

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANA KAORI DE OLIVEIRA OUBA

DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UMA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM GEOMETRIA CILÍNDRICA PLANAR

PONTA GROSSA
2023

ANA KAORI DE OLIVEIRA OUBA

DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UMA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM GEOMETRIA CILÍNDRICA PLANAR

Tese apresentada para a obtenção do título de
Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais na
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio
Chinelatto

Coorientador: Prof. Dr. Ivo Neitzel

PONTA GROSSA
2023

O93 Ouba, Ana Kaori de Oliveira
Desenvolvimento da Simulação Computacional de uma Célula a Combustível
de Óxido Sólido com Geometria Cilíndrica Planar / Ana Kaori de Oliveira Ouba.
Ponta Grossa, 2023.
132 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

Coorientador: Prof. Dr. Ivo Neitzel.

1. Célula - combustível. 2. Espectroscopia - impedância. 3. Curva de
polarização. 4. Densidade - potência. 5. Simulação computacional. I. Chinelatto,
Adriana Scoton Antonio. II. Neitzel, Ivo. III. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

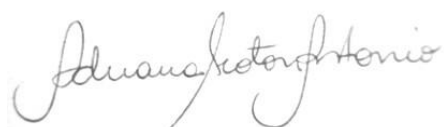
CDD: 620.11

ANA KAORI DE OLIVEIRA OUBA

DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UMA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM GEOMETRIA CILÍNDRICA PLANAR

Tese aprovada como requisito para a obtenção do título de doutora no programa
Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

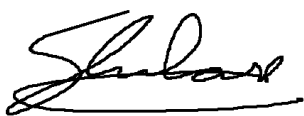
Ponta Grossa, 05 de abril de 2023



Adriana Scoton Antonio Chinelatto -
Orientadora
Dra. em Ciência e Engenharia dos
Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa –
UEPG



Ivo Neitzel - Coorientador
Dr. em Engenharia Química
Centro Universitário de Telêmaco Borba -
UNIFATEB



Evaldo Toniolo Kubaski
Dr. em Engenharia e Metalúrgica e de
Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG



Francisco Carlos Serbena
Dr. em Department of Materials
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG



Marilena Valadares Folgueras
Dra. em Engenharia Mecânica
Universidade do Estado de Santa
Catarina - UDESC



Daniel Thomazini
Dr. em Engenharia Elétrica
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Para minha mãe Edith, meu pai José e minha filha Sophia

AGRADECIMENTOS

A minha filha Sophia, que é o principal motivo para eu chegar até aqui.

A minha mãe Edith, que sempre acreditou em mim e nunca hesitou em me ajudar e me apoiar em todos os momentos da minha vida.

Ao meu pai José, que mesmo não estando mais aqui, me deu suporte e me ensinou a nunca desistir.

A minha orientadora Dra. Adriana, por ser uma orientadora dedicada e, acima de tudo, ser minha amiga e arranjar soluções profissionais e pessoais. Obrigada por nunca desistir de mim.

Ao professor Dr. Ivo, por aceitar esse desafio sem hesitar. Sua contribuição foi fundamental.

Às minhas amigas Alana, Franciele, Janaína, Jessyca, Camila e Graziela, que sempre torceram por mim e me ajudaram mesmo sem perceber.

Ao meu namorado Igor, amor vincil omnia.

Aos meus amigos cadetes Alyne Alves, Ingrid, Aline, Marochi, Sabrina, Mesquita (e demais cadetes da 2ª Cia) pelo carinho, companheirismo, motivação, força e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPGCEM-UEPG, pelo apoio e colaboração.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais.

A CAPES pelo suporte financeiro desta pesquisa.

A Faculdade de Telêmaco Borba, que juntamente com o auxílio do professor Dr. Ivo, permitiu o uso do programa comercial utilizado neste trabalho.

A todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.
(George Bernard Shaw)

RESUMO

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são dispositivos que convertem energia química de um combustível diretamente em elétrica e têm se mostrado uma boa alternativa devido a sua alta eficiência e por produzirem uma energia limpa. No entanto, existem dificuldades, como por exemplo a alta temperatura de operação (em torno de 1000°C), que limitam a escolha de materiais e reduzem a vida útil do dispositivo devido à degradação térmica e corrosão dos materiais. Isto dificulta e encarece a construção de sistemas de energia utilizando SOFCs. Diante dos vários desafios para o desenvolvimento de novas composições, tornou-se grande o interesse em resolver problemas por meio da simulação computacional, a qual permite a aceleração do funcionamento das SOFCs, possibilita prever possíveis acidentes, tais como colapso do sistema, que ocorreriam durante a implementação de sistema real, além de poupar recursos econômicos, pois dispensa a construção de protótipos para testes. A modelagem da célula SOFC pode ser estudada em função dos fenômenos de transporte em fluidos feita pelo método de elementos finitos. A curva geral de corrente-tensão de uma célula eletroquímica, conhecida como curva de polarização, depende dos meios pelos quais a corrente ou a tensão são alteradas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver a simulação da operação de uma SOFC para obter os dados de desempenho da mesma, a partir de dados experimentais. Para obtenção dos dados experimentais, foi realizada a confecção de uma SOFC com eletrólito de YSZ 8% mol e eletrodos de Ni-YSZ (1:1) e LSM ($x = 0,2$), sendo eles o anodo e catodo, respectivamente. A composição escolhida possui dados consolidados na literatura, uma vez que o objetivo é propor o modelo computacional com dados confiáveis. As amostras foram caracterizadas por ensaios de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (EI), de forma a fornecer valores e parâmetros experimentais para a construção e validação do modelo computacional. Em seguida, foram desenvolvidas duas simulações computacionais, utilizando o programa *COMSOL Multiphysics®*, baseadas na mesma interface (distribuição de corrente secundária). A primeira simulação foi a espectroscopia de impedância (EI) eletroquímica do eletrólito de YSZ, a qual permitiu validar as equações selecionadas e comparar com a análise de EI realizada experimentalmente. Em seguida, foi desenvolvida a simulação de operação da SOFC, a qual permitiu obter a curva de polarização, a distribuição da fração molar dos gases nos eletrodos e a curva de densidade de potência. Para esta segunda simulação, também foram utilizados dados experimentais e dados da literatura para fins de comparação e validação da simulação. A partir dos resultados obtidos, é possível afirmar que as duas simulações computacionais desenvolvidas convergiram para soluções razoáveis e podem ser utilizadas para prever o funcionamento de SOFCs com geometria cilíndrica planar em uma vasta gama de condições de operação.

Palavras-chave: célula a combustível; espectroscopia de impedância; curva de polarização; densidade de potência; simulação computacional.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are devices that convert chemical energy from a fuel directly into electrical energy and they demonstrated to be a good alternative due to their high efficiency and for producing clean energy. However, there are difficulties, such as the high operating temperature (around 1000°C), which limit the choice of materials and reduce the useful life of the device due to thermal degradation and corrosion of the materials. This makes it difficult and expensive to build systems using SOFCs. In the face of these challenges, the interest in solving problems through computer simulation has become great, which allows the acceleration of the system's operation, makes it possible to predict possible accidents that would occur during the implementation of a real system, in addition to saving economic resources, as it does not require building prototypes for testing. The modeling of the SOFC cell can be studied as a function of the transport phenomena in fluids made by the finite element method. The general current-voltage curve of an electrochemical cell, known as the polarization curve, depends on the means by which the current or voltage is changed. Therefore, the aim of this work was to develop a simulation of the operation of a SOFC to obtain the performance data of the same, from experimental data. To obtain the experimental data, a SOFC was made with 8% mol YSZ electrolyte and Ni-YSZ (1:1) and LSM ($x = 0.2$) electrodes, being the anode and cathode, respectively. The chosen composition has consolidated data in the literature, since the objective is to propose the computational model with reliable data. The composition was characterized by tests of apparent density (AD), apparent porosity (AP), scanning electron microscopy (SEM) and impedance spectroscopy (IS), in order to provide values and experimental parameters for the construction and validation of the computational model. Then, two computer simulations were developed, using the COMSOL Multiphysics® programa, based on the same interface (secondary current distribution). The first simulation was electrochemical impedance (IS) spectroscopy of the YSZ electrolyte, which allowed the validation of the selected equations and comparison with the EI analysis performed experimentally. Then, the SOFC operation simulation was developed, which allowed to obtain the polarization curve, the distribution of the molar fraction of the gases in the electrodes and the power density curve. For this second simulation, experimental data and literature data were also used to compare and validate the simulation. From the results obtained, it is possible to state that the two computer simulations developed converged to reasonable solutions and can be used to predict the operation of SOFCs with planar cylindrical geometry in a wide range of operating conditions.

Keywords: fuel cell; impedance spectroscopy; polarization curve; power density; computer simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Bateria voltaica gasosa de Grove – primeiro protótipo de uma célula a combustível	25
Figura 2 – Esquema da célula combustível convencional	27
Figura 3 – Micrografia da seção transversal de uma SOFC desenvolvida pela Siemens Westinghouse	30
Figura 4 – Esquema de uma SOFC planar operando com hidrogênio puro como combustível	31
Figura 5 – Óxido de zircônia estabilizada com ítria utilizado em eletrólitos de SOFC	32
Figura 6 – Desenho esquemático da TPB	34
Figura 7 – Projetos de SOFC (a) tubular e (b) planar	36
Figura 8 – Protótipo de uma pilha de SOFC retangular	37
Figura 9 – Elétrons (e^-) e buracos (b^+) em uma banda de energia de material semiconductor: (a) zero absoluto (0 K) e (b) acima de 0 K.	38
Figura 10 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização do problema a analisar	43
Figura 11 – Simplificação do domínio e do contorno nos casos axissimétricos	43
Figura 12 – Exemplo de construção da malha matemática para uma SOFC	44
Figura 13 – Construção da malha na seção transversal do modelo de referência	44
Figura 14 – Construção da malha no modelo tridimensional de referência	45
Figura 15 – Espectro de impedância idealizado: I) semicírculo associado ao interior dos grãos, II) semicírculo associado aos contornos de grãos; III) semicírculo associado aos eletrodos	73
Figura 16 – Curvas de polarização de uma SOFC com catodo de LSM, eletrólito de YSZ e anodo de Ni-YSZ a 800°C. As polarizações são indicadas nas faixas típicas de corrente onde são observadas	81
Figura 17 – Fluxograma da preparação das amostras para EI	88
Figura 18 – Fluxograma da formação e aplicação da suspensão	90
Figura 19 – Geometria cilíndrica planar em um espaço 3D: (a) vista em perspectiva superior, (b) vista em perspectiva inferior; (c) vista lateral	93
Figura 20 – Geometria cilíndrica planar em um espaço 3D	95
Figura 21 – Construção da malha no modelo tridimensional de referência	96

Figura 22 – DRX da composição YSZ.....	102
Figura 23 – DRX da composição LSM	103
Figura 24 – DRX da composição NiO/YSZ.....	104
Figura 25 – DRX da composição Ni/YSZ	104
Figura 26 – DRX da composição Ni/YSZ	105
Figura 27 – Micrografia do eletrólito de YSZ: (a) imagem da espessura da amostra de YSZ; (b) e (c) imagens com diferentes aumentos	107
Figura 28 – Micrografia do catodo de LSM com diferentes aumentos	108
Figura 29 – Micrografia do anodo de NiO/YSZ com diferentes aumentos	109
Figura 30 – Micrografia do anodo de Ni/YSZ com diferentes aumentos	109
Figura 31 – Micrografia da célula de LSM, YSZ e Ni/YSZ com os valores de espessura das camadas	111
Figura 32 – Micrografia da célula de LSM, YSZ e Ni/YSZ a) interface entre LSM e YSZ; b) interface entre YSZ e Ni/YSZ	112
Figura 33 – Nyquist Impedance vs. Ground ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para interface de distribuição de corrente secundária em comparação com o valor experimental	113
Figura 34 – Resultado da simulação das curvas de polarização da SOFC para os valores de condutividade teórico e o experimental para o eletrólito.	114
Figura 35 – Fração molar de oxigênio para os (a) dados experimentais e (b) dados teóricos.....	116
Figura 36 – Fração molar de hidrogênio para os (a) dados experimentais e (b) dados teóricos.....	116
Figura 37 – Resultado da simulação das curvas de potência da SOFC para os valores de condutividade teórico e o experimental para o eletrólito.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: AFC, PEMC, PAFC, MCFC e SOFC.	28
Tabela 2: Poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI), trabalho máximo obtenível ($W_{\max}$) e eficiência ideal da combustão para alguns combustíveis a 298 K e 1 bar de pressão	40
Tabela 3: Domínios de modelação aplicáveis na caracterização de problemas de acordo com o dimensionamento	42
Tabela 4: Número de nós de cálculos por cada domínio considerado em SOFC	45
Tabela 5: Leis e equações auxiliares aplicáveis à modelação de SOFC	48
Tabela 6: Valores de V_r , ΔG^F e $\eta_{\max}$ para água em diferentes temperaturas	62
Tabela 7: Reagentes usados na produção da perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	85
Tabela 8: Parâmetros de sinterização dos componentes da SOFC	86
Tabela 9: Parâmetros geométricos utilizados para construção do modelo 3D	93
Tabela 10: Parâmetros utilizados na interface de distribuição secundária	94
Tabela 11: Parâmetros operacionais da SOFC	96
Tabela 12: Parâmetros mássicos da SOFC	97
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos da SOFC	98
Tabela 14: Parâmetros dos materiais da SOFC	99
Tabela 15: Parâmetros dimensionais da SOFC	99
Tabela 16: Comparação entre os dados teóricos e experimentais utilizados na simulação da curva de polarização, curva de potência e fração molar dos gases ..	100
Tabela 17: Valores de condutividade total em S/m para as amostras de YSZ, LSM e Ni/YSZ	110

LISTA DE SÍMBOLOS

Δi_{avg}	Amplitude de perturbação
$\partial\Omega$	Área de fronteira entre o eletrólito e o eletrodo
A_{H_2}	Atividade do reagente H_2
A_{O_2}	Atividade do reagente O_2
A_{H_2O}	Atividade do produto H_2O
A	Área
b^+	Buracos
$T\Delta S_F$	Calor irreversível
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
E	Carga de um elétron ($\approx -1,60 \times 10^{-19}$ C)
q	Carga elétrica do portador de carga
α	Coeficiente de atividade das reações de redução e oxidação
D_i	Coeficiente de difusão
D_{ij}	Coeficiente de difusão binária
$D_{H_2-H_2O}^{ref}$	Coeficiente de difusão
$D_{O_2-H_2O}^{ref}$	Coeficiente de difusão
$D_{O_2-N_2}^{ref}$	Coeficiente de difusão
$D_{H_2O-N_2}^{ref}$	Coeficiente de difusão
$D_{H_2}^M$	Coeficiente de difusão de H_2 na mistura
$D_{H_2O}^M$	Coeficiente de difusão de H_2O na mistura
$D_{H_2}^P$	Coeficiente de difusão de H_2 em meios porosos
$D_{H_2O}^P$	Coeficiente de difusão de H_2O em meios porosos
$D_{O_2}^N$	Coeficiente de difusão de O_2 no nitrogênio
$D_{O_2}^P$	Coeficiente de difusão de oxigênio no meio poroso
α_a	Coeficiente de transferência de carga anódica
α_c	Coeficiente de transferência de carga catódica
μ_u	Coeficiente de utilização de combustível
$\xi_{1,2,3,4}$	Coeficiente paramétrico que varia para cada modelo de célula
c_{O_2}	Concentração de oxigênio no catodo

c_{O_2ref}	Concentração de referência de O ₂ no catodo
c_{H_2ref}	Concentração de referência de H ₂ no anodo
c_{H_2Oref}	Concentração de referência H ₂ O no anodo
$C_{V_{\dot{O}}}$	Concentração de vacâncias de oxigênio
c_i	Concentração do íon i
C	Concentração molar
c_{tot}	Concentração molar total
σ	Condutividade
σ_{cc}	Condutividade do coletor de corrente
σ_s	Condutividade do eletrodo
σ_l	Condutividade do eletrólito
σ_s^{eff}	Condutividade efetiva do eletrodo
σ_l^{eff}	Condutividade efetiva do eletrólito
$\sigma_{s,a}^{eff}$	Condutividade efetiva anodo
$\sigma_{s,c}^{eff}$	Condutividade efetiva catodo
$\sigma_{s,a}$	Condutividade eletrônica do anodo
$\sigma_{s,c}$	Condutividade eletrônica do catodo
σ_i	Condutividade eletrônica do interconector
F	Constante de Faraday (96485 C/mol)
k	Constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
A e B	Constantes intrínsecas ao eletrocatalisador empregado
R	Constante universal dos gases
B	Constante que depende dos reagentes e seu estado de operação
$\dot{m}_H$	Consumo de hidrogênio
$\dot{m}_{O_2}$	Consumo de oxigênio
i	Corrente elétrica gerada pelo fluxo de elétrons ou densidade de corrente real
ρ_{H_2O}	Densidade da água
Q	Densidades das fontes de corrente
i_{loc}	Densidade de corrente de transferência de carga local
$i_{loc,m}$	Densidade de corrente de transferência de carga para reação m

i_0	Densidade de corrente de troca
i_0^{ref}	Densidade de corrente de troca de referência
i_a	Densidade de corrente de troca no anodo
i_c	Densidade de corrente de troca no catodo
i_l	Densidade de corrente em um eletrólito
$i_{m\acute{a}x}$	Densidade de corrente máxima do combustível
$i_{s,average}$	Densidade de corrente média no eletrodo
$\dot{N}_{H_2O}$	Densidade de vazão molar de água
$\dot{N}_{H_2}$	Densidade de vazão molar de hidrogênio
$\dot{N}_{O_2}$	Densidade de vazão molar de oxigênio
$\dot{N}_T$	Densidade de vazão molar total
ρ	Densidade do fluido
kd	Difusividade de referência
η	Eficiência
$\eta_{m\acute{a}x}$	Eficiência máxima
η	Eficiência teórica ideal
CPE	Elemento de fase constante
dA_A	Elemento diferencial de área do anodo
dA_C	Elemento diferencial de área do catodo
e^-	Elétrons
E_f	Energia de Fermi
E_a	Energia de ativação
ΔG_F	Energia livre de Gibbs de formação
ΔH_F	Entalpia de formação molar
h_r	Entalpia dos reagentes a condições de referência (kJ/mol)
h_p	Entalpia dos produtos a condições de referência (kJ/mol)
S_r	Entropia dos reagentes a condições de referência (kJ/mol.K)
S_p	Entropia dos produtos a condições de referência (kJ/mol.K)
E	Espessura da amostra
l	Espessura do eletrólito

$\dot{m}_{Ar}$	Fluxo de massa de ar
N_i	Fluxo total de espécies i
w	Fração de massa das espécies i e j
w_{H_2ent}	Fração de massa de entrada de H_2
$w_{H_2O_{ent}}$	Fração de massa de entrada de H_2O
$w_{O_2_{ent}}$	Fração de massa de entrada de O_2
w_{H_2ref}	Fração de massa de entrada de H_2 no anodo
w_{H_2Oref}	Fração de massa entrada de H_2O no catodo
w_{O_2ref}	Fração de massa de entrada de O_2 no catodo
X_i	Fração molar da espécie i
$X_{H_2O}^P$	Fração molar de água
$X_{H_2O}^A$	Fração molar de água na superfície do anodo
$X_{H_2}^M$	Fração molar de entrada de H_2 no anodo
X_{O_2}	Fração molar de entrada de O_2 no catodo
X_{H_2}	Fração molar de H_2
$X_{H_2}^M$	Fração molar de H_2 na mistura de gases
$X_{H_2}^A$	Fração molar de H_2 na superfície do anodo
$X_{H_2}^P$	Fração molar de H_2 na superfície do eletrodo
$X_{H_2O}^M$	Fração molar de H_2O na mistura de gases
X_{O_2}	Fração molar de O_2
$X_{O_2}^M$	Fração molar de O_2 na mistura
$X_{O_2}^C$	Fração molar de O_2 na superfície do catodo
$X_{O_2}^P$	Fração molar de O_2 na superfície do eletrodo
θ	Fração volumétrica do sólido
Q	Fonte de corrente de elétrons da mistura
Q_l	Fonte de corrente de íons no eletrólito (A/m^3)
Q_s	Fonte de corrente de elétrons no eletrodo (A/m^3)
Q_m	Fonte de massa
Q_{br}	Fonte de massa do coletor
EM	Força eletromotriz

$\nabla \cdot i$	Gradiente da densidade de corrente
$\nabla \cdot i_s$	Gradiente da densidade de corrente do eletrodo
$\nabla \cdot i_l$	Gradiente da densidade de corrente do eletrólito
$\frac{dX_{H_2}}{dr}$	Gradiente de concentração de H_2
$\nabla \phi_l$	Gradiente do potencial eletrolítico
Z_{Im}	Impedância imaginária
Z_{Re}	Impedância real
H^+	Íons de hidrogênio
OH^-	Íons hidroxila
$(m_{H_2})_{reage}$	Massa de hidrogênio que reage
ρ	Massa específica da mistura gasosa
m_i	Massa imersa
M_{H_2}	Massa molecular do H_2
M_{O_2}	Massa molecular do O_2
m_s	Massa seca
$(m_{H_2})_{entra}$	Massa total que entra na célula
m_u	Massa úmida
$u_{m,i}$	Mobilidade de i na mistura m
μ	Mobilidade dos portadores de carga
ΔG_F^0	Mudança de ΔG_F a 100 kPa (pressão) e 25°C
N	Número de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
η_{ativ}	Perdas devidas ao potencial de ativação
η_{ohm}	Perdas devidas ao potencial ôhmico
η_{int}	Perdas por correntes internas
η_{pass}	Perdas por passagem direta de combustível
η_R	Perdas por polarização ôhmica
η_A	Perdas por polarização por ativação
η_C	Perdas por polarização por concentração
$perm_a$	Permeabilidade do anodo
$perm_c$	Permeabilidade do catodo

k	Permeabilidade do meio
K	Permeabilidade do meio poroso
M	Peso molecular do gás
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
V_{pol}	Polarização inicial da célula
ε	Porosidade do meio
ε_A	Porosidade no anodo
ε_C	Porosidade no catodo
P_S	Potência
η	Potencial de ativação
E_{eqa}	Potencial de equilíbrio do anodo
E_{eqc}	Potencial de equilíbrio do catodo
$E_{eq,m}$	Potencial de equilíbrio para a reação m
$\nabla\phi_s$	Potencial eletrônico da matriz sólida
ϕ_s	Potencial do eletrodo
ϕ_l	Potencial do eletrólito
$\phi_{l,bnd}$	Potencial do eletrólito na fronteira entre o eletrólito e o eletrodo
$\nabla\phi_l$	Potencial iônico
E^0	Potencial padrão da reação global para sistemas reversíveis eletroquímicos fora do estado de equilíbrio
p	Pressão
p_A	Pressão absoluta padrão
p_{amb}	Pressão ambiente
p_{atm}	Pressão atmosférica
p_{comb}	Pressão de entrada do combustível
p_{oxi}	Pressão de entrada do oxidante
P_{ref}	Pressão de referência
p_{ext}	Pressão externa
p_A	Pressão no anodo
P_C	Pressão no catodo

p_{H_2}	Pressão parcial de gás hidrogênio (atm)
p_{O_2}	Pressão parcial de gás oxigênio (atm)
X_{H_2O}	Pressão parcial de H_2O
dp_a	Queda de pressão no anodo
dp_c	Queda de pressão no catodo
r_p	Raio do poro
$C_R = C_r/C_{ref}$	Razão de concentração da parcela redutora
$C_O = C_o/C_{ref}$	Razão de concentração da parcela oxidante
λ_a	Razão estequiométrica do ar no anodo
λ_c	Razão estequiométrica do hidrogênio no catodo
λ	Razão estequiométrica para acertar o balanceamento
R_s	Resistência a passagem de elétrons nos eletrodos
R_{cg}	Resistência do contorno de grão
R_{el}	Resistência do eletrodo
R_l	Resistência do eletrólito à passagem de íons
R_g	Resistência do grão
R_i	Resistência dos interconectores
R_t	Resistência efetiva da célula
R	Resistência elétrica
ρ_l	Resistividade do eletrólito
ρ	Resistividade
H	Sobrepotencial de ativação
n	Superfície normal
R_i	Taxa de reação para quantificar o consumo ou a produção de espécies produzidas pelas reações eletroquímicas
$R_{i,tot}$	Taxa de reação total para as espécies i
T_{amb}	Temperatura ambiente ou de referência (K)
$T_{cél}$	Temperatura da célula
T_{comb}	Temperatura de entrada do combustível
T_{oxi}	Temperatura de entrada do oxidante
T_{ext}	Temperatura externa

V_{cell}	Tensão da célula
V_{OC}	Tensão da célula em circuito aberto
V_s	Tensão de saída
T_5	Temperatura do sólido
V_r	Tensão reversível de circuito aberto
W_{FC}	Trabalho elétrico da SOFC
W_{max}	Trabalho máximo extraível do combustível
L_A^P	Trajectoria de onde ocorre a mistura gasosa até o meio poroso
L_C^M	Trajectoria desde a mistura até a superfície do catodo
L_{MA}	Trajectoria entre o local de mistura gasosa até a superfície do anodo
L_A^P	Trajectoria no meio poroso
L_C^P	Trajectoria no meio poroso
S_s e S_l	Transferência de carga nas regiões TPB
χ_A	Tortuosidade no anodo
χ_C	Tortuosidade no catodo
z_i	Valência do íon
$\frac{\partial c_i}{\partial t}$	Variação da concentração em função do tempo
ΔS_F	Variação na entropia de formação molar (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
u	Velocidade de Darcy
i_k	Vetor de densidade de corrente para eletrólito (l) ou eletrodo (s)
$\vec{u}$	Vetor de velocidade da mistura gasosa
$u_{m,i}$	Vetor de velocidade do íon para reação m (oxidação ou redução)
$\mathbf{n}$	Vetor normal de fluxo das espécies molares
M	Viscosidade dinâmica do fluido
μ	Viscosidade do ar
E^0	Voltagem ideal para a oxidação de H ₂ a pressão ambiente (V)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS.....	24
3 REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	25
3.1.1 Definição e Histórico das Células a Combustível	25
3.1.2 Princípio de Funcionamento	27
3.1.3 Células a Combustível de Óxido Sólido – SOFC.....	29
3.1.4 Eletrólito.....	32
3.1.5 Catodo	33
3.1.6 Anodo	35
3.1.7 Interconector	36
3.1.8 Configurações das SOFC	36
3.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	37
3.3 COMBUSTÍVEL PARA AS SOFC	39
3.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO PARA AS SOFC.....	41
3.5 ELETROQUÍMICA E A INTERFACE DE DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE	46
3.6 LEIS E EQUAÇÕES DO MODELO.....	47
3.6.1 Lei de Ohm e o Balanço Eletrônico e Iônico de Carga	48
3.6.2 Lei de Fick para Difusão e Transporte de carga	51
3.6.3 Equação de Butler-Volmer e a Cinética de Transferência de Carga.....	55
3.6.4 Equação de Brinkman e a Distribuição de Fluxo em Eletrodos Porosos ...	57
3.6.5 Tensão na SOFC	60
3.6.6 Eficiência da SOFC.....	61
3.6.7 Força eletromotriz	63
3.6.8 Perdas na SOFC.....	65
3.6.9 Consumo de oxigênio e de hidrogênio.....	67

3.6.10 Leis auxiliares	68
3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	72
3.8 NÓS E EQUAÇÕES DA INTERFACE DE DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE SECUNDÁRIA	75
3.8.1 Nó do eletrólito e do eletrodo poroso	75
3.8.2 Sub-nó de reação no eletrodo poroso.....	77
3.8.3 Sub-nó de capacitância de dupla camada elétrica.....	78
3.8.4 Perturbação harmônica.....	79
3.8.5 Condições de contorno	79
3.9 CURVA DE POLARIZAÇÃO	80
4 MATERIAIS E MÉTODOS	84
4.1 PARTE 1: FABRICAÇÃO DA SOFC	84
4.1.1 Caracterização dos componentes.....	85
4.1.2 Sinterização dos Componentes	86
4.1.3 Caracterização das Amostras Sinterizadas	86
4.1.4 Confeção e Caracterização da Célula Unitária	90
4.2 PARTE 2: SIMULAÇÃO DA SOFC: <i>COMSOL MULTIPHYSICS</i>	91
4.2.1 Interface do Estudo.....	92
4.2.2 EI do eletrólito de YSZ	92
4.2.3 Curva de Polarização.....	94
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	102
5.1.1 DRX do YSZ	102
5.1.2 DRX do LSM	102
5.1.3 DRX do NiO/YSZ	103
5.1.4 DRX do Ni/YSZ	104
5.1.5 Comparação entre YSZ, NiO/YSZ e Ni/YSZ	105

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	105
5.2.1 PA e DA do YSZ	106
5.2.2 PA e DA do LSM.....	106
5.2.3 PA e DA do NiO/YSZ	106
5.2.4 PA e DA do Ni/YSZ.....	107
5.2.5 MEV do YSZ	107
5.2.6 MEV do LSM.....	108
5.2.7 MEV do NiO/YSZ e Ni/YSZ.....	109
5.2.8 EI do YSZ, LSM e Ni/YSZ	110
5.2.9 MEV da célula unitária	111
5.3 SIMULAÇÃO DA SOFC	112
5.3.1 Espectroscopia de Impedância	112
5.3.2 Curva de Polarização.....	114
6 CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

Por muito tempo a engenharia era vista apenas como uma ferramenta para proporcionar conforto e melhorar a qualidade de vida do homem. A tecnologia surgiu com o objetivo de servir ao progresso, cumprir a função de aumentar a produção e atender às necessidades da população. Junto com o progresso, surgiram impactos ambientais, os quais são temas muito disseminados, tais como: a poluição, o aquecimento global, a limitação dos recursos e a preocupação com o que seria o resultado deste desenvolvimento.

A motivação deste trabalho se iniciou na necessidade de utilizar a engenharia como ferramenta de combate aos danos gerados pelo desenvolvimento da tecnologia. A ideia principal é utilizar o avanço tecnológico em benefício do que antes era negligenciado, isto é, contribuir com o desenvolvimento de novas formas de geração de energia, que sejam renováveis, eficientes, menos poluentes e viáveis.

No cenário atual, as questões ambientais são assuntos em grande ascensão e envolvem problemas relacionados ao meio ambiente, energia e economia global. Estas três áreas estão interligadas, portanto, o efeito em uma afeta as outras (1).

As quantidades de emissões de gases de efeito estufa são tão preocupantes que o Brasil e outros 194 países adotaram o Acordo de Paris, um acordo climático que inclui metas e ações para reduzir as emissões de gases de efeito estufa até 2030 (2). A preocupação com o futuro gera debates sobre os impactos causados pela dependência de combustíveis fósseis, e desta forma, aumenta o interesse mundial por soluções sustentáveis no segmento de geração de energia elétrica por meio de fontes limpas e renováveis (3).

Grandes potências, como a China e União Europeia, enfrentam a crise de energia devido ao crescimento econômico. A previsão é que, até 2040, a necessidade energética aumente ao ponto de que as energias existentes, sejam elas, renováveis ou não, não serão suficientes para atender a esta demanda. De acordo com o ex-diretor de ciência científica do governo britânico, a produção global de petróleo convencional parou de crescer em 2005, apesar da demanda energética aumentar a cada ano (4) (5).

Segundo a ONU Meio Ambiente (6), o relatório da situação mundial de 2016 (7), baseado em 114 especialistas, afirma que, até 2027, as energias renováveis serão mais baratas que as energias provenientes de combustíveis fósseis. Este

mesmo relatório faz uma previsão de que, em 2050, toda energia consumida será advinda de fontes renováveis. Esta forte tendência pode ser notada pela urgência na substituição das fontes de energia, a qual depende do incentivo às fontes alternativas e da consequente redução dos subsídios e investimentos aos combustíveis fósseis. Isto vem refletindo na capacidade de geração de energia renovável, a qual teve um aumento de 161 gigawatts (GW) em 2016, quase 9% em comparação com 2015, alcançando o total de 2.017 GW no final do ano (8).

O Brasil recebe grande destaque mundial por apresentar aproximadamente 46% de sua matriz energética proveniente de fontes renováveis, comparadas aos 12% que compõem a média mundial (1). O potencial hídrico brasileiro é responsável por 64% da produção de energia limpa. No entanto, a matriz ainda pouco diversificada não garante segurança energética, resultando muitas vezes em problemas de abastecimento, como a crise enfrentada pelo Brasil em 2015 (9).

No Acordo de Paris, o Brasil se comprometeu a aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% e alcançar uma participação de aproximadamente de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030 (2).

Algumas fontes de energias alternativas existentes no Brasil, em maior escala, são as energias de biomassa, eólica, geotérmica, hidráulica, marítima e solar. Apesar do grande potencial brasileiro para desenvolvimento destas energias, as maiores barreiras para o avanço da tecnologia são os custos de implantação e a falta de investimento nesta área (10).

Uma fonte de energia em fase de desenvolvimento é proveniente das células a combustível, que convertem energia química em energia elétrica com eficiências muito maiores que outros sistemas convencionais de geração, principalmente aquelas provenientes de combustíveis fósseis. A vantagem principal deste sistema é a baixa emissão de poluentes e ruídos e uma estrutura pequena e compacta. Por outro lado, apresentam como desvantagem o custo elevado de implantação e produção (11).

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral propor um modelo computacional de operação de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC) para obter os dados de desempenho da mesma, a partir de dados experimentais.

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Desenvolver experimentalmente uma SOFC com eletrólito de ZrO_2 -8%mol Y_2O_3 (YSZ) e eletrodos de Ni-YSZ (1:1) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM, com $x = 0,2$), sendo eles o anodo e catodo, respectivamente;
- Obter os dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica dos componentes separados e da SOFC produzida;
- Selecionar as equações para fenômenos de transporte e reações eletroquímicas para a interface de distribuição de corrente secundária;
- Validar os dados da interface de corrente secundária do modelo a partir dos dados experimentais da espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrólito de YSZ;
- Construir a simulação do desempenho da SOFC a partir da interface de distribuição de corrente secundária.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

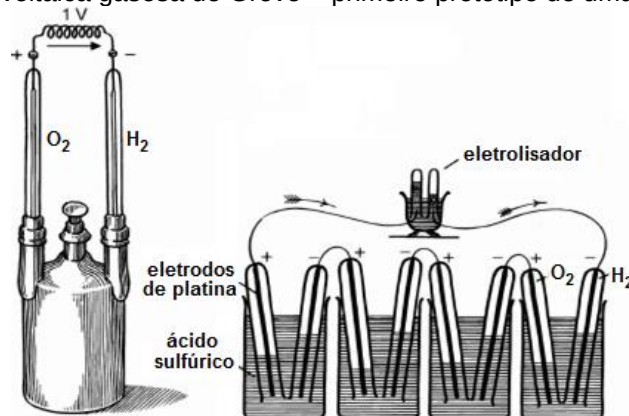
3.1.1 Definição e Histórico das Células a Combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e, em alguns casos, possibilitam o aproveitamento térmico da reação para fins de cogeração. Este reator eletroquímico é composto por dois eletrodos, um para a oxidação do combustível e outro para a redução do oxidante, denominados de anodo e catodo, respectivamente. Os eletrodos são separados por um eletrólito que permite o transporte de íons entre eles (12).

A eficiência máxima teórica em máquinas térmicas é determinada pela eficiência de Carnot, que aumenta conforme a temperatura de operação. Devido à sua característica intrínseca de funcionamento, as células a combustível não estão limitadas ao ciclo de Carnot, pois realizam trabalho a partir de mecanismos eletroquímicos. Neste caso a eficiência é maior em baixas temperaturas de operação e diminui com seu aumento, isto faz com que as células apresentem elevada eficiência (acima de 70%) (13).

O princípio clássico de funcionamento da célula foi demonstrado primeiramente em 1839 por William Robert Grove. Em seu experimento, conforme mostrado na Figura 1, Grove buscava provar que a hidrólise da água poderia ser revertida através da combinação entre os gases hidrogênio e oxigênio (14).

Figura 1 – Bateria voltaica gasosa de Grove – primeiro protótipo de uma célula a combustível



Fonte: Adaptado de (15).

Durante o experimento Grove observou a produção de eletricidade através de um galvanômetro acoplado à célula, a qual foi denominada como “bateria voltaica gasosa”. Esta bateria rudimentar possuía um eletrólito de solução ácida diluída e dois eletrodos de platina, cujas extremidades estavam expostas aos gases oxigênio e hidrogênio por meio de tubos de vidro (16).

O termo “célula a combustível” foi criado em 1889, por Ludwig Mond e Carl Langer, quando os cientistas fizeram um experimento substituindo o eletrólito líquido por um eletrólito de aparência quase sólida, absorvido por um material poroso não condutor e eletrodos de platina fina e perfurada (17).

As células combustíveis não tiveram aplicação prática até o ano de 1960, quando foram usadas no programa espacial americano para produzir eletricidade e água potável. O processo de operação era extremamente caro, pois exigia hidrogênio e oxigênio puríssimos. Mais adiante, avanços tecnológicos nos anos de 1970 e 1980 permitiram estudos dedicados ao desenvolvimento de materiais, fontes ideais para combustível e redução do custo desta tecnologia. Durante a década de 80, a tecnologia começou a ser testada por utilitários e fabricantes de automóveis (18).

Atualmente, há fabricantes que trabalham com células a combustível de diferentes naturezas. As células a combustível têm diversas aplicações de alta potência, sendo utilizada em estações de energia elétrica tanto em grande escala industrial como em sistemas menores. Estudos são feitos para aplicações de células a combustível em aplicações no setor de transporte, em dispositivos portáteis, em geração de energia estacionária e no processo de conversão de gás metano para geração de energia (19).

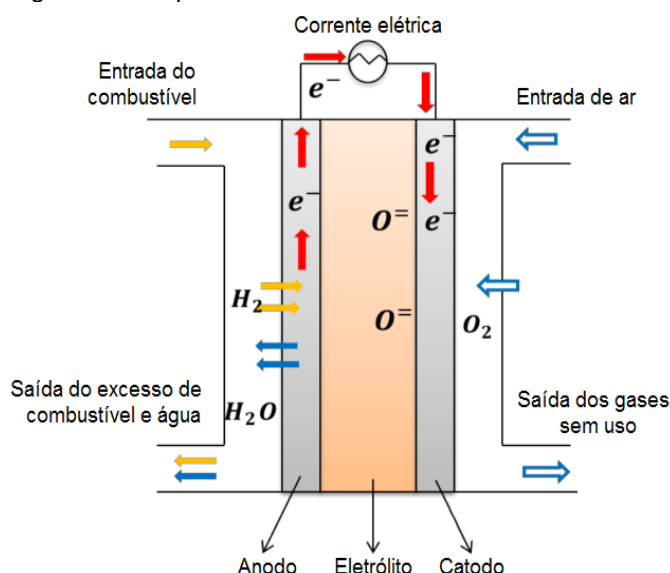
As células a combustível são consideradas por muitos especialistas como uma forma promissora da utilização do hidrogênio para a produção de energia. O interesse decorre de fatores como a alta eficiência de conversão de energia, acima de 70%, a baixa geração de poluentes, a mínima restrição de localização, potencial de cogeração e a capacidade de fornecer uma fonte contínua e confiável de energia (20).

As pesquisas sobre o tema têm evoluído na otimização do projeto, melhorando as propriedades condutoras e reduzindo a temperatura de operação, com o objetivo de desenvolver materiais mais eficientes a custos reduzidos.

3.1.2 Princípio de Funcionamento

Existem diversos tipos de células, diferenciados pela natureza do eletrólito e a temperatura de operação, sendo o funcionamento basicamente o mesmo para todos os tipos. Os elementos que constituem uma célula a combustível são o anodo, responsável pela oxidação do combustível, o catodo, responsável pela redução do oxigênio, e o eletrólito, através do qual ocorre o transporte de íons. A Figura 2 mostra um esquema de uma célula a combustível (21).

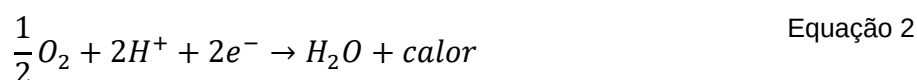
Figura 2 – Esquema da célula combustível convencional



Fonte: Adaptado de (22).

O processo de obtenção de energia se baseia na conversão da energia química diretamente em eletricidade, a qual é feita por meio das reações anódica e catódica gerando água e calor como subprodutos (23).

As reações ocorrem nos eletrodos, sendo o anodo o polo negativo alimentado pelo combustível (Equação 1), e o catodo, o polo positivo e alimentado pelo oxidante (Equação 2) (24).



A reação global (Equação 3) é semelhante à de combustão, porém há uma pequena geração de calor e a maior parte da energia fornecida pelo combustível é

destinada ao trabalho elétrico. A formação da molécula de água é uma reação exotérmica (24).



Enquanto houver combustível no anodo e oxidante no catodo, a célula produzirá eletricidade continuamente, ou seja, não se consumirá durante o processo. Com relação ao combustível, quando este tiver alta pureza, não haverá produção de poluentes como subproduto da reação de conversão (16).

Os cinco tipos de células a combustível são baseados sobre o mesmo princípio eletroquímico, diferem em suas características de desempenho, operam em diferentes regimes de temperatura e incorporam diferentes materiais. São elas (25):

Células a combustível de baixa temperatura – até 450°C:

- Célula a Combustível Alcalina (AFC)
- Célula a Combustível de Membrana Polimérica (PEMC)
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

Células a combustível de alta temperatura – acima de 650°C:

- Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (MCFC)
- Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (SOFC)

A tabela 1 apresenta os diferentes tipos de células e suas características:

Tabela 1: Resumo das principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: AFC, PEMC, PAFC, MCFC e SOFC.

(Continua)

Células a combustível de baixa temperatura				Células a combustível de alta temperatura	
Tipo de célula	AFC	PEMC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Solução aquosa de sódio ou potássio	Membrana de polímero condutor protônico	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄) líquido	Li-K ou Li-Na em matriz de LiOAlO ₂	Óxido sólido inorgânico
Temperatura de operação	50 a 200°C	60 a 110°C	75 a 210°C	630 a 950°C	700 a 1000°C
Combustível	H ₂	Gás natural, metanol ou H ₂	Gás natural ou H ₂	Gás natural	Gás natural ou H ₂

Tabela 1: Resumo das principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: AFC, PEMC, PAFC, MCFC e SOFC.

(Conclusão)

Células a combustível de baixa temperatura				Células a combustível de alta temperatura	
Tipo de célula	AFC	PEMC	PAFC	MCFC	SOFC
Eficiência (HHV%)	45-65	35-55	40-50	50-70	50-70
Potência (kW)	10-100	1-1.000	100-5.000	100-10.000	1.000-100.000
Aplicações	Naves espaciais.	Transporte, sistemas portáteis e unidades estacionárias.	Geração de energia estacionária	Geração de energia estacionária	Comerciais, industriais, residências, geração distribuída e estacionária.
Tolerância a impurezas	Até 50 ppm CO ₂	Até 10 ppm CO	Até 2% de CO	Totalmente tolerante ao CO	Totalmente tolerante ao CO
Vantagens	Alto rendimento (eficiência teórica 83%)	Podem operar com H ₂ , metanol, etanol ou ácido fórmico.	Tolerante ao CO	Alta tolerância ao CO	Não usa materiais preciosos, não há líquidos e o eletrólito é estável.
Desvantagens	Custo elevado de produção	Intolerante ao CO. Processar o combustível.	Eficiência entre 42 e 47% limitada pelo ácido corrosivo	Custo elevado de produção	Alta exigência aos materiais

Fonte: Adaptado de (26).

A utilização de cada um dos tipos célula está ligada com a aplicação desejada. As células que operam em baixas temperaturas possuem íons hidroxila (OH⁻) como portadores de carga no eletrólito. Para as células que operam em altas temperaturas, os portadores de carga são íons carbonato (CO₃²⁻) e íons óxido (O²⁻) para MCFC e SOFC, respectivamente (27).

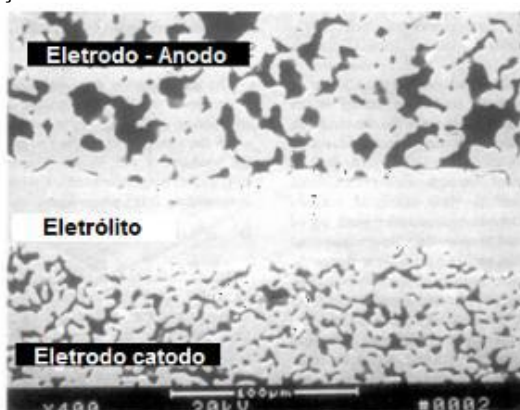
3.1.3 Células a Combustível de Óxido Sólido – SOFC

Entre os vários tipos de células a combustível, as células a combustível de óxido sólido, do inglês *solid oxide fuel cell* (SOFC), são as que apresentam a maior eficiência de conversão, podendo chegar a 70%. Outra grande vantagem é a alta tolerância a impurezas, principalmente ao monóxido de carbono (CO), que envenena

o catalisador, possibilitando o uso de combustíveis de pureza inferior, tais como hidrocarbonetos pesados (28).

A SOFC é composta por dois eletrodos porosos, o anodo e o catodo, que têm a função de permitir a passagem do gás até a interface com o eletrólito. O eletrólito é uma cerâmica densa condutora iônica que transporta os íons entre os eletrodos. A Figura 3 mostra uma micrografia de uma seção transversal de uma SOFC. Os íons condutores podem ser de dois tipos: íons óxidos O^{2-} ou prótons H^+ . As SOFC condutoras de íons de oxigênio são abreviadas como O-SOFC e as células condutoras de prótons são abreviadas como P-SOFC. De acordo com o tipo de íon, a direção do fluxo de íons é decidida. Se a célula for O-SOFC o fluxo fluirá do catodo para o anodo; portanto, o local da reação estará na junção de eletrólito e catodo. O fenômeno é revertido se a célula for P-SOFC (29). Da mesma forma, o produto da reação é água, que pode ser formada no catodo em condução protônica ou no anodo em condução iônica (17).

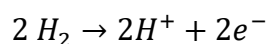
Figura 3 – Micrografia da seção transversal de uma SOFC desenvolvida pela Siemens Westinghouse



Fonte: Adaptado de (25).

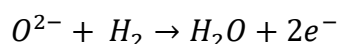
Com o sistema da SOFC é possível alcançar valores de potência em torno de 100 kW com uma vida útil de aproximadamente 50.000 horas sem haver degradação do dispositivo (30).

O princípio de funcionamento de uma SOFC, ilustrado na Figura 4, inicia-se quando o combustível (hidrogênio) é alimentado no anodo e sofre uma reação de oxidação, que o transforma em cátions de hidrogênio e elétrons (22) (Equação 4).



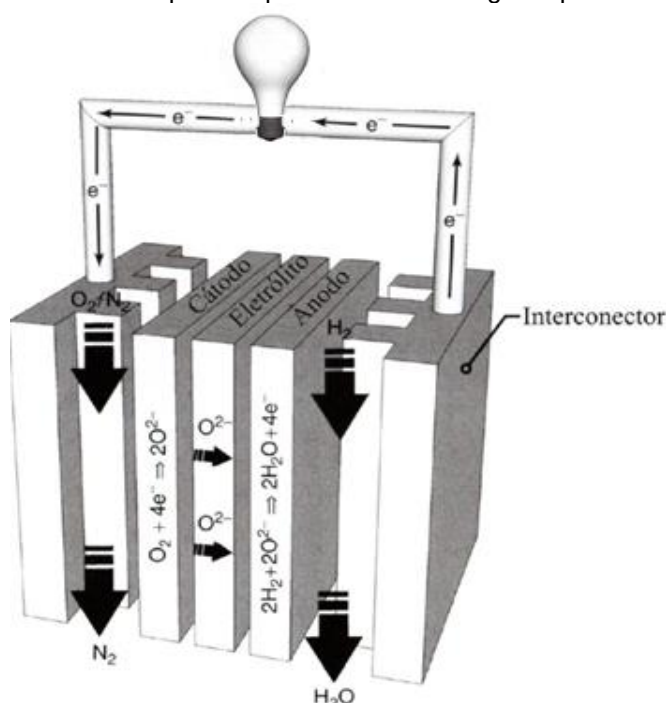
Equação 4

Os elétrons resultantes da reação são conduzidos por um fio condutor externo gerando corrente elétrica até chegar ao catodo. Dentro do catodo, os elétrons participam do processo de redução do oxigênio, onde íons O^{2-} são liberados e então transportados por meio de saltos sucessivos, de um sítio vazio a outro, até chegar ao anodo onde ocorre a reação de oxidação ao juntar-se com o combustível, produzindo elétrons e uma molécula de água (22) (Equação 5).



Equação 5

Figura 4 – Esquema de uma SOFC planar operando com hidrogênio puro como combustível



Fonte: Adaptado de (31).

A principal desvantagem do uso de SOFC é a temperatura de operação do eletrólito, que trabalha em torno de 1000°C , limitando a escolha de materiais, reduzindo a vida útil do dispositivo devido à degradação térmica e corrosão dos materiais. Isto dificulta e encarece a construção de sistemas (32).

Diante destes desafios, tornou-se grande o interesse em resolver problemas por meio da simulação computacional, a qual permite a aceleração da caracterização do sistema, possibilita prever possíveis acidentes que ocorreriam durante a implementação de sistema real, como por exemplo colapsos ou mau funcionamento, além de poupar recursos econômicos, pois dispensa a construção de protótipos para testes (33).

3.1.4 Eletrólito

A função deste componente é transportar íons de oxigênio do catodo até o anodo e, para isto, ele deve ser estável tanto em ambiente redutor (do catodo) quanto em ambiente oxidante (do anodo) (26).

Para cumprir sua função, os eletrólitos devem ser livres de porosidade aberta com densidade relativa acima de 92%, para impedir mistura de gases combustível e oxidante, ter alta condutividade iônica (acima de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$), baixa condutividade eletrônica (número de transferência eletrônico menor que 10^{-3}) e espessura uniforme para reduzir as perdas ôhmicas (22).

Em SOFC, os materiais mais utilizados na fabricação dos eletrólitos são cerâmicas com estrutura tipo fluorita, principalmente o óxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado com ítria (Y_2O_3), do inglês *yttria-stabilized zirconia* (YSZ), que devido a substituição por solução sólida de Zr^{4+} por Y^{3+} forma vacâncias de ânions na estrutura (34), conforme mostrado na Figura 5.



Fonte: Adaptado de (35).

A condutividade iônica (S.cm^{-1}) irá depender fortemente da concentração de vacâncias de oxigênio (C_{V_O}) (36), como mostra a Equação 6:

$$\sigma = q C_{V_O} \mu$$

Equação 6

Onde:

q : carga do portador de carga

μ : mobilidade dos portadores de carga.

A condutividade depende também da composição do cristal, do tipo de cátion utilizado e da concentração de dopante (37).

Outros materiais estudados para aplicações em eletrólitos em SOFC podem ser citados, tais como a céria dopada com gadolínia (CGO) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio. Existem, também, estudos voltados a perovskitas condutoras protônicas à base de BaCeO_3 e BaZrO_3 (BCZY) (38), no entanto, a baixa estabilidade química (39) e a dificuldade na densificação (40) destes eletrólitos ainda são os maiores desafios enfrentados. Por estes motivos, o YSZ é o mais utilizado como eletrólito devido a sua elevada condutividade iônica, boa estabilidade química e física nas atmosferas de oxi-redução e a habilidade de suportar uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio ($1\text{-}10^{-21}\text{atm}$) (12) (29).

3.1.5 Catodo

No catodo acontecem as reações de redução eletroquímica do gás oxigênio. Para isso, o catodo deve apresentar algumas propriedades, tais como: elevada atividade catalítica para a redução do oxigênio, alta condutividade eletrônica para conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução, coeficiente de expansão térmico adequado, compatibilidade química com o eletrólito e com os interconectores, porosidade adequada para permitir a difusão do oxigênio gasoso para interface com o eletrólito e baixo custo (30).

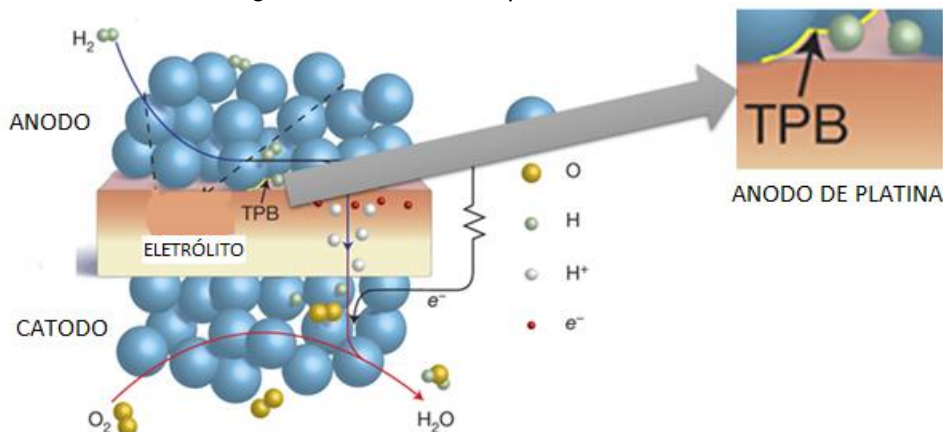
Inicialmente, os catodos estudados eram feitos de platina ou outros metais nobres, no entanto, a sua instabilidade química fez com que estes fossem substituídos por cerâmicas que operavam em torno de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A redução na temperatura de operação de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para uma faixa entre $600\text{ e }800\text{ }^\circ\text{C}$ reduz problemas de interdifusão e crescimento de grão, do outro lado, melhora a estabilidade do sistema e reduz custo (41).

Para a reação de redução do oxigênio acontecer em uma temperatura mais baixa, mantendo a sua eficiência, há a necessidade de entender uma série de processos que envolvem a superfície, o volume do catodo e, principalmente, o contorno de fase tripla, do inglês *triple phase boundary* (TPB) que é a interface entre os poros do eletrodo, preenchidos por gás, o eletrodo e o eletrólito (22).

O TPB, mostrado na Figura 6, é importante em reações em que o catodo possui baixos valores de solubilidade e de taxa de difusão para o oxigênio. É nesta região que a reação acontece e por isso há a necessidade de materiais porosos em catodos. Um ou mais dos processos podem ser limitantes nas reações catódicas,

entre eles: a difusão gasosa no eletrodo ou em seus poros; a adsorção ou dissociação do oxigênio no eletrodo ou no eletrólito; a difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo, eletrólito ou na interface entre eles e a transferência de carga através da interface de eletrodo e eletrólito (48).

Figura 6 – Desenho esquemático da TPB



Fonte: Adaptado de (42).

A maioria dos materiais usados como catodo atualmente em SOFC são perovskitas e geralmente são constituídas de manganitas, cobaltitas ou ferritas de lantânio dopadas, destacando-se o último tipo por possuir a possibilidade de operar em temperaturas mais baixas, entre 600°C e 800°C, e exibir condutividade mista (43).

A dopagem nestes materiais visa aumentar as condutividades iônica e eletrônica, permitindo a produção de um eletrodo mais denso, com menor coeficiente de expansão térmica, melhor área de contato, melhor adesão e compatibilidade com o eletrólito (22).

Dentre as composições utilizadas, podem-se citar as manganitas de lantânio ($LaMnO_3$) dopadas com estrôncio, formando um composto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), que são as mais utilizadas por possuírem alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800°C. A estrutura cristalina da LSM é do tipo perovskita, mas romboédrica à temperatura ambiente, podendo se tornar tetragonais ou cúbicas quanto maior a adição de dopante (44). A dopagem com Sr aumenta a razão Mn^{3+}/Mn^{4+} pela substituição dos íons La^{3+} por Sr^{2+} , criando portadores eletrônicos para a condutividade eletrônica (45).

3.1.6 Anodo

De forma semelhante ao catodo, no anodo acontecem as reações de oxidação do combustível associadas à transferência de elétrons para o circuito externo. As propriedades necessárias também são semelhantes, sendo elas: estabilidade química e térmica durante a fabricação e operação da célula, alta capacidade catalítica para a reação, compatibilidade e coeficiente de expansão térmico próximo ao dos componentes adjacentes, alta condutividade eletrônica e iônica, porosidade adequada e baixo custo (22).

A função do anodo é disponibilizar sítios TPB para reações eletroquímicas de oxidação do combustível com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito, para isto ele deve facilitar a difusão do gás combustível para a TPB, promover a remoção dos produtos das reações eletroquímicas externamente ao eletrodo e conduzir os elétrons gerados durante as reações para o circuito externo (14).

O anodo opera em altas temperaturas e em contato constante com o combustível, impurezas, produtos de oxidação e pode estar sujeito, dependendo do combustível utilizado, à presença de materiais particulados, hidrocarbonetos e compostos de enxofre. Um material de anodo para SOFC deve exibir uma condutividade elétrica acima de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ou superior, de acordo com a temperatura operacional (22).

O material mais utilizado como anodo em SOFC é o compósito de Ni e YSZ, denominado como cermeto de Ni/YSZ, o qual apresenta o níquel em sua forma metálica, que atua como catalisador nas reações de reforma e eletrocatalisador nas reações de oxidação eletroquímica de combustível (46).

Outros materiais utilizados podem ser a base de óxido de cobre, óxido de cério ou óxido de titânio, todos em conjunto com o YSZ para manter a compatibilidade e o coeficiente de expansão térmica próximos do eletrólito (47). Pesquisas buscam aperfeiçoar esses materiais em termos de maximizar a condutividade eletrônica sem sacrificar a estabilidade química. No entanto, quando comparado com outras composições, o Ni apresenta melhor atividade catalítica, melhor estabilidade em atmosfera de redução, coeficiente de expansão térmica próximo dos demais componentes, além de custo mais baixo (48).

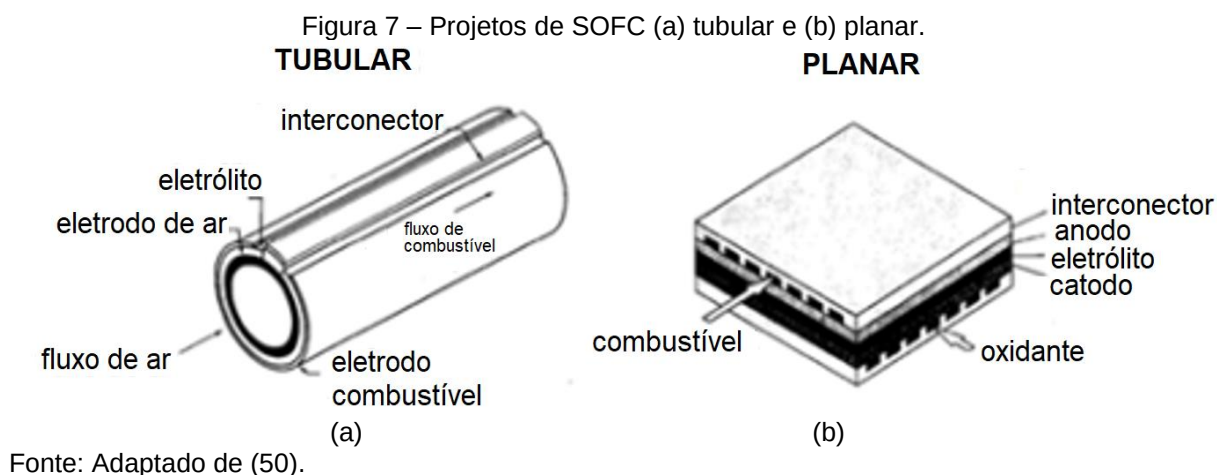
3.1.7 Interconector

O interconector tem a função de transferir os elétrons entre as células unitárias das SOFC, fazer a separação entre gases e dar estabilidade mecânica à célula. Entre os requisitos, deve possuir maior condutividade eletrônica possível, ser estável em atmosferas oxidantes e redutoras na temperatura de operação, ter baixa permeabilidade de oxigênio e hidrogênio para minimizar a combinação direta de oxidante e combustível durante a operação e possuir coeficiente de expansão térmica próxima ao eletrodo e ao eletrólito (49).

O interconector pode ser metálico ou cerâmico. No primeiro caso, são comumente utilizados o níquel, ligas de cromo ou ferro. Estas ligas se tornam alternativa para uso em células de óxido sólido de temperatura intermediária, aproximadamente 750°C, apresentando vantagens como baixo custo, fácil fabricação, excelente condutividade e disponibilidade comercial. Para interconectores cerâmicos, os mais usuais são as cromitas de lantânio (LaCrO_3), com estrutura perovskita, dopadas com íons de metais alcalino-terrosos, como cálcio, magnésio ou estrôncio. As cromitas apresentam estabilidade química e estrutural a longo prazo em ambiente oxidante ou com combustível e possuem compatibilidade com os eletrodos (25).

3.1.8 Configurações das SOFC

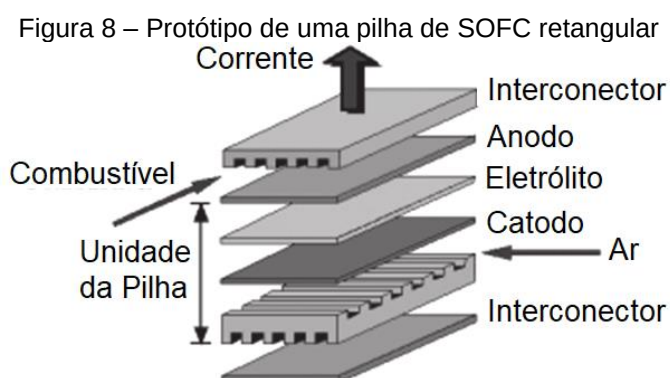
Atualmente, as SOFC são desenvolvidas principalmente em duas configurações diferentes: tubular e planar (50), como mostrado na Figura 7.



O projeto tubular é ilustrado na Figura 7(a) onde é apresentado um esquema da seção transversal da SOFC. A sobreposição de componentes (eletrodos, eletrólito e interconector) é feita em camadas com espessura entre 10 e 50 μm sobre um tubo de suporte poroso. As células individuais são dispostas em faixas ao longo do tubo de suporte e estão ligadas em série por um interconector cerâmico (50).

O projeto tubular se destaca por possuir um formato que elimina problemas de vedação, no entanto apresenta desvantagens relevantes como a dificuldade de fabricação para camadas finas e frágeis, além do caminho relativamente longo que a corrente precisa percorrer em torno da célula, o qual se torna limitante para o desempenho da SOFC (12).

Para minimizar estes problemas, o projeto de placa plana oferece maior densidade de potência em relação ao tubular, mas necessita de vedantes de gás de alta temperatura nas extremidades das placas. A vedação, limita a altura da pilha de SOFC e pode levar a uma distribuição não uniforme da tensão sobre as cerâmicas. A Figura 8 mostra um esquema de uma SOFC planar retangular (51).



Fonte: Adaptado de (50).

Para este tipo de célula, a fabricação e a montagem são mais simples. As camadas de eletrólitos e interconector são feitas por colagem de fita, os eletrodos são aplicados por suspensão, serigrafia ou por pulverização de plasma (51).

3.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS

As cerâmicas são, de forma geral, consideradas como bons isolantes térmicos e elétricos. Nos últimos anos, elas ganharam espaço em aplicações como eletrodos, catalisadores, células a combustível, varistores, sensores, entre outros, de

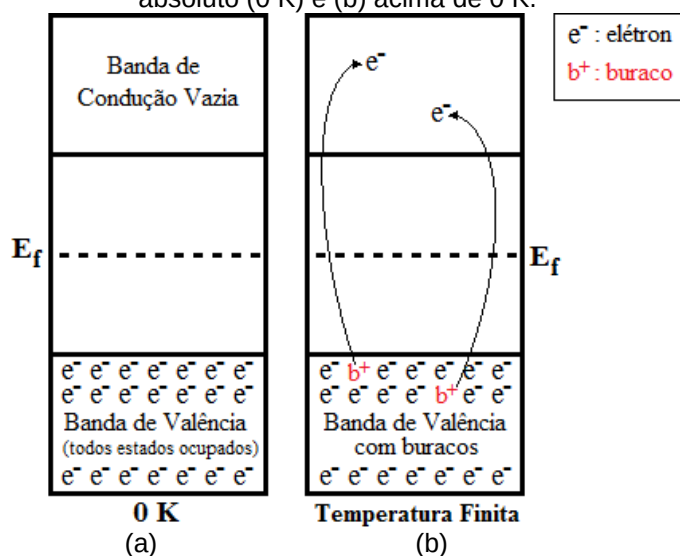
acordo com a resposta sob a aplicação de um campo elétrico e da natureza e magnitude deste campo (52).

Nos materiais sólidos, uma corrente que tem origem a partir do fluxo de elétrons é denominada como condução eletrônica. Nos materiais iônicos, o movimento de íons carregados é proporcional a difusividade destes, e seu fluxo é denominado como condução iônica. Para cerâmicas, deve-se considerar tanto a contribuição iônica como a contribuição eletrônica para a condutividade global (53).

Na condutividade eletrônica, os elétrons livres que participam do processo de condução, ou seja, apenas aqueles que possuem energias maiores do que a energia de Fermi (E_f). Além do elétron, de carga negativa, há um portador de carga positivo, conhecido como buraco, que é encontrado em semicondutores e isolantes e possui energia menor E_f . A Figura 9 mostra um esquema de bandas de energia e os portadores de carga, elétrons (e^-) e buracos (b^+). A zero Kelvin (Figura 9.a) a banda não apresenta condutividade eletrônica. Acima de zero Kelvin, (Figura 9.b) a energia térmica faz com que alguns elétrons livres passem da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos eletrônicos em seus lugares e dando início a condutividade eletrônica. As distinções entre os condutores, isolantes e semicondutores são as quantidades desses portadores de carga (54).

Na condutividade iônica, os íons, cátions e ânions, possuem carga elétrica e são capazes de migrar ou se difundir quando um campo elétrico está presente. Este é o principal mecanismo de condução em sais iônicos, como os halogenetos (55).

Figura 9 – Elétrons (e^-) e buracos (b^+) em uma banda de energia de material semiconductor: (a) zero absoluto (0 K) e (b) acima de 0 K.



Fonte: Adaptado de (54).

A corrente elétrica é resultante da soma dos íons carregados e a corrente gerada pelo movimento dos elétrons. As migrações dos ânions e dos cátions se dão em direções opostas, similar aos elétrons e buracos.

A condutividade iônica é proporcional à difusividade do material. Este valor aumenta com a temperatura, pois a energia térmica aumenta a mobilidade dos íons e, conseqüentemente, as velocidades de difusão (53).

Algumas cerâmicas apresentam condutividade protônica, que acontece quando uma vacância de oxigênio é hidratada com vapor de água em temperaturas altas, formando íons hidroxila (OH^-) e íons (H^+). Entre 400 e 700°C, os íons (H^+) são capazes de difundir dentro da estrutura, devido ao seu tamanho reduzido (34). Para se tornar condutoras protônicas, as perovskitas precisam de, no mínimo, 2 a 3% de umidade relativa. Acima de 700°C, a cerâmica não apresenta umidade suficiente para conduzir prótons (26).

3.3 COMBUSTÍVEL PARA AS SOFC

O hidrogênio é um elemento químico de estrutura molecular simples, onde cada átomo apresenta apenas um próton e um elétron. Em termos de energia, é um reator eficiente, pois a fissão e fusão nuclear deste átomo é a responsável pela formação do hélio e pela radiação solar emitida ao planeta Terra (56).

Embora existam poucas infraestruturas para a produção, transporte e armazenamento de hidrogênio, os principais tipos de SOFC usam o hidrogênio (ou uma mistura rica neste composto) como o combustível, por causa da sua alta reatividade para a reação eletroquímica no anodo e por produzir vapor de água e calor como subprodutos, tornando esta tecnologia ambientalmente favorável (57).

O gás de hidrogênio tem a maior energia por unidade de massa comparado a outros combustíveis, por exemplo, libera 2,5 vezes mais energia durante a reação do que hidrocarbonetos. No entanto, este gás não existe na sua forma pura na Terra. Geralmente se encontra associado com oxigênio, carbono ou nitrogênio, formando compostos moleculares como água, amônia ou hidrocarbonetos (58).

Similarmente às máquinas térmicas convencionais, as SOFC não conseguem usar todo o trabalho extraível do combustível (W_{max}) ou energia livre de Gibbs devido às reações de irreversibilidades inevitáveis, mesmo que as perdas sejam significativamente menores (59).

O trabalho máximo ($W_{\text{máx}}$) é calculado pela Equação 7:

$$W_{\text{máx}} = h_r - h_p - T_{\text{amb}}(S_r - S_p) \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

h_r : entalpia dos reagentes a condições de referência (kJ/mol)

h_p : entalpia dos produtos a condições de referência (kJ/mol)

S_r : entropia dos reagentes a condições de referência (kJ/mol.K)

S_p : entropia dos produtos a condições de referência (kJ/mol.K)

T_{amb} : temperatura ambiente ou de referência (K)

Pode-se fazer uma relação análoga entre o $W_{\text{máx}}$ e o poder calorífico superior (PCS) para a oxidação do hidrogênio para conhecer a eficiência teórica ideal (η) de combustão a 1 bar de pressão de possíveis combustíveis para SOFC. Estes valores são dados na Tabela 2.

Tabela 2: Poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI), trabalho máximo obtível ($W_{\text{máx}}$) e eficiência ideal da combustão para alguns combustíveis a 298 K e 1 bar de pressão

Reação	PCS (kJ/mol)	PCI (kJ/mol)	$W_{\text{máx}}$ (kJ/mol)	$\eta = W_{\text{máx}} / \text{PCS}$
Hidrogênio (H_2)	285,9	241,8	237,2	82,9
Metano (CH_4)	890,4	802,3	818,0	91,9
Propano (C_3H_8)	2220,0	2044,0	2108,4	94,9
Metanol (CH_3OH)	726,6	638,5	702,5	96,7
Carbono (C)	393,5	-	394,4	1,0

Fonte: Adaptado de (59) (60).

Pode-se observar que o hidrogênio e o metano apresentam as menores eficiências devido às grandes mudanças de entropia, o que acaba reduzindo o $W_{\text{máx}}$. Mesmo com valores inferiores, a eficiência teórica é elevada.

A alta eficiência mostrada na Tabela 2 em SOFC pode ser explicada porque estas convertem a energia química armazenada num combustível diretamente em energia elétrica. Outras tecnologias precisam de várias etapas de conversão antes de obter eletricidade, além da irreversibilidade inevitável associada aos diferentes equipamentos necessários para realizar as múltiplas conversões e as limitações dos materiais em cada etapa do processo (61).

Além da alta eficiência, a SOFC permite o uso de hidrocarbonetos diretamente como combustíveis, pois a alta temperatura de operação reduz a energia de Gibbs necessária para a oxidação destes gases para H_2 e CO , possibilitando que esta reforma seja feita internamente. A capacidade de reforma interna de combustíveis de hidrocarbonetos e a maior tolerância a impurezas são vantagens significativas, permitindo o uso de gás natural como combustível, que é barato, abundante e possui uma infraestrutura de fornecimento já existente em muitos lugares. O gás natural pode ser reformado internamente dentro da SOFC a $600^\circ C$. (62).

Em certas aplicações, especialmente em pequena escala, gases de cozinha (propano e butano) oferecem a vantagem de ser menos poluentes e mais eficientes que o gás natural (63). Outros combustíveis, como metanol, resíduos de biogás e resíduos de gases de aterro, que são renováveis, podem ser utilizados em SOFC, e embora a eficiência reduza, a produção é significativamente mais limpa (64).

3.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO PARA AS SOFC

A simulação é uma ferramenta computacional usada para estudar fenômenos físicos e químicos que, juntamente com a modelagem, possibilita descrever um sistema por meio de um conjunto de equações e leis conhecidas (65).

Um modelo deve ser capaz de prever o funcionamento do sistema em uma vasta gama de condições de operação, onde o uso de dados obtidos experimentalmente auxilia na adaptação e otimização do problema. Em geral, um modelo assume uma série de hipóteses para simplificar os cálculos e diminuir a demanda por recursos computacionais. No entanto, é imprescindível fazer a verificação destas considerações para validar o modelo (66).

Com a modelagem numérica se economiza tempo e investimentos em procedimentos experimentais e, se consegue traçar rotas concretas no desenvolvimento de uma determinada tecnologia ou processo.

A simulação é geralmente utilizada na fase inicial de um projeto, pois permite que ajustes sejam feitos antes da construção do protótipo. A principal utilidade do modelo é reduzir o número de opções possíveis às mais relevantes, reduzindo custo de desenvolvimento e auxiliando na seleção apenas de projetos importantes para testes experimentais (67).

A modelagem da célula SOFC pode ser estudada em função dos fenômenos de transporte em fluidos, usando a Fluidodinâmica Computacional, do inglês *Computational Fluid Dynamics* (CFD). Os fluidos (gases e líquidos) são governados por equações diferenciais que representam leis de conservação de massa e energia. O CFD é importante para o desenvolvimento de células a combustível, sendo eficaz para melhorar a compreensão do sistema e os fenômenos simultâneos que ocorrem, como as reações eletroquímicas e os transportes de quantidade de movimento, massa e calor (68).

Outras aplicações do CFD podem ser para comprovação ou refutação de hipóteses, analisar mecanismos de perdas, calcular variáveis e parâmetros, caracterizar e projetar componentes, analisar a operação, controlar e projetar a operação. A modelação computacional em CFD é feita por Método de Elementos Finitos (MEF) e acarreta a rigorosa definição do domínio de modelação. Neste domínio incluem-se as regiões da célula em estudo, as condições de fronteira, os parâmetros que definem as condições de operação e limites do modelo (69).

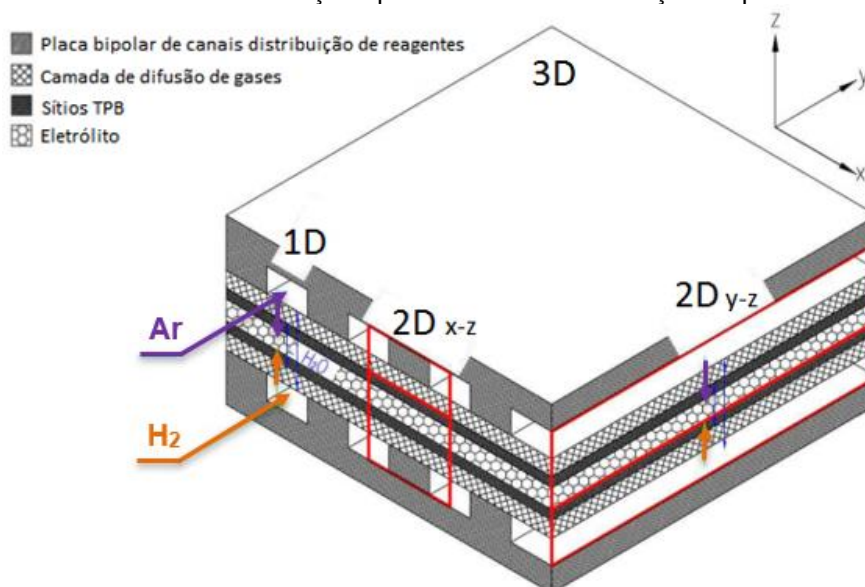
Dependendo dos fenômenos a estudar, ou da formulação do problema, há três profundidades de estudo determinadas por suas dimensões, conforme mostrado na Tabela 3 e na Figura 10:

Tabela 3 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização de problemas de acordo com o dimensionamento

Dimensão	Eixo	Região	Análise
1D	z	Eletrólito Sítios TPB	Fluxo de reagentes Concentração de reagentes Temperaturas Potenciais elétricos e eletroquímicos
2D	y-z	Eletrólito Sítios TPB	Fluxo de reagentes Concentração de reagentes e produtos Temperaturas Potenciais elétricos e iônicos
	x-z	Região de difusão de gases Canais	
3D	x-y-z	Eletrólito Sítios TPB Região de difusão de gases Canais	Fluxo de reagentes Perdas de carga Concentração de reagentes e produtos Temperaturas Remoção de calor Potenciais elétricos e iônicos

Fonte: (70).

Figura 10 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização do problema a analisar

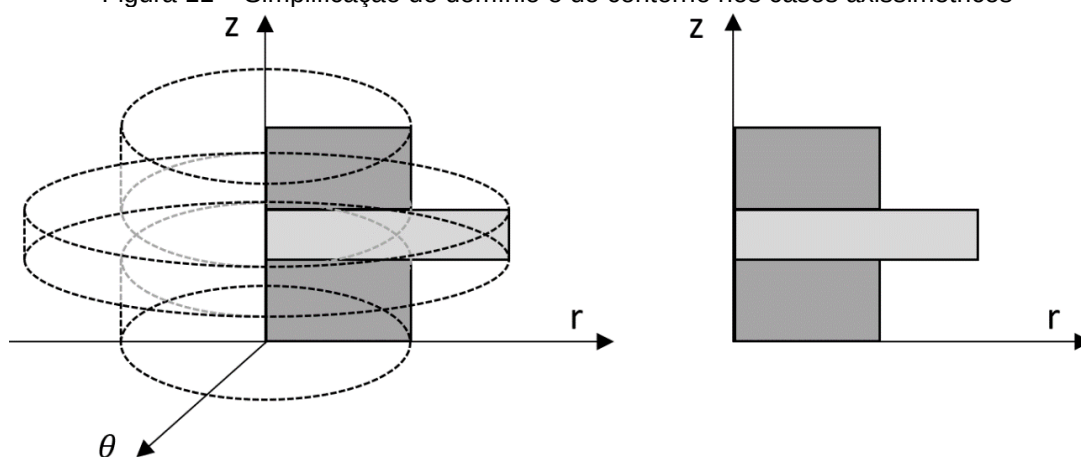


Fonte: (70).

Há também o modelo axissimétrico que consiste em um modelo tridimensional expresso em coordenadas cilíndricas (r, θ, z) que passa por uma integração da variável θ e se torna um problema bidimensional (r, z) (71).

Quando mais simples for o domínio, mais fácil é entender a influência de diferentes reações em um sistema eletroquímico, além de facilitar na convergência do problema e fornecer uma boa estimativa do comportamento da tensão de corrente (72). Desta forma, um modelo 2-D axissimétrico representa uma simplificação de um domínio tridimensional, onde apenas a seção de revolução necessita ser discretizada, conforme pode ser observado na Figura 11.

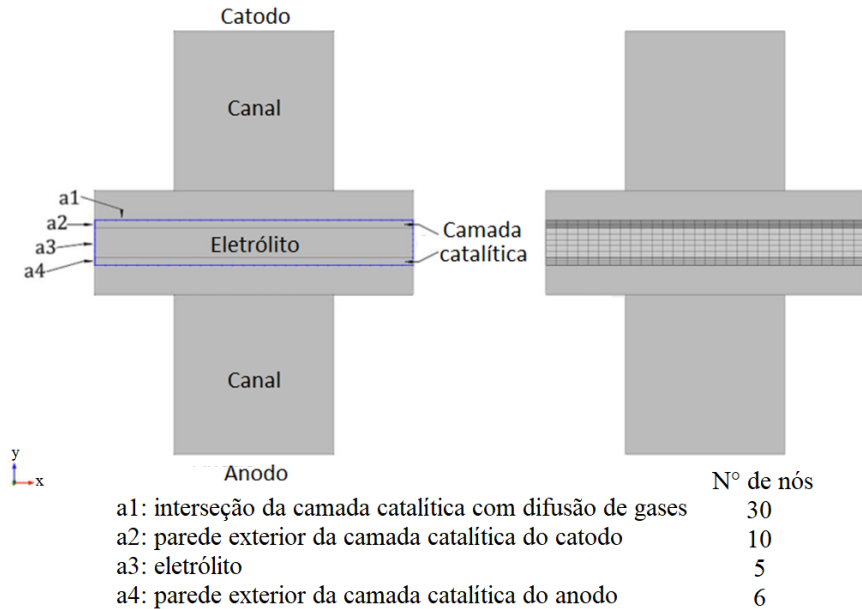
Figura 11 – Simplificação do domínio e do contorno nos casos axissimétricos



Fonte: A autora.

Após a definição da geometria, é necessário construir uma malha matemática, a qual determinará os pontos de cálculo das equações diferenciais do modelo. A Figura 12, ilustra como é a construção da malha matemática para cálculo.

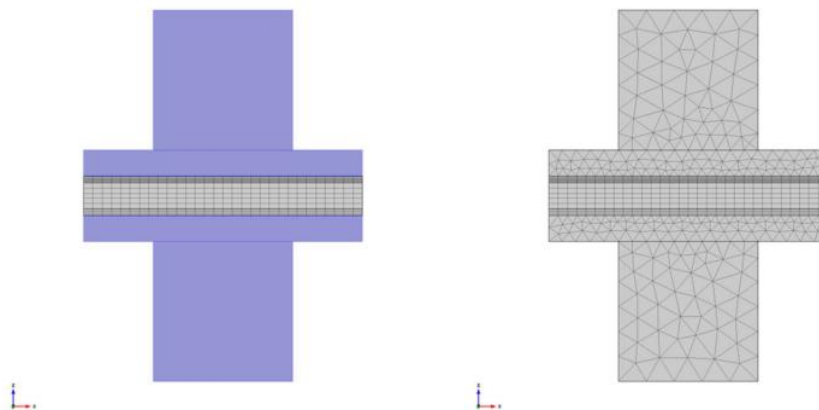
Figura 12 – Exemplo de construção da malha matemática para uma SOFC



Fonte: Adaptado de (70).

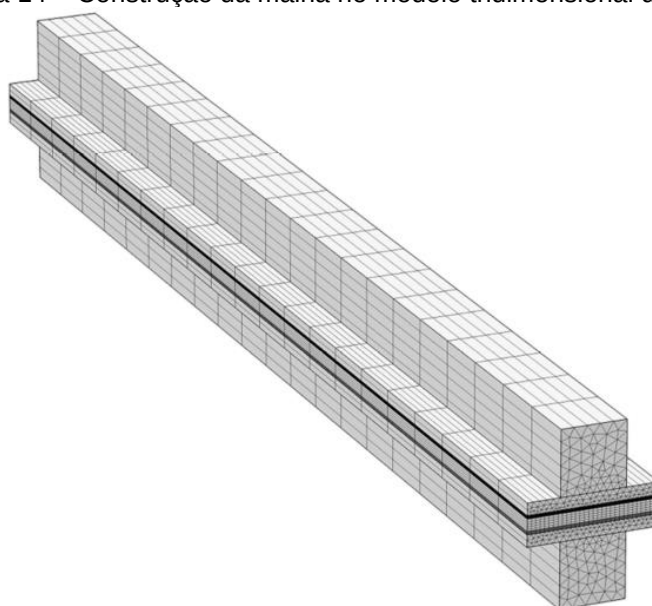
Os pontos de cálculo são chamados de nós, e correspondem a todas as intercepções de linhas da malha matemática. Devido à variabilidade da geometria, é necessário definir uma malha matemática adaptável a cada secção de canal criada no decorrer do processo de otimização. A Figura 13 e a Figura 14 mostram a construção da malha na seção transversal do modelo e em no modelo tridimensional, respectivamente (70).

Figura 13 – Construção da malha na seção transversal do modelo de referência



Fonte: (70).

Figura 14 – Construção da malha no modelo tridimensional de referência



Fonte: (70).

A quantidade de nós utilizados no desenvolvimento da malha pode ser fixa ou variável. Quanto maior o número de pontos, mais confiável e preciso é o modelo, no entanto, mais complexa ficará a simulação. A Tabela 4 mostra uma faixa de valores para a quantidade nós geralmente utilizada para realizar cálculos em cada região da célula, estas regiões são denominadas como domínio (73).

Tabela 4: Número de nós de cálculos por cada domínio considerado em SOFC

Domínio		Número de nós
Canal catodo	Variável	~100-160
Camada de difusão de gases catodo	Variável	~140-170
Camada catalítica catodo	Fixo	300
Eletrólito	Fixo	150
Camada catalítica anodo	Fixo	180
Camada de difusão de gases anodo	Variável	~140-170
Canal anodo	Variável	~100-160
Total de elementos por seção	Variável	~1110-1290
Total de elementos do modelo	Variável	~22200-25800

Fonte: (70), (74).

3.5 ELETROQUÍMICA E A INTERFACE DE DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE

A eletroquímica é um processo que converte energia química em elétrica ou vice-versa, por meio de reações que ocorrem pelo ganho ou perda de elétrons. Estas reações podem resultar em reações indesejáveis, como a corrosão, ou desejáveis, como em células a combustível. A curva geral de corrente-tensão de uma célula eletroquímica, conhecida como curva de polarização ou voltamograma, depende dos meios pelos quais a corrente ou a tensão são alteradas (75).

A tensão sobre a superfície de um eletrodo é tipicamente constante, por ser um bom condutor. Isso implica que a resistência intrínseca do eletrólito ou a taxa da reação eletroquímica na interface eletrodo-eletrólito irá controlar a quantidade de corrente consumida na célula eletroquímica. A não linearidade e histerese são comuns e indicam que as células eletroquímicas não se assemelham aos componentes elétricos ideais ou previsíveis, como um circuito de resistores e capacitores (12).

Qualquer reatividade eletroquímica, transporte de massa de reagentes ou resistência elétrica podem causar restrição na corrente consumida para uma determinada tensão. O estudo da curva de polarização de uma célula de combustível deve incorporar todos os efeitos físicos e identificar as tensões nas quais o comportamento varia pela limitação de transporte ou pela cinética da eletrólise. No entanto, antes de iniciar a construção de um modelo, é necessário avaliar e definir qual é a melhor interface de estudo de distribuição de corrente (14).

A interface de distribuição de corrente pode ser primária, secundária ou terciária, as quais são diferenciadas, principalmente, pelas simplificações adicionadas em cada uma delas, sendo a interface primária a mais simples, a secundária a intermediária e a terciária a mais complexa (72).

A interface de distribuição de corrente primária pode ser usada para estimar as perdas ôhmicas em modelos simplificados de células eletroquímicas, onde os sobrepotenciais dos eletrodos são pequenos em comparação com as quedas de tensão ôhmicas no eletrólito e nos eletrodos. Nesta interface, presume-se que as reações eletroquímicas sejam rápidas o suficiente para que sua cinética tenha influência desprezível na tensão da célula. Desta forma, o sobrepotencial de ativação é zero e a diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito é sempre igual ao potencial de equilíbrio (76).

A interface de distribuição de corrente secundária considera os sobrepotenciais de ativação, mas desconsidera possíveis alterações na composição do eletrólito, isto é, define o transporte de íons carregados em um eletrólito uniforme. A condução de corrente nos eletrodos e nos eletrólitos é calculada usando a lei de Ohm em combinação com um balanço de carga. A relação entre transferência de carga e os sobrepotenciais de ativação é feita por expressões cinéticas arbitrárias como as equações de Butler-Volmer e Tafel. As condições de contorno de Neumann são utilizadas para descrever as condições de fluxo de corrente. Esta interface pode, também, ser combinada com interfaces de transporte de massa para descrever distribuições de corrente dependentes da concentração (76).

A interface de distribuição de corrente terciária, também denominada como interface de Nernst-Planck, descreve a distribuição de corrente e o sobrepotencial considerando o transporte individual de espécies carregadas e não carregadas devido à difusão, migração e convecção usando as equações de Nernst-Planck. Esta interface é muito semelhante à interface de distribuição secundária, mas apresenta recursos adicionais a possibilidade de calcular a condutividade para materiais que variam sua composição e variam a força iônica durante o funcionamento (77).

Tanto a simulação da espectroscopia de impedância eletroquímica, quanto a obtenção da curva de polarização utilizam a interface de distribuição de corrente secundária como base para a construção do modelo (74).

3.6 LEIS E EQUAÇÕES DO MODELO

Os fenômenos físicos que ocorrem no interior da SOFC podem ser modelados utilizando as equações de conservação de momento, de massa, de energia, de espécies e de transporte de corrente. A aplicação destas equações ao caso específico da modelação implica a utilização de equações auxiliares que descrevem os fenômenos que ocorrem nos diferentes componentes da célula. A Tabela 5 mostra exemplos de equações auxiliares que podem ser aplicadas aos principais domínios de modelação da célula de combustível (78), (79), (80).

Ao considerar os referidos aspectos é importante ressaltar que não é obrigatória a utilização de todas as leis apresentadas na Tabela 5 para a construção de uma simulação completa de uma SOFC. Também é sabido que um modelo

simples é desejável, pois permite reduzir a demanda por recursos computacionais. No entanto, é imprescindível fazer a verificação das simplificações e condições de contorno para validar o modelo (80).

Tabela 5: Leis e equações auxiliares aplicáveis à modelação de SOFC

Domínio de Estudo	Leis e equações aplicáveis
Mecânica dos fluidos	Lei de Darcy Lei de Fick Lei de Stefan-Maxwell Equação de Slattry-Bird Equação de Brinkman Equação de Nerst-Planck Correção de Brüggerman Correção de Mezedur Correção de Tomadakis
Propriedades térmicas	Lei de Fourier Lei de Ohm
Propriedades elétricas e eletroquímicas	Lei de Ohm Equação de Butler-Volmer Equação de Tafel Equação de Nernst-Planck Equação de Schlögl Lei de Faraday

Fonte: (78), (79) e (80).

Além dos processos que envolvem o estudo, é necessário determinar o tipo de distribuição de corrente utilizado e relacionar as leis e equações do modelo com as grandezas comuns como tensão, eficiência, força eletromotriz e consumo de oxigênio e de hidrogênio.

3.6.1 Lei de Ohm e o Balanço Eletrônico e Iônico de Carga

A lei de Ohm é usada em combinação com um balanço de carga para descrever o fluxo de corrente no eletrólito e nos eletrodos. As reações de transferência de carga podem ser definidas como condições de contorno, como fontes ou sumidouros dentro de um domínio, para o caso de eletrodos porosos de difusão de gás (81).

A interface de distribuição de corrente secundária define duas variáveis dependentes, uma para o potencial eletrolítico (índice l) e outra para o potencial

eletrônico no eletrodo (índice s). Estas variáveis são as densidades das fontes de corrente (Q), que variam em função da condutividade elétrica (σ) e do gradiente do potencial ($\nabla \cdot i$), conforme mostrado na Equação 8:

$$\nabla \cdot i_s = Q_s \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

Q_s : fonte de corrente de elétrons no eletrodo (A/m³)

$\nabla \cdot i_s$: gradiente do potencial do eletrodo

De forma similar, a fonte de corrente do eletrólito é dada pela Equação 9:

$$\nabla \cdot i_l = Q_l \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

Q_l : fonte de corrente de íons no eletrólito (A/m³)

$\nabla \cdot i_l$: gradiente do potencial do eletrólito

Supondo uma condição de eletroneutralidade e desprezando os gradientes de concentração do íon portador de carga, o vetor de densidade de corrente em um eletrólito é dado pela Equação 10:

$$i_l = -F^2 \sum z_i^2 u_{m,i} c_i \nabla \phi_l \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

F : constante de Faraday (96485 C/mol)

z_i : valência do íon

u : vetor de velocidade (m/s) do íon para reação m (oxidação ou redução)

c_i : concentração do íon i (mol/m³)

$\nabla \phi_l$: é o gradiente do potencial iônico (também chamado de eletrolítico)

Assumindo que a composição dos portadores de carga seja constante, a condutividade eletrolítica pode ser definida pela Equação 11:

$$\sigma_l = F^2 \sum z_i^2 u_{m,i} c_i \quad \text{Equação 11}$$

Desta forma, a densidade de corrente no eletrólito é equivalente ao produto entre a condutividade e o potencial iônico, ou sejam, com a mesma forma que a lei de Ohm, conforme mostrada na Equação 12:

$$i_l = -\sigma_l \nabla \phi_l \quad \text{Equação 12}$$

Como a lei de Ohm também é usada para condução de corrente na fase do eletrodo sólido, a equação geral para os eletrodos é dada pela Equação 13:

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad \text{Equação 13}$$

A vantagem da expressão ôhmica é a relação linear da densidade de corrente com o potencial iônico para a distribuição de corrente secundária. A relação é ligeiramente não linear apenas quando σ_l depender de uma concentração específica, como ocorre na interface de distribuição de corrente terciária (equações de Nernst-Planck com eletroneutralidade).

As condutividades, em $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, dos componentes da SOFC podem ser obtidas pelas equações a seguir (82). A Equação 14 é utilizada para obter a condutividade iônica do eletrólito em função da temperatura.

$$\sigma_l = \frac{4,2 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right) \quad \text{Equação 14}$$

A Equação 15 é utilizada para obter a condutividade eletrônica do catodo em função da temperatura.

$$\sigma_{s,c} = \frac{4,2 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right) \quad \text{Equação 15}$$

A Equação 16 é utilizada para obter a condutividade eletrônica do anodo em função da temperatura.

$$\sigma_{s,a} = \frac{9,5 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1150}{T}\right) \quad \text{Equação 16}$$

E por fim, a Equação 17 é utilizada para obter a condutividade eletrônica do interconector em função da temperatura.

$$\sigma_i = \frac{4,2 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right) \quad \text{Equação 17}$$

Além da condutividade iônica ou eletrônica, é possível calcular a condutividade efetiva, a qual é usada para considerar o efeito dos poros e a presença dos sítios TPB. A condutividade efetiva é calculada pela Equação 18 para o eletrólito e pela Equação 19 para os eletrodos.

$$\sigma_i^{eff} = \sigma_i (1 - \theta_i)(1 - \varepsilon) \quad \text{Equação 18}$$

$$\sigma_s^{eff} = \sigma_s \theta_s (1 - \varepsilon) \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

θ : fração volumétrica do sólido

ε : porosidade

As aproximações usadas para derivar a expressão de distribuição de corrente secundária colocam restrições importantes nas configurações de sistemas, por exemplo, a força iônica da solução deve permanecer quase constante para que a aproximação da condutividade constante seja válida. Quando a condutividade é grande em relação à corrente consumida, o campo elétrico se torna insignificante em solução. Para campos elétricos desprezíveis, uma aproximação de difusão pode ser usada, onde $E = 0$. Isso converte as equações de Nernst-Planck nas leis de Fick, que são as leis utilizadas para calcular a difusão e o transporte de carga. A difusão pode conter um termo para o transporte convectivo, quando necessário (83).

3.6.2 Lei de Fick para Difusão e Transporte de carga

Os gases combustíveis disponíveis no local da reação apresentam um gradiente de concentração, que pode ser calculado pela primeira Lei de Fick.

A quantidade de hidrogênio é avaliada pela Equação 20 (53):

$$\dot{N}_{H_2} = -D \cdot \frac{dX_{H_2}}{dr} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

$\dot{N}_{H_2}$: densidade de vazão molar de H_2 (kg/s)

D : coeficiente de difusão (m^2/s)

$\frac{dX_{H_2}}{dr}$: gradiente de concentração de H_2

Na difusão em regime permanente, a densidade de vazão molar de água ($\dot{N}_{H_2O}$) formada é igual à $\dot{N}_{H_2}$ que reage. Assim é possível obter a densidade de vazão molar total $\dot{N}_T$ na zona de oxidação, que é dada pela (55):

$$\dot{N}_T = \dot{N}_{H_2} + \dot{N}_{H_2O} \quad \text{Equação 21}$$

É possível calcular a fração do hidrogênio ($X_{H_2}^A$) na superfície do anodo, como mostra a Equação 22 (84):

$$X_{H_2}^A = X_{H_2}^M - \frac{RTi}{p_A D_{H_2}^M 2 \cdot F} L_A^M \quad \text{Equação 22}$$

Da mesma forma, é possível calcular a fração molar de água ($X_{H_2O}^A$), conforme a Equação 23:

$$X_{H_2O}^A = X_{H_2O}^M - \frac{RTi}{p_A D_{H_2O}^M 2 \cdot F} L_A^M \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

$X_{H_2}^M$: fração molar de H_2 na mistura de gases (m^2/s)

$X_{H_2O}^M$: fração molar de H_2O na mistura de gases (m^2/s)

$D_{H_2}^M$: coeficiente de difusão de H_2 na mistura (m^2/s)

$D_{H_2O}^M$: coeficiente de difusão de H_2O na mistura (m^2/s)

p_A : pressão no anodo (atm)

T : temperatura do combustível (K)

L_A^M : trajetória entre o local de mistura gasosa até a superfície do anodo (m)

O coeficiente de difusão de hidrogênio ($D_{H_2}^P$) em meios porosos é dado pela Equação 24 (85):

$$D_{H_2}^P = \left(\frac{\varepsilon_A}{\chi_A} \right) \left[\frac{3}{4r_p} \left(\frac{\pi M_{H_2}}{2RT_5} \right)^{0,5} + \frac{1}{D_{H_2}^M} \right] L_A^P$$

Equação 24

Onde:

ε_A : porosidade no anodo

χ_A : tortuosidade no anodo

r_p : raio do poro (m)

M_{H_2} : massa molecular do H_2 (kg/kmol)

T_5 : temperatura do sólido (K)

$D_{H_2}^M$: coeficiente de difusão do H_2 na mistura (m²/s)

L_A^P : trajetória de onde ocorre a mistura gasosa até o meio poroso (m)

É possível calcular a fração do hidrogênio ($X_{H_2}^P$) na superfície do anodo até o interior do meio poroso, de acordo com a Equação 25 (84):

$$X_{H_2}^P = X_{H_2}^A - \frac{RTi}{P_A D_{H_2}^P 2.F} \left(\frac{L_A^P}{2.F} \right) dA_A$$

Equação 25

Da mesma forma, é possível calcular a fração molar de água ($X_{H_2O}^P$), conforme a Equação 26:

$$X_{H_2O}^P = X_{H_2O}^A - \frac{RTi}{P_A D_{H_2O}^P 2.F} \left(\frac{L_A^P}{2.F} \right) dA_A$$

Equação 26

Onde:

$D_{H_2}^P$: difusividade do H_2 no meio poroso (m²/s)

$D_{H_2O}^P$: difusividade do H_2O no meio poroso (m²/s)

L_A^P : trajetória no meio poroso (m)

dA_A : elemento diferencial de área do anodo (m²)

O oxigênio que se consome no catodo e o oxigênio disponível na vazão molar de ar fornecem um gradiente de concentração. A densidade de vazão molar de oxigênio ($\dot{N}_{O_2}$) está relacionada com a corrente elétrica (i) gerada pelo fluxo de elétrons conforme a Equação 27 (86):

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{i}{4.F} \quad \text{Equação 27}$$

É possível calcular a fração do oxigênio ($X_{O_2}^C$) na superfície do catodo, como mostra a Equação 28:

$$X_{O_2}^C = 1 + (X_{O_2}^M - 1) \exp\left(\frac{RTi}{P_C D_{O_2}^N} \frac{L_C^M}{2.F} \frac{L_C^M}{4F}\right) \quad \text{Equação 28}$$

Onde:

$X_{O_2}^M$: fração do oxigênio na mistura

$D_{O_2}^N$: coeficiente de difusão de oxigênio no nitrogênio (m²/s)

L_C^M : trajetória desde a mistura até a superfície do catodo (m)

P_C : pressão no catodo (atm)

O coeficiente de difusão de oxigênio ($D_{O_2}^P$) em meios porosos é dado pela Equação 29:

$$D_{O_2}^P = \left(\frac{\varepsilon_C}{\chi_C}\right) \left[\frac{3}{4r_p} \left(\frac{\pi M_{O_2}}{2RT_5}\right)^{0,5} + \frac{1}{D_{O_2}^N} \right] \quad \text{Equação 29}$$

Onde:

ε_C : porosidade no catodo

χ_C : tortuosidade no catodo

r_p : raio do poro (m)

M_{O_2} : massa molecular do O_2 (kg/kmol)

$D_{O_2}^N$: coeficiente de difusão do O_2 no nitrogênio (m²/s)

É possível calcular a fração do oxigênio ($X_{O_2}^P$) na superfície do catodo até o interior do meio poroso, de acordo com a Equação 30:

$$X_{O_2}^P = 1 + (X_{O_2}^C - 1) \exp\left(\frac{RTi}{P_C D_{O_2}^P} \frac{L_C^P}{2.F} \frac{L_C^P}{4F}\right) dA_C \quad \text{Equação 30}$$

Onde:

$D_{O_2}^P$: difusividade no meio poroso do O_2 (m²/s)

$D_{O_2}^P$: coeficiente de difusão de oxigênio no meio poroso (m²/s)

L_C^P : trajetória no meio poroso (m)

dA_C : elemento diferencial de área do catodo (m²)

É possível relacionar a tensão com o fluxo de corrente nas reações eletroquímicas, variando a voltagem das SOFC, isto porque a energia livre de um elemento químico está relacionada com a voltagem. Ao variar a voltagem, a barreira de ativação da reação eletroquímica sofre alterações, desta forma, é possível desequilibrar o sistema, favorecendo a reação que provocará o aumento da corrente líquida produzida pela SOFC (87).

3.6.3 Equação de Butler-Volmer e a Cinética de Transferência de Carga

A taxa das reações eletroquímicas pode ser relacionada ao sobrepotencial de ativação (η), o qual é específico para uma reação que ocorre na interface e depende do potencial eletrônico no eletrodo (ϕ_s) e do potencial iônico (ϕ_l), conforme a Equação 31 (88):

$$\eta_m = \phi_s - \phi_l - E_{eq,m} \quad \text{Equação 31}$$

Onde:

$E_{eq,m}$ é o potencial de equilíbrio para a reação m.

A diferença de potencial correspondente em ϕ_l , chamada queda ôhmica, altera a posição do equilíbrio eletroquímico. Neste caso, pode ser necessário um potencial adicional no circuito elétrico para gerar um sobrepotencial equivalente. A equação do sobrepotencial trata sobre a diferença de potencial ($\phi_s - \phi_l$) que governa a cinética e não dos valores individuais absolutos de ϕ_s e ϕ_l , isto é, uma mudança na referência para ambos os potenciais não afetará a cinética do eletrodo (89).

As configurações da cinética do eletrodo definirão a densidade de corrente local i_{loc} (A/m²) na interface entre eletrólito e eletrodo. Este valor dependerá do sobrepotencial (η) e do potencial de equilíbrio ($E_{eq,m}$). Para todas as expressões, a densidade de corrente de troca i_0 (A/m²) é uma medida da atividade cinética (30).

A equação de Butler-Volmer descreverá a densidade de corrente devido a uma reação eletroquímica em função do sobrepotencial e das concentrações de reagente e produto para um processo reversível. A cinética pode ser calculada de forma completa (dependente da concentração) ou de forma geral (desconsiderando variação na concentração) (30).

A forma completa da equação de Butler-Volmer é dada pela Equação 32:

$$i_{loc} = i_0 \left(C_R \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - C_O \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right) \quad \text{Equação 32}$$

Onde:

i_{loc} : densidade da corrente de transferência de carga local

i_0 : densidade da corrente de troca

$C_R = C_r/C_{ref}$: razão de concentração da parcela redutora

$C_O = C_o/C_{ref}$: razão de concentração da parcela oxidante

α_a : coeficiente de transferência de carga anódica

α_c : coeficiente de transferência de carga catódica

F: é a constante de Faraday

R: é a constante universal dos gases

Caso a cinética não dependa da concentração, a forma geral da equação de Butler-Volmer é dada pela Equação 33:

$$i_{loc,m} = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right) \quad \text{Equação 33}$$

Onde:

$i_{loc,m}$: densidade da corrente de transferência de carga local para reação m

A Equação 33 descreve a cinética do eletrodo de forma altamente adaptável porque i_0 é uma quantidade empírica. Para uma reação reversível com sobrepotencial muito baixo (η da ordem $RT/F \sim 25$ mV), os exponenciais podem ser linearizados, conforme a Equação 34:

$$i_{loc} = i_0 \left(\frac{(\alpha_a + \alpha_c) F}{RT} \right) \eta \quad \text{Equação 34}$$

A equação linearizada pode investigar problemas de convergência de um modelo, no entanto é restrita a processos eletroquímicos que ocorrem em baixa densidade de corrente, como galvanoplastia e a espectroscopia de impedância eletroquímica (30).

As expressões de Butler-Volmer ou Butler-Volmer linearizada são usadas para problemas de distribuição de corrente secundária. Os parâmetros do coeficiente de transferência de carga anódica α_a (sem dimensão) e de transferência de carga catódica α_c (sem dimensão) afetarão o quanto o i_{loc} mudará com as mudanças no sobrepotencial (90).

Para melhorar o desempenho cinético pode-se aumentar a concentração de reagentes que apresenta uma relação logarítmica com a voltagem (equação de Nernst, mostrada na Equação 54); diminuir a barreira de ativação que se encontra em expoente; aumentar a temperatura e energia térmica do sistema e/ou aumentar locais de reação por unidade de área para permitir um fluxo de corrente maior (90).

3.6.4 Equação de Brinkman e a Distribuição de Fluxo em Eletrodos Porosos

Em um meio poroso, o transporte no fluido por tensões de cisalhamento geralmente é desprezível. A lei de Darcy, juntamente com a equação de continuidade e a equação de estado para o fluido poroso, é usada para simular o fluxo de fluido através de interstícios em um meio poroso ou para modelar fluxos e meios de baixa velocidade, onde o gradiente de pressão é a principal força motriz e haja influência da resistência ao atrito dentro dos poros (91).

A lei de Darcy, mostrada na Equação 35, afirma que o campo de velocidade é determinado pelo gradiente de pressão, pela viscosidade do fluido e pela estrutura do meio poroso:

$$u = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p \quad \text{Equação 35}$$

Onde:

u : velocidade de Darcy (m/s)

κ : permeabilidade do meio poroso (m²)

μ : viscosidade dinâmica do fluido (kg/(m·s))

p : pressão (Pa)

A condição de contorno mais importante da interface física é a continuidade, mostrada na Equação 36, a qual garante que a pressão e o fluxo de massa sejam contínuos:

$$n \cdot (\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2) = 0 \quad \text{Equação 36}$$

Onde:

n : superfície normal

ρ : densidade do fluido (kg/m³)

A combinação da lei de Darcy com a equação de continuidade é mostrada na Equação 37:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho u) = Q_m \quad \text{Equação 37}$$

Onde:

ε : porosidade (sem dimensão)

Q_m : fonte de massa (kg/(m³·s))

A porosidade é definida como a fração do volume de controle que é ocupado pelos poros e pode variar de zero para regiões sólidas puras até uma unidade para domínios de fluxo livre (92).

Se a interface estiver acoplada a um balanço de energia, a densidade do fluido poderá ser uma função da temperatura, pressão e composição (para fluxos de mistura). Para fluxos de gás em meios porosos, a relação é dada pela lei do gás ideal, conforme mostrado na Equação 38:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad \text{Equação 38}$$

Onde:

R : constante universal dos gases (8,314 J/(mol·K))

M : peso molecular do gás (kg/mol)

T : temperatura (K).

Para componentes axissimétricos, é adicionado automaticamente um nó de simetria axial (em $r = 0$).

A interface de equações de Brinkman estende a lei de Darcy para descrever a dissipação da energia cinética por cisalhamento viscoso. Esta interface é usada para calcular a velocidade do fluido e os campos de pressão do fluxo monofásico em meios porosos no regime de fluxo laminar. A interface é adequada para transições entre fluxo lento em meios porosos (equações de Brinkman) e fluxo rápido nos canais livres (equações de Navier-Stokes) (90).

Para simplificar as equações, os fluidos são considerados incompressíveis, no entanto, a variação na densidade e na viscosidade podem ser incluídas para números de Mach abaixo de 0,3 e fluidos não newtonianos, respectivamente.

A velocidade do fluxo, também denominada como velocidade de Darcy, é uma média de volume superficial e corresponde a um volume unitário do meio, incluindo os poros e a matriz. Esta velocidade é definida como a taxa de fluxo de volume por unidade de seção transversal do meio. Essa definição torna o campo de velocidade contínuo. Portanto, o fluxo em meios porosos é governado por uma combinação da equação de continuidade e a equação de momento, que juntas formam as equações de Brinkman, mostrada na Equação 39:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_p \rho) + \nabla \cdot (\rho u) = Q_{br} \quad \text{Equação 39}$$

Onde:

Q_{br} : fonte de massa (ou coletor) ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$)

Uma aplicação comum é incluir efeitos de gravidade, conforme a Equação 40, que podem ser explicadas pelo termo de força do volume F ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^2)$):

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon_p} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_p} \left\{ \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot (\rho u)) \right\} \right] = Q_{br} \quad \text{Equação 40}$$

Onde:

u : velocidade de Darcy (m/s)

μ : viscosidade dinâmica do fluido ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$)

F : é a força do volume ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^2)$)

Para fluxo incompressível, a densidade permanece constante em qualquer partícula de fluido, que pode ser expressa pela Equação 41:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_p \rho) + u \cdot \nabla \rho = 0 \quad \text{Equação 41}$$

E a equação de continuidade se reduz a Equação 42:

$$\rho \nabla \cdot u = Q_{br} \quad \text{Equação 42}$$

Para simplificar as equações, pode-se utilizar um recurso de fluxo de Stokes-Brinkman, o qual reduz ou negligencia a dependência dos efeitos inerciais quando o número de Reynolds for muito menor que 1, isto resulta em equações lineares de Stokes-Brinkman. A condição de contorno na parede durante o escoamento é de não deslizamento (73).

A interface pode ser usada para análises estacionárias e dependentes de tempo e necessita dos valores das propriedades do fluido e da matriz. Em domínios porosos, as variáveis de fluxo e as propriedades do fluido são definidas em qualquer ponto pela média dos valores reais em um volume de controle. A porosidade é a fração do volume de controle ocupado pelos poros e pode variar de zero para regiões sólidas puras até a unidade para domínios de fluxo livre (92).

As propriedades físicas (densidade e viscosidade dinâmica) são definidas como médias intrínsecas de volume de controle e podem ser medidas experimentalmente e assumidas como contínuas com os parâmetros correspondentes no fluxo livre adjacente. A viscosidade dinâmica μ (Pa·s) descreve a relação entre as tensões de cisalhamento e a taxa de cisalhamento em um fluido (93).

A escolha da variável de pressão depende do sistema de equações resolvido. A pressão absoluta padrão p_A é $p + p_{ref}$, em que p depende das equações de Navier-Stokes e p_{ref} é diferente de zero para pressão manométrica. Para pressão absoluta, p_{ref} deve ser zero (94).

3.6.5 Tensão na SOFC

Durante a operação da SOFC, para cada molécula de água formada é preciso uma molécula de hidrogênio e dois elétrons que passarão pelo circuito

externo. A carga (q) que flui para cada mol de hidrogênio é dada pela Equação 43 (95):

$$q = -2 \cdot N \cdot e = -2 \cdot F \quad \text{Equação 43}$$

Onde:

q : carga elétrica (C)

N : número de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e : carga de um elétron ($\approx -1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$)

F : constante de Faraday (96485 C/mol)

Em uma SOFC operando de forma reversível, onde toda energia química é convertida em energia elétrica de forma ideal e sem perdas, a tensão reversível de circuito aberto (V_r) pode ser calculada em função do trabalho elétrico da SOFC (W_{FC}), dado na Equação 44 (96):

$$V_r = \frac{-W_{FC}}{2 \cdot F} \quad \text{Equação 44}$$

A tensão reversível pode ser medida em função da energia livre de Gibbs de formação (ΔG_F), que é a energia fornecida pela célula para o deslocamento das cargas pelo circuito externo desprezando qualquer trabalho feito por variações de pressão ou volume, como mostrado na Equação 45:

$$V_r = \frac{-\Delta G_F}{2 \cdot F} \quad \text{Equação 45}$$

3.6.6 Eficiência da SOFC

A eficiência (η) da SOFC é dada pela razão entre o W_{FC} e a quantidade de calor produzida pelo combustível, que é determinada pela mudança na entalpia de formação molar (ΔH_F), conforme a Equação 46 (97):

$$\eta = \frac{W_{FC}}{-\Delta H_F} \quad \text{Equação 46}$$

A ΔH_F é negativa porque o calor é perdido para o ambiente e pode ser calculada em função do PCI ou do PCS do combustível (como mostrado na Tabela 2, no item 3.3). Para o PCI a ΔH_F do gás hidrogênio assume um valor de $-241,8$ kJ/mol e para o PCS um valor de $-285,9$ kJ/mol. A diferença entre os valores de poder calorífico é $44,01$ kJ/mol, que corresponde ao valor de entalpia molar de vaporização da água, também conhecido como calor latente molar (97).

A eficiência máxima ($\eta_{m\acute{a}x}$) é medida pela razão entre ΔG_F e a ΔH_F , conforme a Equação 47:

$$\eta_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta G_F}{-\Delta H_F} \quad \text{Equação 47}$$

A Tabela 6 mostra alguns valores de V_r , ΔG_F e $\eta_{m\acute{a}x}$ para água em diferentes temperaturas de operação:

Tabela 6: Valores de V_r , ΔG_F e $\eta_{m\acute{a}x}$ para água em diferentes temperaturas

Estado físico	Temperatura (°C)	ΔG (kJ/mol)	V_r (V)	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)
Líquido	25	-273,2	1,23	83
Líquido	80	-228,2	1,18	80
Gás	100	-226,1	1,17	79
Gás	200	-225,2	1,14	77
Gás	600	-199,6	1,04	70
Gás	800	-188,6	0,98	66
Gás	1000	-177,4	0,92	62

Fonte: Adaptado de (40).

De acordo com a Tabela 6, a $\eta_{m\acute{a}x}$ diminui com o aumento da temperatura. No entanto este cálculo não leva em consideração as alterações que ocorrem nas quedas de tensão em altas temperaturas. Na prática, $\eta_{m\acute{a}x}$ aumenta com a temperatura. Para adequar a equação de $\eta_{m\acute{a}x}$, pode-se relacionar a tensão de saída (V_s) com a V_r da SOFC, como mostra a Equação 48 (60):

$$\eta_{m\acute{a}x} = \frac{V_s}{V_r} \quad \text{Equação 48}$$

Entretanto, nem todo o combustível que entra na célula reage durante a operação. A parcela que não reage pode ser determinada pelo coeficiente de utilização de combustível (μ_u), que relaciona a massa de hidrogênio que reage ($m_{H_2})_{reage}$ e a massa total que entra na célula ($m_{H_2})_{entra}$, conforme a Equação 49 (17):

$$\mu_u = \frac{(m_{H_2})_{reage}}{(m_{H_2})_{entra}} \quad \text{Equação 49}$$

Normalmente, o μ_u é em torno de 0,95, para SOFC sem recirculação de hidrogênio. Relacionando a $\eta_{m\acute{a}x}$ com o μ_u , tem-se a Equação 50, que apresenta a eficiência máxima real de uma SOFC durante a operação (98).

$$\eta_{m\acute{a}x} = \mu_u \cdot \frac{V_s}{V_r} \quad \text{Equação 50}$$

3.6.7 Força eletromotriz

A mudança de ΔG_F varia com a temperatura, pressão e concentração dos reagentes durante a reação. Consequentemente, a tensão de circuito aberto da SOFC varia com a alteração destes parâmetros. Para a reação química, a ΔG_F é definida pela Equação 51 (17):

$$\Delta G_F = \Delta G_F^o - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{A_{H_2} \cdot A_{O_2}^{1/2}}{A_{H_2O}} \right) \quad \text{Equação 51}$$

Onde:

ΔG_F^o : mudança de ΔG_F a 100 kPa (pressão) e 25°C (temperatura de referência)

R : constante universal dos gases (0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹)

T : temperatura da célula (K)

A_{H_2} : atividade do reagente H₂

A_{O_2} : atividade do reagente O₂

A_{H_2O} : atividade do produto H₂O

A equação de Nernst permite calcular a força eletromotriz (E_N) de uma pilha, para diferentes concentrações de íons, e pode ser relacionada com ΔG_F^o determinada pela Equação 52 (99):

$$E_N = \frac{\Delta G_F^o}{2 \cdot F} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{A_{H_2} \cdot A_{O_2}^{1/2}}{A_{H_2O}} \right) \quad \text{Equação 52}$$

Para gases ideais como reagentes a 298,15 K, a equação pode ser reescrita em função da pressão parcial de H_2 e O_2 de acordo com a Equação 53 (99):

$$E_N = \frac{-\Delta G_F^o}{2 \cdot F} + \frac{\Delta S_F(T - T_{ref})}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}) \quad \text{Equação 53}$$

Onde:

ΔS_F : variação na entropia de formação molar ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

p_{H_2} : pressão parcial de gás hidrogênio (atm)

p_{O_2} : pressão parcial de gás oxigênio (atm)

A Equação 53 apresenta alguns valores de referência conhecidos ou constantes dentro da equação. Desta forma é possível obter os valores de alguns termos tais como:

$$\frac{\Delta G_F^o}{2 \cdot F} = -1,299$$

$$\frac{\Delta S_F}{2 \cdot F} = -8,5 \cdot 10^{-4}$$

$$T_{ref} = 298,15$$

$$\frac{R}{2 \cdot F} = 4,308 \cdot 10^{-5}$$

Quando o combustível utilizado é hidrogênio puro e a pressão parcial da água e do oxigênio são constantes, a equação de Nernst também pode ser calculada pela Equação 54 (100):

$$E_N = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{X_{H_2} \cdot X_{O_2}^{1/2}}{X_{H_2O}} \right) + 0,5 \cdot \ln \left(\frac{p_{cat}}{p_{amb}} \right) \quad \text{Equação 54}$$

Onde:

E^0 : voltagem ideal para a oxidação de H_2 a pressão ambiente (V)

X_{H_2} : fração molar de H_2

X_{O_2} : fração molar de O_2

X_{H_2O} : pressão parcial de H_2O

p_{cat} : pressão no catodo (Pa)

p_{amb} : pressão ambiente (Pa)

A Equação 54 leva em conta a queda de pressão devido à reação, a qual é uma irreversibilidade associada a limitação do transporte de massa e muitas vezes é negligenciada nas simulações em SOFC (101).

3.6.8 Perdas na SOFC

São consideradas cinco formas de perdas na SOFC: perdas por potencial de ativação, perdas por correntes internas, perdas por passagem direta de combustível, perdas por potencial ôhmico e perdas por potencial de concentração (102).

As perdas devidas ao potencial de ativação (η_{ativ}) são causadas pela redução na velocidade das reações na superfície dos eletrodos. Uma parte de tensão é perdida nas reações químicas de transferência de elétrons para o eletrodo e é definida pela Equação 55:

$$\eta_{ativ} = |\xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(c_{O_2}) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(i)| \quad \text{Equação 55}$$

Onde:

$\xi_{1,2,3,4}$: coeficiente paramétrico que varia para cada modelo de célula.

c_{O_2} : concentração de oxigênio no catodo (mol/cm³)

i : corrente de operação da célula (A).

As correntes de operação geram densidades de correntes no anodo e no catodo. As perdas por correntes internas (η_{int}) são geradas quando os elétrons são conduzidos do eletrólito para o eletrodo e vice-versa. As perdas por passagem direta de combustível (η_{pass}) estão relacionadas com o combustível que não reage durante a operação, mas que passa pelo eletrólito. Estes dois efeitos causam uma redução de tensão mesmo em circuito aberto. O valor desta corrente é em torno de 2 a 3

mA/cm² e deve ser acrescentado a corrente total da célula para determinar a tensão de saída (96).

Para o caso de uma reação eletroquímica onde $\eta_{ativ} > 50 - 100$ mV, a perda por ativação pode ser descrita pela primeira lei de Tafel, que descreve um processo anódico ou catódico irreversível, conforme a Equação 56:

$$\eta_{ativ} = \frac{RT}{\alpha Nf} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad \text{Equação 56}$$

Onde:

i_0 : densidade de corrente de troca (A/m²)

α : coeficiente de transferência de elétrons da reação (sem dimensão).

As perdas devidas ao potencial ôhmico (η_{ohm}) estão relacionadas à resistência ao fluxo de íons no eletrólito e aos elétrons no eletrodo e é definido pela Equação 57 (102):

$$\eta_{ohm} = i (R_s + R_l + R_i) \quad \text{Equação 57}$$

Onde:

R_s : resistência dos contatos (eletrodos)

R_l : resistência da membrana (eletrólito)

R_i : resistência dos interconectores

R_s é a resistência a passagem de elétrons nos eletrodos e R_l é a resistência do eletrólito à passagem de íons, que pode ser calculada pela Equação 58 (100):

$$R_l = \frac{\rho_l \cdot l}{A} \quad \text{Equação 58}$$

Onde:

ρ_l : é a resistividade do eletrólito ($\Omega \cdot \text{cm}$)

l : espessura do eletrólito (cm)

A : área ativada do eletrólito (cm²)

A circulação de oxigênio e hidrogênio durante a operação faz com que haja uma mudança de concentração e de pressão parcial de gases na região do eletrodo.

Este fenômeno depende da corrente exigida e das características físicas do sistema. A perda por potencial de concentração pode ser calculada pela Equação 59 (96):

$$\eta_{conc} = -B \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{m\acute{a}x}} \right) \quad \text{Equação 59}$$

Onde:

B : constante que depende dos reagentes e seu estado de operação

i : densidade de corrente real (A/m²)

$i_{m\acute{a}x}$: densidade de corrente máxima do combustível (A/m²)

3.6.9 Consumo de oxigênio e de hidrogênio

O consumo de oxigênio ($\dot{m}_{O_2}$) é dado em kg/s e é calculado em função da potência (P_S) e da V_S , conforme a Equação 60 (103):

$$\dot{m}_{O_2} = 8,29 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_S}{V_S} \quad \text{Equação 60}$$

No entanto, o oxigênio é proveniente do ar atmosférico. Sabendo que a massa molar do ar é $28,97 \cdot 10^{-3}$ kg/mol e possui uma concentração de 21% de oxigênio. Então, o fluxo de massa de ar ($\dot{m}_{Ar}$) a ser fornecido para a célula em kg/s é reformulado conforme a Equação 61 (102):

$$\dot{m}_{Ar} = 3,57 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{P_S}{V_S} \quad \text{Equação 61}$$

No entanto, costuma-se fornecer uma vazão de ar maior do que o valor consumido, portanto, adiciona-se uma razão estequiométrica (λ) para acertar o balanceamento, conforme a Equação 62:

$$\dot{m}_{Ar} = 3,57 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{P_S}{V_S} \quad \text{Equação 62}$$

A razão estequiométrica é o inverso da eficiência farádica, calculada para evitar o excesso de oxidante durante a reação eletroquímica. O valor da razão

estequiométrica do ar no anodo (λ_a) varia entre 1,5 e 4, enquanto que a razão estequiométrica do hidrogênio no catodo varia entre 1,2 e 2 (98).

O consumo de hidrogênio ($\dot{m}_H$) é dado em kg/s e é calculado em função da P_S e da V_S , conforme a Equação 63:

$$\dot{m}_{H_2} = 1,05 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_S}{V_S} \quad \text{Equação 63}$$

Esta equação é para o gás de hidrogênio puro. Para outros combustíveis deve-se levar em consideração a quantidade de monóxido de carbono presente no combustível após a reforma (90).

3.6.10 Leis auxiliares

As leis auxiliares de conservação de massa, conservação de momento, conservação de espécies e de conservação de carga são as mais relevantes para descrever os fenômenos físicos que ocorrem no interior da SOFC.

A equação de conservação de massa é dada pela Equação 64 (78):

$$\nabla \cdot \vec{u} = \frac{Q}{\rho} \quad \text{Equação 64}$$

Onde:

$\vec{u}$: vetor de velocidade da mistura gasosa (m/s)

Q : fonte transportadora de carga da mistura (kg/m³.s)

ρ : massa específica da mistura gasosa (kg/m³)

Este princípio é válido para todos os processos no interior da SOFC como escoamento de reagentes, a difusão e reações eletroquímicas.

A conservação de momento é dada pela equação em função de campo de pressões e velocidades do fluido, conforme a Equação 65 (104):

$$\rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = \nabla \{-p + \mu[\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T]\} \quad \text{Equação 65}$$

Em que:

$$\mu = \sum_i X_i \cdot \mu_i \quad \text{Equação 66}$$

Onde:

p : pressão (Pa)

μ : viscosidade dinâmica do fluido (kg/m.s)

T : temperatura de operação da célula (K)

X_i : fração molar da espécie i

Para a difusão de gases é necessário relacionar a perda de carga que ocorre devido a porosidade dos eletrodos, que em escoamentos laminares é proporcional à velocidade do gás, e pode ser calculada a partir da Equação 67:

$$\left(\frac{\mu}{k}\right) u = \nabla \left\{ -p + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \mu [\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T] \right\} \quad \text{Equação 67}$$

Onde:

k : permeabilidade do meio (m²)

ε : porosidade do meio

O princípio de conservação de espécies caracteriza a conservação de massa para cada espécie que reage na SOFC. O transporte de massa das misturas gasosas é descrito pela equação de Maxwell-Stefan, que permite calcular os fluxos de transporte de massa de cada espécie em função dos gradientes de fração de massa, como mostra a Equação 68 (105).

$$\nabla \left\{ -\rho w_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \left[\frac{M}{M_j} \left(\nabla w_j + w_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (X_j + w_j) \frac{\nabla p}{p} \right] + w_j \rho \vec{u} \right\} = R_i \quad \text{Equação 68}$$

Onde:

D_{ij} : coeficiente de difusão binária (m²/s)

w : fração mássica das espécies i e j .

p : pressão (Pa).

M : massa molar (kg/mol)

O termo R_i define a taxa de reação e é aplicado para quantificar o consumo ou a produção de espécies produzidas pelas reações eletroquímicas. Este termo é nulo, com exceção no eletrólito onde é calculado para o H₂ pela Equação 69, para o O₂ pela Equação 70 e para H₂O pela Equação 71 (106):

$$R_{H_2} = -i_a \frac{M_{H_2}}{2F} \quad \text{Equação 69}$$

$$R_{O_2} = -i_c \frac{M_{O_2}}{4F} \quad \text{Equação 70}$$

$$R_{H_2O} = -i_c \frac{M_{H_2O}}{2F} \quad \text{Equação 71}$$

Onde:

i_a : densidade de corrente de troca no anodo (A/m²)

i_c : densidade de corrente de troca no catodo (A/m²)

F : constante de Faraday (C/mol)

Na conservação de carga das SOFC, os prótons e íons atravessam o eletrólito e geram correntes iônicas. Os elétrons decorrentes são conduzidos dos eletrodos e geram correntes elétricas. Conforme descrito no item 3.6.1, as variáveis dependentes são separadas para o eletrólito (índice l) e para o eletrodo (índice s).

O transporte de corrente eletrônica utilizando o princípio de conservação de carga é dado pela Equação 72 (107):

$$\nabla(\sigma_s \cdot \nabla \phi_s) = S_s \quad \text{Equação 72}$$

E para a corrente iônica pela Equação 73:

$$\nabla(\sigma_l \cdot \nabla \phi_l) = S_l \quad \text{Equação 73}$$

Onde:

σ_s : condutividade do eletrodo (S/cm)

σ_l : condutividade do eletrólito (S/cm)

$\nabla \phi_s$: potencial eletrônico da matriz sólida (V)

$\nabla \phi_l$: potencial iônico (V)

S_s e S_l : transferência de carga nas regiões TPB

Na camada catalítica do anodo, as transferências de carga são representadas pela Equação 74 e Equação 75:

$$S_s = -i_a \quad \text{Equação 74}$$

$$S_l = i_a \quad \text{Equação 75}$$

Na camada catalítica do catodo, as transferências de carga são representadas pela Equação 76 e Equação 77:

$$S_s = i_c \quad \text{Equação 76}$$

$$S_l = -i_c \quad \text{Equação 77}$$

Onde:

i_a e i_c : densidades de corrente geradas pelas reações eletroquímicas no anodo e no catodo, respectivamente

As correntes elétricas e iônicas geradas, em um volume ($\forall$), possuem magnitudes iguais e o total de corrente gerada no anodo é igual a corrente consumida no catodo, seguindo a Equação 78 (95):

$$\int_{V_a} i_a d\forall = \int_{V_c} i_c d\forall \quad \text{Equação 78}$$

As i_a e i_c são resultados de reações eletroquímicas que se desenvolvem na TPB e dependente da diferença de potencial entre os eletrodos e o eletrólito. Para o cálculo das correntes elétricas utiliza-se uma relação de Butler-Volmer adaptada , como mostrada na Equação 79 para o anodo e na Equação 80 para o catodo (107):

$$i_a = A i_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{0,5} \left(\frac{\alpha_c + \alpha_a}{RT} F \eta_a \right) \quad \text{Equação 79}$$

$$i_c = A i_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_c}{RT} F \eta_a \right) \quad \text{Equação 80}$$

Onde:

A : área de superfície catalítica por volume da camada catalítica (m^{-1})

i_0^{ref} : densidade de corrente de troca de referência (A/m^2)

C : concentração molar (mol/m^3)

α : coeficiente de atividade das reações de redução e oxidação

η : potencial de ativação (V)

O η é calculado para o anodo e para o catodo segundo a Equação 31.

A concentração molar total (c_{tot}) é obtida pela Equação 81:

$$c_{total} = \frac{p_{atm}}{RT} \quad \text{Equação 81}$$

Onde:

p_{atm} : pressão atmosférica (1 atm ou 101,325 kPa)

R : constante universal dos gases (0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹)

T : temperatura da célula (K)

A partir da equação, são calculadas as concentrações de referência de oxigênio no catodo (Equação 82), de hidrogênio no anodo (Equação 83) e de água no anodo (Equação 84).

$$c_{O_2ref} = c_{tot} \left(\frac{\frac{w_{O_2ref}}{M_{O_2}}}{\frac{w_{O_2ref}}{M_{O_2}} + \frac{w_{H_2Oref}}{M_{H_2O}} + \frac{1 - w_{O_2ref} - w_{H_2Oref}}{M_{N_2}}} \right) \quad \text{Equação 82}$$

$$c_{H_2ref} = c_{tot} \left(\frac{\frac{w_{H_2ref}}{M_{H_2}}}{\frac{w_{H_2ref}}{M_{H_2}} + \frac{1 - w_{H_2ref}}{M_{H_2O}}} \right) \quad \text{Equação 83}$$

$$c_{H_2Oref} = c_{tot} \left(\frac{\frac{1 - w_{H_2ref}}{M_{H_2O}}}{\frac{w_{H_2ref}}{M_{H_2}} + \frac{1 - w_{H_2ref}}{M_{H_2O}}} \right) \quad \text{Equação 84}$$

Estes valores de concentração são obtidos a partir da concentração dos elementos no combustível e no ar atmosférico (108).

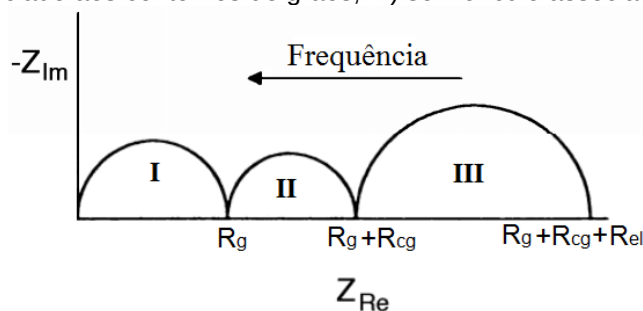
3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) eletroquímica, também conhecida como impedância de corrente alternada (CA), é baseada na análise da resposta gerada pela corrente ao ser submetida à pequenas perturbações senoidais

no potencial eletrônico. Esta análise é usada para medir as partes real, correspondente à parte resistiva, e imaginária, correspondente à parte capacitiva e indutiva, da impedância complexa. Essa perturbação é aplicada a uma determinada faixa de frequências, que geralmente varia de centenas de kHz até MHz. A variação na frequência torna possível diferenciar os processos e mecanismos que ocorrem na superfície dos eletrodos (117).

A caracterização do comportamento elétrico das SOFC é feita por meio da EI. A resposta do material à aplicação deste sinal fornece semicírculos que representam as contribuições das propriedades elétricas associadas aos eletrodos e contatos, contorno de grãos e do interior dos grãos conforme esquema da Figura 15 (109) (110).

Figura 15 – Espectro de impedância idealizado: I) semicírculo associado ao interior dos grãos, II) semicírculo associado aos contornos de grãos; III) semicírculo associado aos eletrodos.



Fonte: BRANKOVIĆ, 2002 (110).

Onde Z_{Im} é a impedância imaginária, Z_{Re} é a impedância real, R_g é a resistência do grão, R_{cg} é a resistência do contorno de grão e R_{el} é a resistência do eletrodo.

Cada semicírculo representa um elemento resistivo (R) e um elemento capacitivo (C) combinados em paralelo que podem ser representados por um modelo de circuito equivalente. Quando os semicírculos se apresentam achatados, ou na condição não ideal, acontece o fenômeno de Relaxação do tipo não-Debye, o qual resulta em elemento de fase constante (do inglês *Constant Phase Element* - CPE) nos circuitos elétricos equivalentes. Isto ocorre devido a heterogeneidades e variações entre contornos de grãos combinados em conexões em série/paralelo (111).

A condutividade de cada contribuição leva em consideração uma amostra de microestrutura homogênea com o circuito equivalente. O cálculo da condutividade (σ) é obtido pela Equação 85 (112):

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{A} \quad \text{Equação 85}$$

Onde:

e a espessura da amostra (m)

R a resistência elétrica (Ω)

A é a área do eletrodo (m^2)

A impedância CA é muito utilizada para separar processos lentos e rápidos, por meio da análise do deslocamento de fase, enquanto o valor absoluto da impedância pode ser usado para fornecer informações sobre diferentes sistemas eletroquímicos, como em células a combustível, baterias, processos eletrolíticos e corrosão. As informações coletadas de tais estudos ajudam a extrair valores para parâmetros de projeto importantes em processos eletroquímicos, como propriedades de transporte efetivas, perdas ôhmicas, cinética e mecanismos de reação (72).

A simulação da EI eletroquímica para a SOFC pode utilizar a distribuição de corrente secundária e a equação de Butler-Volmer para descrever a cinética do eletrodo poroso. Em um estudo detalhado do eletrodo, a densidade de corrente geralmente sofre grande variação, de valores pequenos a grandes, e as simulações devem ser comparadas em cada densidade de corrente individual. O modelo deve ser capaz de descrever as mudanças qualitativas e quantitativas nos espectros de impedância e no desempenho em estado estacionário ao longo de toda a polarização do eletrodo (73).

Na eletroquímica experimental, é comum o uso de eletrodos de referência para controlar a corrente ou a tensão com um potenciostato, o qual é projetado para que não ocorra transferência de carga líquida na interface eletrodo-eletrólito. As diferenças de potencial são medidas em relação ao potencial de equilíbrio do par redox no eletrodo de referência. É importante salientar que a presença de um eletrodo de referência não tem impacto na física, pois seu único objetivo é definir um ponto de referência estável para os níveis de potencial, no entanto, as condições de

contorno precisam garantir que não flua corrente através do eletrodo de referência (113).

Ao modelar o controle de uma célula eletroquímica por um potenciostato, que monitora e controla o potencial de um eletrodo em função de um eletrodo de referência, as condições do potencial eletrônico devem ser aplicadas aos limites sobre os quais a corrente flui na célula (113).

3.8 NÓS E EQUAÇÕES DA INTERFACE DE DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE SECUNDÁRIA

3.8.1 Nó do eletrólito e do eletrodo poroso

A interface de distribuição de corrente secundária é construída e deduzida a partir da equação de conservação de massa, a qual pode ser descrita pelas equações para cada espécie i diluída em um eletrólito, conforme Equação 86 (114):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = R_{i,tot} \quad \text{Equação 86}$$

Onde:

N_i é o fluxo total de espécies i (mol/(m²·s)).

$R_{i,tot}$ é a taxa de reação total para as espécies i (mol/(m³·s)).

A partir da simplificação do estudo em regime estacionário, a variação da concentração em função do tempo é eliminada da Equação 86, restando apenas o gradiente de N_i (114).

A magnitude de N_i é obtida pelas equações de Nernst-Planck, que apresenta o fluxo de espécies como sendo um conjunto dos mecanismos de transporte por difusão, migração e convecção, mostrados na respectiva ordem no lado direito da Equação 87 (114):

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i u \quad \text{Equação 87}$$

Onde:

c_i é a concentração do íon i (mol/cm³)

z_i é a valência do íon i

D_i é o coeficiente de difusão (cm^2/s)

$u_{m,i}$ é a mobilidade ($\text{s} \cdot \text{mol} / \text{kg}$)

F é a constante de Faraday (96485 C/mol)

$\nabla\phi_l$ é o gradiente do potencial eletrolítico (V)

u é o vetor de velocidade (cm/s) do íon para reação m (oxidação ou redução)

A densidade da corrente líquida no eletrólito (i_l) em A/m^2 pode ser descrita usando a soma de todos os fluxos de espécies i , conforme a Equação 88 (114):

$$i_l = F \sum z_i N_i \quad \text{Equação 88}$$

Supondo uma condição de eletroneutralidade e desprezando os gradientes de concentração do íon portador de carga, a densidade de corrente é simplificada pela Equação 10 do item 3.6.1 (81) (114):

$$i_l = -F^2 \sum z_i^2 u_{m,i} c_i \nabla\phi_l \quad \text{Equação 10}$$

Assumindo que a composição dos portadores de carga seja constante, a condutividade eletrolítica, σ_l ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ pode ser definida pela Equação 11 do item 3.6.1:

$$\sigma_l = F^2 \sum z_i^2 u_{m,i} c_i \quad \text{Equação 11}$$

Desta forma, a densidade de corrente no eletrólito será equivalente ao produto entre a condutividade e o gradiente do potencial iônico, ou seja, apresenta a mesma forma que a lei de Ohm, conforme Equação 12 do item 3.6.1 (115):

$$i_l = -\sigma_l \nabla\phi_l \quad \text{Equação 12}$$

Como a lei de Ohm também é usada para condução de corrente na fase do eletrodo sólido, a equação geral para os eletrodos é dada pela Equação 13 do item 3.6.1:

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad \text{Equação 13}$$

A lei de Ohm é usada em combinação com um balanço de carga para descrever o fluxo de corrente nos eletrodos. Desta forma, a interface de distribuição de corrente secundária define duas variáveis dependentes, uma para o potencial do eletrólito (ϕ_l) e outra para o potencial do eletrodo (ϕ_s). Estas variáveis são as densidades das fontes de corrente (Q), que varia em função do gradiente da densidade de corrente ($\nabla \cdot i$), conforme mostrado na Equação 8 do item 3.6.1:

$$\nabla \cdot i_s = Q_s \quad \text{Equação 8}$$

De forma similar, a fonte de corrente do eletrólito é dada pela Equação 9 do item 3.6.1:

$$\nabla \cdot i_l = Q_l \quad \text{Equação 9}$$

A vantagem da expressão ôhmica é a relação linear da densidade de corrente com o potencial iônico para a distribuição de corrente secundária.

3.8.2 Sub-nó de reação no eletrodo poroso

A interface de distribuição de corrente secundária considera o sobrepotencial de ativação (η), o qual é específico para uma reação que ocorre na interface e depende do potencial eletrônico no eletrodo (ϕ_s) e do potencial iônico (ϕ_l), conforme a Equação 89 (30):

$$\eta_m = \phi_s - \phi_l - E_{eq,m} \quad \text{Equação 89}$$

Onde:

$E_{eq,m}$ é o potencial de equilíbrio para a reação m .

A diferença de potencial correspondente em ϕ_l , chamada queda ôhmica, altera a posição do equilíbrio eletroquímico. Neste caso, pode ser necessário um potencial adicional no circuito elétrico para gerar um sobrepotencial equivalente (30).

As configurações da cinética do eletrodo definirão a densidade de corrente local i_{loc} (A/cm^2) na interface entre eletrólito e eletrodo. Este valor dependerá do sobrepotencial (η) e do potencial de equilíbrio ($E_{eq,m}$). Para todas as expressões, a densidade de corrente de troca i_0 (A/cm^2) é uma medida da atividade cinética (30).

A equação de Butler-Volmer descreve a densidade de corrente devido a uma reação eletroquímica em função do sobrepotencial e das concentrações de reagente e produto para um processo reversível. Caso a cinética não dependa da concentração, a forma geral da equação de Butler-Volmer é dada pela Equação 33 (30).

A equação de Butler-Volmer descreve a cinética do eletrodo e é usada no nó de “reação do eletrodo poroso”. Os parâmetros do coeficiente de transferência de carga anódica α_a (sem dimensão) e de transferência de carga catódica α_c (sem dimensão) afetarão o quanto o i_{loc} mudará com as mudanças no sobrepotencial (72).

3.8.3 Sub-nó de capacitância de dupla camada elétrica

Conforme descrito anteriormente, a expressão de Butler-Volmer é usada para calcular a magnitude da corrente de eletrólise ou corrente faradaica. No entanto, a interface entre os eletrodos e o eletrólito pode consumir corrente capacitiva devido à atração ou repulsão de íons, criando uma camada de íons com carga oposta próxima ao eletrodo (72).

A camada de carga no eletrodo e a camada de carga oposta no eletrólito adjacente são chamadas de dupla camada e podem ser consideradas como um capacitor de placa paralela. A carga irá variar com a densidade de corrente no eletrodo (116).

A física da estrutura e formação de duas camadas é altamente complexa e ainda não é bem compreendida. Um dos métodos empíricos mais simples para explicar a influência observada da capacitância nas curvas de polarização é introduzir uma capacitância ideal constante na interface eletrodo-eletrólito (116).

Na região de dupla camada das SOFC com eletrólito de YSZ, a densidade de corrente é zero e a capacitância apresenta valores de dezenas de $\mu F/cm^2$ para temperaturas maiores que $700^\circ C$ (116).

3.8.4 Perturbação harmônica

A técnica de EI eletroquímica é baseada na análise da resposta gerada pela corrente ao ser submetida à pequenas perturbações senoidais no potencial eletrônico. Essa perturbação é aplicada a uma determinada faixa de frequências, que torna possível diferenciar os processos e mecanismos que ocorrem na superfície dos eletrodos (117).

O nó de perturbação harmônica é usado para especificar a amplitude da perturbação de tensão ou da corrente aplicada no domínio da frequência, o qual pode variar de acordo com o estudo ou condição de contorno selecionado (117).

3.8.5 Condições de contorno

As condições de contorno da interface de distribuição de corrente secundária são dadas pelos nós pré-instalados na interface de estudo, sendo elas o isolamento das paredes, os valores iniciais das variáveis dependentes, o potencial do eletrólito na fronteira com o eletrodo e a corrente do eletrodo na fronteira com o eletrólito (72).

A condição de contorno de isolamento descreve que as paredes de uma célula ou os limites da célula estão em contato com um condutor. A condição de contorno é mostrada na Equação 90 (72):

$$i_k \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{Equação 90}$$

Onde:

i_k é o vetor de densidade de corrente para eletrólito (l) ou eletrodo (s)

$\mathbf{n}$ é o vetor normal de fluxo das espécies molares.

A segunda condição de contorno está relacionada com os valores iniciais das variáveis dependentes, isto é, de ϕ_s e ϕ_l , conforme as Equação 91 e Equação 92 (72):

$$\phi_s = 0 \quad \text{Equação 91}$$

$$\phi_l = 0 \quad \text{Equação 92}$$

Por fim, um nó de potencial do eletrólito é adicionado para organizar as condições de contorno na fronteira entre o eletrodo e o eletrólito. Estas condições

estão relacionadas com o potencial do eletrólito (ϕ_l) nesta região de acordo com a Equação 93 (72):

$$\phi_l = \phi_{l,bnd} = 0 \quad \text{Equação 93}$$

E com a corrente do eletrodo na região limite de acordo com Equação 94:

$$\int_{\partial\Omega} i_s \cdot \mathbf{n} dp = i_{s,average} \int_{\partial\Omega} dp \quad \text{Equação 94}$$

Onde:

$\partial\Omega$: é a área de fronteira entre o eletrólito e o eletrodo

$\phi_{l,bnd}$: é o potencial do eletrólito na fronteira entre o eletrólito e o eletrodo

$i_{s,average}$: é a densidade de corrente média no eletrodo.

O valor da densidade de corrente no eletrodo (i_s) é considerado constante e possui uma magnitude igual a $i_{s,average}$. O uso do valor de $i_{s,average}$ tem como objetivo mitigar uma distribuição potencial desigual no limite entre o eletrólito e o eletrodo.

3.9 CURVA DE POLARIZAÇÃO

As células a combustível têm sua eficiência teórica máxima determinada pela Equação 47. A energia total da reação é determinada pelo valor de ΔH_F , a qual pode ser convertida em W_{FC} e em calor irreversível ($T\Delta S_F$) (97).

Na prática, no entanto, a voltagem da célula é menor que o potencial de Nernst, devido a irreversibilidades associadas com os processos de transferência de carga interna, de condução e de difusão. A equação de Nernst, mostrada na Equação 54, pode ser uma aproximação aceitável para o cálculo do potencial padrão (E^0) da reação global para sistemas reversíveis eletroquímicos fora do estado de equilíbrio (100).

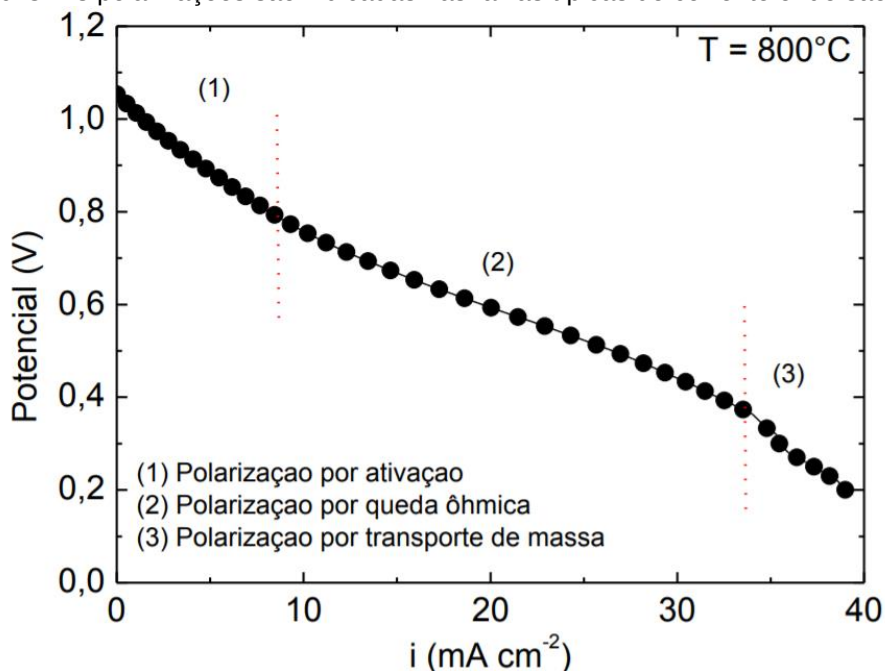
De forma geral, para que uma reação eletroquímica ocorra, primeiramente deve-se acontecer a aproximação das espécies reagentes na interface entre o eletrodo, o catalisador e o eletrólito. Em seguida, deve ocorrer a transferência de

carga, e a transformação das espécies reagentes em produtos. Para garantir a eletroneutralidade elétrica do sistema, ocorre a passagem de corrente eletrônica através do circuito externo e de uma corrente iônica e/ou protônica através do eletrólito. Após este processo, os valores de potencial do eletrodo foram diferentes dos valores de equilíbrio, e quanto maior for a corrente que atravessa as interfaces entre o eletrodo e o eletrólito, maior foi diferença entre estes valores. Desta forma, pode-se dizer que o potencial (E) é função da corrente ($f(i)$).

O desvio em relação ao valor de equilíbrio é chamado de polarização eletródica. As três etapas citadas anteriormente, se forem rápidas, determinam uma polarização eletródica baixa, mas em muitos casos, uma ou várias etapas podem ser lentas, levando a uma polarização eletródica alta (118).

A polarização total pode ocorrer por três processos: polarização por ativação, polarização por queda ôhmica e polarização por transporte de massa, conforme é mostrado na Figura 16. O potencial real da célula (V) pode ser calculado pela diferença entre o potencial de Nernst e as perdas por polarização por ativação (η_A), por concentração (η_C) e ôhmica (η_R) (119).

Figura 16 – Curvas de polarização de uma SOFC com catodo de LSM, eletrólito de YSZ e anodo de Ni-YSZ a 800°C. As polarizações são indicadas nas faixas típicas de corrente onde são observadas.



Fonte: (118).

A região (1) da Figura 16 é caracterizada pela polarização por ativação, a qual representa a barreira energética devido à transferência de elétrons na interface

entre o eletrólito e o eletrodo e é calculada pela Equação 55. Este tipo de polarização ocorre quando a velocidade da reação eletroquímica na superfície do eletrodo é controlada pela cinética do eletrodo, portanto, no caso da SOFC, a análise da polarização por ativação deve ser aplicada ao anodo (Ni+YSZ) e ao catodo (LSM). Este processo, descrito pela Equação 95, está relacionado principalmente à lenta reação de redução do oxidante no catodo, sendo um processo dominante em baixas densidades de corrente (118).

$$\eta_A = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i/i_0)$$

Equação 95

Onde:

α é o coeficiente de transferência de carga

n o número de elétrons transferidos [kmol]

i_0 a densidade de corrente de troca [A/m²].

Nesta região, há uma queda acentuada de potencial devido a transferência do elétron do eletrodo para a espécie ou da espécie para o eletrodo, principalmente para a reação de oxidação do oxigênio que é desfavorecida nestas condições de temperatura e tensão (119) (120).

A densidade de corrente de troca pode ser calculada pela Equação 96 (121):

$$i_0 = A e^{\frac{B}{T}}$$

Equação 96

Onde:

A e B são constantes intrínsecas ao eletrocatalisador empregado

A região (2) da Figura 16, representa a polarização por queda ôhmica, que ocorre quando há uma dificuldade na manutenção da eletroneutralidade da solução devido à resistência ôhmica dos íons responsáveis pelo transporte de carga (podendo este eletrólito ter uma baixa condutividade, por exemplo). Como o eletrólito e os eletrodos obedecem à lei de Ôhm, as perdas podem ser expressas pela Equação 57, que pode ser reescrita em função da resistência efetiva da célula (R_t) medida em ($\Omega \cdot m^{-2}$), conforme a Equação 97 (118):

$$\eta_R = iR_t$$

Equação 97

Por fim, na região (3) da Figura 16, ocorre a polarização por transporte de massa, também denominada como polarização por concentração. Esta polarização pode ocorrer devido a uma corrente elevada ou a uma baixa concentração de reagentes que, conseqüentemente, levará ao esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. A falta de reagentes nos sítios ativos quando a taxa de conversão de energia é elevada (alta densidade de corrente) forma um gradiente de concentração (118).

Esta polarização é dada pela equação de Butler-Volmer (Equação 33) e para evitá-la, deve-se garantir o acesso contínuo dos reagentes ao sítio ativo da reação durante a operação da célula a combustível. Isto pode ser feito aumentando a porosidade do eletrodo e a área interfacial do sítio TPB (122).

A análise da polarização por concentração na SOFC deve começar pela análise do transporte de gases, através dos eletrodos porosos. O parâmetro mais importante da equação é a densidade de corrente empírica (i_0), que depende das pressões parciais dos reagentes e produtos na célula, temperatura e difusividade dos materiais dos eletrodos. A densidade de corrente (i_0) depende da espessura dos eletrodos, das difusidades efetivas dos eletrodos, da pressão parcial das espécies nos eletrodos e das camadas de difusão formadas nos eletrodos (123).

É importante salientar que, em cada região da curva de polarização, não existe a atuação de um único efeito de polarização, mas sim o maior predomínio de um deles. Portanto, o potencial verdadeiro de uma célula a combustível é resultante do decréscimo de seu potencial de equilíbrio devido às polarizações nos eletrodos e por polarização ôhmica, conforme mostrado na Equação 98 (100):

$$E_{cel} = \Delta E^0 - |\eta_{cátodo}| - \eta_{ânodo} - Ri$$

Equação 98

Onde ΔE^0 é calculado pela equação de Nernst (Equação 54).

Além da curva de polarização, é possível obter a curva de densidade de potência média da célula (W/cm^2) em função da densidade de corrente média da célula (mA/cm^2) e a distribuição da fração molar dos gases (oxigênio e hidrogênio) nos eletrodos, o qual mostra como é distribuída a reação destes gases na célula (72).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O sucesso das SOFC como tecnologia de conversão energética depende dos avanços na obtenção de novos materiais, da metodologia de produção e do controle dos parâmetros de processo. A fabricação da SOFC envolve muitos fenômenos físicos, tais como: o escoamento de reagentes, transporte de massa e transferência de calor, juntamente como uma série de processos eletroquímicos que ocorrem simultaneamente em uma interação altamente complexa.

A construção de ferramentas e modelos que consigam reunir todos os parâmetros do processo auxiliam na melhor compreensão do sistema e, por essa razão, a simulação numérica surgiu como uma das ferramentas mais completas e eficazes nos passos que precedem a construção do protótipo.

O presente trabalho foi dividido em duas partes:

Parte 1: Fabricação da SOFC a partir de uma composição conhecida e amplamente estudada na literatura. A composição foi reproduzida e caracterizada para fornecer valores e parâmetros experimentais para a construção e validação do modelo computacional.

Parte 2: Desenvolvimento de duas simulações computacionais usando a interface de corrente secundária: EI eletroquímica do eletrólito de YSZ e curva de polarização da SOFC. A confiabilidade do modelo foi avaliada a partir da comparação das características elétricas da SOFC experimental com os valores obtidos pela simulação.

4.1 PARTE 1: FABRICAÇÃO DA SOFC

Os materiais utilizados para construção da célula unitária da SOFC foram:

- Zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (YSZ) para o eletrólito (124)
- $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) para o catodo (125)
- Ni/YSZ para o anodo (45)

O eletrólito de YSZ utilizado foi produzido por *tape casting* e foi utilizado como suporte para deposição dos eletrodos.

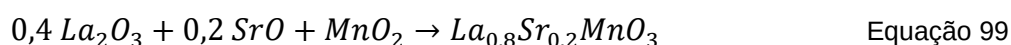
O catodo de LSM foi obtido por mistura de óxidos. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Reagentes usados na produção da perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$

Precursor	Fórmula química	Pureza	Marca
Óxido de lantânio	La_2O_3	$\geq 99,9\%$	Aldrich
Óxido de estrôncio	SrO	99,9%	Aldrich
Óxido de manganês	MnO_2	95%	Vetec

Fonte: A autora.

A mistura dos óxidos foi realizada em um moinho de bolas excêntrico *BP Instrumentec* modelo CB2-T em meio de álcool isopropílico por 1 hora, na proporção estequiométrica mostrada na Equação 99:



A mistura foi seca em estufa durante 24 h a 100°C e, em seguida, foi calcinada ao ar atmosférico a 1200°C por 12 horas, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para formar a fase perovskita (126). Após a calcinação, a mistura foi granulada em malha de nylon 80 mesh.

O anodo de NiO/YSZ foi produzido por mistura física entre o óxido de níquel (NiO) da marca *Aldrich* com 99% de pureza e YSZ na proporção mássica de 1:1 (isto é, 50% em massa de NiO e 50% em massa de YSZ). A mistura foi realizada em um moinho de bolas excêntrico *BP Instrumentec* modelo CB2-T em meio de álcool isopropílico por 6 horas. A mistura foi seca com fluxo de ar quente e granuladas em malha de nylon 80 mesh.

4.1.1 Caracterização dos componentes

Os pós de YSZ, LSM e NiO/YSZ foram caracterizados por difração de raios X (DRX), pois esta análise permite a identificação da amostra através da caracterização de sua estrutura cristalina para avaliar as fases formadas (127). Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro *Shimadzu*, modelo XRD-6000, com radiação $\text{K}\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° , e velocidade de varredura $2^\circ/\text{minuto}$. A identificação das fases foi feita com o programa *Crystallographica Search-Match*.

4.1.2 Sinterização dos Componentes

Antes da sinterização, os pós de LSM e NiO/YSZ foram compactados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica sob pressão de aproximadamente 200 MPa (10 kN) em um molde de 8 mm. O YSZ foi cortado em formato circular com diâmetro de 20 mm.

O eletrólito de YSZ foi sinterizado em duas etapas, a primeira a uma taxa de aquecimento de 2°C/min até 600°C para evitar empenamento da amostra durante a retirada dos componentes orgânicos. Em seguida, continuou sendo aquecido a uma taxa de 10°C/min até 1550°C, com patamar de 4 horas, para sinterização e densificação do componente.

Ambos o LSM e o NiO/YSZ foram sinterizados em ar atmosférico com um patamar a 1200°C e taxa de aquecimento de 5°C/min. Esta temperatura foi selecionada devido a possibilidade de reação entre LSM e YSZ em temperaturas acima de 1200°C. O produto de uma possível reação entre LSM e YSZ, produz zirconato de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) e zirconato de estrôncio (SrZrO_3), os quais são fases resistivas e reduzem o desempenho da SOFC (45).

A sinterização das amostras foi feita em um forno box *LINDBERG BLUE M*. Os parâmetros de sinterização para cada composição são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de sinterização dos componentes da SOFC

Pó	Taxa de aquecimento	Temperatura	Patamar	Taxa de aquecimento	Temperatura	Patamar
YSZ	2°C/min	600°C	30 min	10°C/min	1550°C	4 h
LSM	5°C/min	1200°C	2 h	-	-	-
NiO/YSZ	5°C/min	1200°C	2 h	-	-	-

Fonte: Autora

4.1.3 Caracterização das Amostras Sinterizadas

As amostras de YSZ, LSM e NiO/YSZ foram caracterizadas por densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (EI). Os procedimentos são descritos a seguir.

As medidas de DA e PA foram feitas para avaliar a densificação das amostras após a sinterização. A DA considera o volume total da amostra, inclusive o espaço vazio entre os grãos que a compõem (128). A PA é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta (129).

Para os cálculos de densidade aparente e porosidade aparente foram efetuadas as seguintes medidas para quatro corpos de prova:

- a) Massa seca (m_s): determinado após as amostras permanecerem durante 24 horas em estufa em 110°C.
- b) Massa imersa (m_i): determinado após as amostras permanecerem durante 24 horas imersas em água destilada. O valor foi obtido com o auxílio de uma balança hidrostática.
- c) Massa úmida (m_u): As amostras foram levemente secas com papel umedecido após estarem imersas (130).

A densidade da água (ρ_{H_2O}) foi medida em temperatura ambiente. Foram realizadas análises em todas as amostras sinterizadas, ou seja, no eletrólito (YSZ), no catodo (LSM) e no anodo nos estados oxidado (NiO/YSZ) e reduzido (Ni/YSZ).

Para calcular a DA (g/cm^3) foi utilizada a Equação 100 (130):

$$DA = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \times \rho_{H_2O} \quad \text{Equação 100}$$

Para calcular a PA (%) foi utilizada a Equação 101 (130):

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad \text{Equação 101}$$

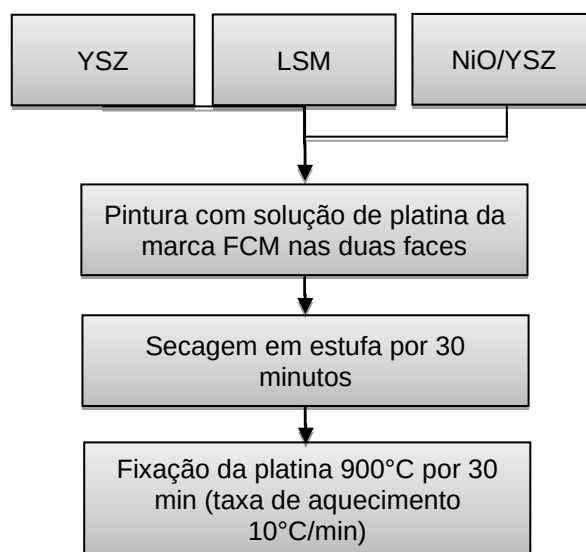
Pela análise por MEV foi possível observar a microestrutura dos materiais sinterizados (131). Após o preparo superficial com lixamento e polimento, as amostras foram atacadas termicamente utilizando o forno box *LINDBERG BLUE M*. Os ataques térmicos foram feitos a 50°C abaixo da temperatura de sinterização, ou seja, a 1500°C para o eletrólito (YSZ) e 1150°C para os eletrodos (LSM e NiO/YSZ) por um período de 15 minutos e com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/minuto.

Após o ataque, as amostras foram fixadas na porta amostra com fita dupla face de carbono, em seguida, foram recobertas por meio da deposição de íons metálicos de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG).

Por fim, as amostras foram caracterizadas eletricamente por EI. Antes da medição por EI, as amostras de YSZ, LSM e NiO/YSZ foram preparadas conforme mostrado no fluxograma da Figura 17.

Após a fixação da tinta de platina, a amostra de NiO/YSZ passou por um tratamento em atmosfera redutora para obter o cermeto de Ni/YSZ. O tratamento foi realizado em atmosfera de argônio (96%) e hidrogênio (4%). O fluxo do gás foi regulado constantemente para que a tensão de entrada fosse aproximadamente 1 VDC (corrente contínua) até atingir 900°C e permaneceu nesta temperatura por 6 horas.

Figura 17 – Fluxograma da preparação das amostras para EI



Fonte: A autora.

As medidas de EI do YSZ foi feita em ar atmosférico com fluxo de 10 SmL/min. As medidas do LSM foram feitas em uma atmosfera de ar sintético com fluxo de 10 SmL/min. As medidas de EI do NiO/YSZ foram feitas na mesma atmosfera de tratamento, ou seja, em atmosfera mista de argônio (96%) e hidrogênio (4%) com um fluxo de 50 SmL/min.

Todas as amostras foram medidas com uma amplitude de perturbação de sinal de 300 mV, medindo as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência entre 1 Hz e 1 MHz (113). Os resultados das análises foram interpretados por meio do programa Frequency Response Analyzer (*FRA*), o qual obtém os resultados diretamente do potenciostato e os transmite para o programa *Zview® Versão 3.0 Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.*, utilizado para avaliar dos resultados obtidos e determinar a resistência do material. A resistência é convertida para resistividade por meio da equação Equação 102:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{e} \quad \text{Equação 102}$$

Onde:

ρ : resistividade ($\Omega \cdot m$)

R : resistência elétrica (Ω)

e : espessura da amostra (m)

A : área de seção da amostra (m^2)

A resistividade específica é inversa à condutividade, conforme a Equação 103:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Equação 103}$$

A partir da resistividade é possível calcular o valor de condutividade (σ) do material, e com o valor de σ é possível calcular a energia de ativação (E_a) por meio da equação de Arrhenius, mostrada na Equação 104.

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad \text{Equação 104}$$

Onde:

T = a temperatura absoluta (K)

E_a = energia de ativação

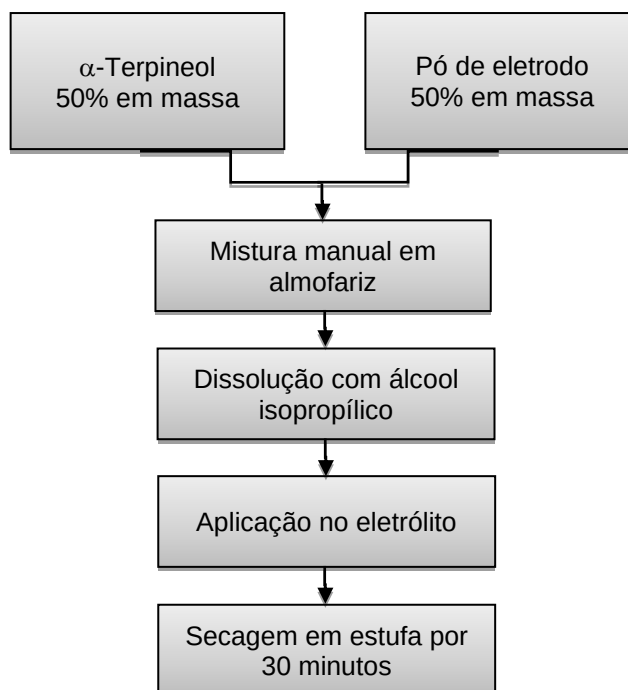
k = constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

4.1.4 Confeção e Caracterização da Célula Unitária

O YSZ foi cortado em formato circular com diâmetro de 20 mm, em seguida foi sinterizado, em ar atmosférico, em um forno box *LINDBERG BLUE M* com taxa de aquecimento de 2°C/min até 600°C sem patamar e, em seguida, aquecimento até 1550°C com taxa de aquecimento 10°C/min e patamar de 4 horas.

Os eletrodos foram pintados à mão, com suspensão com solvente α -terpineol devido sua função de dispersante, conforme descrito na Figura 18 (132).

Figura 18 – Fluxograma da formação e aplicação da suspensão



Fonte: A autora.

As suspensões de eletrodo foram depositadas no substrato e após cada camada depositada, foi feita uma etapa de secagem em estufa para a evaporação do solvente. Após a deposição dos eletrodos, o sistema resultante foi sinterizado a ar atmosférico 1200°C por 2 horas.

A seção transversal da célula foi lixada e polida superficialmente, em seguida foi tratada termicamente e recoberta por meio da deposição de ouro. Em seguida, a célula foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG).

4.2 PARTE 2: SIMULAÇÃO DA SOFC: *COMSOL MULTIPHYSICS*

Para construção do modelo matemático foi utilizado o *COMSOL Multiphysics®*, que é um programa comercial de CFD que utiliza o MEF. Este programa possui um módulo de células a combustível pré-instalado com ferramentas de modelação de reações eletroquímicas e fenômenos de transporte.

O *COMSOL* permite a interligação com diferentes programas de cálculo, permite importar geometrias construídas em outros programas e possui integrado um *solver* configurável que permite definir o procedimento de cálculo de acordo com as equações e variáveis do modelo.

O funcionamento do *solver* inicia o cálculo da solução de cada uma das variáveis em passos segregados de um conjunto de variáveis. O programa usa como base numa solução inicial em que se sucedem aproximações iterativas, com base na aproximação anterior. O *solver* termina o cálculo da solução assim que se atinja uma solução para cada uma das variáveis, cuja tolerância esteja dentro do limite pré-definido (74).

Alguns pressupostos são assumidos no momento da construção dos modelos matemáticos para simplificá-los e adequá-los ao estudo efetuado (78):

- a) Todos os reagentes e produtos encontram-se na fase gasosa, ou seja, não há mudança de fase em nenhuma das regiões da célula;
- b) Os gases são considerados ideais;
- c) O escoamento é incompressível e laminar pelo fato de que os gradientes de pressão e a velocidade de escoamento são reduzidos;
- d) O eletrólito é impermeável a gases, ou seja, as perdas por permeação de reagentes são desconsideradas;
- e) A estrutura e composição dos componentes da SOFC são consideradas isotrópicas e homogêneas;
- f) A célula opera sob condições isotérmicas;
- g) As perdas ôhmicas são desconsideradas nos componentes sólidos e
- h) A SOFC opera em regime estacionário.

A modelagem foi desenvolvida na Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), que possui a versão 5.4 do *COMSOL Multiphysics®*.

4.2.1 Interface do Estudo

Para obtenção da curva de polarização e da EI eletroquímica foi selecionada a interface de distribuição de corrente secundária devido a alguns parâmetros avaliados como relevantes, sendo eles: a resistência da solução, a cinética do eletrodo e o sobrepotencial de ativação.

A interface de distribuição de corrente primária foi descartada porque considera que o sobrepotencial de ativação é nulo, ou seja, que a diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito é sempre igual ao potencial de equilíbrio.

A interface de distribuição de corrente terciária foi descartada porque, além de mais complexa, apresenta modelagem para fenômenos que não ocorrem ou não são relevantes para este estudo, tais como a variação de composição, variação da força iônica e o transporte de massa.

4.2.2 EI do eletrólito de YSZ

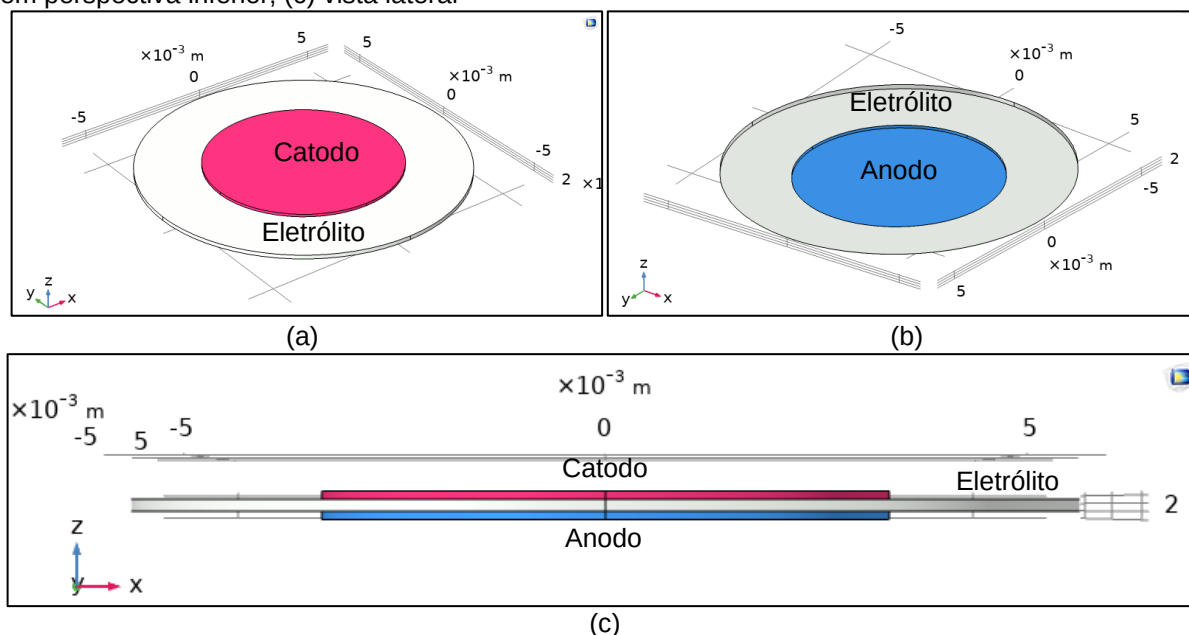
Para a validação da simulação da interface de distribuição de corrente secundária, os mesmos parâmetros experimentais para caracterização da EI do eletrólito de YSZ foram utilizados para a construção do modelo.

Para a avaliação das propriedades elétricas, na amostra de YSZ foram depositados eletrodos de platina. A medida de EI foi feita em ar atmosférico com uma amplitude de perturbação de sinal de 300 mV em função da frequência entre 1 Hz e 1 MHz em temperaturas entre 350 e 700°C.

Em células suportadas pelo eletrólito, geralmente o YSZ possui uma espessura típica de 150 μm (122). A geometria 3D é que melhor representa um modelo real. A Figura 19 ilustra a geometria cilíndrica planar em um espaço 3D, a qual foi utilizada para desenvolver a simulação da EI do eletrólito de YSZ.

A geometria foi construída no próprio *COMSOL Multiphysics®*, usando o nó Geometry.

Figura 19 — Geometria cilíndrica planar em um espaço 3D: (a) vista em perspectiva superior, (b) vista em perspectiva inferior; (c) vista lateral



Fonte: A autora.

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros usados para construção da geometria planar cilíndrica.

Tabela 9: Parâmetros geométricos utilizados para construção do modelo 3D

Parâmetro	Valor
Espessura do eletrólito	$1,5 \times 10^{-4} \text{ m}$
Espessura dos eletrodos de platina	$1,0 \times 10^{-4} \text{ m}$
Raio do eletrólito	$6,0 \times 10^{-3} \text{ m}$
Raio dos eletrodos de platina	$3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$
Diâmetro do eletrólito	$1,2 \times 10^{-2} \text{ m}$
Diâmetro dos eletrodos de platina	$7,12 \times 10^{-3} \text{ m}$

Fonte: A autora.

A expressão cinética selecionada para os eletrodos foi a equação de Butler-Volmer (Equação 33) e para descrever o fluxo de corrente no eletrólito e nos eletrodos foi utilizada a lei de Ohm em combinação com um balanço de carga (Equação 8 e Equação 9). Os parâmetros operacionais utilizados na simulação da EI são mostrados na Tabela 10:

Tabela 10: Parâmetros utilizados na interface de distribuição secundária

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref
Condutividade da platina	k	$3,9 \times 10^4$ S/cm	(133)
Condutividade do YSZ	σ	0,018 S/cm	Experimental
Temperatura	T	973 K	Experimental
Potencial de equilíbrio	E_{eq}	0,95 V	(134)
Coeficiente de transferência anódica	α_a	3,5	(73)
Coeficiente de transferência catódica	α_c	0,5	(90)
Densidade de corrente média do eletrodo	i_{avg}	$-0,05 \times 10^{-6}$ A/cm ²	Experimental
Amplitude de perturbação	Δi_{avg}	0,9 A/cm ²	Experimental
Densidade de corrente de troca	i_0	4×10^{-3} A/m ²	(135)
Capacitância de dupla camada	C_{dl}	0,01 F/m ²	(116)

Fonte: A autora.

4.2.3 Curva de Polarização

O modelo proposto por este trabalho é composto por dois eletrodos porosos de difusão de gás com um eletrólito entre eles. Para este tipo de estudo, o modelo deve incluir os seguintes processos:

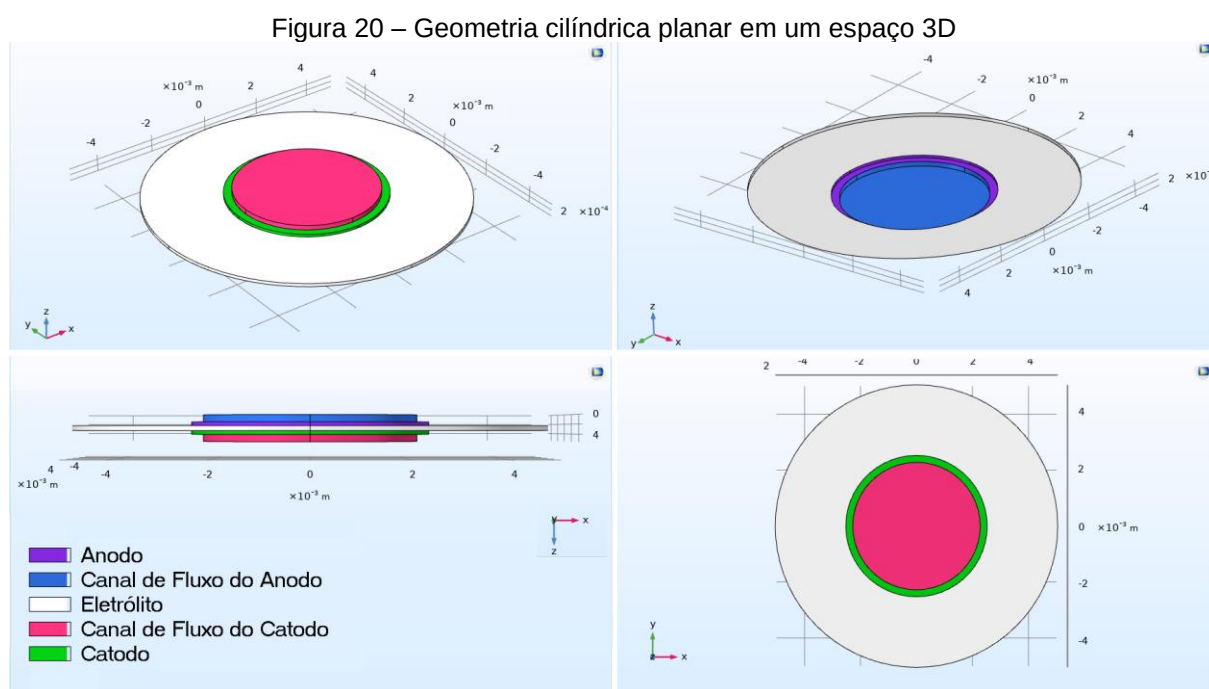
- Fluxo em eletrodos porosos: estudado pela interface de Brinkman, sendo uma interface para cada eletrodo, ou seja, uma para o anodo e outra para o catodo.
- Balanço eletrônico e balanço iônico de carga: estudado pela interface de distribuição de corrente secundária e utilizando-se da lei de Ohm(Equação 12 e Equação 13).
- Cinética de transferência de carga: estudada pela interface de transporte de espécies concentradas e utilizando-se a lei de Fick (Equação 20) para difusão das espécies e a equação de Butler-Volmer (Equação 33) para descrever a cinética do eletrodo poroso.

Para a construção da simulação da curva de polarização da SOFC foram utilizados os parâmetros experimentais da EI, bem como valores da literatura

(Tabela 10). Uma vez que se pretende estudar os parâmetros operacionais, as perdas do sistema e as características elétricas da interface entre o eletrodo e o eletrólito, a simulação da curva de polarização foi feita para uma geometria modelada num espaço 3D, conforme ilustrado na Figura 10.

Esta geometria 3D foi escolhida por ser a forma que melhor representa o modelo real. Diferentemente da geometria utilizada para modelar a EI do eletrólito de YSZ, nesta simulação foi necessário incluir os canais de fluxo dos eletrodos, os quais correspondem as respectivas regiões catalíticas, ou seja, as regiões de TPB onde há difusão de gases.

A Figura 20 mostra imagens do programa *COMSOL Multiphysics®*, nas quais é possível observar a geometria desenhada. Novamente, a geometria foi construída no próprio *COMSOL Multiphysics®* usando o nó Geometry.

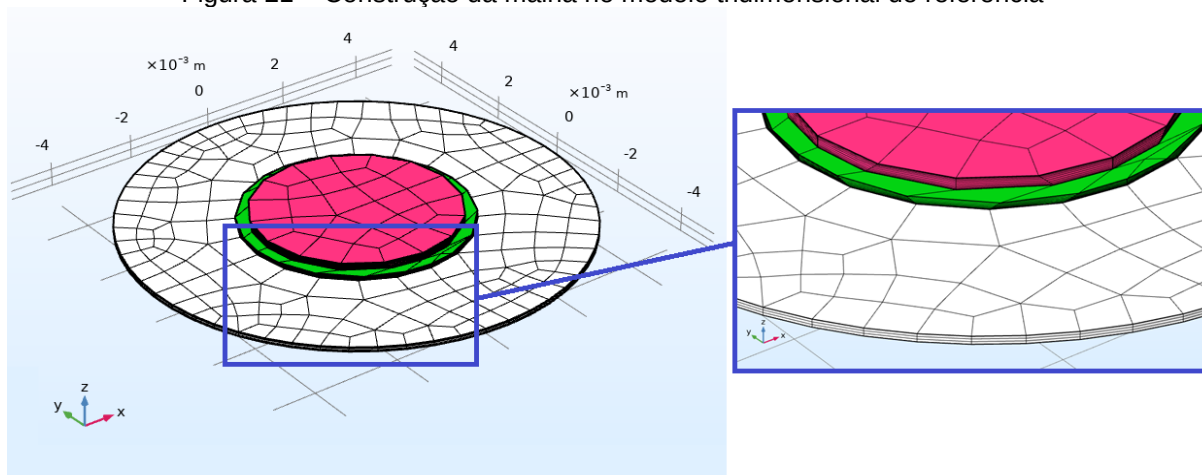


Fonte: A autora.

Após a definição da geometria, foi construída a malha matemática que determina os pontos de cálculo das equações diferenciais do modelo.

Na Figura 21 é possível observar a malha utilizada no modelo e a diferença no refino para os diferentes domínios de estudo.

Figura 21 – Construção da malha no modelo tridimensional de referência



Fonte: A autora.

A malha é mais refinada na região de interesse, isto é, na interface entre o eletrólito e os eletrodos de forma a melhorar a confiabilidade dos resultados. Nas regiões mais afastadas da zona de reação, a malha é mais grosseira para simplificar e reduzir o tempo de cálculo da simulação.

Foram utilizadas as interfaces descritas no item 4.2.1. Os parâmetros utilizados foram separados em parâmetros operacionais, mássicos, eletroquímicos, do material e dimensionais. A geometria e as várias propriedades físicas foram medidas no protótipo. A Tabela 11 apresenta os parâmetros operacionais utilizados na construção da simulação.

Tabela 11: Parâmetros operacionais da SOFC

(continua)

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref
Pressão de entrada do combustível	p_{comb}	1,00 MPa	(136)
Pressão de entrada do oxidante	p_{oxi}	1,00 MPa	(136)
Pressão externa	p_{ext}	1,00 atm	Experimental
Pressão atmosférica	p_{atm}	1,00 atm	Experimental
Pressão de referência	P_{ref}	1,00 atm	Experimental
Queda de pressão no anodo	dp_a	12,00 Pa	(101)
Queda de pressão no catodo	dp_c	58,00 Pa	(101)

Tabela 11: Parâmetros operacionais da SOFC

(conclusão)

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref
Temperatura de entrada do combustível	T_{comb}	298,15 K	(136)
Temperatura de entrada do oxidante	T_{oxi}	298,15 K	(136)
Temperatura externa	T_{ext}	298,15 K	(136)
Temperatura da célula	$T_{cél}$	973,15 K	(136)
Razão estequiométrica no anodo	λ_a	2,75	(98)
Razão estequiométrica no catodo	λ_c	1,60	(98)
Polarização inicial da célula	V_{pol}	0,05 V	(137)

A Tabela 12 apresenta os parâmetros mássicos utilizados na construção da simulação.

Tabela 12: Parâmetros mássicos da SOFC

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref
Fração de massa de H ₂ de entrada	w_{H_2ent}	0,743	(138)
Fração de massa de O ₂ de entrada	w_{O_2ent}	0,228	(138)
Fração de massa de H ₂ O de entrada	w_{H_2Oent}	0,023	(138)
Viscosidade do ar	μ	4,45 x 10 ⁻⁵ Pa.s	(139)
Concentração molar total	c_{tot}	12,523 mol/m ³	(138)
Concentração de referência de O ₂ no catodo	c_{O_2ref}	1,9512 mol/m ³	(140)
Concentração de referência de H ₂ no anodo	c_{H_2ref}	3,4153 mol/m ³	(140)
Concentração de referência H ₂ O no anodo	c_{H_2Oref}	9,1075 mol/m ³	(140)
Fração mássica de entrada H ₂ no anodo	w_{H_2ref}	0,040	(140)
Fração molar de entrada H ₂ no anodo	$X_{H_2}^M$	0,048	(140)
Fração mássica de entrada O ₂ no catodo	w_{O_2ref}	0,210	(140)
Fração molar de entrada O ₂ no catodo	X_{O_2}	0,233	(140)
Fração mássica entrada H ₂ O no catodo	w_{H_2Oref}	0,370	(140)

A Tabela 13 apresenta os parâmetros eletroquímicos utilizados na construção da simulação. Os valores de condutividade utilizados foram obtidos experimentalmente por El, conforme descrito no item 4.1.6.3.

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos da SOFC

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref
Tensão da célula em circuito aberto	V_{OC}	1,2 V	(141)
Potencial de equilíbrio do anodo	E_{eqa}	0 V	(113)
Potencial de equilíbrio do catodo	E_{eqc}	1 V	(113)
Tensão da célula	V_{cell}	$E_{eqc} - E_{eqa} - V_{pol}$	(140)
Densidade de corrente de troca no anodo	i_{0a}	4637,4 A · m ²	(129)
Densidade de corrente de troca no catodo	i_{0c}	1166,2 A · m ²	(129)
Condutividade do eletrólito	σ_l	0,018 S/cm	Experimental
Condutividade do catodo	$\sigma_{s,c}$	20,6 S/cm	Experimental
Condutividade do anodo	$\sigma_{s,a}$	20,6 S/cm	Experimental
Condutividade da célula	σ	0,137 S/cm	Experimental
Condutividade efetiva do eletrólito	σ_l^{eff}	9,8 x 10 ⁻⁴ S/cm	Experimental
Condutividade efetiva anodo	$\sigma_{s,a}^{eff}$	14,8 S/cm	Experimental
Condutividade efetiva catodo	$\sigma_{s,c}^{eff}$	15,9 S/cm	Experimental
Condutividade do coletor de corrente	σ_{cc}	20,6 S/cm	Experimental
Coeficiente de transferência anódica	α_α	2,0	(142)
Coeficiente de transferência catódica	α_c	0,5	(142)
Amplitude de perturbação	Δi_{avg}	300 mV $\approx$ 5,6 mA/cm ²	Experimental

As condutividades efetivas dos componentes foram calculadas pelas equações 18 e 19.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros dos materiais utilizados na construção da simulação.

Tabela 14: Parâmetros dos materiais da SOFC

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref
Permeabilidade do anodo	$perm_a$	$1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	(75)
Permeabilidade do catodo	$perm_c$	$1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	(75)
Difusividade de referência	kd	$3,16 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	(96)
Porosidade do catodo	ε_c	0,2303	Experimental
Porosidade do anodo	ε_a	0,2266	Experimental
Coeficiente de difusão	$D_{H_2-H_2O}^{ref}$	$5,9854 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	(97)
Coeficiente de difusão	$D_{O_2-H_2O}^{ref}$	$1,7084 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	(97)
Coeficiente de difusão	$D_{O_2-N_2}^{ref}$	$1,3408 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	(97)
Coeficiente de difusão	$D_{H_2O-N_2}^{ref}$	$1,7061 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	(97)

A Tabela 15 apresenta os parâmetros dos dimensionais utilizados na construção da simulação. Os valores foram medidos no protótipo após a fabricação da SOFC e sinterização dos componentes.

Tabela 15: Parâmetros dimensionais da SOFC

Parâmetro	Valor
Diâmetro do eletrólito	$2,00 \times 10^{-2} \text{ m}$
Diâmetro do anodo	$4,58 \times 10^{-3} \text{ m}$
Diâmetro do catodo	$4,58 \times 10^{-3} \text{ m}$
Diâmetro da camada catalítica do anodo	$4,50 \times 10^{-3} \text{ m}$
Diâmetro da camada catalítica do catodo	$4,50 \times 10^{-3} \text{ m}$
Espessura do eletrólito	$1,53 \times 10^{-4} \text{ m}$
Espessura do anodo	$1,64 \times 10^{-5} \text{ m}$
Espessura do catodo	$3,64 \times 10^{-5} \text{ m}$
Espessura da camada catalítica do anodo	$1,00 \times 10^{-6} \text{ m}$
Espessura da camada catalítica do catodo	$1,00 \times 10^{-6} \text{ m}$

Fonte: A autora.

Para fins de comparação e validação da simulação, foram utilizados dados experimentais e teóricos para a composição convencional.

A YSZ entre 8 e 8,5% em mol de ítria apresenta um valor máximo de condutividade iônica de 0,052 S/cm a 800°C (143). Além disso, a porosidade aparente dos eletrodos deve estar entre 20% e 40% para melhorar a extensão da TPB (144), o valor utilizado para os dados teóricos foi de 40%.

Tanto o valor da condutividade do eletrólito quanto o valor da porosidade dos eletrodos geram alterações na condutividade efetiva dos componentes (Equações 18 e 19). A Tabela 16 mostra a comparação entre os dados experimentais e os dados teóricos utilizados.

Tabela 16: Comparação entre os dados teóricos e experimentais utilizados na simulação da curva de polarização, curva de potência e fração molar dos gases

Componente	Experimental			Teórico			Ref
	YSZ	LSM	Ni/YSZ	YSZ	LSM	Ni/YSZ	
Condutividade (S/cm)	0,018	0,206	0,206	0,052	0,206	0,206	(143)
PA%	3,44	23,03	22,70	3,44	20,00	40,00	(144)
Fração vol. Do sólido (%)	92,3	80,6	86,4	92,3	80,6	86,4	(145) (146)
Condutividade efetiva (σ^{eff})	$1,3 \times 10^{-2}$	0,128	0,138	$3,9 \times 10^{-2}$	0,133	0,107	(82)

Os valores de densidade teórica utilizados foram obtidos da literatura, sendo eles 6,08 g/cm³ para o LSM (145) e 6,1 g/cm³ tanto para o YSZ quanto para o Ni/YSZ (146).

Com os dados da simulação, foi possível obter a curva de potência média da célula (W/m²) em função da densidade de corrente média da célula (I_{cell}), com a qual é possível prever a densidade de potência máxima (W/cm²) para a SOFC.

Além da densidade de potência, a partir da geometria, foi possível obter uma previsão da distribuição da fração molar dos gases (oxigênio e hidrogênio) nos eletrodos, que mostra como são distribuídas as reações na SOFC. A célula SOFC planar cilíndrica foi modelada usando volumes discretos assumindo um reator bem misturado. A célula foi discretizada em 50 volumes de controle, de modo a capturar

variações ao longo da célula. Cada volume de controle possui condições de contorno dadas pelos nós adjacentes ou condições de entrada e saída dos gases.

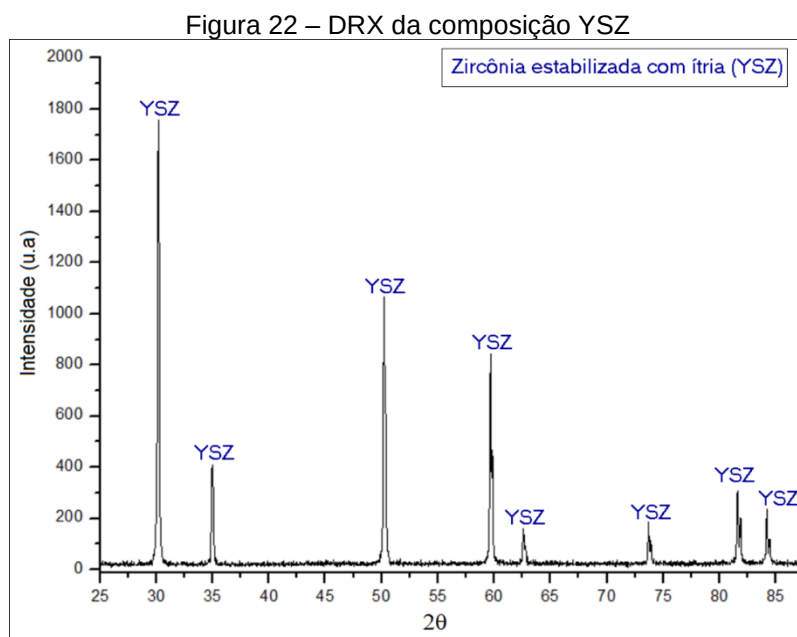
A orientação axial foi usada nos cálculos e o modelo é unidimensional na direção axial e bidimensional na direção longitudinal (a célula é composta por um conjunto de nós unidimensional os quais são compostos por componentes bidimensionais). Na direção longitudinal, uma condição equipotencial foi imposta, a tensão nos nós é constante e é a tensão da célula, a qual corresponde a 0,6 V.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

5.1.1 DRX do YSZ

A Figura 22 mostra os difratogramas para a YSZ após a sinterização e eliminação dos compostos orgânicos a 1550°C. A análise mostra que a única fase detectada foi zircônia estabilizada com ítria do tipo cúbica ($Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$), conforme a ficha PDF 30-1468 do programa *Crystallographica Search-Match*, sem nenhum vestígio de formação de outras fases (147).



Fonte: A autora.

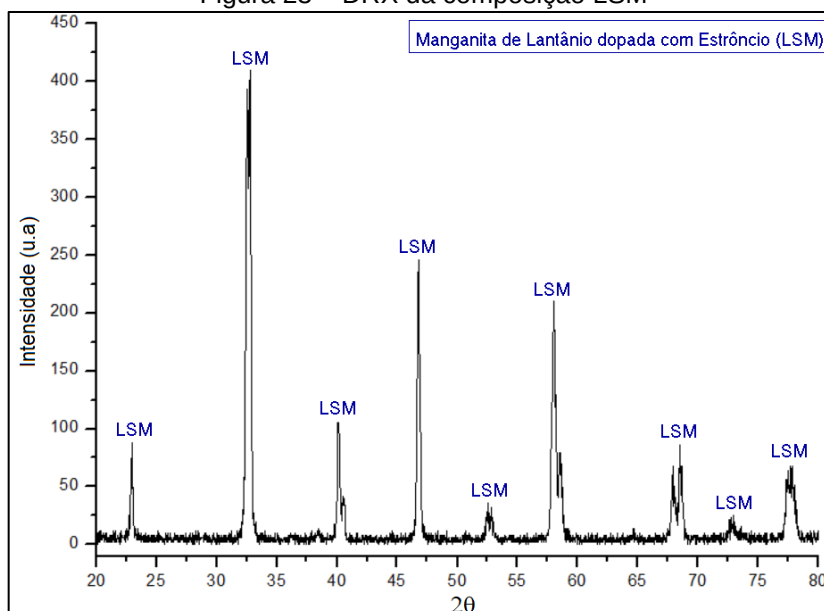
Os comentários da ficha descrevem a composição como sendo uma composição comum para uso em eletrólito no estado sólido. A referência da composição consiste em ZrO_2 dopada com 8% em mol de Y_2O_3 sinterizada a 1400°C por seis dias (147).

5.1.2 DRX do LSM

A Figura 23 mostra os difratogramas para o LSM após a calcinação realizada a 1200°C. A análise mostra que a única fase detectada foi manganita de

lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), conforme a ficha PDF 53-58 do programa *Crystallographica Search-Match*, sem nenhum vestígio de formação de outras fases (148).

Figura 23 – DRX da composição LSM



Fonte: A autora.

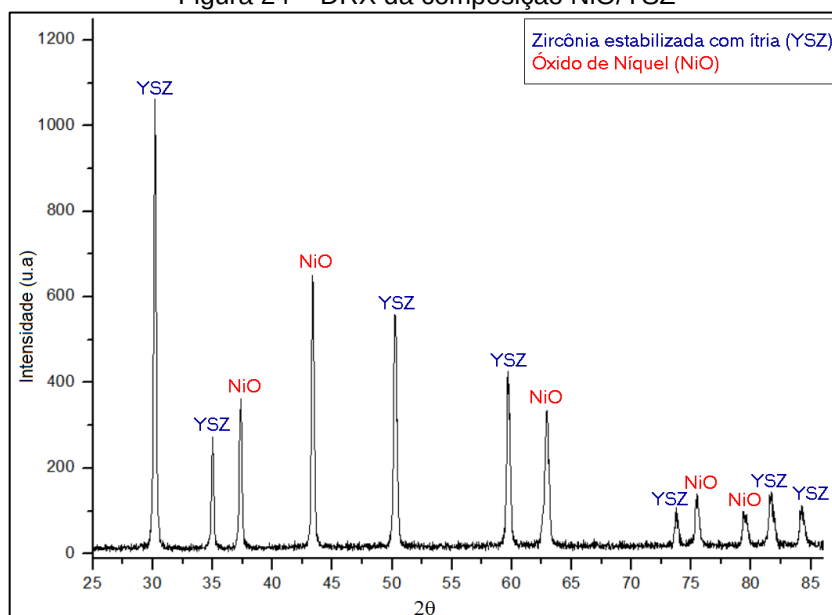
Os comentários da ficha descrevem a estrutura cristalina da composição como romboédrica. A referência da composição consiste em uma mistura de óxidos La_2O_3 , SrCO_3 e MnCO_3 de alta pureza, moídos por 14 horas e sinterizados por 1450°C por 36 horas (148).

5.1.3 DRX do NiO/YSZ

A Figura 24 mostra o difratograma para a amostra de NiO/YSZ após a mistura dos óxidos. A análise mostra claramente as duas fases, ou seja, a zircônia estabilizada com ítria do tipo cúbica ($\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$), conforme a ficha PDF 30-1468 (147) e o óxido de níquel com estrutura cúbica (NiO) conforme a ficha PDF 65-5745 (149) do programa *Crystallographica Search-Match*, sem vestígio de outras fases.

A preparação da YSZ utilizada como referência é a mesma descrita no item 5.2.1 (147). A preparação do NiO não é mencionada pela ficha de referência (149).

Figura 24 – DRX da composição NiO/YSZ

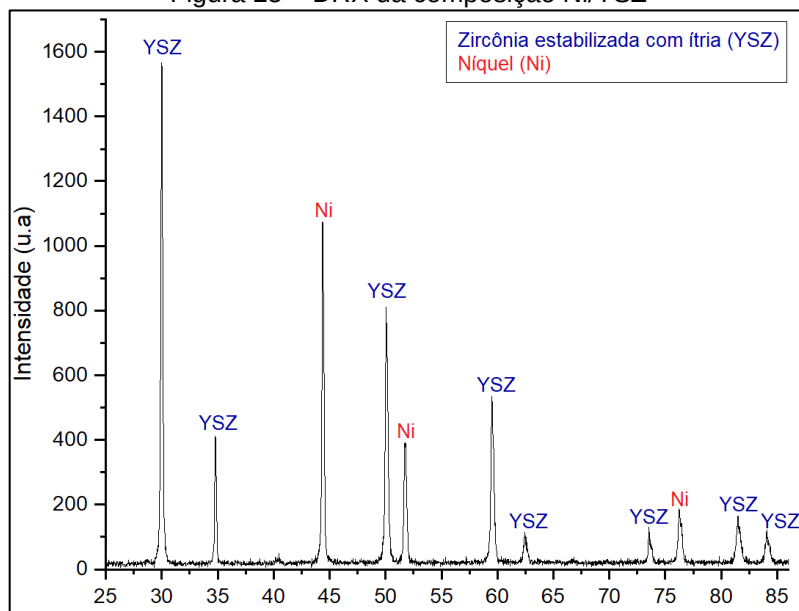


Fonte: A autora.

5.1.4 DRX do Ni/YSZ

A Figura 25 mostra o DRX para a amostra de Ni/YSZ após o tratamento de redução em atmosfera de argônio (96%) e hidrogênio (4%) descrito no item 4.1.6.3.

Figura 25 – DRX da composição Ni/YSZ



Fonte: A autora.

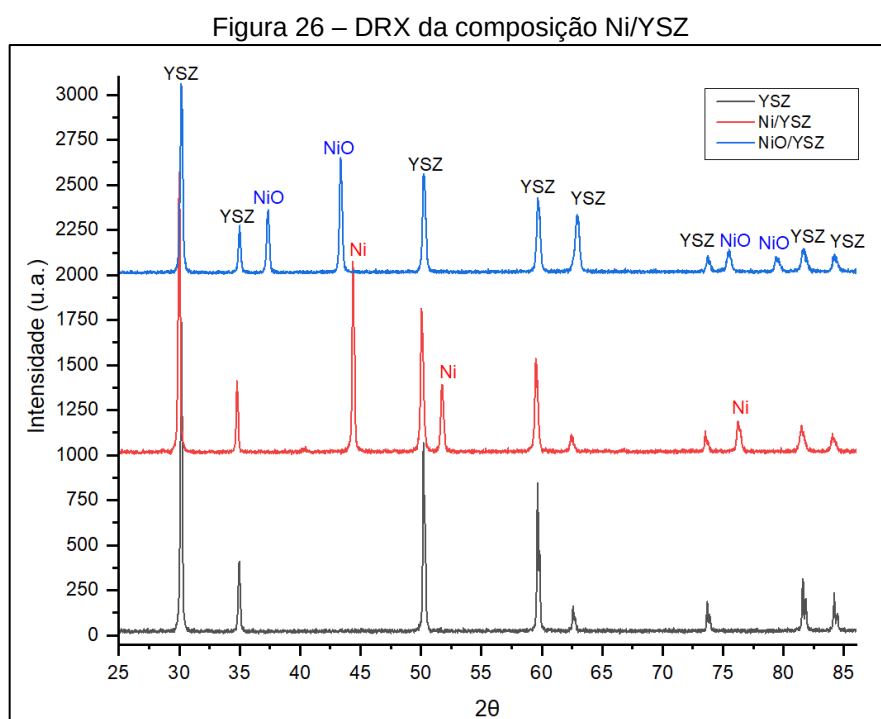
A análise mostra claramente as duas fases, ou seja, a zircônia estabilizada com ítria do tipo cúbica ($Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$), conforme a ficha PDF 30-1468 (147) e o

níquel metálico com estrutura cúbica (*Ni*) conforme a ficha PDF 1-1258 (150) do programa *Crystallographica Search-Match*, sem nenhum vestígio de outras impurezas.

A preparação da YSZ utilizada como referência é a mesma descrita no item 5.2.1 (147). A preparação do Ni não é mencionada pela ficha de referência (150).

5.1.5 Comparação entre YSZ, NiO/YSZ e Ni/YSZ

A Figura 26 mostra uma comparação entre os DRX do eletrólito de YSZ, do anodo de NiO/YSZ e do anodo de Ni/YSZ.



Fonte: A autora.

É possível observar que a estrutura do YSZ, do tipo fluorita, foi obtida nas três composições.

De acordo com os difratogramas obtidos, é possível afirmar que o tratamento de redução do óxido de níquel para níquel metálico ocorreu corretamente. As amostras não apresentam outras fases ou impurezas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

5.2.1 PA e DA do YSZ

A amostra de YSZ sinterizada a 1550°C por 4 horas apresentou uma porosidade aparente média de 3,44%, uma densidade aparente de 5,63 g/cm³ para quatro corpos de provas avaliados. Conforme descrito anteriormente, os materiais utilizados como eletrólitos necessitam ter baixa porosidade aberta (abaixo de 5%), desta forma, pode-se afirmar que os parâmetros e procedimentos utilizados para sinterização foram efetivos para promover a densificação necessária do eletrólito.

Conforme descrito no item 4.1.5, o eletrólito foi sinterizado sob leve pressão exercida por um peso de alumina colocado sobre a amostra para evitar deformação ou empenamento durante o aquecimento. Sabendo que a densidade teórica de YSZ é 5,9 g/cm³ (151), calculou-se a densidade relativa do YSZ que foi de 95,4%. É possível afirmar, desta forma, que o material apresenta os valores necessários para aplicação como eletrólito em SOFC.

5.2.2 PA e DA do LSM

As amostras de LSM sinterizadas a 1200°C por 2 horas apresentaram uma porosidade aparente média de 23,03% e uma densidade aparente de 4,90 g/cm³. Os materiais utilizados como catodos necessitam ter porosidade adequada para permitir a difusão do oxigênio gasoso para interface com o eletrólito.

Conforme descrito por (152), um valor de porosidade de cerca de 20% torna o LSM adequado como catodo em SOFC. Por tanto, pode-se afirmar que os parâmetros e procedimentos utilizados para sinterização foram efetivos para promover a porosidade necessária para o catodo.

5.2.3 PA e DA do NiO/YSZ

As amostras de NiO/YSZ sinterizadas a 1200°C por 2 horas apresentaram uma porosidade aparente média de 24,51% e uma densidade aparente de 4,92 g/cm³. Os materiais, para serem utilizados como anodos, necessitam ter porosidade adequada para permitir a difusão do combustível para interface com o eletrólito.

Conforme descrito por (144), a porosidade do anodo de zircônia estabilizada com ítria e níquel metálico é geralmente entre 20% e 40%, o que permite exibir

excelentes propriedades catalíticas para oxidação de combustível e boa capacidade de coleta de corrente. Portanto, mesmo no estado oxidado, a amostra atingiu o valor necessário de porosidade aparente.

5.2.4 PA e DA do Ni/YSZ

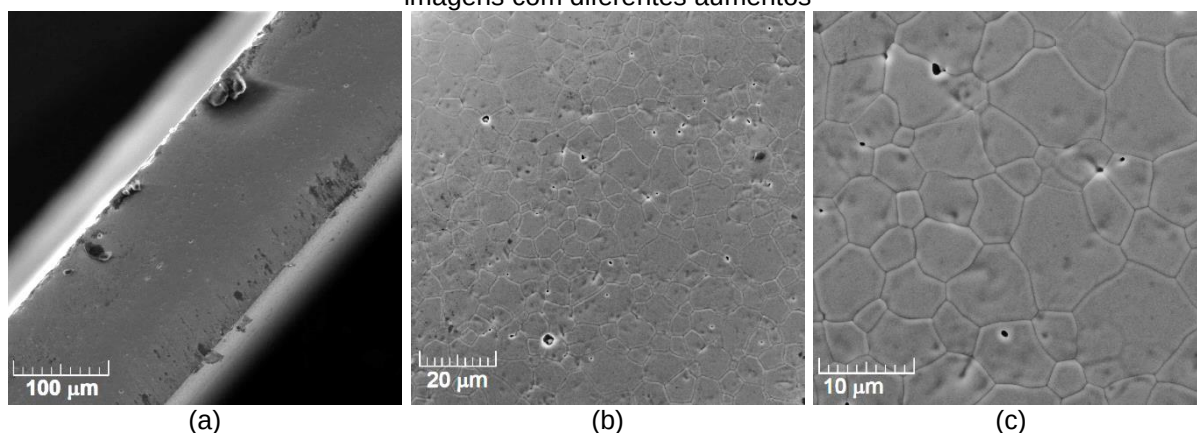
As amostras de Ni/YSZ foram sinterizadas a 1200°C por 2 horas e, em seguida, foram tratadas em atmosfera redutora conforme descrito no item 4.1.6.3. Desta forma, conforme é possível observar no DRX do item 5.2.4, obteve-se a composição do cermeto de Ni/YSZ.

Esta composição apresentou uma porosidade aparente média em torno de 22,7% e uma densidade aparente de 5,27 g/cm³. Desta forma, a amostra de Ni/YSZ está dentro da faixa requerida de porosidade aparente, entre 20% e 40% (144).

5.2.5 MEV do YSZ

Conforme citado anteriormente, os eletrólitos devem apresentar uma densidade relativa acima de 92% para impedir mistura de gases combustível e oxidante e uma espessura uniforme para reduzir as perdas ôhmicas (22). As imagens de MEV do YSZ após sinterização a 1550°C, por 4 horas, são mostradas na Figura 27.

Figura 27 – Micrografia do eletrólito de YSZ: (a) imagem da espessura da amostra de YSZ; (b) e (c) imagens com diferentes aumentos



Fonte: A autora.

A partir das imagens obtidas da amostra de YSZ, foi possível observar que o método de fabricação por *tape casting* produziu um eletrólito fino com 150 μm de espessura. Além disso, os parâmetros de tempo e temperatura de sinterização foram suficientes para produzir um composto denso e homogêneo.

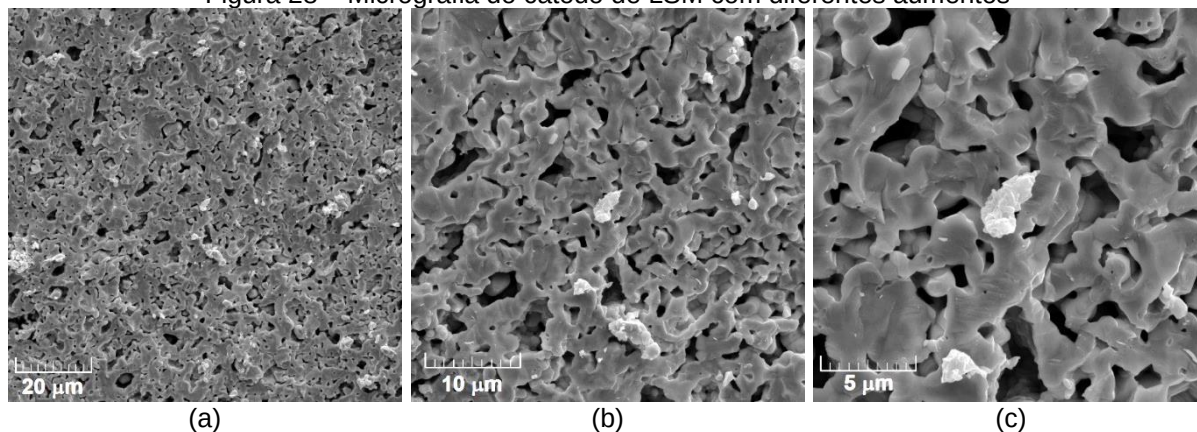
Em células suportadas por eletrólito, a espessura do eletrólito é a maior limitação para ganho de desempenho. As SOFC que utilizam materiais convencionais, ou seja, YSZ para eletrólito, LSM para o catodo e Ni/YSZ para o anodo geralmente utilizam espessuras de 150 μm para o eletrólito (122). Foram verificados grãos com formatos esféricos e com tamanhos médios submicrométricos, além disso houve pouca porosidade residual.

5.2.6 MEV do LSM

O catodo é o eletrodo onde ocorrem as reações de redução do oxigênio. Para que o eletrodo apresente bom desempenho, ele deve possuir uma estrutura porosa o suficiente para transportar o oxigênio molecular da fase gasosa do ar até a interface eletrodo/eletrólito.

A Figura 28 mostra as micrografias do LSM polido e atacado termicamente após a sinterização a 1200°C por 2 horas. A partir das imagens da Figura 28 e dos valores de porosidade aparente, é possível constatar que o LSM apresenta a quantidade de porosidade aberta suficiente para função requerida (no mínimo 20%) (152).

Figura 28 – Micrografia do catodo de LSM com diferentes aumentos

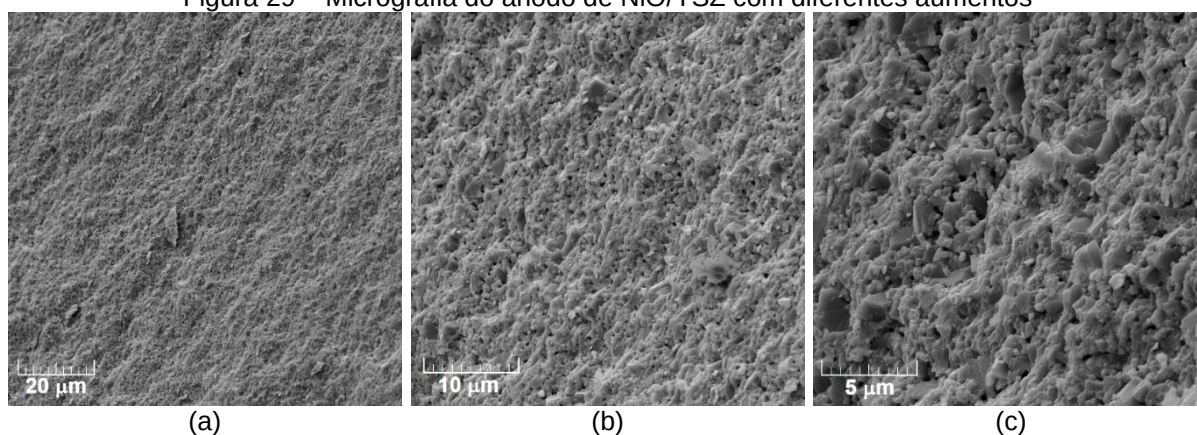


Fonte: A autora.

5.2.7 MEV do NiO/YSZ e Ni/YSZ

O anodo é o eletrodo que recebe um gás combustível. Na interface com o eletrólito, ocorre a oxidação deste combustível, liberando elétrons para o circuito externo e formando água como subproduto. Na Figura 29, são mostradas as imagens do NiO/YSZ após a sinterização a 1200°C por 2 horas.

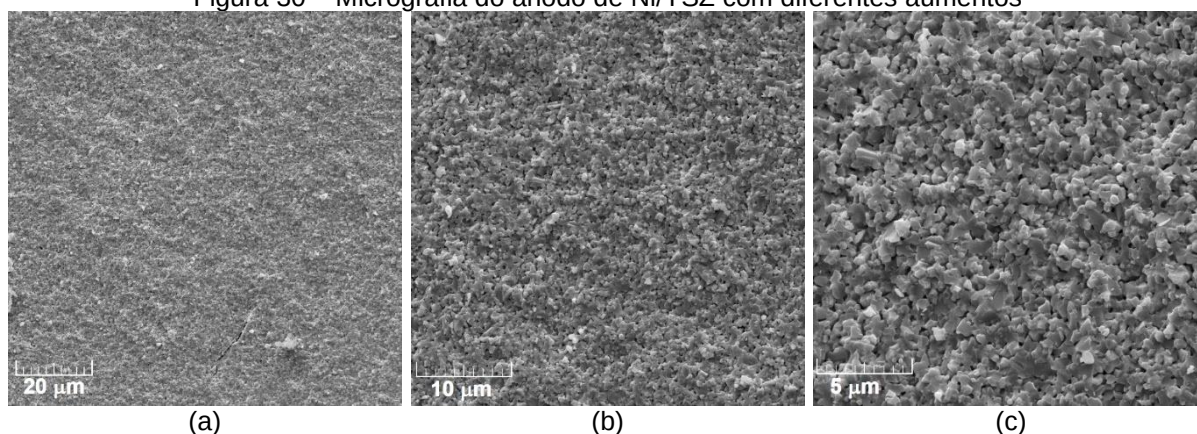
Figura 29 – Micrografia do anodo de NiO/YSZ com diferentes aumentos



Fonte: A autora.

Após o tratamento em atmosfera redutora a 900°C por 6 horas, a micrografia da composição pode ser observada na Figura 30.

Figura 30 – Micrografia do anodo de Ni/YSZ com diferentes aumentos



Fonte: A autora.

Assim como o catodo, para que o anodo apresente bom desempenho, ele deve possuir uma estrutura porosa o suficiente (acima de 20%) para transportar o combustível até a interface eletrodo/eletrólito (144). As micrografias mostram uma estrutura mais refinada da aquela observada para o LSM, no entanto, estão

compatíveis com o valor de porosidade aberta requerido para aplicação como eletrodo.

5.2.8 EI do YSZ, LSM e Ni/YSZ

A análise dos espectros de impedâncias pelo programa ZView permitiu obter os valores de resistência para se calcular a condutividade elétrica dos componentes da célula, separadamente, em temperaturas entre 350 e 700°C.

A Tabela 17 mostra comparações com o valor de condutividade total dos componentes em temperaturas entre 350 e 700°C.

Os valores de condutividade para o YSZ são similares aos valores encontrados na literatura, isto é, devem ser maiores do que 10^{-3} S/cm para temperaturas acima de 600°C (153) e maiores do que 10^{-2} S/cm para poderem ser utilizados como eletrólitos em SOFC (23) (154).

Os valores de condutividades do anodo e do catodo estão menores dos que os valores geralmente encontrados na literatura (Tabela 16). Os valores de condutividade obtidos experimentalmente foram utilizados na construção da simulação computacional para validação do modelo.

Tabela 17: Valores de condutividade total em S/m para as amostras de YSZ, LSM e Ni/YSZ nas temperaturas de 350°C até 700 °C medidas por EI

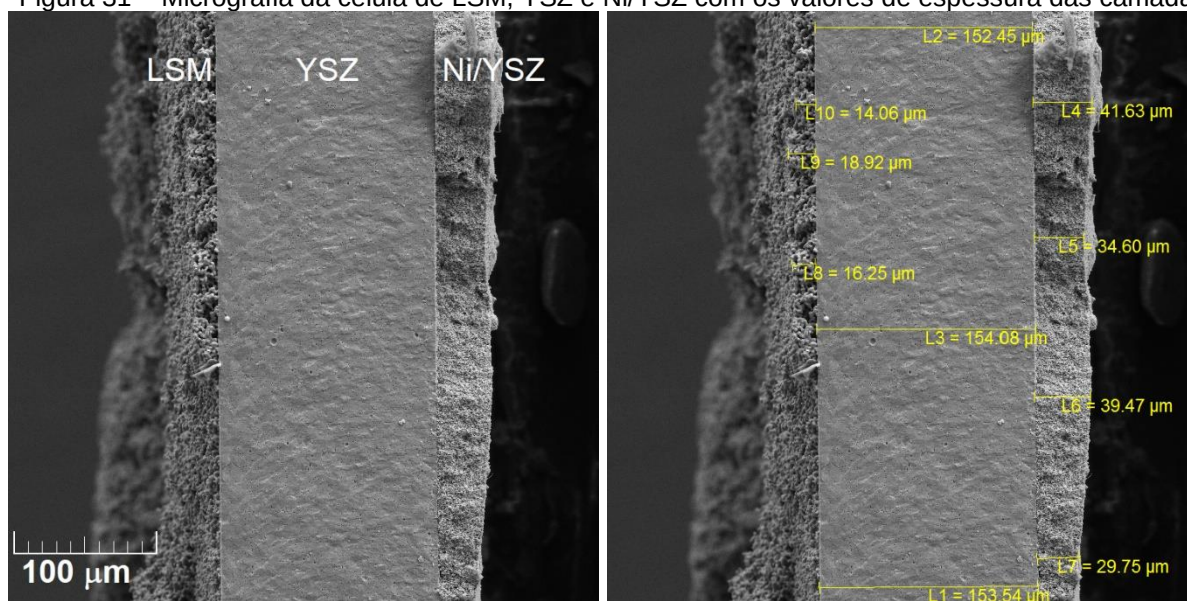
T (°C)	σ (S/cm)			
	YSZ (ar sintético)	YSZ (ar atmosférico)	LSM	Ni/YSZ
350	$5,04 \times 10^{-6}$	$5,80 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-1}$	$2,68 \times 10^{-1}$
400	$4,41 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,57 \times 10^{-1}$
450	$5,41 \times 10^{-4}$	$6,77 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-1}$	$2,47 \times 10^{-1}$
500	$2,75 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-1}$	$2,38 \times 10^{-1}$
550	$4,72 \times 10^{-3}$	$4,25 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-1}$	$2,31 \times 10^{-1}$
600	$9,27 \times 10^{-3}$	$7,87 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-1}$	$2,21 \times 10^{-1}$
650	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-1}$	$2,14 \times 10^{-1}$
700	$1,82 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-1}$	$2,06 \times 10^{-1}$

Fonte: A autora.

5.2.9 MEV da célula unitária

Na Figura 31, são mostradas as imagens da célula formada pelo LSM, YSZ e Ni/YSZ após o tratamento em atmosfera redutora a 900°C por 6 horas.

Figura 31 – Micrografia da célula de LSM, YSZ e Ni/YSZ com os valores de espessura das camadas



Fonte: A autora.

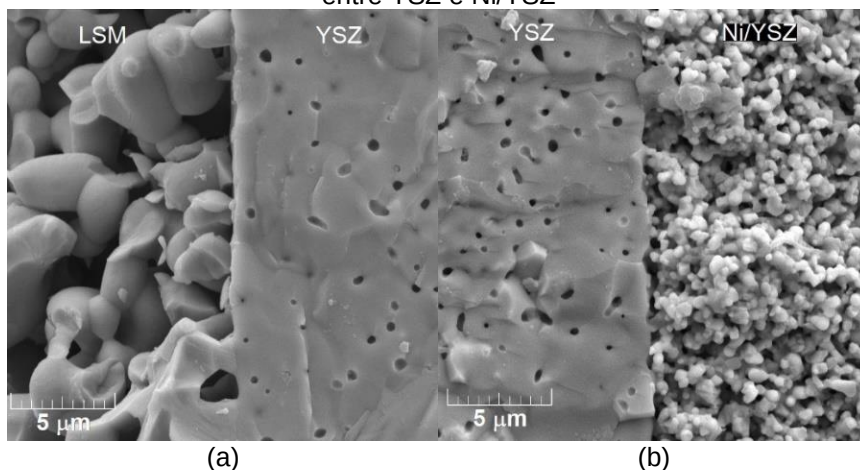
A SOFC é composta por dois eletrodos porosos e um eletrólito denso que transporta íons entre os eletrodos. Durante a fabricação da SOFC, o componente que servirá como suporte deve possuir maior espessura para oferecer estabilidade mecânica à célula unitária. Em células suportadas pelo eletrólito, geralmente a membrana de YSZ possui uma espessura típica de 150 μm (122). É possível observar pela Figura 31 que o eletrólito de YSZ apresenta uma espessura média de 153 μm , muito próxima ao valor recomendado para SOFC suportada pelo eletrólito. Além disso, é possível observar bom controle da espessura dos eletrodos.

Para que seja possível operar com alto desempenho, a SOFC deve possuir regiões de TPB, isto é, de interface entre os poros do eletrodo (preenchida com gás), o eletrodo e o eletrólito. Na TPB, ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação do combustível e de redução do oxidante (155), por isso há a necessidade de materiais porosos como eletrodos.

Na Figura 32, são mostradas as imagens da interface entre os eletrodos e o eletrólito. É possível observar que os eletrodos apresentam boa aderência o

eletrólito, devido ao contato entre os grãos e o eletrólito ser homogêneo e sem falhas em toda a superfície analisada na interface eletrólito/anodo.

Figura 32 – Micrografia da célula de LSM, YSZ e Ni/YSZ a) interface entre LSM e YSZ; b) interface entre YSZ e Ni/YSZ



Fonte: A autora.

Conforme descrito anteriormente, a condutividade eletrônica, a difusão dos produtos de reação, a difusão dos íons e a difusão dos gases entre a superfície dos eletrodos e a sua interface com o eletrólito pode ser limitada pela microestrutura do anodo e do catodo. Uma microestrutura otimizada deve apresentar conectividade entre as fases responsáveis pela condução iônica e eletrônica, para que seja possível oferecer grandes áreas de TPB (155).

Além da porosidade, o tamanho dos grãos também influencia no desempenho da célula. Grãos menores aumentam a extensão da TPB. A observação das micrografias da Figura 32 (a) e Figura 32 (b) verificou que os eletrodos apresentam grãos com formatos esféricos e com tamanhos médios submicrométricos entre 0,5 e 4 μm , sendo, portanto, adequados para aplicação como eletrodos na SOFC.

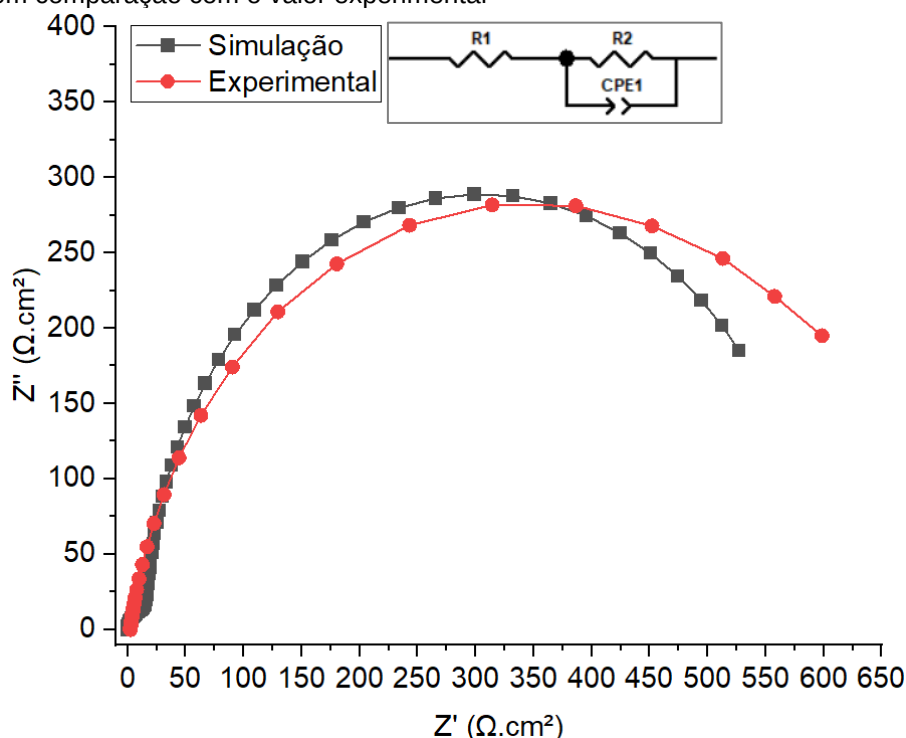
5.3 SIMULAÇÃO DA SOFC

5.3.1 Espectroscopia de Impedância

Para a simulação da EI utilizando a interface de distribuição de corrente secundária foi utilizada uma intensidade de $4 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ para a densidade de corrente de troca da célula (i_0) e um valor de $1 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ para a capacitância de

dupla camada (C_{dl}). A Figura 33 mostra os gráficos de Nyquist de Impedance vs. Ground ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para a geometria 3D em comparação com o valor experimental.

Figura 33 – Nyquist Impedance vs. Ground ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para interface de distribuição de corrente secundária em comparação com o valor experimental



Fonte: A autora.

O circuito equivalente utilizado para construção da curva experimental é mostrado na Figura 33 e é composto por uma resistência ($R1$) ligada em série a outra resistência ($R2$) ligada em paralelo a um elemento de fase constante ($CPE1$). O valor de $R1$ corresponde à resistência à transferência de carga equivalente à resistência da amostra.

Comparativamente, a curva experimental apresentou valores muito próximos para a parte imaginária, que corresponde aos termos capacitivos. No entanto, apresentou uma diferença na parte real, que corresponde aos termos resistivos. A diferença nos valores indica que a resistência real é maior do que a resistência calculada pela simulação, devido provavelmente a possíveis defeitos no material ou durante as medições, os quais podem ter sido desconsiderados durante as simplificações aplicadas no sub-item 4.2. No entanto, essa diferença já era esperada, devido às simplificações aplicadas no modelo, e não prejudica o resultado

obtido, visto que a simulação computacional é realizada para que se haja uma estimativa do comportamento de um determinado material.

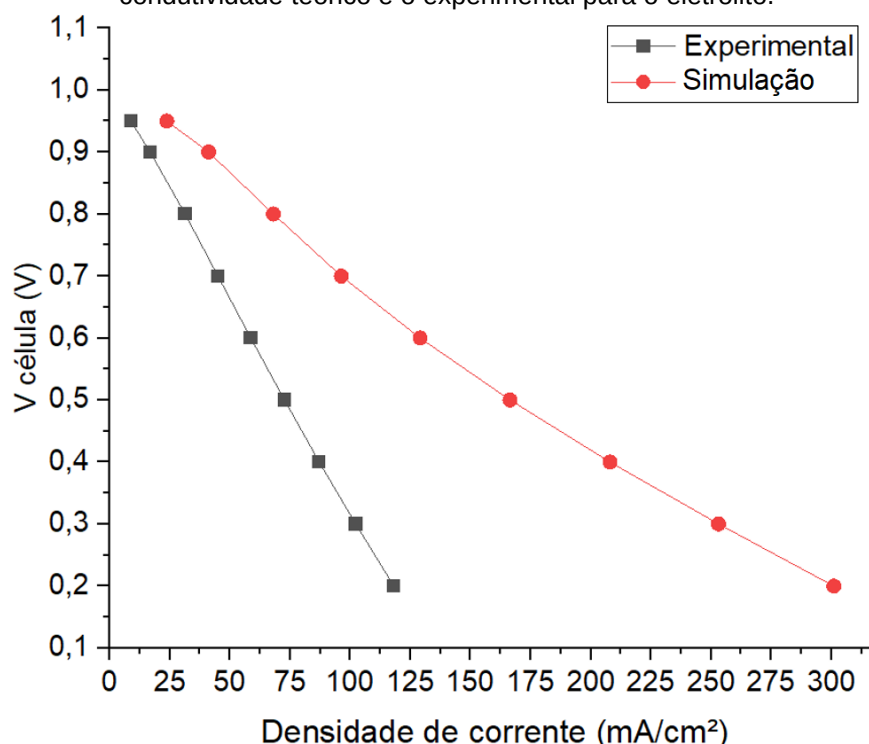
Desta forma, é possível afirmar que a validação da simulação da interface de distribuição de corrente secundária corresponde aos resultados experimentais.

5.3.2 Curva de Polarização

A curva de polarização representa as características de tensão e corrente da reação eletroquímica que ocorre dentro da célula. A polarização total pode ocorrer por três processos: polarização por ativação, polarização por queda ôhmica e polarização por transporte de massa (também denominada como polarização por concentração), conforme é mostrado na Figura 16 do item 3.9.

A Figura 34 mostra as curvas de polarização simuladas com dados experimentais e com dados teóricos, conforme indicado na Tabela 16.

Figura 34 – Resultado da simulação das curvas de polarização da SOFC para os valores de condutividade teórico e o experimental para o eletrólito.



Fonte: A autora.

O potencial de equilíbrio (circuito aberto) da reação de formação de água é de aproximadamente 1,2 V, à temperatura ambiente. Uma célula unitária pode

fornecer uma tensão contínua entre 0,6 e 1,0 V, para densidades de corrente que variam entre 0,15 e 1,0 A.cm⁻², dependendo do tipo de célula (141).

A simulação com os dados experimentais gerou um valor de densidade de corrente igual a 0,06 mA/cm² a 0,6 V. Em contrapartida, a simulação com os dados da literatura gerou um valor de densidade de corrente de 0,13 A/cm² a 0,6 V. O valor baixo da densidade de corrente dos dados experimentais indica uma polarização acentuada.

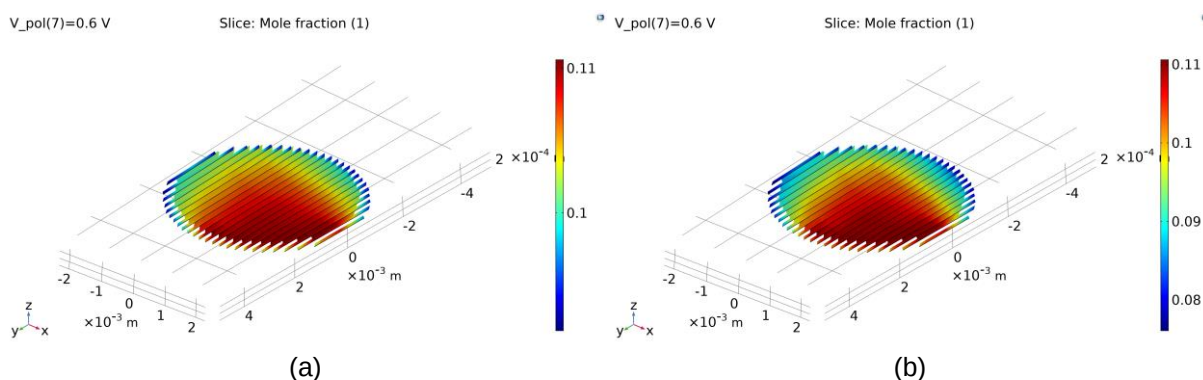
A linearidade na curva experimental indica que o principal componente de polarização na faixa de corrente investigada foi a perda ôhmica. Em SOFCs suportadas no eletrólito, a principal polarização está de fato relacionada com a queda ôhmica devido ao eletrólito ser o componente mais espesso e mais resistivo da célula. Estas perdas podem ser minimizadas reduzindo a espessura e aumentando a condutividade do eletrólito (122). A não linearidade para baixas densidades de corrente, no resultado com dados teóricos, indicam um componente de polarização por ativação, a qual representa a barreira energética devido à transferência de elétrons na interface entre o eletrólito e o eletrodo (156).

Outro fator que contribui para a polarização acentuada é a polarização por concentração, a qual está relacionada com a taxa de reação global entre os eletrodos e o eletrólito, principalmente em função da etapa da cinética mais lenta. O catodo de LSM exerce uma forte influência no desempenho da SOFC devido a cinética de reação lenta para a redução do O₂. Para minimizar as perdas de polarização por concentração nas reações de oxidação, os eletrodos devem apresentar alta condutividade eletrônica, atividade catalítica suficiente para as reações e porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até as interfaces entre eletrodo e eletrólito (31). Apesar de estarem dentro da faixa de utilização, a porosidade do anodo e do catodo ainda é considerada baixa quando comparada com dados da literatura, principalmente para o anodo (157).

A partir da geometria, foi possível obter uma previsão da distribuição da fração molar dos gases (oxigênio e hidrogênio) nos eletrodos. A fração molar é usada na Equação 54 para determinar o potencial de Nernst (E) para SOFC ideal e sua distribuição nos componentes permite observar como estão distribuídas as reações na SOFC.

A Figura 35 (a) e (b) mostra as distribuições da fração molar de oxigênio no catodo para os dados experimentais e teóricos, respectivamente.

Figura 35 – Fração molar de oxigênio para os (a) dados experimentais e (b) dados teóricos.

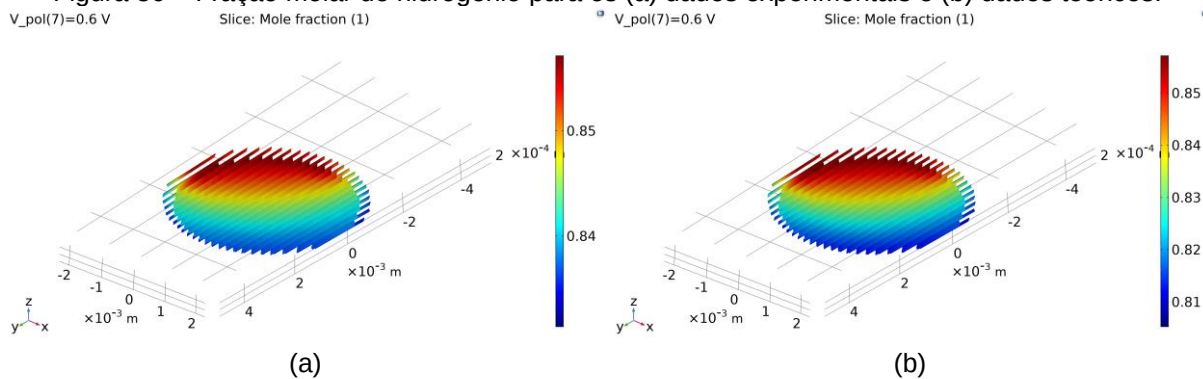


Fonte: a autora.

A Figura 36 (a) e (b) mostra as distribuições da fração molar de hidrogênio no anodo para os dados experimentais e teóricos, respectivamente.

Para ambas as análises foi utilizada uma condição equipotencial na direção longitudinal dos volumes de controle, a qual corresponde a 0,6 V.

Figura 36 – Fração molar de hidrogênio para os (a) dados experimentais e (b) dados teóricos.



Fonte: a autora.

Os fluxos dos gases H_2 e O_2 estão em arranjo contracorrente no anodo e catodo. O desempenho global da célula depende das condições e propriedades locais (temperatura, pressão, concentração de espécies). Para os dados teóricos, a distribuição da reação nos eletrodos foi mais eficiente, pois o gradiente de consumo dos gases foi maior ao longo da célula.

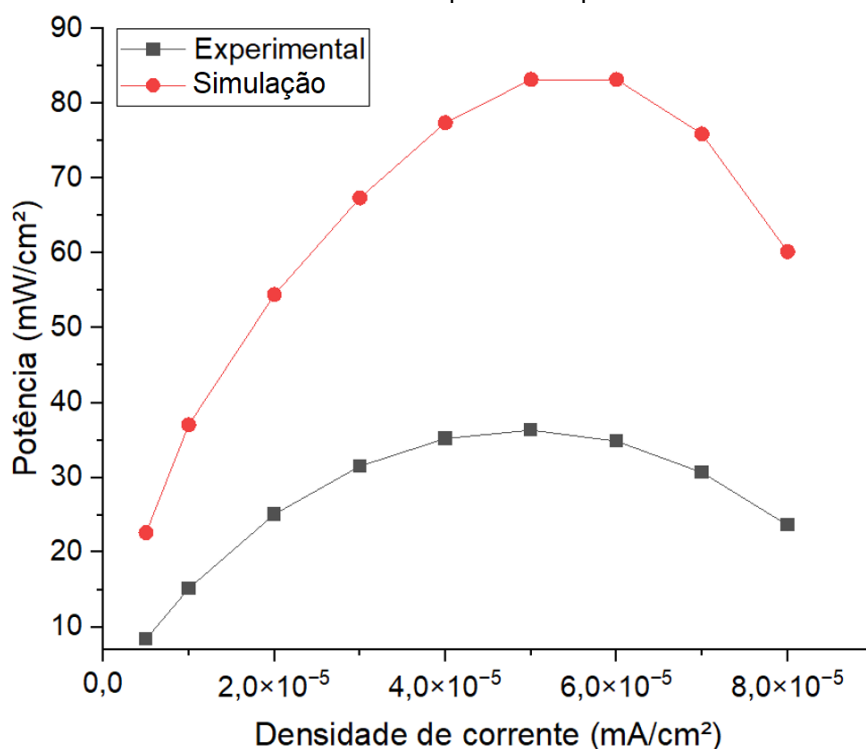
Considerando a eletroquímica da célula modelada como um processo estático, no qual assume-se que a cinética no eletrodo ocorre em uma taxa muito

maior que a dinâmica de transporte e transferência de calor, pode-se assumir que as reações ocorrem instantânea e completamente na interface do eletrólito.

Desta forma, todas as polarizações são incorporadas em uma aproximação nodal das polarizações por ativação, concentração e ôhmica. Com estas aproximações, o consumo de espécies químicas depende totalmente da corrente produzida pela célula.

Com os dados da simulação, foi possível obter a curva de densidade de potência média da célula (mW/cm^2) em função da densidade de corrente média da célula (mA/cm^2) com a qual é possível prever a potência máxima para a SOFC. A Figura 37 mostra as curvas de potência para os dados experimentais e teóricos, respectivamente.

Figura 37 – Resultado da simulação das curvas de potência da SOFC para os valores de condutividade teórico e o experimental para o eletrólito.



Fonte: A autora.

O valor máximo de densidade de potência alcançado pela simulação dos dados teóricos foi de $83,22 \text{ mW}/\text{cm}^2$ e para os dados experimentais foi de $36,32 \text{ mW}/\text{cm}^2$, ambos para uma densidade de corrente de $5 \times 10^{-5} \text{ mA}/\text{cm}^2$. O valor para SOFCs convencionais, em análises experimentais, geralmente é em torno de $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (156) (158).

Como a corrente gerada foi baixa devido às polarizações acentuadas, não foi possível atingir o valor de densidade de potência esperado com os dados experimentais. No entanto, a densidade de potência gerada pela célula se mostrou dependente apenas da condutividade do eletrólito e da porosidade dos eletrodos, ou seja, os resultados mostrados foram os esperados, mostrando que o modelo convergiu para uma solução razoável. Os testes de desempenho em SOFCs suportadas no eletrólito operando com H_2 que utilizaram os materiais convencionais de eletrólito (YSZ), de anodo (Ni-YSZ) e de catodo (LSM), demonstraram que as principais limitações são a espessura do eletrólito, a condutividade do eletrólito e a porosidade dos eletrodos.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho foi dividido em duas partes:

Na primeira parte foi realizada a confecção de uma SOFC com eletrólito de YSZ 8% mol e eletrodos de Ni-YSZ (1:1) e LSM ($x = 0,2$), sendo eles o anodo e catodo, respectivamente. A composição foi caracterizada por ensaios de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (EI), de forma a fornecer valores e parâmetros experimentais para a construção e validação do modelo computacional.

Na segunda parte do trabalho, foram desenvolvidas duas simulações computacionais, utilizando o programa *COMSOL Multiphysics®*, baseadas na mesma interface (distribuição de corrente secundária). A primeira simulação foi de EI eletroquímica do eletrólito de YSZ, a qual permitiu validar as equações selecionadas (cinética de Butler-Volmer para os eletrodos e lei de Ohm em combinação com um balanço de carga para descrever o fluxo de corrente) e comparar com a análise de EI realizada experimentalmente.

Comparativamente, a curva experimental apresentou valores muito próximos para a parte imaginária, que corresponde aos termos capacitivos. No entanto, apresentou uma diferença na parte real, que corresponde aos termos resistivos. A diferença nos valores indica que a resistência real é maior do que a resistência calculada pela simulação, devido à possíveis defeitos no material ou durante as medições, os quais podem ter sido desconsiderados durante as simplificações aplicadas. No entanto, essa diferença já era esperada e não prejudica o resultado obtido, visto que a simulação computacional é realizada para que se haja uma estimativa do comportamento de um determinado material.

Em seguida, foi desenvolvida a simulação de operação da SOFC, a qual permitiu obter a curva de polarização, a distribuição da fração molar dos gases nos eletrodos e a curva de densidade de potência. Foram utilizados os dados experimentais e dados da literatura para fins de comparação e validação da simulação.

A simulação com os dados experimentais gerou um valor de densidade de corrente igual a $0,06 \text{ mA/cm}^2$ a $0,6 \text{ V}$, este valor baixo se deve à alta polarização gerada pela alta polarização por queda ôhmica (devido à baixa condutividade do eletrólito) e pela alta polarização por concentração (devido à baixa porosidade do

anodo, o que reduz a extensão da TPB). Em contrapartida, a simulação com os dados da literatura gerou um valor de densidade de corrente de 0,13 A/cm² a 0,6 V, mais próximo do valor geralmente encontrado em SOFC (0,15 A/cm²).

Também foi possível obter a uma previsão da distribuição da fração molar dos gases (oxigênio e hidrogênio) nos eletrodos, a qual é utilizada para determinar o potencial de Nernst (E) e a distribuição das reações na SOFC. Para ambas as análises foi utilizada uma condição equipotencial na direção longitudinal dos volumes de controle, a qual corresponde a 0,6 V. Para os dados teóricos, a distribuição da reação nos eletrodos foi mais eficiente, pois o gradiente de consumo dos gases foi maior ao longo da célula. Este resultado já era esperado, visto que o consumo de espécies químicas depende totalmente da corrente produzida pela célula.

Por fim, foi possível obter a curva de densidade potência média da célula (mW/cm²) em função da densidade de corrente média da célula (mA/cm²) com a qual é possível prever a potência máxima para a SOFC. O valor máximo de densidade de potência alcançado pela simulação dos dados teóricos foi de 83,22 mW/cm² e para os dados experimentais foi de 36,32 mW/cm² ambos para uma densidade de corrente de 5×10^{-5} mA/cm². O valor para SOFCs convencionais em análises experimentais geralmente é em torno de 80 mW/cm⁻².

Desta forma, é possível afirmar que as duas simulações computacionais desenvolvidas no programa *COMSOL Multiphysics®* convergiram para soluções razoáveis e podem ser utilizadas para prever o funcionamento de SOFCs com geometria similar em uma vasta gama de condições de operação.

REFERÊNCIAS

1. VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.
2. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. Acesso em: 22 mar. 2018. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>.
3. MAFFIOLETTI, J.; MOTA NETO, J. Geração de energia elétrica com uso de casca de arroz. **Revista Brasileira de Energia**, v. 19, n. 1, p. 49 - 59, 2013.
4. AHMED, N. **A China enfrenta crise iminente de energia, adverte estudo financiado pelo Estado**. AEPED: Associação dos Engenheiros da Petrobrás. Novembro, 2017. Acesso em: 22 mar. 2018. Revista on-line disponível em: <http://www.aepet.org.br/w3/index.php/artig>.
5. MACALISTER, T. **Oil price volatility undermines economic growth, says Sir David King**. The Guardian, 2014. Acesso em: 22 mar. 2018. Revista on-line disponível em: <https://www.theguardian.com/business/2014/jan/27/oil-price-volatility-undermines-economic-growth-david-king>.
6. NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. **Em Dez Anos Fontes de Energias Renováveis Podem Ser Mais Baratas que Combustíveis Fósseis**. Acesso em: 22 mar. 2018. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/em-dez-anos-fontes-de-energias-renovaveis-podem-ser-mais-baratas-que-combustiveis-fosseis/>.
7. CENTURY, REN21: **Renewable Energy Policy Network for the 21st**. Energias Renováveis 2016: Relatório da Situação Mundial, 2016.
8. ALVEZ, J. E. D. A transição energética: da energia fóssil às renováveis. **Revista EcoDebate**: Cidadania & Meio Ambiente. Rio de Janeiro, 2017. .
9. EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO - 2017. **Energias Renováveis**. Acesso em: 22 mar. 2018. Revista on-line disponível em: <http://www.ebc.com.br/especiais/energias-renovaveis>.
10. XX ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, XVI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO.; VI ENCONTRO DE INICIAÇÃO À DOCÊNCIA, 2016, Universidade do Vale do Paraíba. **Fontes alternativas e renováveis de energia no Brasil: Métodos e benefícios ambientais**. Vale do Paraíba, 2016.
11. WILLIS, H. L.; SCOTT, W. G. **Distributed Power Generation. Planning and Evaluation**. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. p. 597, 2000.
12. MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 563 - 588, 1993.

13. WYLEN, G. J. V.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica**. Edgard Blücher, 1998.
14. HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. USA: CRC Press LLC, 2003.
15. UNIVERSITY OF STRATHCLYDE GLASGOW. **Dynamic Performance of PEM Fuel Cell** - Disponível em: < http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/12-13/PEM_fuel_cell/fc.html>.
16. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
17. LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2.ed. England: John Wiley & Sons, 2003.
18. GROSS, D. **Fuel Cells: 170 years of technology development – and Space Age experience!** Cleantech. 2010. Disponível em: <<http://www.cleantechinvestor.com/portal/fuel-cells/6455-fuel-cell-history.html>>. Acesso em: 28 jan. 2015.
19. SILVA, V. S. **Células a combustível: Energia do Futuro**. Planeta Clix, 2003. Disponível em: <<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/aplicacoes.html>>. Acesso em: 29 jan. 2015.
20. ARSOV, G. Improved parametric PSpice model of a PEM fuel cell. In: **International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment Optim**, n.11, p. 203-208, 2008.
21. WILLIS H. L.; SCOTT W. G., **Distributed Power Generation – Planning and Evaluation** - Marcel Dekker, 2000.
22. FLORIO, D. Z.; et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.
23. STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**. v.414, p. 345-352, 2001.
24. BOOTH, D. Understanding fuel cells. **Home Power**. USA, n. 35, p. 37-40,1993.
25. ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chem. Soc. Rev.** v. 32, p. 17-28, 2003.
26. O'HAYRE, R.; et al. **Fuel Cell Fundamentals**. EUA: John Wiley & Sons, 2009.
27. PANDOLFELLI, V.C.; et al. **Dispersão e empacotamento de partículas - Aplicações em processos cerâmicos**. Ed. Fazendo Arte, p. 20. 2000.
28. KOBAYASHI, H.; et al. Extremely High-Efficiency Thermal Power System-Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Triplé Combined-cycle System. Mitsubishi Heavy Industries **Technical Review**, v. 48, n. 3, 2011.

29. BISWAS, M. Solid Oxide Fuel Cell. **J Powder Metallurgy & Mining**. v.2. Issue 3, 2013.
30. KENDALL, K.; MINH, Q.; SINGHAL, S. C. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Elsevier, 2003.
31. ATKINSON, A. K.; et al. **Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming World**. Ed. In Robert H. Crabtree. Wiley, p. 173 - 189, 2010.
32. National Museum of American History. **Fuel Cell History Project. Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells**. Acesso em: 02 Jul. 2018. Disponível em: <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sofcmain.htm>>.
33. LOBÃO, E. C.; PORTO, A. J. V. Evolução das Técnicas de Simulação. **Produção**, v.9, n.1, 1999, p. 13-22 .
34. SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. **International journal of hydrogen energy**, v 37, p. 3848 - 3856, 2012.
35. CAJAS, D, P. C. **Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de ZrO_2 :3%mol Y_2O_3 Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília, 108 p.
36. MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. **Cerâmica**, V. 54, p. 129-144, 2008.
37. COORS, W. G.; READEY, D. W. Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, p 2637-2640, 2002.
38. DING, H. et al. $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte prepared by gelcasting for low-temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, p. 364–369, 2009.
39. MENG, X. et al. Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 13067-13072, 2011.
40. BABILO, P.; HAILEW, S. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, p.2362–2368, 2005.
41. MEKHILEF, S.; SAIDUR, R. ; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981 – 989, 2012.
42. ZHOU, Y.; et al. Strongly correlated perovskite fuel cells. **Nature**, v. 534, n. 7606, p. 231–234, 2016.

43. JIANG, S. P. Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. v.124, p. 390-402, 2003.
44. NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais Usados na Constituição dos Principais Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido. *Cerâmica*, v. 55, p. 46 – 52, 2009.
45. JIANG, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 6799-6833, 2008.
46. SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 247–260, 2007.
47. YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochim. Acta** 45, p. 2423-2435, 2000.
48. LÖFKVIST, P. **Fabrication of a light-weight SOFC using ceramic fibre paper as substrate**. Lund: Tese, 2015.
49. WU, J.; LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. **J. Mater.Sci. Technol.** v.26, n.4, p. 293–30, 2010.
50. **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., 2004.
51. MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K.. Anions exchange membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.377, pp.1-35, 2011.
52. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. London: Institute of Physics Publishing, 2003.
53. CALLISTER JR.; W. D.. **Materials science and engineering**: an introduction. New York : John Wiley & Sons, 1996.
54. MORA, N. D. (Prof.). **Estrutura e Ligação Atômica** - Cap 2: Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>>. Acesso em: 23 de ago. 2018.
55. CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**: Science and Engineering. United States of America: Springer Verlag, 2007.
56. SANCHEZ, J. B. **Hydrogen as a fuel**. Abengoa Hydrogen - Disponível em: <http://www.theenergyofchange.com/hydrogen-as-a-fuel>.
57. NASSIF, L. **O desafio do hidrogênio como combustível**. Jornal GNN. Disponível em: <https://jornalggn.com.br/blog/luisnassif/o-desafio-do-hidrogenio-como-combustivel>. Acesso em: 10 ago. 2019.

58. FIGUEIREDO, B. B.; CESAR, F. I. G. Hidrogênio como fonte alternativa de combustível automotivo: uma pesquisa bibliográfica exploratória. **Revista Científica Acertte**, v.1, n.6, p. 1-19, 2021.
59. WARK, K. **Advanced Thermodynamics for Engineers**. MacGraw-Hill, Inc, 1995.
60. BEJAN, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**, John Wiley & Sons, INC., 1988.
61. HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v.51, p. 5981-6000, 2003.
62. LINARDI, M.; W.Hartmut; M. Gotz Tecnologia de Célula a Combustível **Quím. Nova**, v.23, n. 4 p. 538-546, 2000.
63. SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, pp. 17-49, 2002.
64. MURRAY, E. P.; TSAI, T.; BARNETT, S. A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anodo. **Nature**, v. 400, p. 649-651, 1999. .
65. SHARIFI, S. M.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M.H. Modelling and simulation of the steady-state and dynamic behaviour of a PEM fuel cell. **Energy**, v.35, p.1633-1646, 2010.
66. CARLEY, K. M. Validating Computational Models. **Center for the Computational Analysis of Social and Organizational Systems**. 2017.
67. SIVERSTEN, B. R.; DJILALI, N. CFD-Based modelling of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.141, p.65-78, 2005.
68. LEE, J. H.; LALK, T. R. **Modeling fuel cell stack systems**. v.73, p. 229-241, 1998.
69. GUVELIOGLU, G. H.; STENGER, H. G. Computational fluid dynamics simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.147, p.95-106, 2005.
70. SOARES, A. D. B. **Modelação e optimização da geometria de canais de uma célula de combustível PEM recorrendo a um algoritmo genético**. Lisboa: Dissertação, 2016.
71. DELOUEI, A. A.; et al. A closed-form solution for axisymmetric conduction in a finite functionally graded cylinder. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v. 108. 2019.

72. COMSOL Multiphysics®. **Current Density Distribution in a Solid Oxide Fuel Cell**. Disponível em: <https://br.comsol.com/model/current-density-distribution-in-a-solid-oxide-fuel-cell-514>. Acesso em 23 de jul. 2020.

73. COMSOL Multiphysics®. **Electrochemical Impedance Spectroscopy: Experiment, Model, and App**. Disponível em: <https://br.comsol.com/blogs/electrochemical-impedance-spectroscopy-experiment-model-and-app/>. Acesso em 13 de out. 2021.

74. COMSOL Multiphysics®. Disponível em: <https://br.comsol.com/products>. Acesso em: 30 Ago. 2018.

75. NEWMAN, J. **Electrochemical Systems**. Prentice Hall, 1973.

76. COMSOL Multiphysics®. **Electrochemical Reactions and the Difference Between a Primary and a Secondary Current Distribution**. Disponível em: https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.battery/battery_ug_electrochem.07.074.html. Acesso em: 13 fev. 2023.

77. COMSOL Multiphysics®. **The Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck Interface**. Disponível em: https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.battery/battery_ug_electrochem.07.018.html. Acesso em: 13 fev. 2023.

78. FOX, Robert W.; MCDONALD, Alan T.; PRITCHARD, Philip J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2010. 710 p.

79. INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 3. ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora. S. A., 1990.

80. SCHMIDT, W. **Materiais elétricos: isolantes e magnéticos**. 3. ed. São Paulo: E. Blucher, 2011. v. 2.

81. WANG, Y.; et al. Numerical analysis of electrochemical characteristics and heat/species transport for planar porous-electrode-supported SOFC. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 101-110, 2007.

82. FERGUSON, J.R.; FIARD, J.M.; HERBIN, R. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. v.58, p. 109-122, 1996.

83. SAMMES, N. M. et al. Solid Oxide Fuel Cells. In: Chen, WY., Seiner, J., Suzuki, T., Lackner, M. (eds) **Handbook of Climate Change Mitigation**. Nova York: Ed. Springer, p. 1703 - 1727, 2012.

84. FOGER, K.; AHMED, K. (2000), Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ- based anodes for solid oxide fuel cell, **Catal Today**, v 63, p. 479-487, 2000.

85. PERRY, R. H.; **Chemical Engineer's Handbook**, 7 th ed., New York. (International Edition), 1997.
86. CAMPANARI, S. Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module, **Journal of Power Sources**, v. 9, p. 26-34. 2001.
87. NJODZEFON, J-C. et al. Electrochemical Modeling of the Current-Voltage Characteristics of an SOFC in Fuel Cell and Electrolyzer Operation Modes. **Journal of The Electrochemical Society**, v.160, n.4, p.F313-F323, 2013.
88. DICKINSON, E. J. F., WAIN, A. J. The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 872, n.1, 114145, 2020.
89. OUBA, A. K. O. et al. Influence of the Number of Dimensions in the Impedance Spectroscopy Simulation of a YSZ Electrolyte. **Materials Research**. v.25, 2022.
90. ANDERSSON, M. et al. Three dimensional modeling of an solid oxide fuel cell coupling charge transfer phenomena with transport processes and heat generation. **Electrochimica Acta**, v.109, 2013, p. 881–893.
91. PORCIÚNCULA, C. B. **Simulação e operação de célula de combustível com geração in situ de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013, 202 p.
92. COMSOL Multiphysics®. **About the Brinkman Equations**. Disponível em: https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.cfd/cfd_ug_fluidflow_porous.10.74.html. Acesso em: 14 fev. 2023.
93. COMSOL Multiphysics®. **Fluid Properties**. Disponível em: https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.comsol/comsol_ref_fluidflow.20.23.html. Acesso em: 15 fev. 2023.
94. COSTA, G. K.; LYRA, P.R.M.; DE OLIVEIRA, C. A. B. Numerical simulation of two dimensional compressible and incompressible flows. J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng. v. 27, n.4, 2005.
95. SOUZA, E. C.; MUCCILLO, R. Properties and applications of perovskite próton conductors. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p; 385-394, 2010.
96. NGUYEN D. A., **Modelisation Dynamique Du Coeur de Pile a Combustible Du Type PEM**, França: titre de Doctorat de l'INPL, 2010.
97. AMARAL, A. A. et al. Eficiência Teórica de Pilhas a Combustível do tipo PaCOS. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 54 – 64, 2007.
98. YAMAN, C.; KUCUKAGA, Y. Performance of NiO/YSZ anode-supported solid oxide fuel cell fueled with landfill gas stream. **E3S Web of Conferences**. v.166, 2020.

99. CHAKRABORTY, U. K. Reversible and Irreversible Potentials and an Inaccuracy in Popular Models in the Fuel Cell Literature. **Energies**, v.11, n.1851, p. 1-11, 2018.
100. HOFMANN, Ph.; PANOPOULOS, K. D. Detailed dynamic Solid Oxide Fuel Cell modeling for electrochemical impedance spectra simulation. **Journal of Power Sources**, v.195, p. 5320–5339, 2010.
101. CALISE, F.; et al. One-Dimensional Model of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**. v.5, 2008.
102. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. **Células à combustível: Energia Limpa a partir de fontes renováveis**. 2002.
103. BARBIR, F. CHAPTER 2 - **Fuel Cell Basic Chemistry and Thermodynamics**, in **PEM Fuel Cells**. 2005, Academic Press: Burlington. p. 17-32.
104. BISTAFA, S. R. **Mecânica dos fluidos: noções e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2010. 278p.
105. ÇENGEL, Y.A.; CIMBALA, J.M. **Mecânica dos Fluidos – Fundamentos e Aplicações**, 1ª Edição, Editora McGrawHill, 2007.
106. ROBERTS, G. W. **Reações Químicas e Reatores Químicos**, LTC, Rio de Janeiro, 2010.
107. TELLES, D. D.; MONGELLI NETO, J. **Física Com Aplicação Tecnológica: Eletrostática, Eletricidade, Eletromagnetismo e Fenômenos de Superfície - V.3**. Ed. Blucher, 2016.
108. ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**, Editora McGraw Hill: 7ª edição, 2013.
109. CHINAGLIA, D.L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504 (2008).
110. BRANKOVIĆ, G. Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas à base de SnO₂. Tese de doutorado. Instituto de Química de Araraquara, 2002, 106 p.
111. JORCIN, J. B. et al. CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, Issues 8–9, n.20, p. 1473–1479, 2006.
112. TADORORO, S.K.; MUCCILLO, E.N.S. Microestrutura e condutividade elétrica em Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-d} (R=Pr,Tb). **Cerâmica**, v.53, n.325, 2007.
112. HUANG, Q. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 8144-8164, 2007.
114. WU, S. L. et al. The Influence of Coupled Faradaic and Charging Currents on Impedance Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 131, p. 3 - 12, 2014.

115. COMSOL CONFERENCE, Europe, 2012. **Multi-physics Simulation of a Circular-Planar Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell**, EUROPE, 2012.
116. GE, X.; FU, C.; CHAN, S. H. Double layer capacitance of anode/solid-electrolyte interfaces. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 15134–15142, 2011.
117. BESSLER, W. G. A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction–diffusion models. **Solid State Ionics**, v.176, 2005, p. 997–1011.
118. DANILOV, V.A.; TADE, M.O. A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 6876-6881, 2009.
119. PETERSEN, T. F. A Zero-Dimensional Model of a 2 nd Generation Planar SOFC Using Calibrated Parameters. **Int. J. of Thermodynamics**, v. 9, n. 4, p. 147-159, 2006.
120. BRASIL H2 FUELL CELL EXPO/SEMINAR, 2007, Curitiba. **Produção conjunta de eletricidade e hidrogênio em uma célula a combustível de óxido sólido: uma modelagem dinâmica**, Curitiba: 2007.
121. COSTAMAGNA, P.; et al. Effect of composition on the performance of cermet electrodes. Experimental and theoretical approach. **Electrochimica Acta**, v.47, p.1079-1089, 2002.
122. VIRKAR, A.V.; et al. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 189-198, 2000.
123. CHAN, S. H.; KHOR, K.A.; XIA, Z.İ. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. **Journal of Power Sources**. v.93, p.130 - 140,2001.
124. YANG, Z.; LIU, Z. L.; LE, H. Fabrication and Characterizations of YSZ Electrolyte Films for SOFC. **Key Engineering Materials**, v. 434-435, p. 705-709, 2010.
125. KAMATA, H.; et al. High temperature electrocatalytic properties of the SOFC air electrode $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ /YSZ. **Solid State Ionics**. v.106, p. 237–245, 1998.
126. JIANG, Y.; et al. Kinetic study of the formation of oxygen vacancy on lanthanum manganite electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n.2, p. 373-378, 1998.
127. **CPMTC** - Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.cpmtc-igc-ufmg.org/laboratorios2.htm>>. Acesso em: 17 de Fevereiro 2019.
128. SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. **Tratamento de Minérios**: Práticas Laboratoriais – CETEM/MCT - Determinação das densidades de sólidos e de polpa. Disponível

em:

<<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1019/1/Cap%202%20Densidade%20Final.pdf>>. Acesso em 17 Fevereiro 2019.

129. RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**. Properties, Processing and Use in Design. 2ª Ed. Editora Marcel Dekker, 1992.

130. MAZALI, I. O. **Determinação da densidade de sólidos pelo Método de Arquimedes**. Laboratório de Química do Estado Sólido. Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf>. Acesso em: 17 Fevereiro 2019.

131. DUARTE, L. C.; et al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Pesquisas em Geociências. v. 30. nº2. p. 3 - 15, 2003.

132. SANTOS, J. A. F. **Otimização da microestrutura de componentes de pilhas a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias**. Tese: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

133. TAKAO, N.; et al. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K. **Measurement Science and Technology**. v.3, n.12, p.266 – 269, 1998.

134. CHOI, D. W. Sulfur diffusion of hydrogen sulfide contaminants to cathode in a micro-tubular solid oxide fuel cell, **Electrochimica Acta**, v.321, n.20, 134713, 2019.

135. OKAMOTO, H.; KAWAMURA, G.; KUDO, T. Study of Oxygen Adsorption on Platinum Through Observation of Exchange Current in a Solid Electrolyte Concentration Cell. **Electrochim. Acta**, v.28, n.3, p.379-382, 1983.

136. ZHU, Y.; et al. Fuel ejector design and simulation model for anodic recirculation SOFC system. **Journal of Power Sources**, n.173, p.437-449, 2007.

137. 7th IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND ELECTRICAL ENGINEERING; 1st IEEE INDUSTRIAL AND COMMERCIAL POWER SYSTEMS, Europe, 2017. **Modelling of Single Cell Solid Oxide Fuel Cells Using COMSOL Multiphysics**. Europe, 2017.

138. PIANKO-OPRYCH, P.; ZINKO, T.; JAWORSKI, Z. CFD Modelling of Hydrogen Starvation Conditions in a Planar Solid Oxide Fuel Cell. **Polish Journal of Chemical Technology**. v.19, n.2, 2017.

139. **Engineering ToolBox**, (2005). Dry Air Properties. [online] Disponível em: https://www.engineeringtoolbox.com/dry-air-properties-d_973.html. Acesso em: 09 Julho 2021.

140. NERAT, M. A Model of Solid Oxide Fuel Cell Degradation on a Microstructural Level. **Applied Sciences**. v.10, 2020.

141. WENDT, H. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Quím. Nova**, v.25, n.3, p. 470 - 476, 2002.
142. PARK, J. M.; et al. Effect of electrolyte thickness on electrochemical reactions and thermo-fluidic characteristics inside a SOFC unit cell. **Energies**. v. 11, 2018.
143. BADWAL, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ion.**, v.143, p.39-46, 2001.
144. LIU, L.; KIM, G-Y.; CHANDRA, A. Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions. **Journal of Power Sources**. v.195, p. 2310–2318, 2010.
145. VARGAS, R. A.; et al. Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 54, n.331, p.366-372, 2008.
146. TARRAGÓ, D. P.; et al. Deposition of nanostructured LSM perovskite thin film on dense YSZ substrate by airbrushed solution combustion (ASC) for application in SOFC cathodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.45, n.20, p.11749-11760, 2020.
147. PTOERTSCH, M. **Penn State University**, University Park. Pennsylvanis, USA. ICDD Grant-in-Aind.
148. DONG, C. **National Laboratory for Superconductivity**, Inst. of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing, P.R. China. ICDD Grant-in-Aid.
149. WAKABAYASHI, I.; et al. The Effect of Pressure on the Lattice Parameters Part I. PbS and PbTe Part II. Gd, NiO, and α -MnS. **Journal of the Physical Society of Japan**. v.25, n.1, p. 227-233, 1968.
150. HULL, A. W. X-Ray Crystal Analysis of Thirteen Common Metals. **Physical Review Journals**. v.17,1921.
151. PANTHI, D.; HEDAYAT, N.; DU, Y. Densification behavior of yttria-stabilized zirconia powders for solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of Advanced Ceramics**. v. 7, p. 325-355, 2018.
152. CHEN, F.; LIU, M. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LSM) and $\text{LSM}\pm\text{YSZ}$ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. **Journal of the European Ceramic Society**. v.21, p.127-134, 2001.
153. HAN, M. F.; et al. Fabrication and characterizations of YSZ electrolyte films for SOFC. **Key Engineering Materials**, v. 434-435, p. 705-709, 2010.
154. MENZLER, N. H.; et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**. v.45, p. 3109-3135, 2010

155. VLADIKOVA, D. E.; et al. Impedance studies of cathode/electrolyte behavior in SOFC. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 7491-7499, 2008.
156. NÓBREGA, S. D. **Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.
157. CHEN, D.; LIN, Z.; ZHU, H.; KEE, R.J. Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 191, p. 240-252, 2009.
158. ESCUDERO, M. J.; et al. Performance of a Direct Methane Solid Oxide Fuel Cell Using Nickel-Ceria-Yttria Stabilized Zirconia as the Anode. **Materials**, v.13, 599, p. 1-17, 2020.