

# Modelagem e simulação do mecanismo de redução do oxigênio no cátodo de uma célula a combustível de óxido sólido <sup>1</sup>

Curi, M.O.<sup>1,2</sup>, Secchi, A.R.<sup>1</sup>, Biscaia Junior, E. C.<sup>1</sup>, Furtado, J. G. M.<sup>2</sup>, Ferraz, H. C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ

<sup>2</sup> Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, CEPEL

**Resumo**---A redução de oxigênio na camada condutora mista (iônica e eletrônica) do cátodo de células a combustível do tipo óxido de sólido (CaCOS) ocorre tanto ao longo do caminho da superfície, onde há transporte de oxigênio através de uma fronteira trifásica (3PB) como ao longo do caminho inerente à fronteira bifásica (2PB) existente entre o eletrólito e o condutor misto. A fronteira trifásica é composta pelo eletrodo (cátodo), pelo gás oxigênio e pelo eletrólito, e a bifásica é formada pela interface eletrodo (condutor misto)/eletrólito. A identificação das etapas limitantes das taxas para cada caminho e de suas interações está relacionada à compreensão da cinética do cátodo das CaCOS. Neste trabalho, baseado no artigo original de Mingyang Gong, é desenvolvido um modelo contínuo unidimensional para avaliar a redução do 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 é utilizado para simular a competição entre as diferentes possibilidades de caminhos cinéticos. Resultados em regime permanente e transiente acerca das concentrações de equilíbrio do íon oxigênio na superfície ( $C_{O_2,eq}$ ) e da vacância de oxigênio na região massiva (*bulk*) ( $C_{VMIEC,eq}$ ) ao longo da espessura do eletrodo serão mostrados. Na implementação do método numérico por diferenças deve-se escolher o número de volumes no qual o sistema será dividido. Uma análise de sensibilidade desse parâmetro pode ser considerada como a contribuição do presente trabalho. Sendo assim, a principal diferença entre esse artigo e o trabalho de Gong. Análises em regime permanente das concentrações supracitadas e da região de zona ativa em função do valor do sobrepotencial serão também discutidos.

**Palavras Chaves** — cátodo MIEC, células a combustível de óxido sólido, fenômenos interfaciais, modelagem, simulação, volumes finitos, cinética dos eletrodos.

## I. INTRODUÇÃO

Durante décadas, células a combustível de óxido sólido (CaCOS), do inglês *solid oxide fuel cell* (SOFC), têm sido investigadas como um promissor sistema de conversão de energia com certas vantagens, tais como: elevada eficiência, potencial flexibilidade de combustível e baixa emissão de CO<sub>2</sub> [1]. zircônia estabilizada com ítria (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*) é comumente utilizada como eletrólito estável e econômico. Além disso, vários óxidos com estrutura do tipo perovskita com condutividade mista eletrônica e iônica (MIEC) têm sido considerados para aplicação dos eletrodos da CaCOS [2]. Particularmente quanto ao cátodo, a LSM aparece como um bom condutor de eletricidade, além de ser confiável e barato [3]. Essas características servem como motivação para compreender as reações eletroquímicas fundamentais e desenvolver cátodos mais ativos, tais como (LaSr)CoO<sub>3</sub> - LSC e (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub> - LSCF. Como a maior porção de perda por polarização é oriunda da lenta redução do oxigênio,

esforços têm sido dedicados à investigação e otimização da cinética do cátodo das CaCOS. Deste modo, questões a respeito das etapas limitantes da taxa (RLSs) são importantes para avaliar os caminhos cinéticos e suas relações com a ativação do cátodo [4]. Particularmente para o cátodo formado por LSM o transporte de oxigênio na interface eletrodo/eletrólito é caracterizado por uma baixa condutividade iônica. As RLSs incluem a transferência de carga para o adsorbato oxigênio na região trifásica 3PB como tem sido mostrado nos estudos de impedância CA e polarização CC [4] e [15]. Os mecanismos de transporte de oxigênio sugeridos na literatura mostram que sob a condição de uma corrente catódica há a redução parcial do Mn seguido da formação das vacâncias de oxigênio na LSM [6] e [12]. Além disso, a remoção de espécies passivas na superfície e as características microestruturais, tais como: distribuição das fases constituintes, fração de volume, porosidade, área interfacial específica, contornos de grãos são também consideradas responsáveis pela limitação das taxas de reação do cátodo dos CaCOS. Nesse sentido as incertezas experimentais são reduzidas com o uso de micro-eletrodos para observar RLSs, em função dos parâmetros geométricos bem definidos, e de métodos numéricos destinados à simulação das cinéticas das reações ao longo dos diferentes caminhos.

Atualmente há dois caminhos considerados para a redução de oxigênio em um cátodo MIEC [7], onde ocorre o transporte global de oxigênio: um caminho é a 3PB e o outro é a 2PB entre a fronteira cátodo/eletrólito. O transporte de carga e massa ocorre da seguinte maneira: (i) **difusão do gás para a superfície do eletrodo**; (ii) **reações de troca de oxigênio na superfície**; (iii) **difusão no estado sólido, no *bulk* e na superfície das espécies do gás oxigênio** e (iv) **transferência de carga na 3PB e na 2PB**. Modelos de cátodos com condutividade mista têm sido estudados através das etapas cinéticas das reações eletroquímica e química que ocorrem em (i, ii, iii e iv).

Um modelo contínuo 2PB foi primeiro proposto por Alder, Lane e Steele para analisar a redução de oxigênio no cátodo MIEC [8] e, neste modelo, as reações químicas foram interpretadas como impedâncias para ótimos condutores iônicos, porém não contemplavam completavam condutores iônicos “pobres”, onde as reações nos 3PB dominam. Fleig [7] propôs um modelo unidimensional para a cinética da 2PB considerando a força eletroquímica do potencial da dupla camada da superfície de oxigênio [9] e Mebane [10] desenvolveu um modelo bidimensional a partir do de Fleig, o qual não só comparou a importância das forças eletroquímicas versus a força química para as reações 2PB, como também identificou heterogeneidades geométricas [28]. Por outro lado, para 3PB, Virkar criou dois modelos (unidirecional e bidirecional) para quantificar os efeitos microestruturais sobre

as reações cinéticas na 3PB [11]. Todos esses resultados contribuíram para a compressão das cinéticas de reações no cátodo da SOFC.

Entretanto, há casos freqüentes que os dois caminhos podem coexistir competitivamente, especialmente quando um cátodo MIEC “pobre” pode ser transformado em MIEC com sobrepotencial elevado. Takeda e Siebert primeiro utilizaram modelos semi-empíricos para resumir as contribuições cinéticas de ambos os caminhos para a ativação do cátodo LSM [6]. Como esses modelos são aplicados a cátodos “pobres” MIEC, os quais os caminhos de transição aparecem normalmente durante a ativação, há duas considerações que devem ser levadas em conta: primeiro, as forças químicas para as reações na superfície de oxigênio na condutividade mista (iônica e eletrônica) e o segundo é a transferência de carga por reações interfaciais em uma única etapa. Adler [3] considerou, através de simulações, que o comportamento do eletrodo em regime permanente não pode ser utilizado para prever impedâncias e outros processos físicos transitórios.

Um modelo de difusão unidimensional, baseado no trabalho de Gong *et al.* [13], é desenvolvido nesse estudo para simular a redução de oxigênio no caminho bifásico (2PB) no cátodo MIEC através da cinética de transferência de carga com múltiplas etapas. Esse modelo, desenvolvido por Gong *et al.*, complementa o trabalho de Coffey [14] em dois aspectos: primeiro trata-se da redução global de oxigênio como um processo de transferência de carga de múltiplas etapas, onde não só as taxas de reações interfaciais 2PB e 3PB, mas também as taxas de reação da superfície gás/MIEC são fenomenologicamente analisadas utilizando expressões Butler-Volmer relacionadas à cinética eletroquímica. Os resultados de simulação mostram a relação da concentração da vacância de oxigênio na interface MIEC/eletrolito, ao longo do caminho MIEC e na fronteira MIEC/EC com o desempenho do cátodo da CaCOS. Análises em regime permanente das concentrações e do comportamento da região da zona de reação ativa em função do valor do sobrepotencial serão também discutidos e comparados com os resultados de Gong *et al.* [13].

## II. MODELO FÍSICO

A Fig.1 mostra, de forma esquemática, a redução de oxigênio no cátodo da CaCOS dividido em três mecanismos:

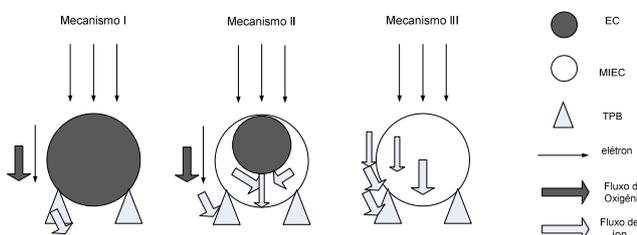


Fig.1: Mecanismos de redução do oxigênio no cátodo da CaCOS.

Mecanismo I  $\rightarrow$  material com baixa condutividade iônica (essencialmente um condutor eletrônico metálico, EC), que representa um tipo de cátodo LSM operando abaixo do sobrepotencial de ativação, o único caminho ativo é a transferência de carga na região de tripla fase, 3PB.

Mecanismo III  $\rightarrow$  descreve um cátodo MIEC com uma boa condutividade iônica, o qual corresponde a um cátodo do tipo LSCF (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>, com a incorporação e difusão do oxigênio adsorvido primeiramente através do mecanismo bifásico, *bulk* 2PB.

No presente estudo o interesse é no Mecanismo II onde a cinética dos eletrodos procede em dois caminhos paralelos. A porção do cátodo no *bulk* perto da fronteira 3PB/2PB essencialmente condutora de elétrons é transformada em uma camada mista MIEC através da troca de vacância de oxigênio. Tal mecanismo se aplica ao cátodo LSM. Deste modo, a redução de oxigênio via 2PB torna-se ativa e complementa a existência de caminhos cinéticos na interface 3PB.

O transporte de oxigênio no cátodo LSM em contato com o eletrólito YSZ é descrito por um modelo físico unidimensional mostrado na Fig. 2.

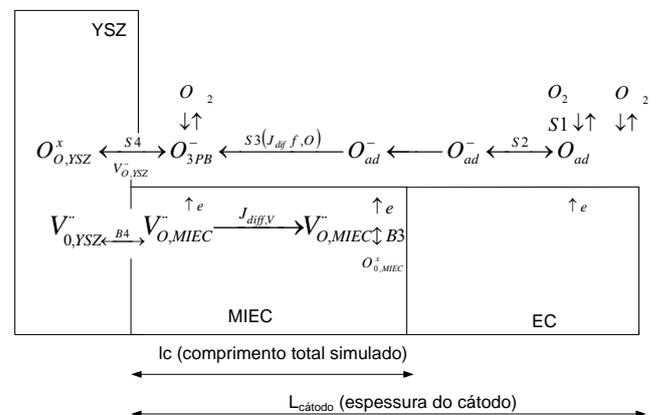
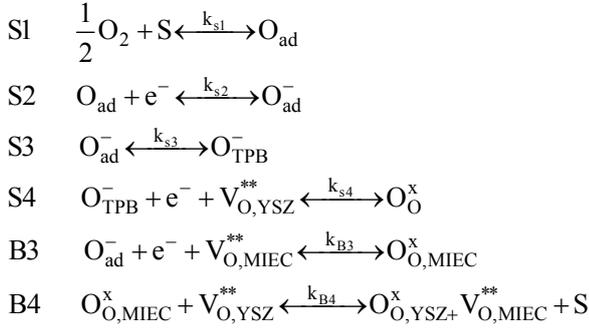


Fig. 2: Descrição do caminho de redução do Oxigênio no cátodo MIEC. (Mingyang Gong, 2011) (Y. Takeda, 1997) (E. Siebert, 1995) (S.B. Adler, 1996) (D.S. Mebane, 2006)

O cátodo consiste em duas camadas: a camada MIEC (porção ativa de LSM com condutividade iônica) próxima a interface 3PB/2PB, onde as etapas da reação (S1-S4, B3-B4) de adsorção, redução e difusão de oxigênio ocorrem em ambos os caminhos 3PB e 2PB; e uma pré-camada essencialmente condutora de elétrons (EC), porção inativa de LSM para a adsorção de oxigênio na superfície (S1). A fronteira de separação das duas camadas ( $x=lc$ ) é definida como o local onde o fluxo *bulk* das vacâncias de oxigênio  $J_{diff,V}$  no MIEC ( $V_{O,MIEC}^{**}$ ) produzido via reação de troca na 2PB aproxima-se do zero. O caminho de superfície 3PB consiste em 4 etapas elementares definidas em S1-S4, com as propriedades físicas correspondentes listadas na Tabela I [13] e [14]. O caminho no *bulk* 2PB corresponde as duas primeiras etapas S1 e S2, que são divididas com a 3PB, seguido por duas etapas adicionais B3 e B4. A análise cinética é baseada nos fundamentos acerca das reações de transferência de carga com múltiplos elétrons, nas quais estes não podem ser transferidos simultaneamente devido à barreira de energia de ativação proibida [13].

O eletrodo é ativado em regiões perto de  $x=0$ , indicado pelo aumento do fluxo da vacância de oxigênio, e menos ativado entre 2 e 3  $\mu$ m da interface MIEC/EC, onde a corrente da 2PB reduz na faixa de mA [13].

As reações químicas e eletroquímicas que ocorrem ao longo do caminho de redução de oxigênio do cátodo de uma CaCOS são descritas a seguir:



S: lado da adsorção superficial.

No cenário físico de redução do oxigênio, há uma fronteira crítica em  $x=lc$  e após esse valor, ou seja em  $x>lc$ , as reações de superfície e de *bulk* não influenciam mais na concentração de vacância de oxigênio. A espessura da zona de reação ativa representa a área do eletrodo que participa da redução de oxigênio. Deste modo, o projeto microestrutural é importante para o bom desempenho do cátodo.

TABELA I  
PARÂMETROS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES.

Parâmetro	Caso 3	Descrição
$D_{b,chem}$	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	Difusividade da vacância no <i>bulk</i>
$D_{s,chem}$	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	Difusividade da vacância na superfície
$C_{VMIEC,eq}$	$1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$	Concentração da vacância de equilíbrio na MIEC
$C_{O_{ad,eq}}^-$	$1 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$	Concentração de oxigênio de equilíbrio na superfície
$r_{s2,0}$	$1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}$	Taxa de troca constante para S2
$r_{b3,0}$	$1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}$	Taxa de troca constante para B3
$r_{b4,0}$	$1 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}$	Taxa de troca constante para B4
$\Delta S/\Delta V$	$1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	Volume - área superficial específica
$\alpha_{3PB}, \alpha_{2PB}, \alpha_S$	0,5	Fator simétrico
$\eta_{3PB}, \eta_{2PB}, \eta_S$	-0,2 V	Sobrepotencial
T	1073 K	Temperatura

Valores de  $C_{VMIEC,eq}$  e  $C_{O_{ad,eq}}^-$  foram determinados a partir das propriedades do material de LSM.

O potencial de equilíbrio do eletrodo de trabalho MIEC é determinado pela equação de Nernst para gases [5]:

$$E_{eq}^{WE} = \text{cte} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}^{WE} \quad (1)$$

Onde  $p_{\text{O}_2}^{WE}$  é a pressão parcial de oxigênio, R é a constante universal dos gases, F é a constante de Faraday.

O potencial de circuito aberto é a diferença entre o potencial do eletrodo de trabalho (WE) e o potencial de referência (RE) [14]:

$$E_{ocv} = E_{eq}^{WE} - E^{RE} = \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}^{WE} - \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}^{RE} \quad (2)$$

O sobrepotencial é definido como a diferença de potencial do eletrodo de trabalho:

$$\eta = E - E_{ocv} = E^{WE} - E_{eq}^{WE} \quad (3)$$

Assumindo que o potencial do eletrodo superficial  $E_s$  é igual ao potencial do eletrodo  $E_{3PB}$ , e que  $E_{3PB} = E_{2PB}$ . Os sobrepotenciais das reações na 2PB e 3PB podem ser definidos como uma medida entre a diferença do potencial do eletrodo e o potencial de circuito aberto, desconsiderando o sobrepotencial do ânodo e a perda de potencial ôhmico [13]:

$$\eta_{3PB} = E_{3PB} - E_{ocv} \quad (4)$$

$$\eta_{2PB} = E_{2PB} - E_{ocv} \quad (5)$$

Similarmente:  $\eta_{3PB} = \eta_{2PB} = \eta_s$ . Separando os sobrepotenciais  $\eta_{3PB}$ ,  $\eta_{2PB}$  e  $\eta_s$  pode-se definir as etapas das taxas das reações consecutivas da superfície 3PB e do *bulk* 2PB como expressões de Butler-Volmer [10].

$$r_{S2} = r_{S2,0} \left\{ \exp(-\alpha_s f \eta_s) - \frac{C_{O_{ad}}^-}{C_{O_{ad,eq}}^-} \exp(1 - \alpha_s) f \eta_s \right\} \quad (6)$$

$$r_{S4} = r_{S4,0} \left\{ \frac{C_{O_{ad}}^-}{C_{O_{ad,eq}}^-} \exp(-\alpha_{3PB} f \eta_{3PB}) - \exp(1 - \alpha_{3PB}) f \eta_{3PB} \right\} \quad (7)$$

$$r_{B3} = r_{B3,0} \left\{ \frac{C_{O_{ad}}^- C_{V,MIEC}}{C_{O_{ad,eq}}^- C_{V,MIEC,eq}} \exp(-\alpha_s f \eta_s) - \exp[-(1 - \alpha_s) f \eta_s] \right\} \quad (8)$$

$$r_{B4} = r_{B4,0} \left\{ \exp(-2\alpha_{2PB} f \eta_{2PB}) - \frac{C_{V,MIEC}}{C_{V,MIEC,eq}} \exp[2(1 - \alpha_{2PB}) f \eta_{2PB}] \right\} \quad (9)$$

Onde  $f$  é o fator térmico definido por  $f = F/RT$ .

### III. FORMULAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO UNIDIMENSIONAL

A modelagem proposta por Gong *et al.* [13] considera as concentrações de oxigênio na superfície  $C_{O_{ad}}^-$  e da vacância na MIEC  $C_{V,MIEC}$  como variáveis independentes. As concentrações das outras espécies são consideradas constantes ou funções dessas duas variáveis independentes. Para o cátodo do tipo LSM com baixa condutividade iônica, as reações de

troca do oxigênio envolvendo a vacância de oxigênio (B3 e B4) podem ser consideradas como sendo limitantes de taxa reacional. Trabalhos de van Heuveln e Jiang também consideram as reações de redução (S2) e de difusão (S3) do oxigênio na superfície como sendo as possíveis etapas limitantes da taxa para a cinética na 3PB no cátodo do tipo LSM. Por esse motivo as etapas S2, S3, B3 e B4 são definidas como limitantes de taxa reacional, e as etapas S1 e S4 permanecem sendo consideradas como reações de quase equilíbrio desconsiderando suas taxas. Esse cenário mostra que as reações eletroquímicas na transição das cinéticas do cátodo na 2PB como sendo a principal contribuição do trabalho de Gong *et al.* [13], diferenciando-o dos outros modelos [14].

#### A. Balanço de massa e condições de contorno

O balanço de massa generalizado é descrito por:

$$\text{acumulação} + \text{advecção} = \text{difusão} + \text{geração}$$

Neste caso, não há o termo advectivo.

$$\text{acumulação} = \text{difusão} + \text{geração}$$

As equações de balanço de massa são construídas para as duas variáveis dependentes utilizando a segunda lei de Fick para difusão na forma conservativa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{O^-,ad}}{\partial t} = D_{S,chem} \left( \frac{\partial^2 C_{O^-,ad}}{\partial x^2} \right) + (r_{S2} - r_{B3}) = D_{S,chem} \left( \frac{\partial^2 C_{O^-,ad}}{\partial x^2} \right) \\ + r_{S2,0} \left\{ \exp(-\alpha_s f \eta_s) - \frac{C_{O^-,ad}}{C_{O^-,ad,eq}} \exp(1 - \alpha_s) f \eta_s \right\} \\ - r_{B3,0} \left\{ \frac{C_{O^-,ad} C_{V,MIEC}}{C_{O^-,ad,eq} C_{V,MIEC,eq}} \exp(-\alpha_s f \eta_s) - \exp[-(1 - \alpha_s) f \eta_s] \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{V,MIEC}}{\partial t} = D_{b,chem} \left( \frac{\partial^2 C_{V,MIEC}}{\partial x^2} \right) - \frac{\Delta S}{\Delta V} r_3 = D_{b,chem} \left( \frac{\partial^2 C_{V,MIEC}}{\partial x^2} \right) \\ - \frac{\Delta S}{\Delta V} r_{B3,0} \left\{ \frac{C_{O^-,ad} C_{V,MIEC}}{C_{O^-,ad,eq} C_{V,MIEC,eq}} \exp(\alpha_s f \eta_s) - \exp[-(1 - \alpha_s) f \eta_s] \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

As condições de contorno são apresentadas a seguir. Em  $x=lc$  e  $x=0$ , onde  $x$  é a espessura do cátodo. Na fronteira entre MIEC/EC,  $x=lc$  (Fig. 2), considera-se o fluxo de oxigênio na superfície igual a zero.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{\Delta V} D_{S,chem} \left( \frac{\partial C_{O^-,ad}}{\partial x} \right)_{x=lc} = (r_{S2} - r_{B3}) \\ r_{S2,0} \left\{ \exp(-\alpha_s f \eta_s) - \frac{C_{O^-,ad}}{C_{O^-,ad,eq}} \exp(1 - \alpha_s) f \eta_s \right\} \\ + D_{b,chem} \left( \frac{\partial C_{V,MIEC}}{\partial x} \right)_{x=lc} \end{aligned} \quad (12)$$

$$C_{V,MIEC,x=lc} = C_{V,MIEC,eq} \quad (13)$$

Na interface MIEC/eletrólito ( $x=0$ ), ignorando a taxa  $r_{S4}$  no equilíbrio, tem-se:

$$C_{O^-,ad,x=0} = C_{O^-,ad,eq} \exp(f \eta_{3PB}) \quad (14)$$

$$D_{b,chem} \left( \frac{\partial C_{V,MIEC}}{\partial x} \right)_{x=0} = -r_{B4} = r_{B4,0} \left\{ \frac{C_{V,MIEC}}{C_{V,MIEC,eq}} \exp[2(1 - \alpha_{2PB}) f \eta_{2PB}] \right. \\ \left. - \exp(-2\alpha_{2PB} f \eta_{2PB}) \right\} \quad (15)$$

#### Análise dos graus de liberdade

graus de liberdade = n° equações - n° variáveis independentes

$$n^\circ \text{ equações} = 2 \times N \text{ (eq. 10 e 11)}$$

N é o número de volumes de segmentação = 40

$$n^\circ \text{ variáveis dependentes} = 2 \left( C_{O^-,ad} \text{ e } C_{V,MIEC} \right) \times N$$

graus de liberdade = 80 - 80 = 0

O sistema em estudo possui grau de liberdade nulo, portanto admite uma única solução para o conjunto de dados determinados.

#### B. Método numérico

Assim como no trabalho original de Gong *et al.* [13] a técnica de volumes finitos foi o método numérico desenvolvido para resolver o sistema de equações diferenciais parciais (10 e 11), juntamente com as condições de contorno (12-15) e os dados da TABELA I. Os dados da TABELA II foram inseridos juntamente com os dados da TABELA I no simulador *Environment for Modeling Simulation Optimization* (EMSO).

Tabela II: Dados para implementação do método numérico no EMSO.

Tempo final de simulação	240* passo de simulação
Passo de simulação	0,00217 s
<i>Sundials</i> *	Resolução de problemas com valor inicial
Número de volumes de segmentação (N)	48
Valores iniciais adotados (t=0)	$C_{O^-,ad,t=0} = C_{O^-,ad,eq} \exp(f \eta_{3PB})$ $C_{V,MIEC,t=0} = C_{V,MIEC,eq}$

\* Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic equation Solvers) é uma biblioteca que contém diversos métodos numéricos para resolução de problemas de valor inicial de EDOs e sistemas algébricos não lineares que podem ser incorporados a um código [16].

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na implementação do método numérico por diferenças deve-se escolher o número de volumes (N) que o modelo proposto será dividido. O desenvolvimento de uma análise de sensibilidade desse parâmetro pode ser considerado como a contribuição do presente trabalho. Sendo assim, a principal diferença entre esse artigo e o trabalho de Gong *et al.* [13]. As Fig. 3 e Fig. 4 mostram a análise de sensibilidade do modelo frente ao N em regime permanente com as

concentrações de equilíbrio da vacância de oxigênio e do íon oxigênio adotadas para o caso 3, a qual se diferencia dos casos 1 e 2 pelas concentrações de equilíbrio da vacância de oxigênio no bulk e do íon oxigênio no MIEC. Para ambas as análises pode-se notar que quanto maior o valor de N menor será a diferença entre os valores médios das concentrações de íon oxigênio adsorvidos no bulk e entre os valores médios das concentrações das vacâncias de oxigênio no MIEC. Observando a Fig. 3 pode-se observar que em x (espessura do eletrodo) próximo a 0, quanto maior é o número de volumes mais próxima a concentração média de íon oxigênio adsorvido estará daquela imposta pela condição de contorno mostrada na equação 14:

$$\frac{C_{O^-,ad} |_{x=0}}{C_{O^-,ad,eq} |_{x=0}} = \exp(f\eta_{3PB}) = 0,1148$$

Observando a Fig. 4, como esperado, em x próximo a 10  $\mu\text{m}$  as concentrações das vacâncias em todos os volumes tendem para o valor médio próximo ao equilíbrio, pois a condição de contorno em  $x=lc$  especifica essa igualdade (equação 13).

A TABELA III mostra as diferenças entre as concentrações normalizadas frente o número de volumes de segmentação do modelo adotando o seguinte critério quantitativo: dobrando-se o valor de N até que a diferença entre as concentrações de vacância no último N fosse menor que 4%. Deste modo o volume de segmentação do modelo adotado foi de 48, pois de acordo com a tabela III  $\Delta N_{(48-24)}$  resulta em  $\Delta(C_{VMIEC} / C_{VMIEC,eq})=0,032$ .

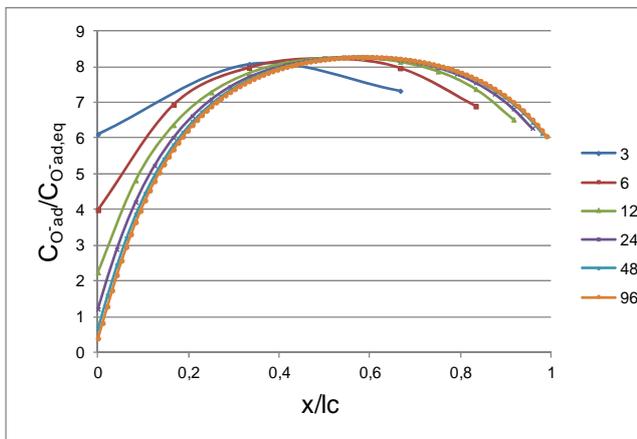


Fig. 3: Análise de sensibilidade da concentração normalizada do íon oxigênio no bulk em relação ao N simulado.

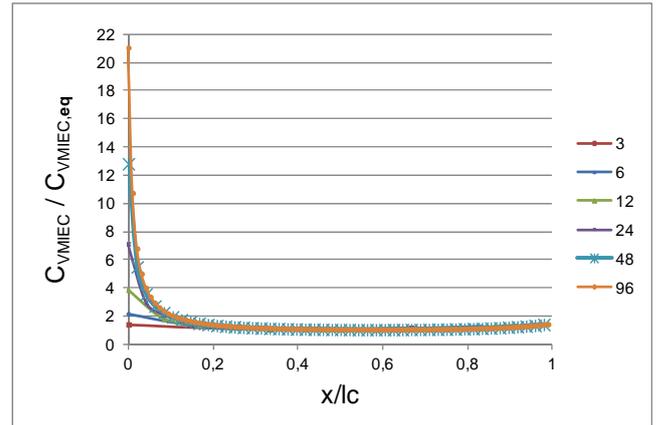


Fig. 4: Análise de sensibilidade da concentração normalizada da vacância de oxigênio no MIEC em relação ao N simulado.

TABELA III:

Diferenças entre as concentrações frente o número de volumes de segmentação do modelo.

$\Delta N$	$\Delta(C_{VMIEC} / C_{VMIEC,eq})$	$\Delta(C_{O^-,ad} / C_{O^-,ad,eq})$
6-3	0,074	0,431
12-6	0,071	0,367
24-12	0,052	0,246
48-24	0,032	0,145
96-48	0,017	0,080

As Fig. 5 e Fig. 6 mostram as concentrações do íon oxigênio na superfície  $C_{O^-,ad}$  e da vacância de oxigênio no bulk  $C_{VMIEC}$  ao longo da espessura do eletrodo para valores adotados no caso 3 (concentrações de equilíbrio do íon oxigênio na superfície  $C_{O^-,eq} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$  e da vacância de oxigênio no bulk  $C_{VMIEC,eq} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ) em regime permanente e em regime transiente, respectivamente. As concentrações das espécies se estabilizam rapidamente, como pode ser observado na Fig. 5, mas analisando a Fig. 6 nota-se oscilações da concentração da vacância de oxigênio até o final da simulação. Resultados do fluxo da vacância de oxigênio do artigo de Gong *et al.* [13] confirmam essa observação na oscilação. Como esperado a concentração da vacância de oxigênio atinge seu valor máximo em regiões próximas a interface MIEC/Eletrólito ( $x=0$  Fig. 2). Análises em regime permanente das concentrações e da região da zona de reação ativa em função do valor do sobrepotencial serão também discutidos.

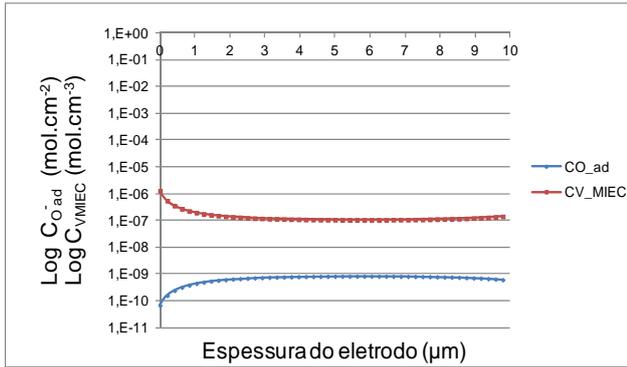


Fig. 5: Concentrações em regime permanente de  $C_{O_{ad}}^-$  e  $C_{VMIEC}$  sobrepotencial -0,2 V. Caso 3:  $C_{O_{eq}}^- = 1 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> e  $C_{V,eq} = 1 \times 10^{-7}$  mol cm<sup>-3</sup>.

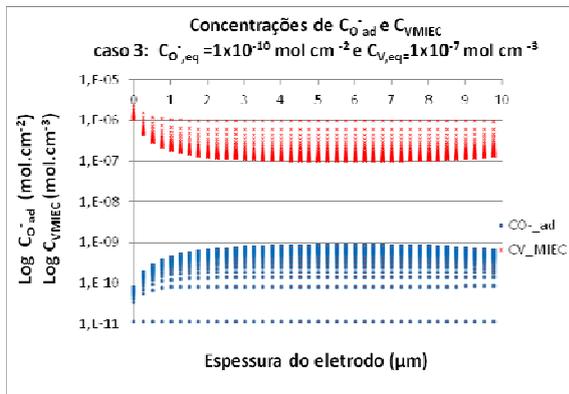


Fig. 6: Concentrações em regime transiente de  $C_{O_{ad}}^-$  e  $C_{VMIEC}$  sobrepotencial -0,2 V. Caso 3:  $C_{O_{eq}}^- = 1 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> e  $C_{V,eq} = 1 \times 10^{-7}$  mol cm<sup>-3</sup>.

As Fig. 7 e Fig. 8 mostram a variação do sobrepotencial para concentrações de vacâncias de oxigênio normalizadas ao longo do eletrodo dos casos 1 e 2. Quanto mais negativo é o sobrepotencial aplicado maior será a diferença entre a concentração da vacância de oxigênio e a concentração da vacância de equilíbrio térmico do mesmo, isso tende a reduzir o desempenho do cátodo.

A zona ativa do caso 1 se difere do caso 2 devido à diferença de 10 vezes da concentração de equilíbrio do íon oxigênio ( $C_{O_{eq}}^-$ ). De acordo com análises de Gong *et al.* [13] a espessura da zona de região ativa pode ser vista a partir de 1 μm para o caso 1 ( $C_{O_{eq}}^- = 1 \times 10^{-11}$ ), o que não foi observado neste trabalho, pois de acordo com a Fig. 7a região de zona ativa encontra-se entre 4 a 7 μm. A Fig. 7 é relativa ao  $N=48$  e em demais  $N$  adotados (3,6, 12, 24 e 96) apresentaram a elevação das contrações em  $x$  próximos a espessura do eletrodo (10 μm). Isso pode ser uma indicação que a concentração de equilíbrio do íon oxigênio adotada para o caso 1 não é adequada.

A Fig. 7 mostra que para o caso 2 ( $C_{O_{eq}}^- = 1 \times 10^{-10}$ ) a região da zona ativa inicia-se em 4 μm, comprovando os resultados apresentados por Gong *et al.* [13].

Comparando a Fig. 7 e a Fig. 8 pode-se observar que o aumento em 10 vezes da concentração de equilíbrio do íon oxigênio aumenta a concentração da vacância de oxigênio fora da 2PB. Isso significa que mudanças nas propriedades dos materiais na superfície não apenas afetam os caminhos na 3PB, mas também a cinética no bulk via ajuste da

concentração da vacância de oxigênio. Esse é um importante resultado a ser relacionado com aspectos e características microestruturais em trabalhos futuros.

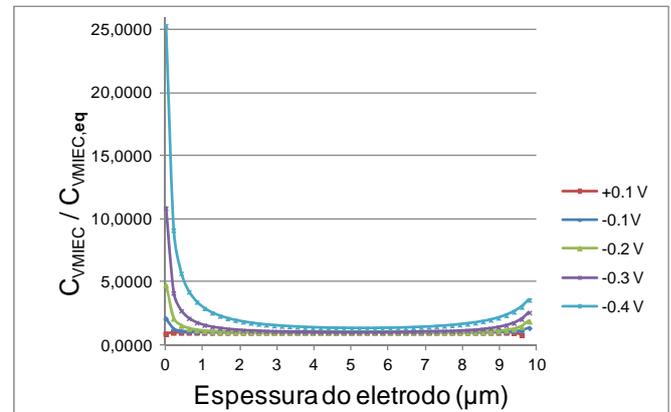


Fig. 7: Concentrações normalizadas da vacância de oxigênio sob diferentes sobrepotenciais. Caso 1:  $C_{O_{eq}}^- = 1 \times 10^{-11}$  mol cm<sup>-2</sup> e  $C_{V,eq} = 1 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-3</sup>.

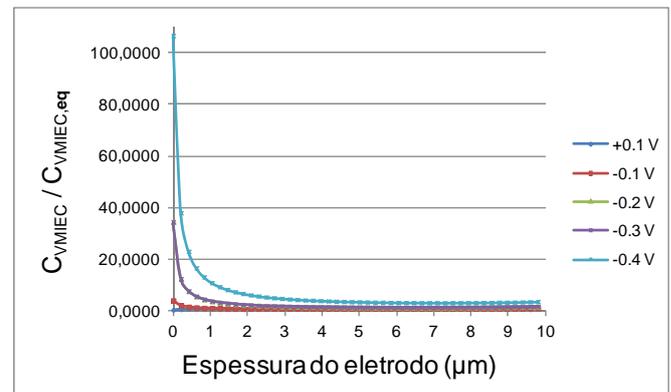


Fig. 8: Concentrações normalizadas da vacância de oxigênio sob diferentes sobrepotenciais. Caso 2:  $C_{O_{eq}}^- = 1 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> e  $C_{V,eq} = 1 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-3</sup>.

## V. CONCLUSÕES

A análise de sensibilidade das concentrações de vacâncias frente ao número de volumes de segmentação do modelo ( $N$ ) pode ser considerada como a contribuição do presente trabalho.

Neste estudo a transferência de carga por múltiplas camadas foi incorporada em um modelo físico unidimensional para o cenário de redução de oxigênio. O modelo demonstrou que as reações de superfície são regidas predominantemente por forças eletroquímicas na 3PB, as quais são controladas por variações nas concentrações das vacâncias de oxigênio em regiões distantes da 3PB. Consequentemente, o aumento da atividade catalítica do material na superfície pode melhorar o desempenho do eletrodo pela extensão da distância da zona de região ativa fora da interface 3PB/2PB.

A concentração da vacância de oxigênio atinge seu valor máximo em regiões próximas a interface MIEC/eletrolito. Aumento da concentração de oxigênio na superfície ocasiona mudanças nas propriedades dos materiais na superfície não apenas afetam os caminhos na 3PB, mas também a cinética na parcela massiva (bulk) do sistema

catódico via ajuste da concentração da vacância de oxigênio.

## VI. REFERÊNCIAS

- [1] N.Q. Minh, T. T. (1995). *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Amsterdã: Elsevier.
- [2] Badwal, S. (2001, Junho 1). Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics* , pp. 39-46.
- [3] Adler, S. B. (2004). Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *American Chemical Society* , pp. 4791-4843.
- [4] Adler, S. (2002, Abril 2). Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes . *Journal of The Electrochemical Society* , pp. 166-172.
- [5] Heuvein, F. H. (1997, Janeiro). Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO<sub>3</sub> on Ytria-Stabilized Zirconia II. Electrode Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society* , pp. 134-140.
- [6] Y. Takeda, R. K. (1997). Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia. *Journal of The Electrochemical Society* , pp. 2656-2661. S.B. Adler, J. L. (1996, Junho 19). Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* , pp. 3554-3564.
- [7] Fleig, J. (2002, Março 20). On the width of the electrochemically active region in mixed conducting solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Source* , pp. 228-238.
- [8] S.B. Adler, J. L. (1996, Junho 19). Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* , pp. 3554-3564.
- [9] Fleig, J. (2005, Abril 12). On the current-voltage characteristics of charge transfer reactions at mixed conducting electrodes on solid electrolytes . *Physical Chemistry Chemical Physics* , pp. 2027-2037.
- [10] D.S. Mebane, M. L. (2006, Agosto). Classical, phenomenological analysis of the kinetics of reactions at the gas-exposed surface of mixed ionic electronic conductors. *Journal of Solid State Electrochemistry* , pp. 575-580.
- [11] A.V. Virkar, J. C. (2000, Junho 1). The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* , pp. 189-198.
- [12] E. Siebert, A. H. (1995, Agosto). Impedance spectroscopy analysis of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>-yttria-stabilized zirconia electrode kinetics. *Electrochimica Acta* , pp. 1741-1753.
- [13] Mingyang Gong, R. S. (2011, Novembro 7). 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* , pp. 204-218.
- [14] G.W. Coffey, L. P. (2003, Julho 1). Competition Between Bulk and Surface Pathways in Mixed Ionic Electronic Conducting Oxygen Electrodes . *Journal of The Electrochemical Society* , pp. 1139-1151.
- [15] Byung-Kook Lee, S.-M. B.-H. (5 de December de 2012). Characterization of electrode polarization losses in solid oxide fuel cells: Impedance spectroscopy involving spatially-limited electrode geometry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , pp. 496-503.
- [16] Campos, R. S. (Junho de 2011). Ferramentas WEB para descrição e simulação de modelos de células cardíacas. Dissertação de Mestrado. Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.