulk da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y12(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do oxigênio no bulk do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y13(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração da vacância de oxigênio no bulk da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1);

y14(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração da vacância de hidrogênio no bulk da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y15(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração da vacância de hidrogênio no bulk do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y16(N1) as Real (Brief="adimensional da concentração do íon oxigênio na superfície da YSZ em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y17(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do oxigênio na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y18(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração do íon oxigênio O- na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

y19(N2) as Real (Brief="adimensional da concentração da hidroxila na superfície do MIEC em relação a concentração de equilíbrio"); #, Lower=-1, Upper=1);

SET

alpha=0.5;

ASE_MIEC=21.3e4*'cm^2/g';

ASE_YSZ=0.2e4*'cm^2/g';

Ct_H=4.74E-4*'mol/kg';

Ct_O=3.12E-4*'mol/kg';

dMIEC=50e-9*'m';

dYSZ=14.7E-6*'m';

EactD1=55000*'J/mol';

EactD2=90000*'J/mol';

EactD3=55000*'J/mol';

EactD4=56800*'J/mol';

EactD5=55000*'J/mol';

EactD6=117400*'J/mol';

EactD7=55000*'J/mol';

EactD9=86000*'J/mol';

EactD10=86000*'J/mol';

Eact1=0*'J/mol';

Eact2=9.6E3*'J/mol';

Eact3=75E3*'J/mol';

Eact4=90.9E3*'J/mol';

Eact5=0*'J/mol';

Eact6=0*'J/mol';

Eact7=97E3*'J/mol';

Eact8=9.6E3*'J/mol';

Eact9=75E3*'J/mol';

Eact10=2*90.9E3*'J/mol';

Eact11=90.9E3*'J/mol';

$E_{actH1}=175E3^*J/mol'$;
 $E_{actH2}=113E3^*J/mol'$;
 $E_{actH3}=175E3^*J/mol'$;
 $E_{actH4}=113E3^*J/mol'$;
 $E_{actO1}=71E3^*J/mol'$;
 $E_{actO2}=71E3^*J/mol'$;
 $E_{actO3}=73E3^*J/mol'$;
 $E_{actO4}=73E3^*J/mol'$;
 $E_{actO5}=74E3^*J/mol'$;
 $E_{actO6}=71E3^*J/mol'$;
 $E_{actOH1}=73E3^*J/mol'$;
 $E_{actOH2}=73E3^*J/mol'$;
 $E_{actHB}=73E3^*J/mol'$;
 $E_{act_des_O_MIEC}=139.6E3^*J/mol'$;
 $E_{act_des_H_MIEC}=56.6E3^*J/mol'$;
 $\epsilon_{CFC}=0.26$;
 $\eta=-0.2^*V'$;
 $F=96485.3399^*C/mol'$;
 $h_{Hi_YSZ}=16000^*J/mol'$;
 $h_{H2}=20000^*J/mol'$;
 $h_{H2O_g}=-217000^*J/mol'$;
 $h_{H2O_YSZ}=-273000^*J/mol'$;
 $h_{O_YSZ}=-236000^*J/mol'$;
 $h_{OH_YSZ}=-283000^*J/mol'$;
 $h_{Ox_YSZ}=-236000^*J/mol'$;
 $h_{VO_YSZ}=0^*J/mol'$;
 $k_{des_H_MIEC_573K}=0.159^*mol/kg/s'$;
 $k_{ads_H_MIEC}=1.58^*m^3/kg/s'$;
 $k_{des_O_MIEC_1073K}=5.55E-3^*mol/kg/s'$;
 $k_{ads_O_MIEC}=13.1^*m^3/kg/s'$;
 $l_{MIEC}=3.905e-10^*m'$;
 $l_{YSZ}=5.11e-10^*m'$;
 $l_{2PB}=1e-5^*cm'$

$MMMIEC=178.336 \text{ g/mol}$;
 $ni=1e13 \text{ Hz}$;
 $pH_2=0.25 \text{ atm}$;
 $pH_2O=0.0005 \text{ atm}$;
 $pref=1.0 \text{ atm}$;
 $R=8.31 \text{ J/mol/K}$;
 $R_2=82.0575 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol/K}$;
 $ro_{H_2}=610.4 \text{ kg/m}^3$;
 $ro_{MIEC}=4.75 \text{ g/cm}^3$;
 $ro_{O_2}=766.2 \text{ kg/m}^3$;
 $ro_{YSZ}=0.05 \text{ mol/cm}^3$;
 $s_{Hi_YSZ}=65 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{H_2}=156 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{H_2O_g}=222 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{H_2O_YSZ}=98 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{O_YSZ}=0 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{OH_YSZ}=67 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{Ox_YSZ}=0 \text{ J/mol/K}$;
 $s_{VO_YSZ}=0 \text{ J/mol/K}$;
 $\sigma_H=2$;
 $\sigma_{H_2O}=2$;
 $\sigma_O=1$;
 $\sigma_{OH}=1$;
 $T=973 \text{ K}$;
 $T_{ref}=298.15 \text{ K}$;
 $\Delta S_{2PB}=12PB^2$;
 $\Delta SMIEC_{\Delta VMIEC}=(6/dMIEC)*(1-\epsilon_{CFC})$;
 $\Delta VMIEC_{\Delta SMIEC}=1/\Delta SMIEC_{\Delta VMIEC}$;
 $la=1/\Delta SMIEC_{\Delta VMIEC}$;
 $\Delta VMIEC=la^3$;
 $\Delta SYSZ_{\Delta VYSZ}=(6/dYSZ)*(1-\epsilon_{CFC})$;
 $\Delta VYSZ_{\Delta SYSZ}=1/\Delta SYSZ_{\Delta VYSZ}$;
 $le=1/\Delta SYSZ_{\Delta VYSZ}$;

$\Delta V_{YSZ} = 1e^3$;
 $f = F \cdot \alpha / (R \cdot T)$;
 $\gamma_{MIEC} = 1 / (A_{SE_MIEC} \cdot M_{MMIEC})$;
 $\gamma_{YSZ} = 1 / (A_{SE_MIEC} \cdot M_{MYSZ})$;
 $CH_{MIECeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $CH_2O_{MIECeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $CH_2O_{YSZeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $CHi_{MIECeq} = (0.25 \cdot r_{o_MIEC}) / M_{MMIEC}$;
 $CHi_{YSZeq} = (0.25 \cdot r_{o_YSZ})$;
 $CO_{MIECeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $CO_{YSZeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $COH_{MIECeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $COH_{YSZeq} = 1e-10 \cdot \text{mol/cm}^2$;
 $CO_x_{YSZeq} = 1e-7 \cdot \text{mol/cm}^3$;
 $CV_{MIECeq} = 1e-7 \cdot \text{mol/cm}^3$;
 $CV_{YSZeq} = 1e-7 \cdot \text{mol/cm}^3$;
 $CVO_{MIECeq} = 1e-7 \cdot \text{mol/cm}^3$;
 $CVO_{YSZeq} = 1e-7 \cdot \text{mol/cm}^3$;
 $\beta_1 = (COH_{YSZeq} \cdot \sigma_{OH}) / \gamma_{YSZ}$;
 $\beta_2 = (CO_{YSZeq} \cdot \sigma_O) / \gamma_{YSZ}$;
 $\beta_3 = (CH_2O_{YSZeq} \cdot \sigma_{H_2O}) / \gamma_{YSZ}$;
 $\beta_4 = (CH_{MIECeq} \cdot \sigma_H) / \gamma_{MIEC}$;
 $\beta_5 = (CH_2O_{MIECeq} \cdot \sigma_{H_2O}) / \gamma_{MIEC}$;
 $\beta_6 = (CO_{MIECeq} \cdot \sigma_O) / \gamma_{MIEC}$;
 $\beta_7 = (COH_{MIECeq} \cdot \sigma_{OH}) / \gamma_{MIEC}$;
 $D_{0_MIEC} = 0.5 \cdot n_i \cdot (1 / M_{MIEC}^2)$;
 $D_{0_YSZ} = 0.5 \cdot n_i \cdot (1 / Y_{YSZ}^2)$;
 $DH_{MIEC} = D_{0_MIEC} \cdot \exp(-E_{actD4} / (R \cdot T))$;
 $DH_2O_{MIEC} = D_{0_MIEC} \cdot \exp(-E_{actD5} / (R \cdot T))$;
 $DH_2O_{YSZ} = D_{0_YSZ} \cdot \exp(-E_{actD3} / (R \cdot T))$;
 $DO_x_{MIEC} = 1.4e-5 \cdot \text{cm}^2/\text{s}$;
 $D_{ref} = DH_2O_{YSZ}$;
 $DHi_{MIEC} = D_{0_MIEC} \cdot \exp(-E_{actD9} / (R \cdot T))$;

$D_{Hi_YSZ}=D0_YSZ*\exp(-E_{actD10}/(R*T));$
 $DO_MIEC=D0_MIEC*\exp(-E_{actD6}/(R*T));$
 $DO_YSZ=D0_YSZ*\exp(-E_{actD2}/(R*T));$
 $DOH_MIEC=D0_MIEC*\exp(-E_{actD7}/(R*T));$
 $DOH_YSZ=D0_YSZ*\exp(-E_{actD1}/(R*T));$
 $DOx_MIEC=1.4e-5*'cm^2/s';$
 $DOx_YSZ=1.4e-5*'cm^2/s';$
 $DV_MIEC=1.3e-5*'cm^2/s';$
 $DV_YSZ=1.3e-5*'cm^2/s';$
 $DVO_MIEC=8.06e-6*'cm^2/s';$
 $DVO_YSZ=1e-6*'cm^2/s';$
 $D1=DOH_YSZ/D_ref;$
 $D2=DO_YSZ/D_ref;$
 $D3=DH2O_YSZ/D_ref;$
 $D4=DH_MIEC/D_ref;$
 $D5=DH2O_MIEC/D_ref;$
 $D6=DO_MIEC/D_ref;$
 $D7=DOH_MIEC/D_ref;$
 $D8=DVO_YSZ/D_ref;$
 $D9=DHi_MIEC/D_ref;$
 $D10=DHi_YSZ/D_ref;$
 $D11=DOx_YSZ/D_ref;$
 $D12=DOx_MIEC/D_ref;$
 $D13=DVO_MIEC/D_ref;$
 $D14=DV_YSZ/D_ref;$
 $D15=DV_MIEC/D_ref;$
 $k_des_H_MIEC_T=k_des_H_MIEC_573K*\exp(-E_{act_des_H_MIEC}/(R*T));$
 $k_des_O_MIEC_T=k_des_O_MIEC_1073K*\exp(-E_{act_des_O_MIEC}/(R*T));$
 $k1_0=6.6e11*'cm^3/mol/s';$
 $k1=(k1_0)*\exp(-E_{act1}/(R*T));$
 $k2_0=7.7e21*'cm^2/mol/s';$
 $k2=(k2_0)*\exp(-E_{act2}/(R*T));$
 $k3_0=7.7e21*'cm^2/mol/s';$

$k3=(k3_0)*\exp(-Eact3/(R*T));$
 $k4_0=7.7e21*'cm^2/mol/s';$
 $k4=(k4_0)*\exp(-Eact4/(R*T));$
 $k5_0=6.6e11*'cm^3/mol/s';$
 $k5=(k5_0)*\exp(-Eact5/(R*T));$
 $k6_0=k_ads_H_MIEC/(Ct_H*gamaMIEC);$
 $k6=(k6_0)*\exp(-Eact6/(R*T));$
 $k7_0=5e22*'cm^2/mol/s';$
 $k7=(k7_0)*\exp(-Eact7/(R*T));$
 $k8_0=ni/gamaMIEC;$
 $k8=(k8_0)*\exp(-Eact8/(R*T));$
 $k9_0=ni/gamaMIEC;$
 $k9=(k9_0)*\exp(-Eact9/(R*T));$
 $k10_0=ni/(gamaMIEC*10e8);$
 $k10=(k10_0)*\exp(-Eact10/(R*T));$
 $k11_0=ni/(gamaMIEC*1000);$
 $k11=(k11_0)*\exp(-Eact11/(R*T));$
 $kH1_00=2.5e3*'mol/cm/s';$
 $kH1_0=kH1_00/(gamaMIEC*gamaYSZ*12PB);$
 $kH1=(kH1_0)*\exp(-EactH1/(R*T))*\exp(f*eta);$
 $kH2_00=1.2e-2*'mol/cm/s';$
 $kH2_0=kH2_00/(gamaMIEC*gamaYSZ*12PB);$
 $kH2=(kH2_0)*\exp(-EactH2/(R*T))*\exp(f*eta);$
 $kH3_0=kH1_00/(gamaMIEC^2*1a);$
 $kH3=(kH3_0)*\exp(-EactH3/(R*T))*\exp(f*eta);$
 $kH4_0=kH2_00/(gamaMIEC^2*1a);$
 $kH4=(kH4_0)*\exp(-EactH4/(R*T))*\exp(f*eta);$
 $kO1_00=2.4e-2*'mol/cm/s';$
 $kO1_0=kO1_00/(gamaYSZ*12PB);$
 $kO1=(kO1_0)*\exp(-EactO1/(R*T))*\exp(f*eta);$
 $kO2_00=2.5e-5*'mol/cm/s';$
 $kO2_0=kO2_00/(gamaMIEC*gamaYSZ*12PB);$
 $kO2=(kO2_0)*\exp(-EactO2/(R*T))*\exp(f*eta);$

$k_{O3_00}=7.3e-5 \text{ mol/cm/s'}$;
 $k_{O3_0}=k_{O3_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot \text{gamaYSZ} \cdot l_{2PB})$;
 $k_{O3}=(k_{O3_0}) \cdot \exp(-E_{actO3}/(R \cdot T)) \cdot \exp(f \cdot \text{eta})$;
 $k_{O4_00}=1.1e-4 \text{ mol/cm/s'}$;
 $k_{O4_0}=k_{O4_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot l_a)$;
 $k_{O4}=(k_{O4_0}) \cdot \exp(-E_{actO4}/(R \cdot T)) \cdot \exp(f \cdot \text{eta})$;
 $k_{O5_00}=4e-4 \text{ mol/cm/s'}$;
 $k_{O5_0}=k_{O5_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot \text{gamaYSZ} \cdot l_{2PB})$;
 $k_{O5}=(k_{O5_0}) \cdot \exp(-E_{actO5}/(R \cdot T)) \cdot \exp(2 \cdot f \cdot \text{eta})$;
 $k_{O6_0}=k_{O1_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot l_a)$;
 $k_{O6}=(k_{O6_0}) \cdot \exp(-E_{actO6}/(R \cdot T)) \cdot 2 \cdot \exp(f \cdot \text{eta})$;
 $k_{OH1_00}=4.5e-4 \text{ mol/cm/s'}$;
 $k_{OH1_0}=k_{OH1_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot \text{gamaYSZ} \cdot l_{2PB})$;
 $k_{OH1}=(k_{OH1_0}) \cdot \exp(-E_{actOH1}/(R \cdot T)) \cdot \exp(f \cdot \text{eta})$;
 $k_{OH2_0}=k_{OH1_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot l_a)$;
 $k_{OH2}=(k_{OH2_0}) \cdot \exp(-E_{actOH2}/(R \cdot T)) \cdot \exp(f \cdot \text{eta})$;
 $k_{HB_00}=4.5e-4 \text{ mol/cm/s'}$;
 $k_{HB_0}=k_{HB_00}/(\text{gamaMIEC} \cdot \text{gamaYSZ})$;
 $k_{HB}=(k_{HB_0}) \cdot \exp(-E_{actHB}/(R \cdot T)) \cdot \exp(f \cdot \text{eta})$;
 $g_{Hi_YSZ}=h_{Hi_YSZ} \cdot (s_{Hi_YSZ} \cdot T)$;
 $g_{H2}=h_{H2} \cdot (s_{H2} \cdot T)$;
 $g_{H2O_g}=h_{H2O_g} \cdot (s_{H2O_g} \cdot T)$;
 $g_{H2O_YSZ}=h_{H2O_YSZ} \cdot (s_{H2O_YSZ} \cdot T)$;
 $g_{O_YSZ}=h_{O_YSZ} \cdot (s_{O_YSZ} \cdot T)$;
 $g_{OH_YSZ}=h_{OH_YSZ} \cdot (s_{OH_YSZ} \cdot T)$;
 $g_{Ox_YSZ}=h_{Ox_YSZ} \cdot (s_{Ox_YSZ} \cdot T)$;
 $g_{VO_YSZ}=h_{VO_YSZ} \cdot (s_{VO_YSZ} \cdot T)$;
 $g_{H2O_MIEC}=g_{H2O_YSZ}$;
 $g_{O_MIEC}=\ln(k_{des_O_MIEC_T}/(k_{ads_O_MIEC} \cdot C_{t_O} \cdot r_{O2})) \cdot R \cdot T$;
 $g_{OH_MIEC}=g_{OH_YSZ}$;
 $g_{H_MIEC}=\ln(k_{des_H_MIEC_T}/(k_{ads_H_MIEC} \cdot C_{t_H} \cdot r_{H2})) \cdot R \cdot T$;
 $g_{Hi_MIEC}=g_{Hi_YSZ}$;
 $g_{Ox_MIEC}=g_{Ox_YSZ}$;

$g_VO_MIEC=g_VO_YSZ;$
 $g_V_YSZ=0*\text{J/mol};$
 $g_V_MIEC=0*\text{J/mol};$
 $\text{deltaG1}=g_H2O_YSZ-g_H2O_g;$
 $\text{deltaG2}=2*g_OH_YSZ-(g_H2O_YSZ+g_O_YSZ);$
 $\text{deltaG3}=g_H2O_YSZ+g_V_YSZ-(g_OH_YSZ+g_Hi_YSZ);$
 $\text{deltaG4}=g_Ox_YSZ-(g_O_YSZ+g_VO_YSZ);$
 $\text{deltaG5}=g_H2O_MIEC-g_H2O_g;$
 $\text{deltaG6}=2*g_H_MIEC-g_H2;$
 $\text{deltaG7}=g_OH_MIEC-(g_H_MIEC+g_O_MIEC);$
 $\text{deltaG8}=2*g_OH_MIEC-(g_H2O_MIEC+g_O_MIEC);$
 $\text{deltaG9}=g_H2O_MIEC-(g_OH_MIEC+g_H_MIEC);$
 $\text{deltaG10}=g_Hi_MIEC-(g_H_MIEC+g_V_MIEC);$
 $\text{deltaG11}=g_Ox_MIEC-(g_O_MIEC+g_VO_MIEC);$
 $\text{deltaGH1}=g_H2O_YSZ-(g_OH_YSZ+g_H_MIEC);$
 $\text{deltaGH2}=g_OH_YSZ-(g_O_YSZ+g_H_MIEC);$
 $\text{deltaGH3}=g_H2O_MIEC-(g_OH_MIEC+g_H_MIEC);$
 $\text{deltaGH4}=g_OH_MIEC-(g_O_MIEC+g_H_MIEC);$
 $\text{deltaGO1}=g_O_YSZ-g_O_YSZ;$
 $\text{deltaGO2}=g_O_MIEC-g_O_YSZ;$
 $\text{deltaGO3}=g_O_MIEC-g_O_YSZ;$
 $\text{deltaGO4}=g_O_MIEC-g_O_MIEC;$
 $\text{deltaGO5}=g_O_MIEC-g_O_YSZ;$
 $\text{deltaGO6}=g_O_MIEC-g_O_MIEC;$
 $\text{deltaGOH1}=g_OH_MIEC-g_OH_YSZ;$
 $\text{deltaGOH2}=g_OH_MIEC-g_OH_MIEC;$
 $\text{deltaGHB}=g_Hi_YSZ+g_V_MIEC-(g_Hi_MIEC+g_V_YSZ);$
 $k_1=k1*\text{exp}(\text{deltaG1}/(R*T))*(\text{pref}/(R2*Tref));$
 $k_2=k2*\text{exp}(\text{deltaG2}/(R*T));$
 $k_3=k3*\text{exp}(\text{deltaG3}/(R*T));$
 $k_4=k4*\text{exp}(\text{deltaG4}/(R*T));$
 $k_5=k5*\text{exp}(\text{deltaG5}/(R*T))*(\text{pref}/(R2*Tref));$
 $k_6=k6*\text{exp}(\text{deltaG6}/(R*T))*(\text{pref}/(R2*Tref));$

```

k_7=k7*exp(deltaG7/(R*T));
k_8=k8*exp(deltaG8/(R*T));
k_9=k9*exp(deltaG9/(R*T));
k_10=k10*exp(deltaG10/(R*T));
k_11=k11*exp(deltaG11/(R*T));
k_H1=kH1*exp(deltaGH1/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_H2=kH2*exp(deltaGH2/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_H3=kH3*exp(deltaGH3/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_H4=kH4*exp(deltaGH4/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_HB=kHB*exp(deltaGHB/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_O1=kO1*exp(deltaGO1/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_O2=kO2*exp(deltaGO2/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_O3=kO3*exp(deltaGO3/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_O4=kO4*exp(deltaGO4/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_O5=kO5*exp(deltaGO5/(R*T))*exp(-(1-alpha)*2*F*eta/(R*T));
k_O6=kO6*exp(deltaGO6/(R*T))*exp(-(1-alpha)*2*F*eta/(R*T));
k_OH1=kOH1*exp(deltaGOH1/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
k_OH2=kOH2*exp(deltaGOH2/(R*T))*exp(-(1-alpha)*F*eta/(R*T));
L=la+le;
N1=20;
N2=20;
N=N1+N2;
dz1=le/(L*N1);
dz2=la/(L*N2);
z(1:N1)=dz1*[0:N1-1]+0.5*dz1;
z(N1+1:N)=le/L+dz2*[0:N2-1]+0.5*dz2;

```

EQUATIONS

#EQUAÇÕES DO MODELO (RESOLUÇÃO DAS EDP pela técnica de volumes finitos)

#CONCENTRAÇÕES DA ESPÉCIES NAS SUPERFÍCIES (YSZ, 3PB e MIEC) E NO BULK
ESTRUTURA YSZ/MIEC

#superfície YSZ no volume N=1

$$\text{diff}(y1(1))*s'=D1*(y1(2)-y1(1))/dz1^2-((2*r2(1)+(r3(1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}))/dz1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}*(la+le)/(COH_YSZeq*D_ref)+((2*r2(1)-(r3(1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}))*((la+le)^2)/(COH_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y2(1))*s'=D2*(y2(2)-y2(1))/dz1^2-((r2(1)+(r4(1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}))/dz1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}*(la+le)/(CO_YSZeq*D_ref)+((-r2(1)-(r4(1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}))*((la+le)^2)/(CO_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y3(1))*s'=D3*(y3(2)-y3(1))/dz1^2-((-r1(1)+r2(1)-(r3(1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}))/dz1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}*(la+le)/(CH2O_YSZeq*D_ref)+((r1(1)-r2(1)+(r3(1)*\text{deltaVYSZ_deltaSYSZ}))*((la+le)^2)/(CH2O_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y8(1))*s'=D8*(y8(2)-3*y8(1)+2*1)/dz1^2-(r4(1))*((la+le)^2)/(CVO_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y10(1))*s'=D10*(y10(2)-3*y10(1)+2*1)/dz1^2-(r3(1))*((la+le)^2)/(CHi_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y11(1))*s'=D11*(y11(2)-3*y11(1)+2*1)/dz1^2+(r4(1))*((la+le)^2)/(COx_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y14(1))*s'=D14*(y14(2)-3*y14(1)+2*1)/dz1^2+(r3(1))*((la+le)^2)/(CV_YSZeq*D_ref));$$

$$\text{diff}(y16(1))*s'=D2*(y16(2)-y16(1))/dz1^2;$$

#no volume N=N1

$$\text{diff}(y1(N1))*s'=-D1*(y1(N1)-y1(N1-1))/dz1^2+(-(rH1+rOH1)+rH2)/dz1*(\text{deltaVYSZ}/\text{deltaS2PB})*(la+le)/(COH_YSZeq*D_ref)+(-(rH1+rOH1)+rH2)*((la+le)^2)/(COH_YSZeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y2(N1))*s'=-D2*(y2(N1)-y2(N1-1))/dz1^2-(rH2+rO1+rO3+rO5)/dz1*(\text{deltaVYSZ}/\text{deltaS2PB})*(la+le)/(CO_YSZeq*D_ref)-(rH2+rO1+rO3+rO5)*((la+le)^2)/(CO_YSZeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y3(N1))*s'=-D3*(y3(N1)-y3(N1-1))/dz1^2+rH1/dz1*(\text{deltaVYSZ}/\text{deltaS2PB})*(la+le)/(CH2O_YSZeq*D_ref)+rH1*((la+le)^2)/(CH2O_YSZeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y8(N1))*s'=-D8*(y8(N1)-y8(N1-1))/dz1^2;$$

$$\text{diff}(y10(N1))*s'=-D10*(y10(N1)-y10(N1-1))/dz1^2+rHB/dz1*((la+le)*(\text{deltaVYSZ}/\text{deltaS2PB}))/(\text{CHi_YSZeq}*D_ref)+rHB*((la+le)^2)/(\text{CHi_YSZeq}*D_ref);$$

$$\text{diff}(y11(N1))*s'=-D11*(y11(N1)-y11(N1-1))/dz1^2;$$

$$\text{diff}(y14(N1))*s'=-D14*(y14(N1)-y14(N1-1))/dz1^2-rHB/dz1*((la+le)*(\text{deltaVYSZ}/\text{deltaS2PB}))/(\text{CV_YSZeq}*D_ref)-rHB*((la+le)^2)/(\text{CV_YSZeq}*D_ref);$$

$$\text{diff}(y16(N1))*s'=-D2*((y16(N1)-y16(N1-1))/dz1^2)+(rO1-rO2)/dz1*((\text{deltaVYSZ}/\text{deltaS2PB})*(la+le)/(CO_YSZeq*D_ref)+(rO1-rO2)*((la+le)^2)/(CO_YSZeq*D_ref));$$

$$rH1=1*(kH1*y4(1)*\text{beta4}*gamaMIEC*y1(N1)*\text{beta1}*gamaYSZ-k_H1*y3(N1)*\text{beta3}*gamaYSZ*(1-(y4(1)*\text{beta4}+y5(1)*\text{beta5}+y6(1)*\text{beta6}+y7(1)*\text{beta7}))*gamaMIEC);$$

$$rH2=1*(kH2*y4(1)*\text{beta4}*gamaMIEC*y2(N1)*\text{beta2}*gamaYSZ-k_H2*y1(N1)*\text{beta1}*gamaYSZ*(1-(y4(1)*\text{beta4}+y5(1)*\text{beta5}+y6(1)*\text{beta6}+y7(1)*\text{beta7}))*gamaMIEC);$$

$$rO1=1*(kO1*y2(N1)*\text{beta2}*gamaYSZ-k_O1*y16(N1)*\text{beta2}*gamaYSZ);$$

$$rO2=1*(kO2*y16(N1)*\text{beta2}*gamaYSZ*(1-(y4(1)*\text{beta4}+y5(1)*\text{beta5}+y6(1)*\text{beta6}+y7(1)*\text{beta7}))*gamaMIEC-k_O2*y17(1)*\text{beta6}*gamaMIEC*(1-(y1(N1)*\text{beta1}+y2(N1)*\text{beta2}+y3(N1)*\text{beta3}))*gamaYSZ);$$

$$rO3=1*(kO3*y2(N1)*beta2*gamaYSZ*(1-(y4(1)*beta4+y5(1)*beta5+y6(1)*beta6+y7(1)*beta7))*gamaMIEC-k_O3*y18(1)*beta6*gamaMIEC*(1-(y1(N1)*beta1+y2(N1)*beta2+y3(N1)*beta3))*gamaYSZ);$$

$$rO5=1*(kO5*y2(N1)*beta2*gamaYSZ*(1-(y4(1)*beta4+y5(1)*beta5+y6(1)*beta6+y7(1)*beta7))*gamaMIEC-k_O5*y17(1)*beta6*gamaMIEC*(1-(y1(N1)*beta1+y2(N1)*beta2+y3(N1)*beta3))*gamaYSZ);$$

$$rOH1=1*(kOH1*y1(N1)*beta1*gamaYSZ*(1-(y4(1)*beta4+y5(1)*beta5+y6(1)*beta6+y7(1)*beta7))*gamaMIEC-k_OH1*y19(1)*beta7*gamaMIEC*(1-(y1(N1)*beta1+y2(N1)*beta2+y3(N1)*beta3))*gamaYSZ);$$

$$rHB=1*((kHB*y14(N1)*CV_YSZeq*y9(1)*CHi_MIECeq-k_HB*y15(1)*CV_MIECeq*y10(N1)*CHi_YSZeq));$$

$$i_{2PB}=F*deltaS2PB*(rH1+rH2+rO1+rO2+rO3+2*rO5+rOH1+(rHB*12PB));$$

#Superfície MIEC no volume N=1

$$diff(y4(1))*'s'=D4*(y4(2)-3*y4(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2-(rH1+rH2)*((la+le)^2)/(CH_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y5(1))*'s'=D5*(y5(2)-3*y5(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2;$$

$$diff(y6(1))*'s'=D6*(y6(2)-3*y6(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2;$$

$$diff(y7(1))*'s'=D7*(y7(2)-3*y7(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2;$$

$$diff(y9(1))*'s'=D9*(y9(2)-y9(1))/dz2^2-(rHB)/dz2*((la+le)*(deltaVMIEC/deltaS2PB))/(CHi_MIECeq*D_ref)-rHB*((la+le)^2)/(CHi_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y12(1))*'s'=D12*(y12(2)-y12(1))/dz2^2;$$

$$diff(y13(1))*'s'=D13*(y13(2)-y13(1))/dz2^2;$$

$$diff(y15(1))*'s'=D15*(y15(2)-y15(1))/dz2^2-(-rHB)/dz2*((la+le)*(deltaVMIEC/deltaS2PB))/(CV_MIECeq*D_ref)+(rHB)*((la+le)^2)/(CV_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y17(1))*'s'=D6*(y17(2)-3*y17(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2+(rO2+rO5)*((la+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y18(1))*'s'=D6*((y18(2)-3*y18(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2)+rO3*((la+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y19(1))*'s'=D7*((y19(2)-3*y19(1)+2*1*exp(f*eta))/dz2^2)+rOH1*((la+le)^2)/(COH_MIECeq*D_ref);$$

#no volume N=N2

$$diff(y4(N2))*'s'=-D4*(y4(N2)-y4(N2-1))/dz2^2+(2*r6(N2)-(r7(N2)+r9(N2)+(r10(N2)*deltaVMIEC_deltaSMIEC)+rH3(N2)+rH4(N2))/dz2*(deltaVMIEC_deltaSMIEC)*(la+le)/(CH_MIECeq*D_ref)+(2*r6(N2)-(r7(N2)+r9(N2)+(r10(N2)*deltaVMIEC_deltaSMIEC)+rH3(N2)+rH4(N2))*((la+le)^2)/(CH_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y5(N2))*'s'=-D5*(y5(N2)-y5(N2-1))/dz2^2+(r5(N2)-r8(N2)+r9(N2)+rH3(N2))/dz2*deltaVMIEC_deltaSMIEC*(la+le)/(CH2O_MIECeq*D_ref)+((r5(N2)-r8(N2)+r9(N2)+rH3(N2))*((la+le)^2)/(CH2O_MIECeq*D_ref));$$

$$diff(y6(N2))*'s'=-D6*(y6(N2)-y6(N2-1))/dz2^2-(r7(N2)+r8(N2)+(r11(N2)*deltaVMIEC_deltaSMIEC)+rO6(N2)+rH4(N2))/dz2*deltaVMIEC_deltaSMI$$

$$EC*(1a+le)/(CO_MIECeq*D_ref)-$$

$$(r7(N2)+r8(N2)+(r11(N2)*deltaVMIEC_deltaSMIEC)+rO6(N2)+rH4(N2))*((1a+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y7(N2))*s'=-D7*(y7(N2)-y7(N2-1))/dz2^2+(r7(N2)+2*r8(N2)-r9(N2)-rOH2(N2)-$$

$$rH3(N2)+rH4(N2))/dz2*deltaVMIEC_deltaSMIEC*(1a+le)/(COH_MIECeq*D_ref)+((r7(N2)+2*r8(N2)-$$

$$r9(N2)-rOH2(N2)-rH3(N2)+rH4(N2))*((1a+le)^2/(COH_MIECeq*D_ref)));$$

$$diff(y9(N2))*s'=D9*(y9(N2-1)-$$

$$3*y9(N2)+2*1)/dz2^2+r10(N2)*((1a+le)^2)/(CHi_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y12(N2))*s'=D12*(y12(N2-1)-$$

$$3*y12(N2)+2*1)/dz2^2+(r11(N2)*((1a+le)^2)/(COx_MIECeq*D_ref));$$

$$diff(y13(N2))*s'=D13*(y13(N2-1)-3*y13(N2)+2*1)/dz2^2-$$

$$(r11(N2)*((1a+le)^2)/(CVO_MIECeq*D_ref));$$

$$diff(y15(N2))*s'=D15*(y15(N2-1)-3*y15(N2)+2*1)/dz2^2-$$

$$(r10(N2)*((1a+le)^2)/(CV_MIECeq*D_ref));$$

$$diff(y17(N2))*s'=-D6*(y17(N2)-y17(N2-$$

$$1))/dz2^2+(rO4(N2)+rO6(N2))/dz2*deltaVMIEC_deltaSMIEC*(1a+le)/(CO_MIECeq*D_ref)+rO4(N2)*$$

$$((1a+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y18(N2))*s'=-D6*(y18(N2)-y18(N2-1))/dz2^2+((-$$

$$rO4(N2))/dz2*deltaVMIEC_deltaSMIEC*(1a+le)/(CO_MIECeq*D_ref)+(-$$

$$rO4(N2)+rO6(N2))*((1a+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$diff(y19(N2))*s'=-D7*(y19(N2)-y19(N2-$$

$$1))/dz2^2+rOH2(N2)/dz2*(deltaVMIEC_deltaSMIEC*(1a+le))/(COH_MIECeq*D_ref)+rOH2(N2)*((1a+$$

$$le)^2)/(COH_MIECeq*D_ref);$$

for i in [1:N1] do

$$r1(i)=1*(k1*(pH2O/(R2*T))^(1-(y1(i)*beta1+y2(i)*beta2+y3(i)*beta3))*(gamaYSZ)-$$

$$k_1*y3(i)*beta3*gamaYSZ);$$

$$r2(i)=1*(k2*y3(i)*beta3*y2(i)*beta2*(gamaYSZ^2)-$$

$$k_2*(y1(i)*beta1)^2*(gamaYSZ^2));$$

$$r3(i)=1*((k3*y1(i)*beta1*gamaYSZ*y10(i)*CHi_YSZeq-$$

$$k_3*y3(i)*beta3*gamaYSZ*y14(i)*CV_YSZeq));$$

$$r4(i)=1*(k4*y2(i)*beta2*gamaYSZ*y8(i)*CVO_YSZeq-(k_4*(1-$$

$$y1(i)*beta1+y2(i)*beta2+y3(i)*beta3))*gamaYSZ*y11(i)*COx_YSZeq));$$

end

for i in [2:N1-1] do

$$diff(y1(i))*s'=D1*(y1(i+1)-2*y1(i)+y1(i-1))/dz1^2+(2*r2(i)-$$

$$(r3(i)*deltaVYSZ_deltaSYSZ))*((1a+le)^2)/(COH_YSZeq*D_ref);$$

$$diff(y2(i))*s'=D2*(y2(i+1)-2*y2(i)+y2(i-1))/dz1^2+(-$$

$$(r2(i)+(r4(i)*deltaVYSZ_deltaSYSZ))*((1a+le)^2)/(CO_YSZeq*D_ref);$$

$$diff(y3(i))*s'=D3*(y3(i+1)-2*y3(i)+y3(i-1))/dz1^2+(r1(i)-$$

$$r2(i)+(r3(i)*deltaVYSZ_deltaSYSZ))*((1a+le)^2)/(CH2O_YSZeq*D_ref);$$

$$diff(y8(i))*s'=D8*(y8(i+1)-2*y8(i)+y8(i-1))/dz1^2-$$

$$r4(i)*((1a+le)^2)/(CVO_YSZeq*D_ref);$$

```

diff(y10(i))*s'=D10*(y10(i+1)-2*y10(i)+y10(i-1))/dz1^2-
r3(i)*((la+le)^2)/(CHi_YSZeq*D_ref);

diff(y11(i))*s'=D11*(y11(i+1)-2*y11(i)+y11(i-
1))/dz1^2+r4(i)*((la+le)^2)/(COx_YSZeq*D_ref);

diff(y14(i))*s'=D14*(y14(i+1)-2*y14(i)+y14(i-
1))/dz1^2+r3(i)*((la+le)^2)/(CV_YSZeq*D_ref);

diff(y16(i))*s'=D2*(y16(i+1)-2*y16(i)+y16(i-1))/dz1^2;

end

for i in [1:N2] do

r5(i)=1*(k5*pH2O/(R2*T))*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC-k_5*y5(i)*beta5*gamaMIEC);

r6(i)=1*(k6*pH2/(R2*T))*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))^2*gamaMIEC^2-
k_6*(y4(i)*beta4)^2*(gamaMIEC)^2);

r7(i)=1*(k7*y4(i)*beta4*y6(i)*beta6*gamaMIEC^2-k_7*y7(i)*beta7*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC^2);

r8(i)=1*(k8*y5(i)*beta5*y6(i)*beta6*gamaMIEC^2-
k_8*(y7(i)*beta7)^2*(gamaMIEC)^2);

r9(i)=1*(k9*y7(i)*beta7*y4(i)*beta4*gamaMIEC^2-k_9*y5(i)*beta5*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC^2);

r10(i)=1*(k10*y4(i)*beta4*gamaMIEC*y15(i)*CV_MIECeq-k_10*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC*y9(i)*CHi_MIECeq);

r11(i)=1*(k11*y6(i)*beta6*gamaMIEC*y13(i)*CVO_MIECeq-k_11*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC*y12(i)*COx_MIECeq);

rH3(i)=1*(kH3*y4(i)*beta4*y7(i)*beta7*gamaMIEC^2-k_H3*y5(i)*beta5*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC^2);

rH4(i)=1*(kH4*y4(i)*beta4*y6(i)*beta6*gamaMIEC^2-k_H4*y7(i)*beta7*(1-
(y4(i)*beta4+y5(i)*beta5+y6(i)*beta6+y7(i)*beta7))*gamaMIEC^2);

rO4(i)=1*(kO4*y18(i)*beta6*gamaMIEC-k_O4*y17(i)*beta6*gamaMIEC);

rO6(i)=1*(kO6*y6(i)*beta6*gamaMIEC-k_O6*y17(i)*beta6*gamaMIEC);

rOH2(i)=1*(kOH2*y7(i)*beta7*gamaMIEC-k_OH2*y19(i)*beta7*gamaMIEC);

i_MIEC(i)=F*(la^2)*(rH3(i)+rH4(i)+rO4(i)+2*rO6(i)+rOH2(i));

end

for i in [2:N2-1] do

diff(y4(i))*s'=D4*(y4(i+1)-2*y4(i)+y4(i-1))/dz2^2+(2*r6(i)-
(r7(i)+r9(i)+(r10(i)*deltaVMIEC_deltaSMIEC)+rH3(i)+rH4(i)))*(la+le)^2/(CH_MIECeq*D_ref);

diff(y5(i))*s'=D5*(y5(i+1)-2*y5(i)+y5(i-1))/dz2^2+(r5(i)-
r8(i)+r9(i)+rH3(i))*(la+le)^2/(CH2O_MIECeq*D_ref);

diff(y6(i))*s'=D6*(y6(i+1)-2*y6(i)+y6(i-1))/dz2^2-
(r7(i)+r8(i)+(r11(i)*deltaVMIEC_deltaSMIEC)+rO6(i)+rH4(i))*(la+le)^2/(CO_MIECeq*D_ref);

```

$$\text{diff}(y7(i))*s'=D7*(y7(i+1)-2*y7(i)+y7(i-1))/dz^2+(r7(i)+2*r8(i)-r9(i)-rOH2(i)-rH3(i)+rH4(i))*(la+le)^2/(COH_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y9(i))*s'=D9*(y9(i+1)-2*y9(i)+y9(i-1))/dz^2+r10(i)*(la+le)^2/(CHi_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y12(i))*s'=D12*(y12(i+1)-2*y12(i)+y12(i-1))/dz^2+r11(i)*(la+le)^2/(COx_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y13(i))*s'=D13*(y13(i+1)-2*y13(i)+y13(i-1))/dz^2-r11(i)*(la+le)^2/(CVO_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y15(i))*s'=D15*(y15(i+1)-2*y15(i)+y15(i-1))/dz^2-r10(i)*(la+le)^2/(CV_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y17(i))*s'=D6*(y17(i+1)-2*y17(i)+y17(i-1))/dz^2+(rO4(i)+rO6(i))*((la+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y18(i))*s'=D6*(y18(i+1)-2*y18(i)+y18(i-1))/dz^2+(-rO4(i))*((la+le)^2)/(CO_MIECeq*D_ref);$$

$$\text{diff}(y19(i))*s'=D7*(y19(i+1)-2*y19(i)+y19(i-1))/dz^2+rOH2(i)*((la+le)^2)/(COH_MIECeq*D_ref);$$

end

GUESS

y1=1;

y2=1;

y3=1;

y4=1;

y5=1;

y6=1;

y7=1;

y8=1;

y9=1;

y10=1;

y11=1;

y12=1;

y13=1;

y14=1;

y15=1;

y16=1;

y17=1;

y18=1;

```

y19=1;
INITIAL
#CONDIÇÃO INICIAL
y1(1:N1)=1*exp(f*eta);
y2(1:N1)=1*exp(f*eta);
y3(1:N1)=1*exp(f*eta);
y4(1:N2)=1*exp(f*eta);
y5(1:N2)=1*exp(f*eta);
y6(1:N2)=1*exp(f*eta);
y7(1:N2)=1*exp(f*eta);
y8(1:N1)=1;
y9(1:N2)=1;
y10(1:N1)=1;
y11(1:N1)=1;
y12(1:N2)=1;
y13(1:N2)=1;
y14(1:N1)=1;
y15(1:N2)=1;
y16(1:N1)=1*exp(f*eta);
y17(1:N2)=1*exp(f*eta);
y18(1:N2)=1*exp(f*eta);
y19(1:N2)=1*exp(f*eta);
OPTIONS
TimeStep=20;
TimeEnd=20;
TimeUnit='s';
Dynamic=false;
GuessFile="v13";
DAESolver(File="dassl",RelativeAccuracy=1e-6,AbsoluteAccuracy=1e-8);
NLASolver(File="sundials",RelativeAccuracy=1e-6,AbsoluteAccuracy=1e-8);
end

```

ANEXO 4

Sabendo que:

$$dz_1 = \frac{l_e}{(l_a + l_e)N_1} \quad (\text{A.4.1})$$

$$dz_2 = \frac{l_a}{(l_a + l_e)N_2} \quad (\text{A.4.2})$$

Volume V_1 , no domínio $0 \leq z \leq \Delta z_1$

$$\frac{dC_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\left. \frac{dC_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz_1} \right|_{z=\Delta z_1} - \left. \frac{dC_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz_1} \right|_{z=0} \right) + \left(2r_2(1) - r_3(1) \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} \right) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.3})$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.3) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.105)):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}}(2) - C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{ad}}}(1) \right) - \\ \frac{1}{\Delta z_1} \left(-2r_2(1) + r_3(1) \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} \right) \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} \frac{l_a + l_e}{\left(C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} + \left(2r_2(1) - r_3(1) \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} \right) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \end{aligned} \quad (\text{A.4.4})$$

De maneira análoga a espécie $\text{OH}^-(\text{YSZ})$, pode-se escrever a equação do transporte de massa da espécie $\text{O}^{2-}(\text{YSZ})$:

$$\frac{dC_{\text{O}^{2-}(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{O}^{2-}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\left. \frac{dC_{\text{O}^{2-}(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz_1} \right|_{z=\Delta z_1} - \left. \frac{dC_{\text{O}^{2-}(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz_1} \right|_{z=0} \right) + \left(r_2(1) + r_4(1) \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{YSZ})}} \right) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{\text{O}^{2-}(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.5})$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.5)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.107)):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^{2-}}}{d\tau} &= D_{O_{(YSZ)ad}^{2-}} \frac{1}{\Delta Z_1^2} \left(C_{O_{(YSZ)ad}^{2-}}(2) - C_{O_{(YSZ)ad}^{2-}}(1) \right) - \\ & \frac{1}{\Delta Z_1} \left(r_2(1) + r_4(1) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{O_{(YSZ)eq}^{2-}} \cdot D_{ref}} \right) + \left(-r_2(1) - r_4(1) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{O_{(YSZ)eq}^{2-}} \cdot D_{ref}} \right)^2 \end{aligned} \quad (A.4.6)$$

Para a espécie $H_2O_{(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{H_2O_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\left. \frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{dz_1} \right|_{z=\Delta Z_1} - \left. \frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{dz_1} \right|_{z=0} \right) + \left(r_1(1) - r_2(1) + r_3(1) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.7)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.7)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.109)):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{d\tau} &= D_{H_2O_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta Z_1^2} \left(C_{H_2O_{(YSZ)ad}}(2) - C_{H_2O_{(YSZ)ad}}(1) \right) - \\ & \frac{1}{\Delta Z_1} \left(-r_1(1) + r_2(1) - r_3(1) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right) + \left(r_1(1) - r_2(1) + r_3(1) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(YSZ)}} \right) \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right)^2 \end{aligned} \quad (A.4.8)$$

Para a espécie $O_{(YSZ)}^-$:

$$\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^-}}{d\tau} = D_{O_{(YSZ)ad}^-} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\left. \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^-}}{dz_1} \right|_{z=\Delta Z_1} - \left. \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^-}}{dz_1} \right|_{z=0} \right) \quad (A.4.9)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação(A.4.9)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.111)):

$$\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^-}}{d\tau} = D_{O_{(YSZ)ad}^-} \frac{1}{\Delta Z_1^2} \left(C_{O_{(YSZ)ad}^-}(2) - C_{O_{(YSZ)ad}^-}(1) \right) \quad (A.4.10)$$

Para a espécie $V_{O(YSZ)}^{**}$:

$$\frac{dC_{V_{O(YSZ)ad}^{**}}}{d\tau} = D_{V_{O(YSZ)ad}^{**}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\left. \frac{dC_{V_{O(YSZ)ad}^{**}}}{dz} \right|_{z=\Delta Z_1} - \left. \frac{dC_{V_{O(YSZ)ad}^{**}}}{dz} \right|_{z=0} \right) - r_4(1) \left(\frac{1_a + 1_e}{C_{V_{O(YSZ)eq}^{**}} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.11)$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.11)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (2) - C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (1) \right) - D_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\frac{C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (1) - C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (0)}{\Delta Z_1 / 2} \right) - r_4 (1) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.12})$$

Rearranjando a Equação (A.4.12) e substituindo a condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.113)):

$$\frac{dC_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (2) - 3 \cdot C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (1) + 2 \cdot 1 \right) - r_4 (1) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{V_0^{**}(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.13})$$

Para a espécie $H_i(\text{YSZ})$:

$$\frac{dC_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\left. \frac{dC_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz_1} \right|_{z=\Delta Z_1} - \left. \frac{dC_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz_1} \right|_{z=0} \right) - r_3 (1) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.14})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação(A.4.14)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (2) - C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (1) \right) - D_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\frac{C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (1) - C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{eq}}} (0)}{\Delta Z_1 / 2} \right) - r_3 (1) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.15})$$

Rearranjando a Equação (A.4.15) e substituindo a condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.119)):

$$\frac{dC_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (2) - 3 \cdot C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{ad}}} (1) + 2 \cdot 1 \right) - r_3 (1) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_i(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.16})$$

Para a espécie $O_0^x(\text{YSZ})$:

$$\frac{dC_{O_0^x(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{O_0^x(\text{YSZ})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta Z_1} \left(\left. \frac{dC_{O_0^x(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz} \right|_{z=\Delta z} - \left. \frac{dC_{O_0^x(\text{YSZ})_{\text{ad}}}}{dz} \right|_{z=0} \right) + r_4 (1) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O_0^x(\text{YSZ})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.17})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação(A.4.17)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{O_0^{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{O_0^{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O_0^{(YSZ)ad}}(2) - C_{O_0^{(YSZ)ad}}(1) \right) - D_{O_0^{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{C_{O_0^{(YSZ)ad}}(1) - C_{O_0^{(YSZ)ad}}(0)}{\Delta z_1/2} \right) + r_4(1) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{O_0^{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.18)$$

Rearranjando a Equação (A.4.18) e substituindo a condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.115)):

$$\frac{dC_{O_0^{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{O_0^{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O_0^{(YSZ)ad}}(2) - 3 \cdot C_{O_0^{(YSZ)ad}}(1) + 2 \cdot 1 \right) + r_4(1) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{O_0^{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.19)$$

Para a espécie $V_{(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{V_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{V_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\left. \frac{dC_{V_{(YSZ)ad}}}{dz_1} \right|_{z=\Delta z_1} - \left. \frac{dC_{V_{(YSZ)ad}}}{dz_1} \right|_{z=0} \right) + r_3(1) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.20)$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.20) por diferenças finitas.

$$\frac{dC_{V_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{V_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(C_{V_{(YSZ)ad}}(2) - C_{V_{(YSZ)ad}}(1) \right) - D_{V_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{C_{V_{(YSZ)ad}}(1) - C_{V_{(YSZ)ad}}(0)}{\Delta z_1/2} \right) + r_3(1) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.21)$$

Rearranjando a Equação (A.4.21) e substituindo a condição de contorno em $z=0$ (Equação (3.117)):

$$\frac{dC_{V_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{V_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{V_{(YSZ)ad}}(2) - 3 \cdot C_{V_{(YSZ)ad}}(1) + 2 \cdot 1 \right) + r_3(1) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.22)$$

Volume V generalizado, no domínio $\Delta z_1 < z < \frac{l_e}{(l_a + l_e)} - \Delta z_1$

Onde $V_2 \leq V \leq V_{N1-1}$.

$$\frac{dC_{i(\text{YSZ})\text{ad}}}{d\tau} = D_{i(\text{YSZ})\text{ad}} \left(\frac{dC_{i(\text{YSZ})\text{ad}}}{\Delta z_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{1_a+1_e}-\Delta z_1} - \frac{dC_{i(\text{YSZ})\text{ad}}}{\Delta z_1} \Big|_{z=\Delta z_1} \right) + \sum_{i \in \text{YSZ}} r_j \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{i(\text{YSZ})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.23})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.23) por diferenças finitas:

$$- \frac{D_{i(\text{YSZ})\text{ad}}}{\Delta z_2} (C_{i(\text{YSZ})\text{ad}}(\mathbf{V}) - C_{i(\text{YSZ})\text{ad}}(\mathbf{V}-1)) + \sum_{i \in \text{YSZ}} r_j \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{i(\text{YSZ})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.24})$$

Rearranjando a Equação (A.4.24):

$$\frac{dC_{i(\text{YSZ})\text{ad}}}{d\tau} = \frac{D_{i(\text{YSZ})\text{ad}}}{\Delta z_2} (C_{i(\text{YSZ})\text{ad}}(\mathbf{V}+1) - 2C_{i(\text{YSZ})\text{ad}}(\mathbf{V}) + C_{i(\text{YSZ})\text{ad}}(\mathbf{V}-1)) + \sum_{i \in \text{YSZ}} r_j \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{i(\text{YSZ})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.25})$$

Volume N_1 , no domínio $\frac{l_e}{(1_a + 1_e)} - \Delta z_1 \leq z \leq \frac{l_e}{1_a + 1_e}$

Para a espécie $\text{OH}^-(\text{YSZ})$:

$$\frac{dC_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(d \frac{C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{1_a+1_e}} - d \frac{C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{1_a+1_e}-\Delta z_1} \right) + (-r_{\text{H1}} + r_{\text{OH1}}) + r_{\text{H2}} \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.26})$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.26) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{1_a + 1_e}$ (Equação (3.121)):

$$\frac{dC_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_1} ((-r_{\text{H1}} - r_{\text{OH1}}) + r_{\text{H2}}) \frac{\Delta V_{(\text{YSZ})}}{\Delta S_{(\text{TPB})}} \left(\frac{(1_a + 1_e)}{C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) - D_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} (C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}}(N_1) - C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{ad}}(N_{1-1})) + ((-r_{\text{H1}} - r_{\text{OH1}}) + r_{\text{H2}}) \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{\text{OH}^-(\text{YSZ})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.27})$$

Para a espécie $\text{O}^{2-}(\text{YSZ})$:

$$\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}}{d\tau} = D_{O_{(YSZ)ad}^{-2}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} - \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}-\Delta z_1} \right) - (r_{H_2} + r_{O_1} + r_{O_3} + r_{O_5}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O_{(YSZ)eq}^{-2}} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.28)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.28) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.123)):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}}{d\tau} = & -\frac{1}{\Delta z_1} (r_{H_2} + r_{O_1} + r_{O_3} + r_{O_5}) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \frac{(l_a + l_e)}{\left(C_{O_{(YSZ)eq}^{-2}} \cdot D_{ref} \right)} - D_{O_{(YSZ)ad}^{-2}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}(N_1) - C_{O_{(YSZ)ad}^{-2}}(N_{1-1}) \right) \\ & - (r_{H_2} + r_{O_1} + r_{O_3} + r_{O_5}) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O_{(YSZ)eq}^{-2}} \cdot D_{ref} \right)} \end{aligned} \quad (A.4.29)$$

Para a espécie $H_2O_{(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{H_2O_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{dz} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} - \frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{dz} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}-\Delta z_1} \right) + r_{HI} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.30)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação(A.4.30) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.125)):

$$\frac{dC_{H_2O_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_1} r_{HI} \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \frac{(l_a + l_e)}{\left(C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} - D_{H_2O_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{H_2O_{(YSZ)ad}}(N_1) - C_{H_2O_{(YSZ)ad}}(N_{1-1}) \right) + r_{HI} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_2O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.31)$$

Para a espécie $O_{(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{O_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+1_e}} - \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+1_e} - \Delta z_1} \right) + (r_{O1} - r_{O2}) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.32)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação(A.4.32)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + 1_e}$ (Equação (3.129)):

$$\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_1} (-r_{O1} + r_{O2}) \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \frac{(l_a + l_e)}{\left(C_{O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} - D_{O_{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O_{(YSZ)ad}}(N_1) - C_{O_{(YSZ)ad}}(N_{1-1}) \right) + (r_{O1} - r_{O2}) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O_{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.33)$$

Para a espécie $H_i^{(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{H_i^{(YSZ)ad}}}{d\tau} = D_{H_i^{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{H_i^{(YSZ)ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+1_e}} - \frac{dC_{H_i^{(YSZ)ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+1_e} - \Delta z_1} \right) + r_{HB} \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{H_i^{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.34)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação(A.4.34)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + 1_e}$ (Equação (3.133)):

$$\frac{dC_{H_i^{(YSZ)ad}}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_1} r_{HB} \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \frac{(l_a + l_e)}{\left(C_{H_i^{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} - D_{H_i^{(YSZ)ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{H_i^{(YSZ)ad}}(N_1) - C_{H_i^{(YSZ)ad}}(N_{1-1}) \right) + r_{HB} \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{H_i^{(YSZ)eq}} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.35)$$

Para a espécie $C_{O_{(YSZ)}}^x$:

$$\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}^x}{d\tau} = D_{O_{(YSZ)ad}}^x \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}^x}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+1_e}} - \frac{dC_{O_{(YSZ)ad}}^x}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+1_e} - \Delta z_1} \right) \quad (A.4.36)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.36)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + 1_e}$ (Equação (3.135)):

$$\frac{dC_{O_0^x(YSZ)_{ad}}}{d\tau} = -D_{O_0^x(YSZ)_{ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O_0^x(YSZ)_{ad}}(N_1) - C_{O_0^x(YSZ)_{ad}}(N_{1-1}) \right) \quad (A.4.37)$$

Para a espécie $V_{(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{V(YSZ)_{ad}}}{d\tau} = D_{V(YSZ)_{ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{V(YSZ)_{ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} - \frac{dC_{V(YSZ)_{ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}-\Delta z_1} \right) - r_{HB} \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V(YSZ)_{eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.38)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.38)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.143)):

$$\frac{dC_{V(YSZ)_{ad}}}{d\tau} = -\frac{1}{\Delta z_1} r_{HB} \frac{\Delta V_{(YSZ)}}{\Delta S_{(2PB)}} \frac{(l_a + l_e)}{(C_{V(YSZ)_{eq}} \cdot D_{ref})} - D_{V(YSZ)_{ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{V(YSZ)_{ad}}(N_1) - C_{V(YSZ)_{ad}}(N_{1-1}) \right) - r_{HB} \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{V(YSZ)_{eq}} \cdot D_{ref})} \quad (A.4.39)$$

Para a espécie $C_{VO_0^x(YSZ)}$:

$$\frac{dC_{VO_0^x(YSZ)_{ad}}}{d\tau} = D_{VO_0^x(YSZ)_{ad}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(\frac{dC_{VO_0^x(YSZ)_{ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} - \frac{dC_{VO_0^x(YSZ)_{ad}}}{dz_1} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}-\Delta z_1} \right) \quad (A.4.40)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação(A.4.40)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação(3.127)):

$$\frac{dC_{VO_0^x(YSZ)_{ad}}}{d\tau} = -D_{VO_0^x(YSZ)_{ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{VO_0^x(YSZ)_{ad}}(N_1) - C_{VO_0^x(YSZ)_{ad}}(N_{1-1}) \right) \quad (A.4.41)$$

Volume V_1 , no domínio $\frac{l_e}{l_a + l_e} + \Delta z_2 \leq z \leq \frac{l_e}{l_a + l_e}$

Para a espécie $H_{(MIEC)}$:

$$\frac{dC_{H(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = D_{H(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{H(\text{MIEC})\text{ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{H(\text{MIEC})\text{ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) - (r_{H1} + r_{H2}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.42})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.42)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{H(\text{MIEC})\text{ad}}}{\partial\tau} = D_{H(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2^2} (C_{H(\text{MIEC})\text{ad}}(2) - C_{H(\text{MIEC})\text{ad}}(1)) - D_{H(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{H(\text{MIEC})\text{ad}}(1) - C_{H(\text{MIEC})\text{ad}}(0)}{\Delta z_2/2} \right) - (r_{H1} + r_{H2}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.43})$$

Rearranjando a Equação (A.4.43) e substituindo a condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.145)):

$$\frac{dC_{H(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = D_{H(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{H(\text{MIEC})\text{ad}}(2) - 3 \cdot C_{H(\text{MIEC})\text{ad}}(1) + 2 \cdot 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2\text{PB}}\right) \right) - (r_{H1} + r_{H2}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.44})$$

Para a espécie $O^{2-}(\text{MIEC})$:

$$\frac{dC_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = D_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) \quad (\text{A.4.45})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.45)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}}{\partial\tau} = D_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2^2} (C_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}(2) - C_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}(1)) - D_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}(1) - C_{O^{2-}(\text{MIEC})\text{ad}}(0)}{\Delta z_2/2} \right) \quad (\text{A.4.46})$$

Rearranjando a Equação (A.4.46) e substituindo a condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.147)):

$$\frac{dC_{O^{-2}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{O^{-2}(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O^{-2}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(2) - 3 \cdot C_{O^{-2}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(1) + 2 \cdot 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2\text{PB}}\right) \right) \quad (\text{A.4.47})$$

Para a espécie $\text{OH}^-_{(\text{MIEC})}$:

$$\frac{dC_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) \quad (\text{A.4.48})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.48)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(2) - C_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(1) \right) - D_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(1) - C_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(0)}{\Delta z_2/2} \right) \quad (\text{A.4.49})$$

Rearranjando a Equação (A.4.49) e substituindo a condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.149)):

$$\frac{dC_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(2) - 3 \cdot C_{\text{OH}^-_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(1) + 2 \cdot 1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2\text{PB}}\right) \right) \quad (\text{A.4.50})$$

Para a espécie $\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}$:

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.50)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} = D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(2) - C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(1) \right) - D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(1) - C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(0)}{\Delta z_2/2} \right) \quad (\text{A.4.51})$$

Rearranjando a Equação (A.4.51) e substituindo a condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.151)):

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_1} \left(C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (2) - 3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (1) + 2.1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2\text{PB}}\right) \right) \quad (\text{A.4.52})$$

Para a espécie $\text{O}_{(\text{MIEC})}$:

$$\frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) + (r_{\text{O}_2} + r_{\text{O}_5}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.53})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação(A.4.53)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (2) - C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (1) \right) - D_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (1) - C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (0)}{\Delta z_2 / 2} \right) + (r_{\text{O}_2} + r_{\text{O}_5}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.54})$$

Rearranjando a Equação (A.4.54)e substituindo a condição de contorno em

$$z = \frac{l_e}{l_a + l_e} \quad (\text{Equação (3.153)}):$$

$$\frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (2) - 3 \cdot C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (1) + 2.1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2\text{PB}}\right) \right) + (r_{\text{O}_2} + r_{\text{O}_5}) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{\text{O}_{(\text{MIEC})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.55})$$

Para a espécie $\text{O}^-_{(\text{MIEC})}$:

$$\frac{dC_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) + r_{\text{O}_3} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.56})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.56)) por diferenças finitas.

$$\frac{dC_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(C_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (2) - C_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (1) \right) - D_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (1) - C_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{ad}}} (0)}{\Delta z_2 / 2} \right) + r_{\text{O}_3} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{\text{O}^-_{(\text{MIEC})\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{A.4.57})$$

Rearranjando a Equação (A.4.57) e substituindo a condição de contorno em

$$z = \frac{l_e}{l_a + l_e} \quad (\text{Equação (3.155)}):$$

$$\frac{dC_{O^-(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{O^-(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta Z_2^2} \left(C_{O^-(MIEC)ad}(2) - 3C_{O^-(MIEC)ad}(1) + 2.1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \right) + r_{O_3} \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O^-(MIEC)eq} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.58)$$

Para a espécie $OH_{(MIEC)}$:

$$\frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{d\tau} = D_{OH_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta Z_2} \left(\frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e} + \Delta Z_2} - \frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) \quad (A.4.59)$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.59)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{d\tau} = D_{OH_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta Z_2^2} \left(C_{OH_{(MIEC)ad}}(2) - C_{OH_{(MIEC)ad}}(1) \right) - D_{OH_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta Z_2} \left(\frac{C_{OH_{(MIEC)ad}}(1) - C_{OH_{(MIEC)ad}}(0)}{\Delta Z_2 / 2} \right) \quad (A.4.60)$$

Rearranjando a Equação (A.4.60) e substituindo a condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.157)):

$$\frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{d\tau} = D_{OH_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta Z_1^2} \left(C_{OH_{(MIEC)ad}}(2) - 3C_{OH_{(MIEC)ad}}(1) + 2.1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_{2PB}\right) \right) \quad (A.4.61)$$

Para a espécie $H_i^{X^*} (MIEC)$:

$$\frac{dC_{H_i^{X^*}(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{H_i^{X^*}(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta Z_2} \left(\frac{dC_{H_i^{X^*}(MIEC)ad}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e} + \Delta Z_2} - \frac{dC_{H_i^{X^*}(MIEC)ad}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) - r_{HB} \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{H_i^{X^*}(MIEC)eq} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.62)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.52)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.131)):

$$\frac{dC_{H_i^{x(MIEC)ad}}}{d\tau} = D_{H_i^{x(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{H_i^{x(MIEC)ad}}(2) - C_{H_i^{x(MIEC)ad}}(1) \right) - \left(\frac{1}{\Delta z_2} \Gamma_{HB} \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(2PB)}} \frac{(l_a + l_e)}{\left(C_{H_i^{x(MIEC)eq}} \cdot D_{ref} \right)} \right) - \Gamma_{HB} \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{H_i^{x(MIEC)eq}} \cdot D_{ref} \right)} \quad (A.4.63)$$

Para a espécie $O_{O(MIEC)}^x$:

$$\frac{dC_{O_{O(MIEC)ad}}^x}{d\tau} = D_{O_{O(MIEC)ad}}^x \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{O_{O(MIEC)ad}}^x}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e} + \Delta z_2} - \frac{dC_{O_{O(MIEC)ad}}^x}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) \quad (A.4.64)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.64)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.139)):

$$\frac{dC_{O_{O(MIEC)ad}}^x}{d\tau} = -D_{O_{O(MIEC)ad}}^x \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{O_{O(MIEC)ad}}^x(2) - C_{O_{O(MIEC)ad}}^x(1) \right) \quad (A.4.65)$$

Para a espécie $V_{O(MIEC)}^{**}$:

$$\frac{dC_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}}{d\tau} = D_{V_{O(MIEC)ad}}^{**} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e} + \Delta z_2} - \frac{dC_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) \quad (A.4.66)$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação(A.4.66)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a + l_e}$ (Equação (3.137)):

$$\frac{dC_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}}{d\tau} = -D_{V_{O(MIEC)ad}}^{**} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(2) - C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(1) \right) \quad (A.4.67)$$

Para a espécie $V_{(MIEC)}$:

$$\frac{dC_{V(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = D_{V(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{V(\text{MIEC})\text{ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{V(\text{MIEC})\text{ad}}}{dz_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) + r_{\text{HB}} \frac{(l_a+l_e)^2}{(C_{V(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.68})$$

Aproximando a primeira derivada (primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.68)) por diferenças finitas e substituindo o segundo termo pela condição de contorno em $z = \frac{l_e}{l_a+l_e}$ (Equação (3.141)):

$$\frac{dC_{V(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = D_{V(\text{MIEC})\text{ad}} \frac{1}{\Delta z_2} (C_{V(\text{MIEC})\text{ad}}(1) - C_{V(\text{MIEC})\text{ad}}(2)) - \frac{1}{\Delta z_2} (-r_{\text{HB}}) \frac{\Delta V_{(\text{MIEC})}}{\Delta S_{(2\text{PB})}} \frac{(l_a+l_e)}{(C_{V(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}})} + r_{\text{HB}} \frac{(l_a+l_e)^2}{(C_{V(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.69})$$

Volume V generalizado, no domínio $l_e/(l_a+l_e) + \Delta z_2 < z < 1$

Onde $V_2 \leq V \leq V_{N2-1}$.

$$\frac{dC_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = \frac{D_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{\Delta z_2} \left(\frac{dC_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{\Delta z_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}+\Delta z_2} - \frac{dC_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{\Delta z_2} \Big|_{z=\frac{l_e}{l_a+l_e}} \right) + \sum_{i \in \text{MIEC}} r_j \frac{(l_a+l_e)^2}{(C_{i(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.70})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.70)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = \frac{D_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{\Delta z_2} (C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V+1) - C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V)) - \frac{D_{i(\text{MIEC})}}{\Delta z_2} (C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V) - C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V-1)) + \sum_{i \in \text{MIEC}} r_j \frac{(l_a+l_e)^2}{(C_{i(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.71})$$

Rearranjando a Equação (A.4.71):

$$\frac{dC_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{d\tau} = \frac{D_{i(\text{MIEC})\text{ad}}}{\Delta z_2} (C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V+1) - 2 \cdot C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V) + C_{i(\text{MIEC})\text{ad}}(V-1)) + \sum_{i \in k} r_j \frac{(l_a+l_e)^2}{(C_{i(\text{MIEC})\text{eq}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.72})$$

Volume N2, no domínio $1 - \Delta z_2 \leq z \leq 1$

Para a espécie $H_{(\text{MIEC})}$:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H(MIEC)ad}}{d\tau} = & D_{H(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta Z_2} \left(\left. \frac{dC_{H(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{H(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta Z_2} \right) \\ & + \left(2r_6(N_2) - \left(r_7(N_2) + r_9(N_2) + r_{10}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{H3}(N_2) + r_{H4}(N_2) \right) \right) \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{H(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \end{aligned} \quad (A.4.73)$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.74) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.159)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação(A.4.73)) por diferenças finitas:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H(MIEC)ad}}{d\tau} = & \frac{1}{\Delta Z_2} (2r_6(N_2) - \left(r_7(N_2) + r_9(N_2) + r_{10}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \right. \\ & \left. + r_{H3}(N_2) + r_{H4}(N_2) \right)) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{(1_a + 1_e)}{C_{H(MIEC)eq} D_{ref}} \right) - D_{H(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta Z_2} (C_{H(MIEC)ad}(N_2) - C_{H(MIEC)ad}(N_{2-1})) \\ & + \left(2r_6(N_2) - \left(r_7(N_2) + r_9(N_2) + r_{10}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{H3}(N_2) + r_{H4}(N_2) \right) \right) \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{H(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \end{aligned} \quad (A.4.75)$$

Para a espécie $O^{2-}_{(MIEC)}$:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O^{2-}(MIEC)ad}}{d\tau} = & D_{O^{2-}(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta Z_2} \left(\left. \frac{dC_{O^{2-}(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{O^{2-}(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta Z_2} \right) \\ & - \left(r_7(N_2) + r_8(N_2) + r_{11}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6}(N_2) + r_{H4}(N_2) \right) \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{O^{2-}(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \end{aligned} \quad (A.4.76)$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.77) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.161)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação(A.4.76)) por diferenças finitas:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O^{2-}(MIEC)ad}}{d\tau} = & - \frac{1}{\Delta Z_2} \left(r_7(N_2) + r_8(N_2) + r_{11}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6}(N_2) + r_{H4}(N_2) \right) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{(1_a + 1_e)}{C_{O^{2-}(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \\ & - D_{O^{2-}(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta Z_2} (C_{O^{2-}(MIEC)ad}(N_2) - C_{O^{2-}(MIEC)ad}(N_{2-1})) - \left(r_7(N_2) + r_8(N_2) + r_{11}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} + r_{O6}(N_2) + r_{H4}(N_2) \right) \left(\frac{(1_a + 1_e)^2}{C_{O^{2-}(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \end{aligned} \quad (A.4.78)$$

Para a espécie $OH^-_{(MIEC)}$:

$$\frac{dC_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\left. \frac{dC_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_2} \right) + (r_7(N_2) + 2r_8(N_2) - r_9(N_2) - r_{\text{OH}_2}(N_2) - r_{\text{H}_3}(N_2) + r_{\text{H}_4}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.79})$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.80) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.163)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação (A.4.79)) por diferenças finitas:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{d\tau} &= \frac{1}{\Delta z_2} (r_7(N_2) + 2r_8(N_2) - r_9(N_2) - r_{\text{OH}_2}(N_2) - r_{\text{H}_3}(N_2) + r_{\text{H}_4}(N_2)) \frac{\Delta V_{(\text{MIEC})}}{\Delta S_{(\text{MIEC})}} \frac{(l_a + l_e)}{(C_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \\ &- D_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} (C_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_2) - C_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_{2-1})) + (r_7(N_2) + 2r_8(N_2) - r_9(N_2) - r_{\text{OH}_2}(N_2) - r_{\text{H}_3}(N_2) + r_{\text{H}_4}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{\text{OH}^-(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \end{aligned} \quad (\text{A.4.81})$$

Para a espécie $\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})}$:

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} = D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\left. \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_2} \right) + (r_5(N_2) - r_8(N_2) + r_9(N_2) + r_{\text{H}_3}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.82})$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.79) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.165)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação (A.4.82)) por diferenças finitas:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} &= \frac{1}{\Delta z_2} (r_5(N_2) - r_8(N_2) + r_9(N_2) + r_{\text{H}_3}(N_2)) \frac{\Delta V_{(\text{MIEC})}}{\Delta S_{(\text{MIEC})}} \frac{(l_a + l_e)}{(C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \\ &- D_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2} (C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(N_2) - C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}(N_{2-1})) + (r_5(N_2) - r_8(N_2) + r_9(N_2) + r_{\text{H}_3}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \end{aligned} \quad (\text{A.4.83})$$

Para a espécie $\text{O}_{(\text{MIEC})}$:

$$\frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{d\tau} = D_{\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\left. \frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_2} \right) + (r_{\text{O}_4}(N_2) + r_{\text{O}_6}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{(C_{\text{O}_{(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}})} \quad (\text{A.4.84})$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.85) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.167)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação (A.4.84)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{O_{(MIEC)ad}}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_z} r_{O_4}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O_{(MIEC)eq}} D_{ref}} \right) - D_{O_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta z_z^2} \left(C_{O_{(MIEC)ad}}(N_2) - C_{O_{(MIEC)ad}}(N_{2-1}) \right) + r_{O_4}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O_{(MIEC)eq}} D_{ref}} \right) \quad (A.4.86)$$

Para a espécie $O^-(MIEC)$:

$$\frac{dC_{O^-(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{O^-(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta z_z} \left(\left. \frac{dC_{O^-(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{O^-(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_z} \right) - r_{O_4}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O^-(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \quad (A.4.87)$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.88) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.169)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação (A.4.87)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{O^-(MIEC)ad}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_z} (-r_{O_4}(N_2) + r_{O_6}(N_2)) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O^-(MIEC)eq} D_{ref}} \right) - D_{O^-(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta z_z^2} \left(C_{O^-(MIEC)ad}(N_2) - C_{O^-(MIEC)ad}(N_{2-1}) \right) - (r_{O_4}(N_2) - r_{O_6}(N_2)) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{O^-(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \quad (A.4.89)$$

Para a espécie $OH_{(MIEC)}$:

$$\frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{d\tau} = D_{OH_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta z_z} \left(\left. \frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_z} \right) + r_{OH_2}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{OH_{(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \quad (A.4.90)$$

Substituindo o primeiro termo do lado direito da Equação (A.4.91) pela condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.171)) e aproximando a segunda derivada (segundo termo do lado direito da Equação (A.4.90)) por diferenças finitas:

$$\frac{dC_{OH_{(MIEC)ad}}}{d\tau} = \frac{1}{\Delta z_z} r_{OH_2}(N_2) \frac{\Delta V_{(MIEC)}}{\Delta S_{(MIEC)}} \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{OH_{(MIEC)eq} D_{ref}} \right) - D_{OH_{(MIEC)ad}} \frac{1}{\Delta z_z^2} \left(C_{OH_{(MIEC)ad}}(N_2) - C_{OH_{(MIEC)ad}}(N_{2-1}) \right) + r_{OH_2}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{OH_{(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \quad (A.4.92)$$

Para a espécie $H_1^{x^*}(MIEC)$:

$$\frac{dC_{H_1^{x^*}(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{H_1^{x^*}(MIEC)ad} \left(\left. \frac{dC_{H_1^{x^*}(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{H_1^{x^*}(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_z} \right) + (r_{10}(N_2)) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{H_1^{x^*}(MIEC)eq} D_{ref}} \right) \quad (A.4.93)$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.93)) por diferenças finitas.

$$\frac{dC_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_2) - C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(l)}{\Delta z_2/2} \right) - D_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_2) - C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_{2-1}) \right) + (r_{10}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.94})$$

Rearranjando a Equação(A.4.94) e substituindo a condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.177)):

$$\frac{dC_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}}{d\tau} = D_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_{2-1}) - 3C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{ad}}}(N_2) + 2.1 \right) + (r_{10}(N_2)) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{H_i^{*}(\text{MIEC})_{\text{eq}}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.95})$$

Para a espécie $O_{O(\text{MIEC})}^x$

$$\frac{dC_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}}{d\tau} = D_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x} \left(\frac{dC_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}}{dz_2} \Big|_{z=1} - \frac{dC_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}}{dz_2} \Big|_{z=1-\Delta z_2} \right) + r_{11}(N_2) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{eq}}}^x} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.96})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação(A.4.96)) por diferenças finitas.

$$\frac{dC_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}}{d\tau} = D_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}(N_2) - C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}(l)}{\Delta z_2/2} \right) - D_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}(N_2) - C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}(N_{2-1}) \right) + r_{11}(N_2) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{eq}}}^x} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.97})$$

Rearranjando a Equação (A.4.97) e substituindo a condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.175)):

$$\frac{dC_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}}{d\tau} = D_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}(N_{2-1}) - 3C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^x}(N_2) + 2.1 \right) + r_{11}(N_2) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{O_{O(\text{MIEC})_{\text{eq}}}^x} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.98})$$

Para a espécie $V_{O(\text{MIEC})}^{**}$:

$$\frac{dC_{V_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^{**}}}{d\tau} = D_{V_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^{**}} \left(\frac{dC_{V_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^{**}}}{dz_2} \Big|_{z=1} - \frac{dC_{V_{O(\text{MIEC})_{\text{ad}}}^{**}}}{dz_2} \Big|_{z=1-\Delta z_2} \right) - r_{11}(N_2) \frac{(l_a + l_e)^2}{\left(C_{V_{O(\text{MIEC})_{\text{eq}}}^{**}} \cdot D_{\text{ref}} \right)} \quad (\text{A.4.99})$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação(A.4.99)) por diferenças finitas.

$$\frac{dC_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}}{d\tau} = D_{V_{O(MIEC)ad}}^{**} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(N_2) - C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(1)}{\Delta z_2/2} \right) - D_{V_{O(MIEC)ad}}^{**} \frac{1}{\Delta z_2} \left(C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(N_2) - C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(N_{2-1}) \right) - r_{11}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{V_{O(MIEC)eq}}^{**} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.100)$$

Rearranjando a Equação (A.4.100) e substituindo a condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.173)):

$$\frac{dC_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}}{d\tau} = D_{V_{O(MIEC)ad}}^{**} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(N_{2-1}) - 3 \cdot C_{V_{O(MIEC)ad}}^{**}(N_2) + 2 \cdot 1 \right) - r_{11}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{V_{O(MIEC)eq}}^{**} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.101)$$

Para a espécie $v_{(MIEC)}$

$$\frac{dC_{v(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{v(MIEC)ad} \left(\left. \frac{dC_{v(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1} - \left. \frac{dC_{v(MIEC)ad}}{dz_2} \right|_{z=1-\Delta z_2} \right) - r_{10}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{v(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.102)$$

Aproximando as derivadas (primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (A.4.102)) por diferenças finitas.

$$\frac{dC_{v(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{v(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta z_2} \left(\frac{C_{v(MIEC)ad}(N_2) - C_{v(MIEC)ad}(1)}{\Delta z_2/2} \right) - \frac{D_{v(MIEC)}}{D_{ref}} \frac{1}{\Delta z_2^2} \left(C_{v(MIEC)ad}(N_2) - C_{v(MIEC)ad}(N_{2-1}) \right) - r_{10}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{v(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.103)$$

Rearranjando a Equação (A.4.103) e substituindo a condição de contorno em $z=1$ (Equação (3.179)):

$$\frac{dC_{v(MIEC)ad}}{d\tau} = D_{v(MIEC)ad} \frac{1}{\Delta z_1^2} \left(C_{v(MIEC)ad}(N_{2-1}) - 3 \cdot C_{v(MIEC)ad}(N_2) + 2 \cdot 1 \right) - r_{10}(N_2) \left(\frac{(l_a + l_e)^2}{C_{v(MIEC)eq} \cdot D_{ref}} \right) \quad (A.4.104)$$