



**Francisco José  
Almeida Loureiro**

**Efeito da composição no transporte iónico em  
eletrólitos compósitos**





**Francisco José  
Almeida Loureiro**

**Efeito da composição no transporte iónico em  
eletrólitos compósitos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Eng<sup>a</sup>. de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e do Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo, Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro



Dedico esta tese às minhas avós e à minha família



## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade**

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes**

Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Viana de Castelo

**Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas**

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques (Orientador)**

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Doutor Filipe Miguel Henrique Lebre Ramos Figueiredo (Co-orientador)**

Investigador Auxiliar do CICECO – Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Expresso o meu agradecimento ao Prof. Fernando Marques e ao Dr. Filipe Figueiredo pelo apoio científico prestado, as sessões de discussão e também pela valorização da criatividade.

Aos meus colegas de trabalho, Sónia Patrício, Inês Rondão, Daniel Macedo, Lúcia Vilas Boas, Flávia Medeiros e, em particular, ao Rajesh Nair, pela constante disponibilidade para a discussão científica e pelo apoio prestado a nível laboratorial.

Aos meus amigos, Sara Costa, Ricardo Cantante, Tiago Holz, Elsa Gonçalves, Susana Barbosa, Diana Bastos, Filipa Bastos, João Natividade, pelo companheirismo e amizade.

À minha família, pela sua compreensão e momentos ausentes.



## palavras-chave

*Pilha de combustível, eletrólito compósito, óxido, carbonato alcalino, condutividade iônica*

## resumo

Os eletrólitos compósitos constituídos por uma matriz cerâmica de céria e uma mistura de carbonatos alcalinos têm vindo a justificar algum interesse na área das pilhas de combustível. A possibilidade de funcionarem a temperaturas intermédias (400 - 600 °C) permite a utilização de materiais convencionais na construção destes dispositivos, uma das vantagens destes novos sistemas. Contudo, o mecanismo de condução nestes materiais permanece ainda incerto. Conhece-se o transporte de iões óxido e carbonatos, mas não é claro o possível papel da condução protónica. O presente trabalho pretendeu explorar a modificação desta região por via composicional, testando o efeito de óxidos alternativos na condutividade iónica do eletrólito. Estes óxidos foram selecionados numa lógica de afinidade com alguns dos eletrólitos mais utilizados em pilhas de combustível ( $ZrO_2$  e  $CeO_2$ ) e carácter ácido-base diverso (a saber:  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ ,  $HfO_2$  e  $TiO_2$ ). Os novos compósitos foram avaliados em termos de estabilidade química entre os seus dois componentes por uma combinação de técnicas analíticas, nomeadamente difração de raios X, espectroscopia do infravermelho e Raman. O comportamento elétrico de misturas selecionadas foi caracterizado por espectroscopia de impedância, estudando-se a influência da atmosfera (ar,  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2-H_2$ ) na condutividade. Os resultados mostram uma forte dependência da condutividade em função da atmosfera envolvente, verificando-se um notável efeito ligado à instabilidade química do compósito. De todos os materiais estudados, o compósito à base de  $Yb_2O_3$  é o único estável nas diferentes atmosferas e temperaturas, apresentando uma condutividade na ordem dos  $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 580 °C, semelhante ao valor para o eletrólito de referência à base de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ . Esta descoberta abre uma pista promissora para o estudo deste tipo de materiais e fenómenos relacionados.



**keywords**

*Fuel cell, composite electrolyte, oxide, alkali-carbonate, ionic conductivity*

**Abstract**

Composite electrolytes based on a ceria ceramic matrix and a mixture of alkaline carbonates deserve growing interest in field of fuel cells. The target intermediate operating temperature (400-600 °C) is sufficiently low to avoid the use of expensive cell and stack materials, being one of the advantages of these systems. However, the conduction mechanism in these materials still remains uncertain. The transport of oxide and carbonate ions is expected, but the possibility of proton conduction is still under debate. This work attempted the modification of this region by compositional effects, testing various possibilities of alternative ceramic materials with affinity with some of the best known electrolytes used in fuel cells ( $ZrO_2$  and  $CeO_2$ ), and screening a wide range of acid-basic oxides (exactly  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ ,  $HfO_2$  and  $TiO_2$ ). The new composites were assessed with respect to their chemical stability, namely by X-ray diffraction and Raman and infra-red spectroscopies. The electrical behavior was studied by impedance spectroscopy in air,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  and  $N_2-H_2$  gas mixtures. The impedance results showed a strong dependence of the conductivity on the surrounding environment, with remarkable effects related to the chemical stability of the composites. Amongst the oxides tested,  $Yb_2O_3$  is apparently the only one stable under different atmospheres and temperatures, showing conductivity in the order of  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  at 580 °C, identical to that of the conventional  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ -based composite. This finding opens a promising research direction to proceed with the study of these materials and related effects.



# Índice

Lista de Figuras .....	i
Lista de Tabelas .....	v
Abreviaturas .....	vii
Símbolos.....	ix
Símbolos gregos .....	x
Preâmbulo.....	xi
I. Introdução.....	1
1. Pilhas de combustível.....	1
1.1. Pilhas de combustível de óxido sólido .....	5
1.2. Pilhas de combustível de carbonato fundido.....	5
2. Pilhas de combustível de eletrólito compósito.....	6
2.1. Princípio de funcionamento .....	8
2.2. Processamento e microestrutura de eletrólitos compósitos .....	10
2.3. Desempenho e estabilidade a longo prazo.....	11
2.4. Comentários finais.....	12
3. Óxidos cerâmicos.....	14
3.1. Condutividade elétrica em óxidos .....	15
4. Sais fundidos.....	18
4.1. Condutividade elétrica em carbonatos alcalinos .....	19
5. Caráter ácido-base.....	21
5.1. Acidez-basicidade dos óxidos cerâmicos .....	22
5.2. Acidez-basicidade dos carbonatos fundidos.....	23
6. Compatibilidade química entre óxido e sal.....	25
II. Procedimento experimental.....	31
1. Materiais e reagentes.....	31
2. Preparação das composições .....	32
3. Caracterização estrutural e microestrutural.....	34

3.1.	Difração de raios X.....	34
3.2.	FTIR-ATR .....	35
3.3.	Espetroscopia Raman .....	36
3.4.	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDE) .....	38
4.	Caracterização elétrica .....	39
4.1.	Espetroscopia de Impedância (EI).....	40
4.2.	Interpretação dos espectros de impedância .....	43
4.3.	Dispositivos e metodologia experimental.....	45
5.	Recozimento em diferentes atmosferas .....	47
III.	Resultados e discussão .....	49
1.	Compatibilidade química entre óxido e sal.....	49
2.	Caracterização microestrutural .....	55
3.	Caracterização elétrica .....	58
3.1.	Compósito $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ .....	59
3.2.	Compósitos $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ e $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$ .....	63
4.	Estabilidade em diferentes atmosferas .....	71
5.	Comentários finais.....	74
	Conclusões e propostas de trabalho futuro .....	79
	Referências bibliográficas.....	83
	Anexo .....	91

## Lista de Figuras

<b>Fig. I-1</b> – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível. Adaptado de [3].	2
<b>Fig. I-2</b> – Representação esquemática de uma associação em série de células de combustível. A potência total gerada com esta associação é dada pela soma das potências das células individuais. [6].	3
<b>Fig. I-3</b> – a) Representação esquemática de uma microestrutura típica de um eletrólito compósito à base de céria e de um carbonato alcalino; b) representação da condutividade em função da temperatura para um sistema comercial (LCP) à base de uma mistura envolvendo como componentes principais $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ e $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (80% LCP / 20% NC/LC (1:2 mol) % m/m). [5].	6
<b>Fig. I-4</b> – Mecanismo de condução interfacial (“ <i>Swing-model</i> ”) em eletrólitos compósitos à base de carbonatos alcalinos. Os iões $\text{H}^+$ movimentam-se ao longo da interface óxido-sal através de pontes de hidrogénio metaestáveis que estabelecem com os iões oxigénio da matriz ou com os iões carbonato. [7].	9
<b>Fig. I-5</b> – Mecanismo de condução iónica em compósitos CSO+NC/LC: a) atmosfera $\text{O}_2$ ; b) atmosfera $\text{O}_2/\text{CO}_2$ . [24].	10
<b>Fig. I-6</b> – Representações de Arrhenius da condutividade total em função do inverso da temperatura de alguns dos eletrólitos sólidos mais comuns: YSZ ( $\text{ZrO}_2$ ) <sub>0,92</sub> ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) <sub>0,08</sub> ; CGO ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ); LSGM ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ); LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ); Si-apatite ( $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ); Ge-apatite ( $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$ ). [43].	17
<b>Fig. I-7</b> – Diagrama de fases do sistema binário NC/LC. [46].	19
<b>Fig. I-8</b> – Representação esquemática dos níveis de energia da estrutura eletrónica de a) óxido; b) analogia para um ácido forte e uma base forte.	22
<b>Fig. I-9</b> – Solubilidade do metal de terra rara a 700 °C, numa atmosfera $\text{CO}_2/\text{O}_2$ (0,7 atm/0,3 atm) em função da Força de Coulomb (I) entre o catião da terra rara e o anião e catião do ião carbonato. [62].	27
<b>Fig. II-1</b> –Etapas da preparação e caracterização dos compósitos.	32
<b>Fig. II-2</b> – Micrografia por MEV de uma amostra de um compósito de CSO+LC/KC (proporção de 80/20 % massa, relativamente à fase cerâmica e do sal (composição eutética)). [26].	39
<b>Fig. II-3</b> – Circuito equivalente típico de um material cerâmico policristalino ( $R_g$ – resistência do interior do grão; $R_{fg}$ – resistência da fronteira de grão; $R_{el}$ – resistência de polarização de eletrodo;	

$C_g$ – capacidade do interior do grão; $C_{fg}$ – capacidade da fronteira de grão; $C_{el}$ – capacidade do eletrodo). .....	41
<b>Fig. II-4</b> – Representação esquemática da impedância de um circuito RC em paralelo, num diagrama de Nyquist. [73] .....	42
<b>Fig. II-5</b> – Esquema de um espectro de impedância de um eletrólito policristalino.....	42
<b>Fig. II-6</b> – Espectro de impedância em ar obtido a uma temperatura de a) 300 °C, b) 470 °C e c) 580 °C, para uma amostra de CGO+NC/LC. Os algarismos assinalados no gráfico correspondem às potências de base dez da frequência em Hz. ....	44
<b>Fig. II-7</b> – Esquema da montagem experimental utilizada para a realização das medidas de impedância. [31] .....	46
<b>Fig. III-1</b> – Padrões de raios X obtidos para as composições com óxidos binários, após sinterização a 690 °C. As fases identificadas são: $\blacklozenge$ – $Ce_{1,9}Gd_{0,1}O_2$ (JCPDS 01-075-0161), $\square$ – $HfO_2$ (JCPDS 00-034-0104), $\text{⌘}$ – $NaLiTi_3O_7$ (JCPDS 00-052-0690), $x$ – $Li_2HfO_3$ (JCPDS 00-016-0898), $y$ – $Na_2CO_3$ (JCPDS 00-025-0815), $\#$ – $LiNaCO_3$ (JCPDS 00-052-0690) e ? – picos não identificados.....	49
<b>Fig. III-2</b> – Padrões de raios X obtidos para os compósitos com sesquióxidos de terras raras, após sinterização a 690 °C. As fases identificadas são: $\blacksquare$ – $Yb_2O_3$ (JCPDS 01-075-6636); $\circ$ – $Gd_2O_3$ (JCPDS 03-065-3181); $\bullet$ – $Y_2O_3$ (JCPDS 01-079-1716); $\blacklozenge$ – $Dy_2O_3$ (JCPDS 01-086-1327); $\star$ – $Li_{0,52}La_2O_{2,52}(CO_3)_{0,74}$ (JCPDS 01-084-1965).....	51
<b>Fig. III-3</b> – Espectros FTIR-ATR obtidos após sinterização a 690 °C. ....	52
<b>Fig. III-4</b> – Espectros Raman dos compósitos obtidos após sinterização a 690 °C e dos respetivos óxidos puros. As setas indicam os grupos carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e as ligações M-O, com M=catião. ....	53
<b>Fig. III-5</b> – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos: a) $CGO_{NC/LC}$ (secção transversal após polimento), a') $CGO_{NC/LC}$ (secção transversal após polimento), b) $HO_{NC/LC}$ (secção transversal após fratura) e b') $HO_{NC/LC}$ (secção transversal após polimento). Assinalam-se algumas características específicas de algumas microestruturas.....	56
<b>Fig. III-6</b> – Micrografias obtidas por MEV do compósito de a) e a') $YbO_{NC/LC}$ (secção transversal após polimento), b) $GO_{NC/LC}$ (secção transversal após fratura), b') $GO_{NC/LC}$ (vista de topo), c) $DO_{NC/LC}$ (secção transversal após fratura), c') $DO_{NC/LC}$ (vista de topo), d) $YO_{NC/LC}$ (vista de topo) e d') $YO_{NC/LC}$ (secção transversal após fratura). Assinalam-se algumas características específicas de algumas microestruturas.....	57
<b>Fig. III-7</b> – Espectros de impedância obtidos em ar para o compósito $CGO_{NC/LC}$ a uma temperatura de: a) 300 °C; b) 580 °C, sucessivamente em atmosfera de ar, $CO_2$ , $O_2$ e $N_2-H_2$ , incluindo a ampliação da região da parte resistiva da impedância. ....	59

<b>Fig. III-8</b> – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, dos compósitos de CGO <sub>NC/LC</sub> em ar e de acordo com a sequência CO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> . .....	61
<b>Fig. III-9</b> – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas em ensaios consecutivos num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, do compósito CGO <sub>NC/LC</sub> em N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> . .....	62
<b>Fig. III-10</b> – Espectros de impedância obtidos em ar para os compósitos HO <sub>NC/LC</sub> , YbO <sub>NC/LC</sub> e GO <sub>NC/LC</sub> a uma temperatura de: a) 300 °C; b) 580 °C, incluindo a ampliação da região da parte resistiva da impedância.....	63
<b>Fig. III-11</b> – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, dos compósitos de HO <sub>NC/LC</sub> , YbO <sub>NCLC</sub> e GO <sub>NC/LC</sub> , em ar. ....	64
<b>Fig. III-12</b> – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, dos compósitos: a) HO <sub>NC/LC</sub> , a') YbO <sub>NC/LC</sub> , de acordo com a sequência O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ; b) HO <sub>NC/LC</sub> , b') YbO <sub>NC/LC</sub> , de acordo com a sequência CO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> . .....	65
<b>Fig. III-13</b> – Espectros de impedância obtidos de acordo com a sequência CO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> para amostras de: a) e a') HO <sub>NC/LC</sub> , b) e b') YbO <sub>NC/LC</sub> e c) e c') GO <sub>NC/LC</sub> , respetivamente a uma temperatura de 300 e 580 °C, incluindo a ampliação da região da parte resistiva da impedância. ..	67
<b>Fig. III-14</b> – Representações tipo Arrhenius das condutividades, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, de todos os materiais em atmosferas de a) ar, b) CO <sub>2</sub> , c) O <sub>2</sub> e d) N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> . .....	69
<b>Fig. III-15</b> – Evolução da massa da amostra sinterizadas (ar), recozidas de acordo com a sequência CO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> . .....	72
<b>Fig. III-16</b> – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais em N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> , no intervalo de temperaturas de 300 a 580 °C, para o compósito YbO <sub>NC/LC</sub> . .....	73



## Lista de Tabelas

<b>Tabela I-1</b> – Resumo das principais diferenças entre os diversos tipos de pilhas de combustível. Adaptado de [9].	4
<b>Tabela I-2</b> – Valores de condutividade total em ar, densidades de corrente e de potência para vários sistemas de PC.	7
<b>Tabela I-3</b> – Intervalos de banda para diversos óxidos metálicos. [41]	15
<b>Tabela I-4</b> – Eutéticos dos carbonatos alcalinos. [46]	18
<b>Tabela I-5</b> – Escala de acidez e sua relação com a eletronegatividade e com o parâmetro $\alpha$ para diferentes espécies químicas. Óxidos com $\alpha < -5$ apresentam um comportamento puramente básico. No intervalo $-5 < \alpha < 0$ são anfotéricos e, acima deste valor, predominantemente ácidos. Adaptado de [58,59]	23
<b>Tabela I-6</b> – Exemplos de basicidade Lux-Flood em carbonatos fundidos determinada a partir da solubilidade de gases a 700 °C. A basicidade é expressa em termos de $K_d$ e de $pK_d$ . [60]	25
<b>Tabela I-7</b> – Resumo da avaliação da estabilidade química entre óxido e sal.	29
<b>Tabela II-1</b> – Listagem dos precursores.	31
<b>Tabela II-2</b> – Listagem dos compósitos preparados.	32
<b>Tabela II-3</b> – Condições de sinterização e densidade dos óxidos puros preparados.	33
<b>Tabela III-1</b> – Características químicas ( $\alpha$ e caráter de acidez) [59] e estruturais (raio iônico) [79] dos óxidos e catiões utilizados no trabalho, e reatividade apresentada.	75



## Abreviaturas

CGO –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-6}$

CO –  $\text{CeO}_2$

CSO –  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-6}$

CYO –  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-6}$

DO –  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

DRX – difração de raios X

EDE – espectroscopia de dispersão de energia

FTIR-ATR – espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (do inglês “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Attenuated Total Reflectance*”)

Ge-apatite – eletrólito sólido derivado do  $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$

GO –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$

HO –  $\text{HfO}_2$

KC –  $\text{K}_2\text{CO}_3$

LC –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

LO –  $\text{La}_2\text{O}_3$

LNC –  $\text{LiNaCO}_3$

LSGM –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$

LAMOX – eletrólito sólido derivado do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

MEV – microscopia eletrônica de varrimento

Micro-PCOS – micro-pilha de combustível de óxido sólido

NC –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

PCA – pilha de combustível alcalina

PCAF – pilha de combustível de ácido fosfórico

PCCD – pilha de combustível de carbono direto

PCCF – pilha de combustível de carbonato fundido

PCEP – pilha de combustível de eletrólito polimérico

PCOS – pilha de combustível de óxido sólido

Si-apatite – eletrólito sólido derivado do  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

TO –  $\text{TiO}_2$

YO –  $\text{Y}_2\text{O}_3$

YbO –  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

YSZ –  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$

## Símbolos

c.a. – corrente alterna

c.c. – corrente contínua

C – capacidade

d – distância interplanar

$d_{50}$  – diâmetro médio de partícula para 50 % do total de partículas

$E_a$  – energia de ativação da condutividade iônica

I – intensidade da corrente elétrica

$I_0$  – amplitude da corrente elétrica

k – constante de Boltzman ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

L – espessura da amostra

R – constante universal dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$R_t$  – resistência total do eletrólito

S – área do eletrodo

T – temperatura

t – tempo

$T_{\text{transição}}$  – temperatura de transição entre o regime de baixa temperatura e o de alta temperatura nas medições de condutividade elétrica

V – diferença de potencial elétrico

$V_0$  – amplitude da tensão

Z – impedância

$Z'$  – parte real da impedância

$Z''$  – parte imaginária da impedância

### **Símbolos gregos**

$\theta$  – ângulo de incidência

$\lambda$  – comprimento de onda

$\sigma$  – condutividade elétrica

$\sigma_0$  – factor pré-exponencial da dependência da condutividade em relação à temperatura

$\emptyset$  – desfasamento entre a corrente e a tensão (na espectroscopia de impedância)

$\omega$  – frequência angular

$\Omega$  – resistência elétrica

## Preâmbulo

No quadro de uma preocupação crescente com a escassez de combustíveis fósseis, mas também com o impacto negativo associado ao seu uso em grande quantidade, assiste-se a um interesse crescente em sistemas de conversão de energia eficientes e ambientalmente sustentáveis. Neste cenário, as pilhas de combustível surgem como uma alternativa aos sistemas convencionais de produção de energia elétrica, incluindo nesta designação as grandes centrais termoelétricas com potências na ordem dos MW, e também os pequenos geradores com potências na ordem dos kW. Esta diversidade de aplicações exige uma igualmente diversa disponibilidade de materiais. Entre os sistemas mais promissores encontram-se as chamadas pilhas de combustível de temperatura intermédia, normalmente concebidas para temperaturas de operação de algumas centenas de graus centígrados (400 a 600 °C), condição essencial para tolerar o uso de diferentes combustíveis de pureza moderada e evitar catalisadores com base em metais nobres. Contudo, o desenvolvimento deste tipo de dispositivos encontra-se condicionado por múltiplos factores, nomeadamente a disponibilidade de eletrólitos com elevada condutividade iónica.

Este trabalho pretende contribuir para o conhecimento e aperfeiçoamento de novos materiais e das propriedades de transporte de um novo conceito de eletrólitos compósitos, particularmente promissores neste intervalo de temperaturas intermédias. Estes materiais são constituídos por uma matriz cerâmica que serve de suporte a uma mistura de sais fundidos. Dependendo da exata escolha de materiais, estes eletrólitos compósitos poderão combinar dois eletrólitos clássicos (um cerâmico e um sal fundido), ou simplesmente uma matriz cerâmica (supostamente inerte em termos de transporte iónico) e um sal condutor iónico. O primeiro grupo inclui o chamado conjunto de eletrólitos para pilhas híbridas, por envolver eletrólitos típicos das pilhas de combustível de óxido sólido e das de carbonatos fundidos. No segundo grupo estamos mais perto da realidade correspondente a este último tipo de pilhas.

A existência de transporte iónico misto nestes sistemas parece razoavelmente comprovada. Nos casos em que se combina um condutor iónico de iões óxido com um sal condutor de iões carbonato, parece inevitável esta condução iónica mista. Contudo, a hipótese e/ou evidência mais controversa envolve a possibilidade de condução protónica. O grande tema de debate sobre estes eletrólitos é pois o mecanismo de transporte de carga, envolvendo protões, que, presumivelmente, pode ocorrer nas interfaces óxido-sal. Com o objetivo de testar esta hipótese, pretendemos, neste trabalho, modificar as interfaces cerâmico-sal atuando nas características

ácido-base de forma a perceber se há condução nestas zonas, em que condições e quais são as espécies químicas envolvidas no transporte de carga.

Num primeiro capítulo, procede-se a uma revisão global de conhecimentos sobre pilhas de combustível, com particular destaque para os sistemas envolvendo eletrólitos compósitos. Tendo por referência o conhecimento existente sobre o comportamento de vários óxidos em contacto com sais fundidos (neste caso, carbonatos de metais alcalinos), procede-se a uma classificação de soluções alternativas de potenciais fases cerâmicas com base em dois critérios essenciais: afinidade com conhecidos condutores por iões óxido e comportamento ácido-base destes mesmos materiais. Esta introdução conduz-nos à seleção de um conjunto de materiais com afinidades com a família das zircónias (de carácter acentuadamente ácido) e de um segundo grupo com afinidades com a família das cérias (com características anfotéricas ou mesmo básicas). Embora as referidas famílias de zircónias e cérias sejam conhecidas pela sua elevada condutividade iónica, determinada pela introdução de dopantes, intencionalmente evitou-se o recurso a condutores iónicos de iões óxido, tendo em vista uma simplificação dos sistemas em estudo. Isto justifica a escolha de óxidos puros e não dopados.

No segundo capítulo, procede-se a uma apresentação das principais técnicas experimentais usadas ao longo deste trabalho. Para além da componente de processamento de materiais, centrada em operações convencionais de moagem, prensagem e sinterização, destaca-se a caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância, a caracterização estrutural por espectroscopias Raman e de infravermelhos, além da difração de raios X e a caracterização microestrutural por microscopia eletrónica de varrimento. Em termos de caracterização eletroquímica, acentua-se a exploração de diferentes tipos de atmosferas, com o intuito de avaliar o impacto das mesmas na estabilidade dos compósitos e respetivas propriedades de transporte.

No terceiro capítulo, apresentam-se os resultados obtidos e discutem-se as hipóteses suscitadas pelos mesmos. Dedicam-se especial atenção à reatividade entre constituintes do compósito e sua interacção com o meio envolvente, a última estudada em maior detalhe por espectroscopia de impedância. Na impossibilidade de proceder a uma identificação exata da importância relativa dos diferentes transportadores de carga, procurou-se proceder à identificação de novas espécies químicas que de algum modo indicassem alteração na prevalência de alguns tipos de iões móveis.

No quarto e último capítulo, resumem-se as conclusões deste trabalho e enunciam-se propostas de trabalho futuro. Complementam estes capítulos a listagem de referências bibliográficas e um breve anexo.



# I. Introdução

Nesta secção introduz-se o contexto em que surge o tema das pilhas de combustível e a sua importância na sociedade. O capítulo iniciar-se-á com uma abordagem geral ao tema, relativamente ao ambiente em que se encontra inserido e às tecnologias mais estudadas e já em fase comercial. Em seguida, entraremos no tema das pilhas de combustível de eletrólitos compósitos onde serão descritos em maior detalhe os eletrólitos compósitos, incluindo as propriedades relativas aos óxidos cerâmicos e aos carbonatos alcalinos. O capítulo finalizar-se-á com uma revisão do estado de conhecimento sobre a compatibilidade química entre diversos óxidos cerâmicos e carbonatos alcalinos.

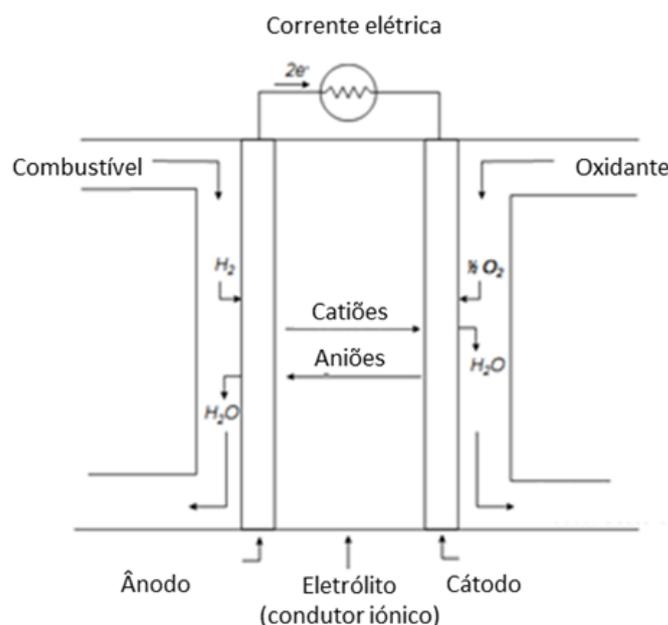
## 1. Pilhas de combustível

Uma pilha de combustível (PC) é um dispositivo eletroquímico que converte por via eletroquímica a energia química em energia elétrica, pela oxidação de combustíveis como o hidrogénio ( $H_2$ ), ou mesmo hidrocarbonetos, com poluição mínima e de forma silenciosa. [1]

O primeiro conceito de uma PC data de 1838, quando Christian Friedrich Schönbein publicou os primeiros estudos teóricos na revista *Philosophical Magazine*. Um ano mais tarde, Sir William Robert Grove demonstrou experimentalmente a ideia de Schönbein produzindo água e corrente elétrica através da reação entre  $H_2$  e  $O_2$ . Para além disto, Grove verificou que, ao combinar em série diversas células deste tipo, podia produzir corrente elétrica suficiente para fazer a eletrólise da água. Este foi o primeiro modelo real de uma PC. [2]

Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald complementou as propostas iniciadas pelos autores anteriores, relacionando as propriedades físicas com as reações químicas que ocorriam neste sistema. Na verdade, foi este autor quem desenvolveu a maior parte do conhecimento teórico dos princípios de operação das PC, que serviram como suporte para trabalhos posteriores. As suas contribuições permitiram perceber o esquema de montagem dos vários componentes, bem como o mecanismo básico de transporte de carga nas PC. [2]

A unidade básica duma PC é a célula de combustível, a qual é constituída por dois elétrodos (ânodo e cátodo), separados por um eletrólito e ligados externamente por um circuito elétrico, conforme ilustra a **Fig. I-1**.



**Fig. I-1** – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível. Adaptado de [3].

Existem diversos modelos de pilhas de combustível, embora o princípio de funcionamento seja comum a todos eles. Os íons constituintes do eletrólito promovem o transporte iônico entre cátodo e ânodo. O ânodo é alimentado pelo combustível ( $H_2$ , na sua forma mais simples), onde é oxidado, e o cátodo é alimentado por oxigénio ( $O_2$ ), onde é reduzido. Os eletrões movem-se em direção ao cátodo através de um circuito exterior e, dependendo do tipo de eletrólito, a espécie iónica pode mover-se do cátodo para o ânodo (e.g., o ião óxido) ou do ânodo para o cátodo (e.g., protões). Em ambos os casos, a reação global produz energia elétrica (decorrente da energia livre da reação) e liberta água ( $H_2O$ ) e calor ( $Q$ ) para o exterior, nomeadamente por efeito de Joule [3]:



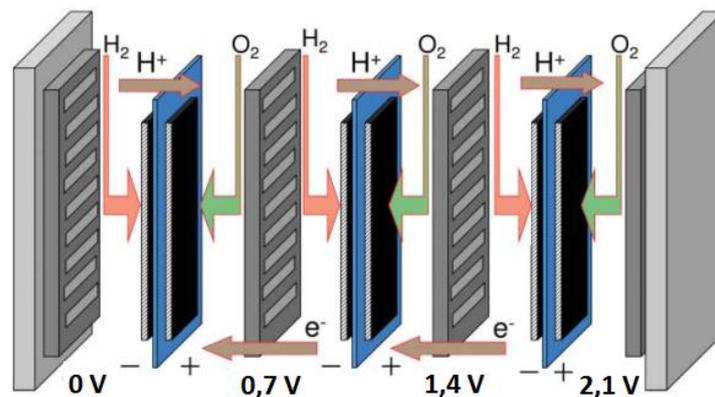
Os elétrodos são condutores eletrónicos e apresentam uma estrutura porosa de forma a permitir a chegada ou a saída dos eletrões envolvidos no processo redox e dos gases ou dos líquidos presentes, ao local onde ocorrem as reações (isto é, a interface elétrodo-eletrólito-atmosfera). [4]

Uma vez que é nestes locais que ocorrem as reações de oxidação e de redução, é importante que os elétrodos possuam propriedades catalíticas, de maneira a que estas sejam aceleradas, particularmente no caso de PC de baixa temperatura. Para além disto, quando o eletrólito é um líquido, os elétrodos devem conseguir evitar a sua inundação pelos mesmos. Caso contrário, o acesso dos gases às zonas de reação seria comprometido. [3,4]

Nas PC podem ser utilizados diversos eletrólitos e são eles normalmente que definem as temperaturas de operação da pilha, a natureza do combustível utilizado e o tipo de reforma exigível para o combustível (seja ela interna ou externa). [3,4]

Existem eletrólitos sólidos e eletrólitos líquidos e, mais recentemente, eletrólitos compósitos com uma fase sólida e uma líquida, os quais serão o tema em destaque nesta tese. Em todos os casos, o que se pretende é uma elevada condutividade iónica ( $10^{-2} - 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) e uma condutividade eletrónica desprezável, de forma a evitar o curto-circuito na pilha. Para além disto, é importante que apresentem boa estabilidade química e mecânica sob atmosferas redutoras e oxidantes (às temperaturas de operação) e, ainda, baixo custo. [3,5]

A utilização de apenas uma célula eletroquímica inviabiliza a sua aplicação prática, dado que a voltagem obtida é relativamente baixa (cerca de 1 V) e a densidade de corrente limitada, o que limita a potência elétrica produzida. Por isso, utilizam-se várias células associadas em série e/ou paralelas. Estas encontram-se separadas pelos interconectores que transportam os eletrões gerados no ânodo para o cátodo da célula subjacente, podendo também funcionar como canalizadores dos gases nas configurações planas (**Fig. I-2**). [6]



**Fig. I-2** – Representação esquemática de uma associação em série de células de combustível. A potência total gerada com esta associação é dada pela soma das potências das células individuais. [6]

As aplicações das PC são diversas e podemos classificá-las em muitas categorias, das quais vamos fazer referência a apenas duas delas: estacionárias e móveis. As primeiras incluem unidades de produção de energia para fornecimento de hospitais, hotéis, escolas, entre outros exemplos. [2] No que diz respeito às aplicações móveis, estamos a falar de pilhas que tenham como objetivo fornecer energia em sistemas com mobilidade, onde se destacam os sectores dos transportes (automóvel) e das telecomunicações (telemóvel). [2]

Transversalmente ao tipo de eletrólito, podemos introduzir um novo critério que nos pode ajudar a compreender o tipo de aplicações de cada pilha, que é a temperatura de operação. Podemos então classificar os vários tipos de PC em pilhas de combustível de alta temperatura (PCAT) (800 – 1000 °C), de temperatura intermédia (PCTI) (500 – 800 °C) e de baixa temperatura (PCBT) (60 – 250 °C). [7,8] As pilhas de combustível podem ainda ser classificadas em função do tipo de eletrólito, como de eletrólito polimérico (PCEP), alcalino (PCA), ácido fosfórico (PCAF), carbonato fundido (PCCF) e óxido sólido (PCOS). Os diversos modelos de pilhas são comparados na **Tabela I-1**, que apresenta as suas características gerais e as potenciais áreas de aplicação.

**Tabela I-1** – Resumo das principais diferenças entre os diversos tipos de pilhas de combustível. Adaptado de [9].

	<b>PCEP</b>	<b>PCA</b>	<b>PCAF</b>	<b>PCCF</b>	<b>PCOS</b>
<b>Temperatura de operação (°C)</b>	60-80	65-220	150-220	600-700	600-1000
<b>Eletrólito</b>	Polímero (sólido)	Hidróxido de sódio/potássio (líquido)	Ácido fosfórico (líquido)	Sais alcalinos fundidos (líquido)	Cerâmico (sólido)
<b>Transportadores de carga no eletrólito</b>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Reação anódica</b>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	3H <sub>2</sub> + 6OH <sup>-</sup> → 6H <sub>2</sub> O + 6e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + O <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>
<b>Reação catódica</b>	½ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> / <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O + 6e <sup>-</sup> → 6OH <sup>-</sup>	½ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	½ O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	½ O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → O <sup>2-</sup>
<b>Eficiência (%)</b>	40-50	~50	40	>50	>50
<b>Áreas de aplicação</b>	Transportes, estacionárias, móveis	Espaciais, transportes	Estacionárias	Estacionárias	Estacionárias, transportes, móveis

Geralmente, as PCBT são mais adequadas para dispositivos móveis, principalmente no sector das telecomunicações e automóveis. Nesta categoria, a tecnologia mais evoluída é por uma larga margem a PCEP, cabendo um papel marginal às PCA e às PCAF. Por outro lado, as PCAT são baseadas em PCCF e PCOS, e são maioritariamente utilizadas para fornecimento de potências elevadas para aplicações estacionárias, frequentemente integrando sistemas de cogeração (produção de eletricidade e calor em conjunto). [5]

### **1.1. Pilhas de combustível de óxido sólido**

As PCOS utilizam como eletrólito óxidos de elevada refratariedade, como a zircónia dopada com ítria (YSZ) ou a céria dopada com gadolína (CGO), que são condutores iónicos de oxigénio de alta temperatura (entre os 800 e os 1000 °C). Com o desenvolvimento de materiais mais eficientes e configurações alternativas, conseguiu-se diminuir a temperatura de operação para o intervalo entre 600-800 °C. As elevadas temperaturas permitem a reforma interna do combustível e dispensam o uso de metais nobres como catalisadores nos elétrodos. Adicionalmente, o calor produzido torna este sistema num dos mais indicados para a cogeração. [2,10]

A diferente expansão térmica dos materiais pode resultar em problemas de estanqueidade entre os vários componentes. Consequentemente, o tipo de aplicações fica limitado a operações que não submetam o material a numerosos ciclos térmicos com consequências negativas para a estabilidade termomecânica e consequente diminuição do tempo de vida útil da pilha. Estas pilhas apresentam alguma intolerância em relação a compostos sulfurosos. [2,10]

### **1.2. Pilhas de combustível de carbonato fundido**

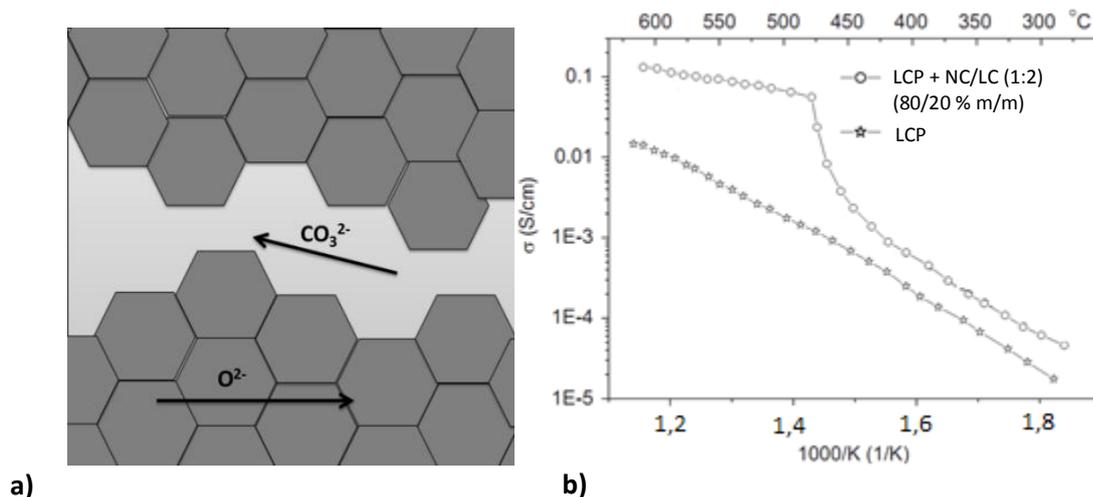
Estas pilhas surgiram como uma solução alternativa para diminuir as temperaturas de operação das PCOS. Isto é possível, uma vez que utilizam um eletrólito constituído por uma mistura de carbonatos alcalinos que fundem a cerca de 500-600 °C, que é o intervalo de temperatura de funcionamento destas pilhas. O sal fundido encontra-se aprisionado numa matriz de aluminato de lítio ( $\text{LiAlO}_2$ ), que serve de suporte e evita o seu escoamento. [1,11]

A elevada mobilidade iónica, característica de eletrólitos líquidos, é outra das vantagens inerentes às PCCF. À semelhança das PCOS, esta tecnologia também é capaz da reforma interna dos hidrocarbonetos, embora de cadeia pequena, e dispensa a utilização de catalisadores à base de platina (necessária nas PCEP e PCAF), evitando o envenenamento por gases como o CO. Como desvantagens, podemos referir os problemas de corrosão dos elétrodos devido à ação dos carbonatos fundidos. Sendo necessário um aquecimento prévio para fundir os carbonatos, o arranque do sistema é moroso. Por fim, podemos referir a elevada intolerância a compostos sulfurosos. [1,11]

## 2. Pilhas de combustível de eletrólito compósito

As pilhas de combustível baseadas em eletrólitos compósitos de céria e carbonatos fundidos foram introduzidas pela primeira vez por Zhu *et al.* [12] e destacam-se dos demais sistemas por exibirem potências superiores às suas congêneres de óxido sólido ou de carbonatos fundidos (**Tabela I-2**). Para alguns autores trata-se mesmo de um sistema híbrido entre as PCOS e PCCF.

No cerne da diferenciação entre este tipo de pilhas e as restantes, encontram-se os eletrólitos compósitos, envolvendo uma fase cerâmica e um sal fundido, ambos condutores iônicos. Estes novos materiais compósitos consistem numa matriz normalmente à base de céria com uma fase percolada de um sal ou mistura de sais, geralmente um carbonato ou uma mistura de carbonatos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$  – NC/LC) (**Fig. I-3 a**). A adição desta segunda fase permite obter condutividades iônicas relativamente elevadas, num intervalo de temperaturas moderadas (500-600 °C) comparativamente às impostas pelos atuais eletrólitos sólidos. Como se pode observar na **Fig. I-3 b**), existe um aumento de mais de uma ordem de grandeza nos valores de condutividade total para temperaturas no intervalo 500-600 °C. [13]



**Fig. I-3** – a) Representação esquemática de uma microestrutura típica de um eletrólito compósito à base de céria e de um carbonato alcalino; b) representação da condutividade em função da temperatura para um sistema comercial (LCP) à base de uma mistura envolvendo como componentes principais  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (80% LCP / 20% NC/LC (1:2 mol) % m/m). [5]

Os eletrólitos compósitos mais estudados são baseados em céria. Este óxido apresenta uma condutividade iônica de oxigênio relativamente baixa. No entanto, quando dopado com  $\text{Gd}^{3+}$  [14],  $\text{Sm}^{3+}$  [15,16],  $\text{Ca}^{2+}$  [17] ou  $\text{Y}^{3+}$  [7], provou ser um bom condutor iônico de oxigênio ( $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$

a 600 °C). Na **Tabela I-2** encontram-se alguns exemplos de sistemas compósitos comparativamente com os óxidos simples, relativamente ao seu desempenho em termos de condutividade iónica total e indicadores característicos das pilhas.

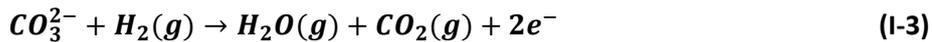
**Tabela I-2** – Valores de condutividade total em ar, densidades de corrente e de potência para vários sistemas de PC.

Matriz	% massa do sal (razão molar NC/LC)	Condutividade /temperatura (S.cm <sup>-1</sup> / °C)	Eléttodos		Densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Densidade de potência (mW.cm <sup>-2</sup> )	Ref.
			Ânodo	Cátodo	T (°C)		
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,05</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub>	40 % NC/LC (52:48)	3x10 <sup>-4</sup> – 4x10 <sup>-1</sup> / 400-650	NiO + Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,05</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub> (50:50 %m)	NiO (impregnado c/Li) + Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,05</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub> (50:50 %m)	400-1200	150-670	[18]
					450-550		
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,05</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub>	-	5x10 <sup>-4</sup> – 3x10 <sup>-3</sup> / 400-600	NiO + Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,05</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub> (65:35 %m)	Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,05</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub> + Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (50:50 %m)	100-350	43-155	[15]
					450-550		
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	20 % NC/LC (52:48)	7x10 <sup>-3</sup> – 5x10 <sup>-1</sup> / 450-600	-	-	-	-	[15]
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	-	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-2</sup> / 400-550	-	-	-	-	
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	25 % NC/LC (52:48)	9x10 <sup>-1</sup> – 1 / 550-650	NiO + Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> + LNC (25 %m)	NiO (impregnado c/Li) + Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> + LNC (25 %m)	100-220	45-92	[19]
					450-550		
Ce <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> O <sub>1,8</sub>	20 % NC/LC (66:34)	10 <sup>-2</sup> – 4x10 <sup>-1</sup> / 400-700	NiO + Ce <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> O <sub>1,8</sub> + orgânico (30, 40 e 10% vol)	NiO (10% mol Li) + Ce <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> O <sub>1,8</sub> + orgânico (30, 40 e 10% vol)	1000-1200	600-740	[17]
					600-650		
Ce <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> O <sub>1,8</sub>	-	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-2</sup> / 400-700	-	-	-	-	
α-LiAlO <sub>2</sub>	LC/KC (62:38)	6x10 <sup>-1</sup> / 650	Ni + Al (5% m)	NiO + Gd <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3-δ</sub> (4,7 %m)	280-300	159-204	[20]
					600-700		
					250-300	117-184	
Zr <sub>0,89</sub> Sc <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub>	-	1,9x10 <sup>-2</sup> / 700	Ni + Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60:40 %m)	(La <sub>0,85</sub> Sr <sub>0,15</sub> ) <sub>0,9</sub> MnO <sub>3-δ</sub> + (Y <sub>0,25</sub> Bi <sub>0,75</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40:60 %m)	90-700	40-311	[21]
					600-750		

Como aplicações alternativas para estes sistemas, podem destacar-se as membranas de separação de CO<sub>2</sub>, os eletrólizadores, as pilhas de combustível de carbono direto (PCCD) e a síntese eletroquímica da amónia. [7] Como já foi referido anteriormente, o eletrólito determina largamente o tipo de pilha, pelo que iremos desenvolver o estado atual do conhecimento sobre as características e propriedades dos eletrólitos compósitos.

## 2.1. Princípio de funcionamento

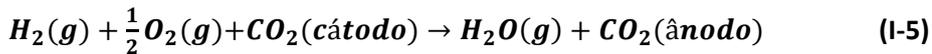
Tratando-se de um sistema compósito constituído por uma fase cerâmica e por carbonatos alcalinos fundidos, poderíamos admitir a presença de  $O^{2-}$  na fase cerâmica e de  $CO_3^{2-}$  no sal, como espécies iónicas dominantes em termos de transporte de carga, formadas no cátodo. Seria assim possível fornecer ao cátodo uma mistura de  $O_2$  e de  $CO_2$ , para que o transporte contínuo destas espécies seja possível, concluindo-se com as seguintes reações anódicas:



A água é libertada para a atmosfera, mas as moléculas de  $CO_2$  produzidas poderão ser direcionadas para o cátodo, onde, em contacto com o oxigénio, reagem com este resultando em novos iões carbonato:



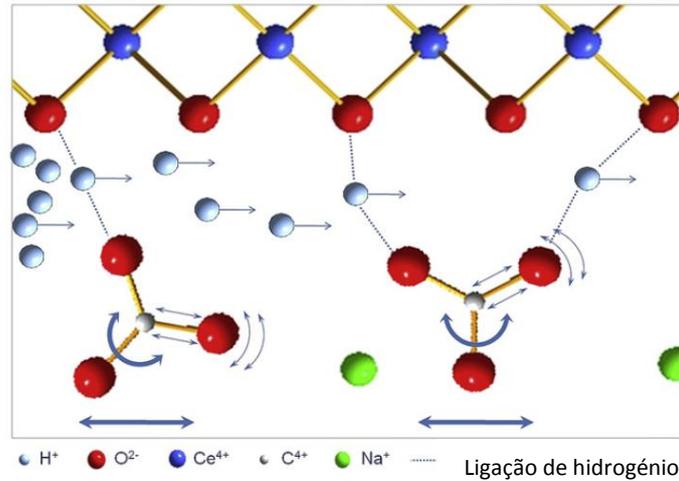
Desta forma, o ciclo repete-se e, desde que os fluxos de hidrogénio, oxigénio e dióxido de carbono sejam mantidos, a pilha continuará a produzir eletricidade. Em suma, podemos descrever a reacção global para este compósito por:



Neste pressuposto, toda a libertação de água deve ocorrer no ânodo. Na verdade, nos primeiros testes destes compósitos em pilhas reais foi detetada a presença de água em ambos os eléctodos, surgindo de imediato a ideia de condução protónica no sistema como possível explicação para esta observação. Assim, quando  $H_2$ ,  $O_2$  e  $CO_2$  são utilizados teríamos em conjunto  $H^+$ ,  $O^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  como transportadores de carga. Zhu *et al.* [7] sugeriram que a interface óxido-sal constitui um caminho por onde os protões  $H^+$  podem circular (**Fig. I-4**).

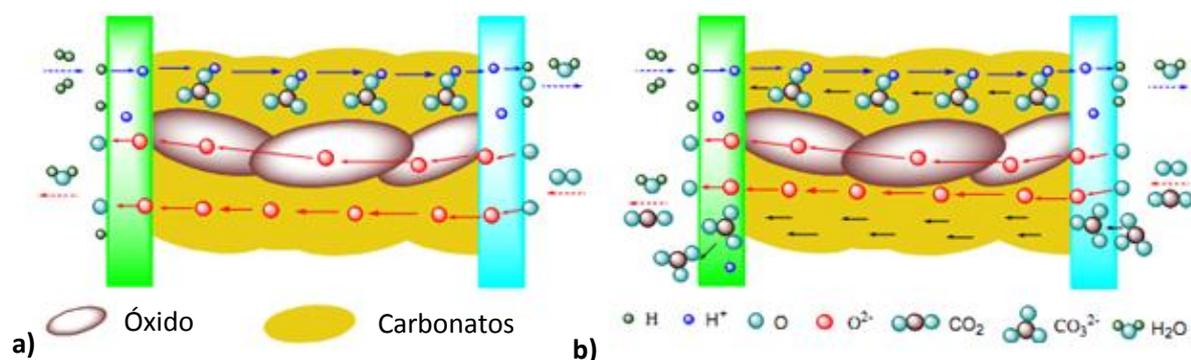
A variação abrupta observada nos gráficos de condutividade em função da temperatura (**Fig. I-3 b**) foi relacionada com uma transição dominada por uma fase superiónica localizada na interface óxido-sal [7,22], onde se assume a existência de espécies compatíveis com condução protónica. De facto, o ponto de fusão dos sais é superior à temperatura de transição observada em diversos ensaios, o que sugere que a simples fusão dos carbonatos poderá ser insuficiente para explicar a variação brusca de condutividade. Um dos melhores exemplos encontra-se publicado num

trabalho de Wang *et al.* [23] onde foi relatado um aumento da condutividade logo a partir de cerca de 300 °C, num sistema envolvendo CSO ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) e uma mistura eutética de NC/LC (80/20 % m/m), correspondendo a um valor muito inferior ao ponto de fusão desta mistura (~ 500 °C).



**Fig. I-4** – Mecanismo de condução interfacial (“*Swing-model*”) em eletrólitos compostos à base de carbonatos alcalinos. Os íons  $\text{H}^+$  movimentam-se ao longo da interface óxido-sal através de pontes de hidrogénio metaestáveis que estabelecem com os íões oxigénio da matriz ou com os íões carbonato. [7]

Para a compreensão do fenómeno de transporte neste sistema, Zhao *et al.* [24] utilizaram um compósito à base de CSO e de carbonatos alcalinos (NC/LC). Através de uma técnica de interrupção de corrente determinaram a importância relativa dos diferentes transportadores de carga. Na **Fig. I-5** podemos observar um esquema ilustrativo do mecanismo de transporte proposto tendo em conta duas situações distintas, envolvendo ou não dióxido carbono do lado do cátodo (além do oxigénio), mas sempre com hidrogénio do lado do ânodo.



**Fig. I-5** – Mecanismo de condução iónica em compósitos CSO+NC/LC: a) atmosfera  $O_2$ ; b) atmosfera  $O_2/CO_2$ . [24]

Na **Fig. I-5 a)**, o gás no cátodo é apenas  $O_2$ . Nesta situação, ocorre a formação de  $H_2O$  nos dois elétrodos, já que se assiste ao transporte conjunto de oxigénio através da fase cerâmica ( $O^{2-}$ ) e de hidrogénio ( $H^+$ ) através dos carbonatos, sendo o ião carbonato o veículo de transporte dos protões. Um facto interessante diz respeito à circulação do oxigénio não só pelo interior do óxido, mas também pelo fundido. Isto vem realçar a possível existência de distintos mecanismos de dissolução do oxigénio nos carbonatos fundidos, algo que merecerá uma atenção mais detalhada na **secção 5.2**.

Se observarmos agora a **Fig. I-5 b)**, onde o gás de cátodo é uma mistura  $O_2/CO_2$ , podemos identificar uma nova espécie transportadora de carga no sistema – o ião  $CO_3^{2-}$ . Este resulta da combinação do  $CO_2$  com o  $O^{2-}$  na reação de cátodo. O  $H^+$  origina novamente a formação de  $HCO_3^-$ , contudo os sentidos dos movimentos dos iões hidrogenocarbonato e dos protões são opostos, o que pode influenciar negativamente a velocidade de transporte desta última espécie.

## 2.2. Processamento e microestrutura de eletrólitos compósitos

Os eletrólitos compósitos apresentam duas fases (óxido e sal). As fases presentes não formam uma mistura simples, embora possam existir interações entre ambas as fases com influência na condutividade. Não se pretendem reações químicas, *e.g.*, não se procura a obtenção de nenhum composto adicional resultante da reação entre óxido e sal. A condutividade também não está limitada pela estrutura, como em eletrólitos cerâmicos (que condiciona o tipo e concentração do ião dopante). Por conseguinte, a condutividade poderá ser o resultado da combinação simples das

propriedades das fases constituintes ou determinada por um efeito compósito (por exemplo, efeito interfacial, com aumento de condutividade envolvendo diferentes tipos de transportadores de carga). [18]

O processamento típico destes compósitos compreende uma sequência de pelo menos dois tratamentos térmicos com moagem intermédia. O primeiro tratamento destina-se a promover a mistura íntima entre carbonatos ou mesmo a formação de um composto misto. Normalmente, após este tratamento, verifica-se a presença dominante de uma fase amorfa de carbonatos. O segundo tratamento térmico pretende promover a consolidação mecânica do eletrólito. [19] Foi recentemente demonstrado que o primeiro tratamento térmico pode ser substituído por uma etapa de moagem de alta energia que, para além de permitir a preparação de compósitos com tamanhos de partícula reduzidos, é ainda capaz de promover a mecanossíntese da fase  $\text{LiNaCO}_3$  (quando são utilizados carbonatos de Na e Li). [25]

No entanto, os eletrólitos compósitos têm vindo a ser também preparados por métodos alternativos, onde as características microestruturais diferem principalmente na morfologia e tamanho de partícula. Um bom exemplo disto é relatado por Tang *et al.* [18], onde os autores recorreram a três técnicas de síntese diferentes: via cerâmica, mistura a húmido (com posterior pulverização) e coprecipitação química, apresentando, respetivamente, tamanhos de partícula de nível micrométrico, submicrométrico e nanométrico.

A vantagem dos métodos químicos em termos de granulometria reduzida assim como a boa homogeneidade de fases (distribuição em volume da fase óxido e carbonatos) tornam estes métodos apelativos e de crescente interesse no processamento destes eletrólitos compósitos, já que se conseguem normalmente influências positivas na condutividade. Isto é o exemplo da estrutura em concha (core-shell). Wang *et al.* [23] obtiveram uma estrutura deste género com partículas de óxido (CSO) rodeadas de carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), resultando em níveis de condutividade elevados (da ordem dos  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) e registando ainda um aumento abrupto da condutividade (zona de transição), a partir dos cerca de 300 °C.

### **2.3. Desempenho e estabilidade a longo prazo**

No que diz respeito à estabilidade a longo prazo (às temperaturas de operação), vários trabalhos incidem sobre o estudo da condutividade e durabilidade da pilha. Por exemplo, Benamira *et al.*

[26] avaliaram a estabilidade de um compósito de CGO+LC/KC por análises térmicas gravimétrica e diferencial simultâneas, ao longo de um envelhecimento durante 168 h. Estes autores constataram uma perda de água e de CO<sub>2</sub> de apenas cerca de 0,1 %. Adicionalmente, verificaram que a condutividade em ar de  $8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  se mantém estável após 1500 h, a uma temperatura de 600 °C. Contudo, num estudo feito por Li *et al.* [27] foi relatado um aumento da condutividade com o tempo, a 600 °C em ar, que se interpretou como sendo devida à sinterização gradual da fase de CGO na presença de carbonatos fundidos. Num outro estudo sobre um compósito à base de CSO+NC/LC foi relatada uma densidade de corrente máxima de 114 mW/cm<sup>2</sup> a 650 °C, durante 200 h. [28]

Outro aspeto relevante tem a ver com a estabilidade microestrutural. Por exemplo, Patil *et al.* [29] estudaram diferentes matrizes cerâmicas (LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>) em condições redutoras e oxidantes por imersão em carbonatos fundidos (Li/K) a 650 °C, durante 5000 h. Estes autores observaram um aumento do tamanho de grão, exceto para Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, o qual não sofreu nenhuma alteração microestrutural significativa após o período de imersão. Yasumoto *et al.* [30] sugerem dois tipos de mecanismos para o crescimento das partículas de óxido, não mutuamente exclusivos: um é o mecanismo de sinterização no estado sólido, em que as partículas reagem entre si, coalescendo; o outro tem a ver com o mecanismo de dissolução-deposição que acontece quando o óxido se dissolve e se deposita usando os carbonatos alcalinos como veículo.

## 2.4. Comentários finais

A identificação categórica do mecanismo de condução iónica nestes compósitos está longe de ser conseguida. Os mecanismos propostos baseiam-se em conjeturas de considerável base especulativa. Não foi nunca relatado nenhum caso de manipulação da condutividade protónica por alteração de características microestruturais ou composicionais do sistema. Contrariamente, muitos sistemas com diferentes composições e microestruturas apresentam comportamentos semelhantes, próximos do comportamento tradicional dos sistemas com base em carbonatos. Assiste-se mesmo de forma crescente a uma sugestão de relações estreitas entre espécies transportadoras e composição da atmosfera envolvente, na linha do que se referiu anteriormente. [14,31] Isto não invalida a potencial combinação de novas funcionalidades decorrentes da introdução de fases cerâmicas com características específicas (por exemplo, com condução por protões ou iões óxido), ou do desenvolvimento de interfaces eletricamente ativas.

O mecanismo de transporte iónico e espécies intervenientes é de algum modo o tema central deste trabalho. Face aos resultados relatados, a abordagem utilizada será diferente da dos trabalhos anteriores. Propõe-se atuar diretamente no material por via composicional, visando a modificação da interface óxido-sal. Se admitirmos que a interface tem um papel importante na condução destes materiais, a manipulação da mesma pode ser usada como um ponto de partida para a determinação do mecanismo de transporte.

A alteração da interface-óxido sal pode ser feita de três maneiras distintas: manipulando o desenho microestrutural, modificando o sal ou modificando o óxido. Sobre a primeira hipótese podemos encontrar já alguns trabalhos na literatura, essencialmente não conclusivos, que referiremos brevemente em seguida.

Quando falamos em desenho microestrutural, queremos referir-nos ao tamanho de grão do óxido, à sua distribuição granulométrica, à sua morfologia e ainda à sua distribuição em volume (em conjunto com a fase dos carbonatos). Diferentes autores analisaram a influência do tamanho e morfologia de partícula de óxido e do método de processamento nas propriedades elétricas dos eletrólitos compósitos. Por exemplo, Tang *et al.* [18] observou que partículas com tamanho nanométrico apresentam valores mais acentuados de condutividade a baixas temperaturas. No entanto, compósitos com partículas micrométricas apresentaram elevados valores de condutividade associados a efeitos interfaciais mais complexos, incluindo formação de segundas fases, o que se pode traduzir numa sobreposição de tendências que dificulta a correlação entre o tamanho de partícula e condutividade elétrica.

Recentemente, Saradha *et al.* [32] testaram compósitos à base de céria/carbonatos constituídos por camadas intercaladas entre o óxido e o sal. Neste estudo, a mistura homogénea tradicional do compósito apresentou um desempenho superior, em termos de condutividade elétrica em ar. Isto permite admitir que o papel das interfaces seja de facto importante, embora ainda careça de investigação mais profunda.

As segunda e terceira hipóteses mereceram também já alguma atenção, essencialmente avulsa. Por exemplo, Ferreira *et al.* [33] conduziram um estudo onde compararam matrizes alternativas para estes eletrólitos compósitos, embora o desempenho elétrico tivesse sido condicionado pela interação entre o óxido e o sal. Por fim, Fu *et al.* [34] relataram um novo eletrólito à base de CGO e  $\text{LiCl/SrCl}_2$ , exibindo condução protónica devido ao tipo de sal, mas o estudo incidiu

principalmente na avaliação das propriedades elétricas deste novo material em particular, sem qualquer abordagem sistemática de modificação da interface.

De acordo com o pesquisado na literatura, parece não existir ainda um estudo sistemático ao nível da modificação da interface que permita comprovar o efeito preponderante da mesma, particularmente ao nível da modificação do óxido e do sal. É por esta razão que, neste trabalho, se substituiu a matriz cerâmica tipicamente de céria dopada por outros óxidos, na tentativa de influenciar e eventualmente perceber a relevância dos fenómenos interfaciais.

### 3. Óxidos cerâmicos

Neste momento, foi já introduzida a importância da fase cerâmica no comportamento do compósito, em particular a influência potencial no tipo de interface óxido-sal. Note-se que a esmagadora maioria dos sistemas estudados envolve o recurso a cerâmicos com base em céria. Importa assim identificar critérios de seleção de óxidos que permitam o estudo sistemático a que nos propomos, envolvendo materiais alternativos.

Analisa-se em primeiro lugar o comportamento elétrico. Este tema será detalhado adiante na **Secção 4.2.**, sendo aqui somente abordado na generalidade. Tratando-se de um cerâmico constituinte de um eletrólito, fica automaticamente excluída a hipótese de um óxido com condutividade eletrónica substancial, já que originaria um curto-circuito interno na célula eletroquímica. Este critério exclui imediatamente os óxidos de metais de transição como o Fe, Cr, Ni, Co, Mn, etc. De entre os chamados óxidos isolantes, há ainda que optar por óxidos com condução iónica dominante ou eletrónica (mas baixa).

Embora a esmagadora maioria dos eletrólitos compósitos estudados contenha óxidos com condução iónica substancial (nomeadamente por iões óxido), optou-se aqui por explorar óxidos com modesta condutividade iónica. Esta decisão baseou-se em dois critérios distintos. O primeiro tem a ver com o número limitado de famílias de óxidos que possuem elevada condutividade iónica, o que restringiria enormemente a possibilidade de se prosseguir um estudo sistemático de manipulação das interfaces óxido-sal por alteração das características químicas do cerâmico (de facto, alguns dos potenciais sistemas interessantes já foram estudados [35–39]). Um segundo critério tem a ver com a possibilidade de explorar mudanças progressivas das características químicas dos óxidos seleccionados, dentro de grupos com óbvias afinidades de comportamento,

no sentido de verificar se essas mudanças podem ter algum impacto no comportamento das interfaces óxido-sal. Iremos comentar brevemente estas duas hipóteses de trabalho.

No quadro dos sistemas tipo  $M_mO_n$ , só se encontra condutividade iónica substancial em óxidos com estrutura tipo fluorite, derivados do  $CeO_2$  e do  $ZrO_2$ , quando convenientemente dopados, além do  $Bi_2O_3$ , este último pouco estável em condições redutoras. [36] São exceções alguns sesquióxidos de terras raras, ainda assim com níveis de condutividade muito inferiores a estes materiais, mesmo quando devidamente dopados. Os óxidos mistos, envolvendo mais do que um cátion, podem igualmente possuir condutividade iónica elevada mas a sua química é mais complexa, e em particular a sua estabilidade química é limitada. [33] No final desta secção, far-se-á uma breve referência às principais famílias de eletrólitos cerâmicos, o que tornará evidente o quadro de constrangimentos que esta opção acarretaria.

### 3.1. Condutividade elétrica em óxidos

O comportamento elétrico dos óxidos é determinado pela ocupação de dois níveis de energia fundamentais: a banda de valência, de energia mais baixa, normalmente preenchida, e a banda de condução, de energia mais alta, normalmente vazia. Entre estas bandas existe um intervalo de valores de energia proibidos, que se designa por intervalo de bandas ou banda proibida ( $E_g$ , em inglês *band gap*). Sabemos que os óxidos metálicos puros são principalmente semicondutores ou isoladores dependendo do valor de  $E_g$ . De facto, a contribuição eletrónica é reduzida quando o valor de  $E_g$  é elevado, já que este condiciona a excitação dos eletrões da banda de valência para a banda de condução. Atendendo às elevadas mobilidades dos defeitos eletrónicos relativamente aos defeitos iónicos, mesmo na presença de pequenas concentrações dos primeiros, a condutividade tenderá a ser predominantemente eletrónica. Consequentemente, a condutividade iónica só surgirá como dominante para elevados intervalos de bandas, em materiais convencionalmente designados por isoladores. [40] Alguns exemplos encontram-se listados na **Tabela I-3**.

**Tabela I-3** – Intervalos de banda para diversos óxidos metálicos. [41]

Óxidos metálicos	Intervalo de banda (eV)
MgO, CaO, $Al_2O_3$ , $SiO_2$	>6
SrO, $Y_2O_3$ , $HfO_2$ , $ZrO_2$	5-6
$La_2O_3$ , $CeO_2$ , $Ga_2O_3$	4-5
$TiO_2$ , $Nb_2O_5$ , $SnO_2$	3-4

Em princípio, um cristal perfeito (onde todos os constituintes estão dispostos de maneira periódica e regular) não deve evidenciar condutividade iónica. Contudo, nenhum cristal é perfeito acima dos 0 K. Dependendo da exata natureza dos defeitos dominantes, diferentes materiais apresentam lacunas nas posições dos átomos da rede, eventualmente também átomos em posições intersticiais. A concentração de defeitos e a facilidade com que um ião pode saltar de uma posição para outra determinam a condutividade iónica. [42]

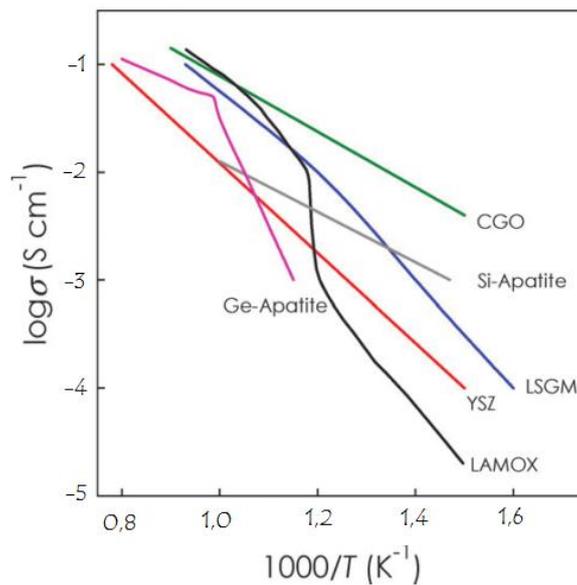
A condutividade eléctrica nos sólidos,  $\sigma$ , depende, assim, da concentração dos transportadores de carga, da respetiva carga e da sua mobilidade. Para sólidos com mais do que um transportador de carga, a condutividade total corresponde ao somatório de todas as contribuições parciais, sejam elas iónicas ou eletrónicas. Já se referiram brevemente os mecanismos de formação de defeitos eletrónicos e iónicos intrínsecos, determinados pela temperatura. Contudo, quer por efeito da presença de impurezas quer por efeito das adições de dopantes, as concentrações de defeitos excedem frequentes vezes as que teriam por origem a simples excitação térmica.

O mecanismo de transporte iónico nos óxidos está relacionado com o movimento de defeitos na rede cristalina. Este movimento envolve um processo de difusão, ativado termicamente, que depende exponencialmente da temperatura [40]

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1-6)$$

onde  $\sigma_0$  é um factor pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases perfeitos e  $T$  é a temperatura absoluta. Esta equação permite-nos descrever o comportamento de um material em função da temperatura.

Numa representação do tipo Arrhenius, com a forma  $\ln(\sigma T)$  vs.  $1/T$ , deve obter-se uma linha reta com declive  $-E_a/k$ , sendo  $E_a$  independente da temperatura. [40] Na **Fig. I-6** podemos comparar a condutividade total em função da temperatura de diversos eletrólitos cerâmicos.



**Fig. I-6** – Representações de Arrhenius da condutividade total em função do inverso da temperatura de alguns dos eletrólitos sólidos mais comuns: YSZ ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>0,92</sub>( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )<sub>0,08</sub>; CGO ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ); LSGM ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ); LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ); Si-apatite ( $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ); Ge-apatite ( $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$ ). [43]

Como referimos, quando a concentração de defeitos é relativamente baixa nos materiais, é essencial recorrer a dopantes para assegurar níveis de condutividade iónica adequados. Este é o caso da zircónia ( $\text{ZrO}_2$ ). Esta, pura, adota a estrutura do tipo fluorite, cúbica, apenas a elevadas temperaturas (>~2300 °C). Com a substituição parcial do  $\text{Zr}^{4+}$  iões de valência inferior, como no ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>0,92</sub>( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )<sub>0,08</sub> (YSZ – *yttria-stabilized zirconia*), [37,43] é possível à temperatura ambiente reter a simetria cúbica. A razão pela qual esta apresenta valores de condutividade iónica elevada reside na formação de lacunas de oxigénio para compensação da diferença de carga entre o catião da rede e o dopante.

Existem outros materiais competitivos com a mesma estrutura, nomeadamente a céria ( $\text{CeO}_2$ ), com destaque para o sistema ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>( $\text{GdO}_{1,5}$ )<sub>x</sub> (céria dopada com gadolínio – CGO). O CGO apresenta condutividades significativamente mais elevadas do que o YSZ. [43,44]

Existem também eletrólitos com base em óxidos mistos, nomeadamente derivados de  $\text{LaGaO}_3$ . O LSGM, que é o acrónimo para  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ , é um eletrólito com estrutura de tipo perovskite e condutividade comparável à do CGO, embora menos utilizado pelos integradores de sistemas. A razão para isto tem a ver com a dificuldade em se obter um sistema monofásico devido à volatilização do gálio a temperaturas elevadas e também porque esta perovskite

apresenta uma elevada reatividade química, nomeadamente com o níquel, normalmente utilizado como ânodo. [3,43]

Os materiais menos convencionais, nomeadamente envolvendo Bi, possuem algumas desvantagens nomeadamente ao nível da existência de condutividade mista iónica-eletrónica e baixa estabilidade química em condições redutoras. [43]

#### 4. Sais fundidos

Os sais fundidos são constituídos por espécies carregadas (iões) e com uma estrutura desordenada muito semelhante à de um líquido, o que leva a uma mobilidade iónica elevada, podendo atingir uma condutividade iónica superior a  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Estes sais são normalmente constituídos por catiões de metais dos grupos I e II da tabela periódica associados a um grupo funcional de carga negativa como os iões fluoreto, borato, carbonato, entre outros. [45]

Atualmente, os sais alcalinos mais utilizados pertencem à classe dos carbonatos e são composições mistas à base de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (LC),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC) e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (KC), cujas temperaturas de fusão são, respectivamente, 730, 901 e 858 °C. No estado líquido, a condutividade iónica destes sais depende da natureza do catião alcalino, verificando-se que esta diminui na sequência  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ , cujos valores são, respectivamente, 5,4, 2,8 e  $2 \text{ S.cm}^{-1}$ , a 900 °C. [26] Neste tipo de aplicações, é utilizada uma mistura de pelo menos dois destes sais, sendo as mais comuns KC/LC e NC/LC. Estes sistemas apresentam eutéticos que oferecem a vantagem da diminuição da temperatura de fusão, conforme se detalha na **Tabela I-4**.

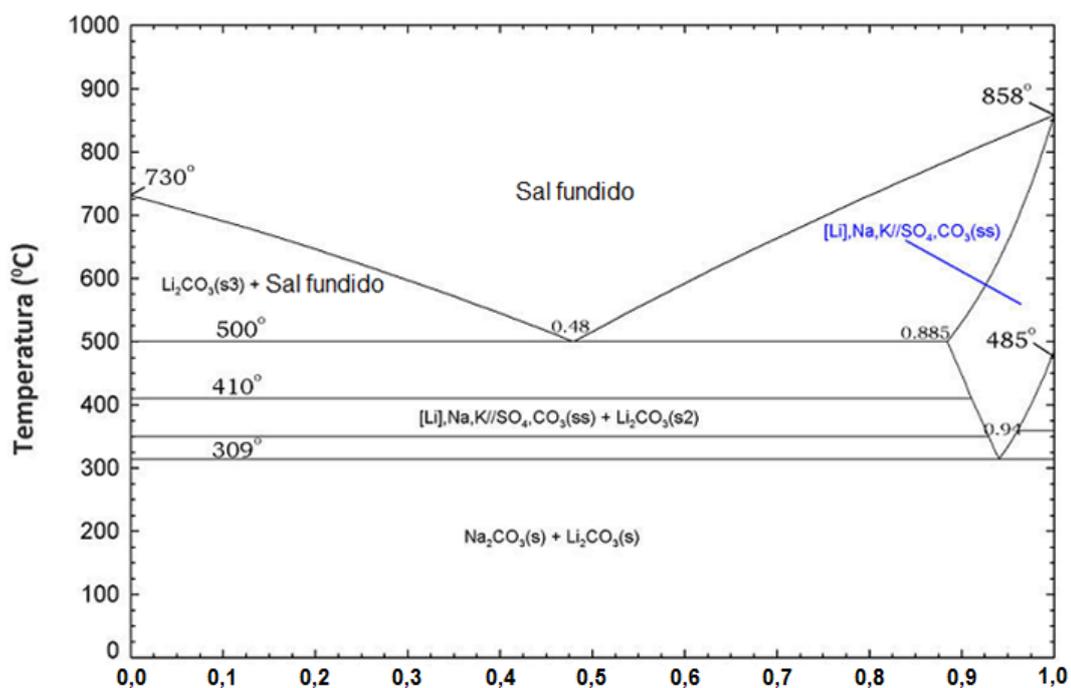
**Tabela I-4** – Eutéticos dos carbonatos alcalinos. [46]

Sistema	Composição (% mol)			Temperatura de fusão (°C)
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	
$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$	42,8	57,2	-	498
$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$	62,0	38,0	-	488
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$	52,0	-	48,0	500

Os eutéticos com KC apresentam temperaturas de fusão mais baixas. No entanto, segundo Benamira [46], a mistura NC/LC é um melhor condutor iónico do que a KC/LC, e a condutividade destas aumenta com a quantidade de LC. Para além disto, esta composição tem sido sugerida como a que tem menos influência na corrosão dos elétrodos. Por outro lado, a maioria dos

estudos publicados baseiam-se em sistemas desta composição. É por estas razões que neste trabalho se optou por utilizar a mistura NC/LC nos eletrólitos compósitos.

O diagrama de fases do composto NC/LC encontra-se apresentado na **Fig. I-7**. Analisando este diagrama vemos que esta mistura exibe um ponto eutético a cerca de 500 °C, cuja composição dá origem a uma fase mista de  $\text{LiNaCO}_3$  (LNC), que apresenta um ponto de fusão e uma pressão de vapor mais baixos do que os sais individuais. [26]



**Fig. I-7** – Diagrama de fases do sistema binário NC/LC. [46]

#### 4.1. Condutividade elétrica em carbonatos alcalinos

É preciso abandonar a literatura relacionada com as pilhas de óxido sólido e entrar na dedicada às pilhas de carbonatos fundidos, para encontrar alguma informação sobre o comportamento destes sais em condições com interesse tecnológico. Contrariamente ao verificado no caso dos eletrólitos sólidos, onde a interação com a atmosfera se encontra condicionada pela solubilidade diminuta da esmagadora maioria das espécies gasosas (é exceção o caso do hidrogénio ou da água, frequentemente originando a formação de defeitos protónicos em óxidos), na presença de eletrólitos líquidos são múltiplas e diversificadas as espécies neutras e iónicas encontradas em solução. [47,48]

Cerisier *et al.* [49] relataram o comportamento elétrico do carbonato de sódio submetido sequencialmente a ar, argon (Ar), azoto (N<sub>2</sub>) e CO<sub>2</sub>. Este estudo permitiu concluir que a condutividade neste sal diminui de acordo com esta sequência. Apesar de não apresentarem um estudo sistemático sobre as causas deste fenómeno, indicam que estas podem estar relacionadas com a humidade do gás, fenómenos de adsorção à superfície das amostras e, ainda, a alteração do contacto entre a amostra e o eléctrodo, por formação de novos compostos. Sobre este último ponto, referem que pode ocorrer uma decomposição parcial do carbonato com a formação do respetivo óxido a altas temperaturas



Os fenómenos que influenciam o comportamento elétrico em diferentes atmosferas foram identificados como reversíveis. O mesmo estudo é retomado mais tarde, desta vez com o carbonato de potássio [50] e em apenas CO<sub>2</sub> e ar, confirmando-se os fenómenos acima mencionados.

Relativamente ao efeito da atividade do oxigénio na condutividade dos compósitos, também observado por outros autores, este é complexo e até hoje não se encontra completamente explicado. Este fenómeno foi já relatado em trabalhos prévios onde se constatou que, à temperatura de funcionamento das pilhas, o oxigénio pode ser reduzido em diversas formas iónicas (por exemplo, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> e O<sub>2</sub><sup>2-</sup>). No entanto, este fenómeno é normalmente referido como circunscrito a uma camada de difusão junto à superfície do fundido. [48,51]

Em atmosferas contendo CO<sub>2</sub> (ar), pode haver também lugar à formação de outras espécies iónicas por reação com este gás, como sejam os iões carbonato ou peróximonocarbonato (CO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), com um possível impacto negativo na condutividade. [52,53] Porém, como neste trabalho as medidas foram realizadas primeiro em CO<sub>2</sub>, a elevada solubilidade deste gás nos carbonatos fundidos pode, por reação, originar novas espécies como o ião dicarbonato (C<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>). Durante as medidas posteriores em ar e oxigénio, este ião pode reagir com o O<sup>2-</sup> aumentando a concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

O efeito da dissolução do dióxido de carbono nos carbonatos fundidos foi estudado também por Peelen *et al.* [54] Neste estudo, foi relatado que a dissolução deste depende da concentração de O<sup>2-</sup> no fundido. Por consequência, a formação do ião carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> encontra-se limitada pela concentração de oxigénio no fundido. Xia *et al.* [55] verificaram que a utilização de CO<sub>2</sub> como gás de cátodo influencia positivamente a condutividade total da célula de combustível. O efeito desta

atmosfera foi observado por cromatografia gasosa numa pilha em funcionamento, através da qual se detetou  $\text{CO}_2$  como gás de saída do lado do ânodo, sendo isto indicativo de um aumento da concentração do ião  $\text{CO}_3^{2-}$  no fundido.

Todavia, num outro estudo de A. Bodén *et al.* [56] sobre compósitos à base de SDC+LC/NC em atmosferas redutoras e oxidantes, foi observado que a concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  não afeta de forma significativa a condutividade, o que ilustra a diversidade e disparidade de observações sobre a condução dos eletrólitos compósitos.

No que toca à quantidade de sal utilizada, existem estudos sobre a influência da proporção molar dos carbonatos nas propriedades elétricas. [25] Outro estudo relevante está relacionado com a proporção em volume entre sal e matriz cerâmica, tendo-se observado valores de condutividade mais elevados para um teor de carbonatos entre 30-60 %, a 525 e a 550 °C. [19]

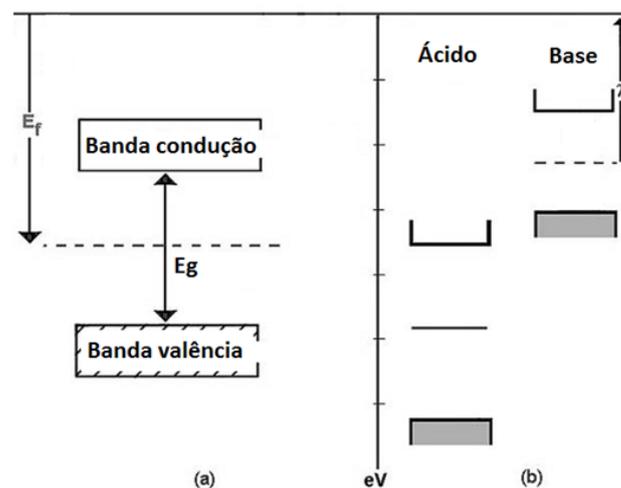
Apesar de muitos aspetos da condução iónica nestes eletrólitos permanecerem ainda por esclarecer, a informação disponível permite concluir com razoável confiança que a redução e incorporação do oxigénio ou de dióxido de carbono no eletrólito têm um papel fundamental em qualquer dos mecanismos adiantados para explicar a variação dos níveis de condutividade do eletrólito em diferentes atmosferas.

## 5. Carácter ácido-base

Tanto os óxidos cerâmicos como os carbonatos fundidos exibem um carácter ácido-base análogo ao das soluções aquosas, podendo, por isso, ser designados por ácidos, básicos ou anfotéricos. Lux e Flood [57] propuseram uma definição que descreve o comportamento ácido-base de espécies cuja referência é a transferência de iões óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), sendo ácidas as espécies químicas recetoras de iões óxido e bases, as doadoras de iões óxido. As espécies anfotéricas são aquelas que são capazes de se comportar como ácido ou como base. De acordo com esta definição, o ião carbonato é uma base enquanto que gases como o  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  são ácidos. A acidez de cada óxido ou molécula é na verdade um conceito relativo, pois, quando se misturam materiais diferentes, uma substância normalmente assumida como ácida pode comportar-se como base quando na presença de outra mais eletronegativa (e vice-versa). Assim sendo, vamos analisar em maior detalhe os conceitos ácido-base relativos aos óxidos cerâmicos e aos carbonatos fundidos.

### 5.1. Acidez-basicidade dos óxidos cerâmicos

Para determinar o caráter ácido-base de um óxido, existem diversos modelos. Neste trabalho, vamos apenas referir o conceito de eletronegatividade, aqui representada por  $\chi$ , e o parâmetro de Smith,  $\alpha$ . Na Fig. I-8 encontra-se representada de forma esquemática a estrutura eletrônica de um óxido e a sua analogia para um ácido e uma base. A eletronegatividade pode ser relacionada com a meia altura entre a banda de valência e a banda de condução, normalmente identificada como nível de Fermi ( $E_f$ ).



**Fig. I-8** – Representação esquemática dos níveis de energia da estrutura eletrônica de a) óxido; b) analogia para um ácido forte e uma base forte.

Podemos ainda determinar a eletronegatividade de um óxido ( $M_mO_n$ ) a partir das eletronegatividades individuais do catião e do ânion óxido, de acordo com a expressão seguinte [58]:

$$\chi = \left[ (\chi_M)^m (\chi_O)^n \right]^{1/m+n} \quad (I-8)$$

A eletronegatividade está relacionada com a energia de Fermi ( $E_f$ ) para o caso dos elementos com níveis s e p incompletos. Para os elementos com níveis d incompletos, esta escala deve ser utilizada com mais cuidado, pois, neste caso, é preciso ter em consideração os diferentes estados de oxidação do catião.

Smith [59] propôs uma escala numérica de acidez/basicidade dos óxidos expressa através de um parâmetro  $\alpha$ , que traduz uma relação linear com a eletronegatividade. Se quisermos relacionar

este parâmetro com a posição de cada elemento na tabela periódica, conseguimos constatar que ele é relativamente coerente com a evolução da eletronegatividade dos metais na mesma. De facto,  $\alpha$  tende a decrescer ao longo de cada grupo e a aumentar (quase sempre) ao longo do período. Portier *et al.* [58] estudaram a relação entre  $\alpha$  e a eletronegatividade dos óxidos, concluindo que existe uma relação entre esta e a natureza do catião metálico e, por consequência, com a acidez-basicidade dos óxidos (**Tabela I-5**).

**Tabela I-5** – Escala de acidez e sua relação com a eletronegatividade e com o parâmetro  $\alpha$  para diferentes espécies químicas. Óxidos com  $\alpha < -5$  apresentam um comportamento puramente básico. No intervalo  $-5 < \alpha < 0$  são anfotéricos e, acima deste valor, predominantemente ácidos.

Adaptado de [58,59]

Óxido	$\chi_M$	$\chi_O$ (Pauling)	$\alpha$ (Smith)	Caráter
Na <sub>2</sub> O	0,93	1,49	-12,5	Básico
Li <sub>2</sub> O	0,98	1,53	-9,2	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22	2,33	-6,5	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	2,31	-6,1	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20	2,37	-5,0	Anfotérico
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22	2,05	-4,7	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	2,38	-4,5	
CeO <sub>2</sub>	1,12	2,66	-2,7	
ZrO <sub>2</sub>	1,33	-	0,1	Ácido
TiO <sub>2</sub>	1,54	2,81	0,7	

$\chi_M$  – eletronegatividade do catião metálico;  $\chi_O$  – eletronegatividade do óxido.

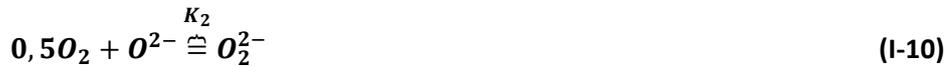
## 5.2. Acidez-basicidade dos carbonatos fundidos

O caráter ácido-base constitui uma das propriedades importantes dos carbonatos fundidos, particularmente a altas temperaturas, às quais o fundido permite a dissolução de compostos ou espécies químicas capazes de alterar as características químicas do mesmo. Deste modo, vamos rever os conceitos de acidez-basicidade dos sais.

O grau de basicidade é determinado pela quantidade de iões óxido presentes no fundido e definido pela constante de dissociação ( $K_d$ ) do sal de acordo com a seguinte condição de equilíbrio [60]:



onde  $K_d = [O^{2-}] \cdot pCO_2$ . A determinação quantitativa da basicidade Lux-Flood dos carbonatos fundidos encontra-se dependente da concentração de iões óxido no fundido [60]:



Da participação do par ácido-base conjugado  $CO_2/CO_3^{2-}$  na reação anterior tem-se



Estas duas reações e respetivas constantes de equilíbrio podem ser utilizadas indiferentemente para explicitar a dependência da concentração de ião óxido de uma determinada espécie presente no fundido (*e.g.*, peróxido). [60] Porém, aqui interessar-nos-á apenas a **eq. I-10**, obtendo-se:

$$[O^{2-}] = \frac{[O_2^{2-}]}{K_2 \cdot pO_2^{0,5}} \quad (I-12)$$

Devido à falta de dados experimentais, para  $K_2$  foi tomado como referência o valor do ternário LC/NC/KC num intervalo de temperaturas entre 800-1050 K [60]:

$$\log K_2 = \frac{1800}{T} - 2,98 \quad (I-13)$$

$K_d$  pode ser reescrito como:

$$K_d = \frac{pCO_2 \cdot [O_2^{2-}]}{K_2 \cdot pO_2^{0,5}} \quad (I-14)$$

Esta equação permite estimar o  $K_d$  de um carbonato a partir de  $pO_2$  e  $pCO_2$ , assumindo valores de  $K_2$  ( $\text{atm}^{-0,5}$ ) relatados na literatura. [60] A **Tabela I-6** mostra a basicidade de Lux-Flood para vários carbonatos com pequenas adições de óxidos de terras raras, calculada através de medições de solubilidade gasosa.

**Tabela I-6** – Exemplos de basicidade Lux-Flood em carbonatos fundidos determinada a partir da solubilidade de gases a 700 °C. A basicidade é expressa em termos de  $K_d$  e de  $pK_d$ . [60]

Composição do fundido (% mol)	$[O_2^{2-}]^{(a)(b)}$ (mol ppm.cm <sup>-3</sup> )	$[O_2^{2-}]$ (fração molar)	$K_2$ (atm <sup>-0,5</sup> )	$K_d$ (fração molar x atm)	$pK_d$
(52Li+48Na+0,5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,80	$2,1 \times 10^{-4}$	0,11	$4,1 \times 10^{-4}$	3,40
(52Li+48Na+0,5Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,80	$2,1 \times 10^{-4}$	0,11	$4,1 \times 10^{-4}$	3,40
(62Li+38K+0,5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,72	$3,6 \times 10^{-5}$	0,11	$7,2 \times 10^{-5}$	4,15
(62Li+38Na+0,5Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,12	$5,6 \times 10^{-5}$	0,11	$1,2 \times 10^{-5}$	3,94
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>(c)</sup>	0,54	$2,2 \times 10^{-5}$	0,05	$9,8 \times 10^{-5}$	4,00
(52Li+48Na)	-	-	-	-	6,94
(62Li+38K)	-	-	-	-	8,19

(a) A solubilidade do peróxido foi determinada como sendo o dobro do oxigénio molecular equivalente de acordo com a eq. I-8; (b) Dados referentes a uma mistura gasosa (80% O<sub>2</sub> e 20% CO<sub>2</sub>); (c) a 800 °C.

Estes valores mostram que as misturas eutéicas sem adições de terras raras apresentam um carácter moderadamente ácido, significando que a adição de terras raras aumenta drasticamente a basicidade do fundido por um factor de pelo menos 1000. [60] É interessante também reparar que a basicidade dos carbonatos modificados é comparável à do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puro a 800 °C.

## 6. Compatibilidade química entre óxido e sal

A questão da estabilidade química é de facto um problema central na preparação dos compósitos com carbonatos alcalinos, já que estes possuem forte atividade corrosiva quando fundidos. Uma forma simples de avaliar o potencial de algumas soluções consiste em agrupar os cerâmicos em termos de carácter ácido-base. Dada a natureza moderadamente ácida da mistura NC/LC utilizada, espera-se que os carbonatos reajam de forma distinta com óxidos básicos, ácidos ou anfotéricos. Uma revisão do estado do conhecimento sobre este assunto passa obrigatoriamente pelos problemas de corrosão verificados ao nível dos eléctrodos de PCCF, razão pela qual se irá abordar este tema na generalidade.

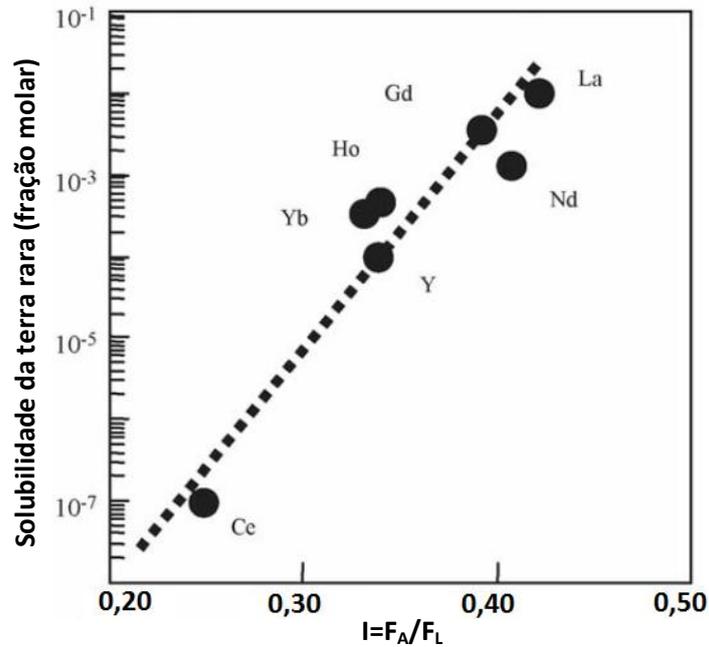
Nestes sistemas, encontram-se ainda alguns problemas por solucionar, relacionados com a dissolução do NiO (normalmente utilizado como cátodo) no fundido, levando à degradação do desempenho da pilha ao longo do tempo. Uma das formas encontradas para diminuir a dissolução do níquel consiste em adicionar terras raras que funcionam como aditivos reguladores de basicidade – é o exemplo do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quando em pequenas concentrações (0,5 % mol),

estes combinam-se com o oxigénio dissolvido levando à formação de oxicarbonatos, altamente solúveis nos carbonatos, levando ao aumento da basicidade do fundido e, por consequência, à diminuição da dissolução de Ni. [47] Num outro trabalho [61], foi também demonstrada a eficácia da adição de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{BaCO}_3$  no aumento da dissolução de oxigénio no fundido, com o consequente impacto na minimização da corrosão dos elétrodos.

Num estudo feito por Ota *et al.* [62], foi investigada a solubilidade de Ho, Yb e Nd em contacto com uma mistura eutética NC/LC, levando à formação de óxidos estáveis de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . No caso do Nd, verificou-se a formação de uma fase secundária de  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . A explicação para os fenómenos observados baseou-se num modelo de basicidade no qual um catião de maior raio e valência mais pequena deve ter mais facilidade em se dissolver no fundido. Em suma, a solubilidade aumenta com o número atómico do catião do respetivo sesquióxido e admite-se variar em função da força de Coulomb (I), que representa uma razão entre a força dos iões carbonato e dos iões terras-rara:

$$I = \frac{F_A}{F_L} = \frac{Z_A + Z_C / (r_A + r_C)^2}{Z_A Z_C / (r_A + r_C)^2} \quad (\text{I-15})$$

onde Z e r correspondem à valência e ao raio iónico, respetivamente, e os subscritos A, C e L, ao catião do carbonato, ao anião carbonato e ao catião da terra rara, respetivamente. A **Fig. I-9** mostra a variação da solubilidade para alguns compostos de terras-raras em função da Força de Coulomb (I), na qual é observável uma proporcionalidade entre estes dois parâmetros.



**Fig. I-9** – Solubilidade do metal de terra rara a 700 °C, numa atmosfera CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (0,7 atm/0,3 atm) em função da Força de Coulomb (I) entre o catião da terra rara e o anião e catião do ião carbonato. [62]

Torna-se, assim, importante avaliar a estabilidade química do conjunto, pelo que se apresentam alguns exemplos. A. Rondão [31] estudou o papel da atmosfera em compósitos à base de CGO e de CO, verificando-se um aumento significativo da condutividade na presença de uma mistura gasosa envolvendo hidrogénio e azoto (90%N<sub>2</sub> + 10%H<sub>2</sub> % vol), o que foi relacionado com a possível formação de novas espécies. A presença de termonatrite (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) foi confirmada por DRX, mas somente à superfície de algumas amostras ensaiadas. A presença de iões hidrogenocarbonato foi detetada por diversas vezes através de FTIR-ATR. A presença das espécies hidrogenadas poderá justificar o aumento da condutividade nestes materiais quando submetidos a esta atmosfera. O papel da fase cerâmica nestes efeitos poderá envolver o respetivo comportamento redox.

Kwon *et al.* [63] estudaram a influência da eletronegatividade na modificação de superfícies de óxidos através do revestimento com sais inorgânicos. Nesse estudo, concluiu-se que o revestimento das partículas de óxido se deu em condições nas quais a diferença entre os valores de eletronegatividade destas e do sal era mais elevada, levando a uma maior interação química entre os dois compostos. Ferreira *et al.* [12] relatou a ocorrência de uma forte interação química entre carbonatos alcalinos (NC/LC) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,97</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,03</sub>, dando origem a compostos secundários com influência negativa nas propriedades elétricas e na estabilidade do sistema.

Martin *et al.* [64] avaliaram o efeito da adição de diferentes óxidos cerâmicos puros ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MgO}$ ) e modificados ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na sua função como catalisadores em reações de isomerização de diferentes compostos. Estas reações são favorecidas dependendo do caráter ácido-base dos óxidos, pelo que ocorrem nestes em locais preferencialmente ácidos ou básicos. Adicionalmente foi também testada a capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$  em óxidos modificados à superfície com diferentes grupos funcionais ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{K}^+$ ). Os estudos permitiram estabelecer uma escala de acidez-basicidade para os óxidos com base nos métodos empregados.

Um estudo recente levado a cabo por M. Yamauchi *et al.* [65] relata a reatividade entre o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e os óxidos de terras raras ( $\text{R}_m\text{O}_n$ ). O grau de litiação (concentração de lítio na estrutura do material) é proporcional ao aumento da temperatura, levando à formação de compostos com lítio ( $\text{LiRO}_2$ ). Também a presença de  $\text{CO}_2$  pode dar origem a oxicarbonatos ( $\text{R}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ ) ou dioximonocarbonatos ( $\text{R}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ). No caso de composições não estequiométricas, é ainda relatada a formação de um composto com a fórmula  $\text{R}_2\text{O}_{2+2x}(\text{CO}_3)_{1-x}\text{Li}_{2x}$ . Foi ainda observado que quanto maior o raio atômico do lantanídeo, maior a instabilidade do lítio dentro da estrutura. Estes e outros exemplos encontram-se listados na **Tabela I-7**.

**Tabela I-7 – Resumo da avaliação da estabilidade química entre óxido e sal.**

Composição (% mol)	T (°C)	Tempo (h)	Atmosfera	Composto formado	Observações	Ref.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	900	2	ar sintético	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LiLaO <sub>2</sub>	Estável T<800°C	[65]
	1000	2	ar sintético	n.r.		[65]
	600-900	2	CO <sub>2</sub>	LaOC		[65]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2:1)	550	2	ar	(La <sub>2</sub> O <sub>2+2x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> Li <sub>2x</sub> , x=0.26)		[66]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	900	2	ar sintético	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LiGdO <sub>2</sub> +D		[65]
	500-700	2	CO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GdOC	Estável T>800°C	[65]
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	800	2	ar sintético	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LiDyO <sub>2</sub>		[65]
	500-1000	2	CO <sub>2</sub>	n.r.	Estável	[65]
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	900	12	ar	LiDyO <sub>2</sub>		[67]
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	900-1000	2	ar sintético	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LiYbO <sub>2</sub> +?	Estável T<800°C	[65]
	500-1000	2	CO <sub>2</sub>	n.r.		[65]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	900-1000	2	ar sintético	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LiYO <sub>2</sub>		[65]
	500-1000	2	CO <sub>2</sub>	n.r.	Estável	[65]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	1000	24	ar	LiYO <sub>2</sub>		[68]
TiO <sub>2</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (65-68:23-28:5-8)	925	24	ar	Na <sub>5,4</sub> Li <sub>1,6</sub> Ti <sub>6,5</sub> O <sub>16,5</sub> * Na <sub>5,6</sub> Li <sub>2,8</sub> Ti <sub>5,8</sub> O <sub>15,8</sub> Na <sub>7</sub> Li <sub>3</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	*Fase mais provável	[69]
TiO <sub>2</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (72-77:10-18:12-16)	925	24	ar	Na <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>14</sub> * Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> Na <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>11</sub> Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	*Fase mais provável	[69]
TiO <sub>2</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (62-70:13-17:14-19)	925	24	ar	Na <sub>2</sub> LiTi <sub>8,5</sub> O <sub>18,5</sub> * Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> Na <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>19</sub> Na <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>11</sub> Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	*Fase mais provável	[69]

n.r. – não reativo; ar sintético – <0,5 ppm CO<sub>2</sub>.

Uma apreciação rápida de todos estes resultados permite identificar a família dos óxidos de terras raras como das mais promissoras para um estudo sistemático do impacto das características químicas destes cerâmicos nas propriedades elétricas dos compósitos.

Numa lógica de exploração de mudanças progressivas nas características químicas dos cerâmicos estudados, o número de exemplos disponíveis é limitado, tendo por referência a necessidade de escolher materiais com intervalos de banda significativos. No grupo dos óxidos isolantes com afinidades com o  $ZrO_2$  podemos identificar o  $HfO_2$  e o  $TiO_2$  (o  $ThO_2$  seria igualmente uma hipótese). [35] Na vizinhança desta família, encontramos o  $Y_2O_3$  e os já referidos sesquióxidos de terras raras,  $R_2O_3$ . Este grupo oferece uma vasta gama de soluções com características químicas próximas do  $CeO_2$ , esperando-se uma maior compatibilidade química com os carbonatos fundidos. Trata-se de um conjunto de óxidos com caráter moderadamente básico ou anfotérico, próximo do  $CeO_2$ , cuja estabilidade está suficientemente comprovada.

O objetivo deste trabalho consiste, assim, na investigação de eletrólitos compósitos em que se exploram novas matrizes cerâmicas à base de  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $HfO_2$  e  $TiO_2$  (indicadas por ordem crescente de acidez [59]) e ainda o material convencional CGO. Estes óxidos foram selecionados de acordo com a valência do catião do óxido: os cinco primeiros têm valência +3 e pertencem predominantemente ao grupo dos lantanídeos, os dois últimos têm valência +4, possuindo em conjunto afinidades com o  $CeO_2$  ou o  $ZrO_2$  (bastante utilizados como eletrólitos).

## II. Procedimento experimental

Neste capítulo, encontram-se descritos todos os materiais e reagentes utilizados, assim como o modo de preparação das composições estudadas. Relativamente às técnicas experimentais utilizadas ao longo do trabalho, apresenta-se uma breve introdução teórica dos princípios de funcionamento e condições detalhadas de ensaio. Devido à grande relevância da técnica de espectroscopia de impedância, esta será alvo de uma abordagem mais exaustiva. Encontram-se descritos, para além dos princípios teóricos, a metodologia de interpretação dos espectros de impedância seguida neste trabalho e, ainda, a descrição de todo o equipamento experimental.

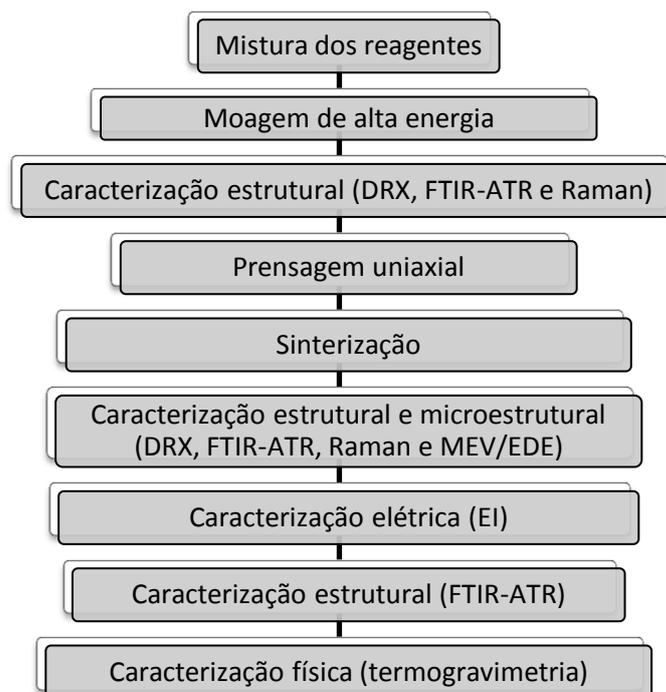
### 1. Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados encontram-se apresentados na **Tabela II-1**, sendo os valores de  $d_{50}$  obtidos por análise de tamanho de partícula por Coulter por difração laser. Prepararam-se suspensões dos pós, dispersando 0,1 g de pó em 10 ml de água destilada durante 10 min em banho de ultra-sons. Em seguida, foi adicionado 1 ml de suspensão à célula de medição. O tempo de aquisição de dados foi mantido constante em todos os ensaios. Contudo, como se verá por comparação com os resultados de caracterização microestrutural a apresentar mais tarde, estes valores estão fortemente influenciados pela presença de aglomerados.

**Tabela II-1** – Listagem dos precursores.

Material	Acrónimo	Fornecedor	Grau de pureza (%)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	CGO	Praxair	99,90	<0,518
$\text{TiO}_2$	TO	Sigma-Aldrich	99,80	<2,126
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	YbO	Sigma-Aldrich	99,90	<2,196
$\text{HfO}_2$	HO	Sigma-Aldrich	98,00	<1,366
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	GO	Sigma-Aldrich	99,90	<2,708
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	DO	Sigma-Aldrich	99,90	<3,013
$\text{Y}_2\text{O}_3$	YO	Sigma-Aldrich	99,99	<0,965
$\text{La}_2\text{O}_3$	LO	Sigma-Aldrich	99,99	-
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	NC	Sigma-Aldrich	99,00	-
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	LC	Sigma-Aldrich	99,00	-

O procedimento de preparação dos compósitos seguiu a sequência apresentada na **Fig. II-1**.



**Fig. II-1** –Etapas da preparação e caracterização dos compósitos.

## 2. Preparação das composições

Todas as composições estudadas neste trabalho foram doseadas de acordo com a proporção 50:50 (% vol) entre a fase óxido e a fase de carbonatos e a proporção molar 0,52:0,48 (ou, de forma aproximada, 1:1) da mistura de carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$  (NC/LC) (**Tabela II-2**).

**Tabela II-2** – Listagem dos compósitos preparados.

Óxido (50 % vol)	Mistura de carbonatos (eutético) (50 % vol)	Acrônimo do compósito
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{TiO}_2$		$\text{TO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{Yb}_2\text{O}_3$		$\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{HfO}_2$		$\text{HO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{Gd}_2\text{O}_3$		$\text{GO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{Dy}_2\text{O}_3$		$\text{DO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{Y}_2\text{O}_3$		$\text{YO}_{\text{NC/LC}}$
$\text{La}_2\text{O}_3$		$\text{LO}_{\text{NC/LC}}$

Os pós foram doseados e pesados, de acordo com a composição desejada, numa balança analítica de precisão ( $\pm 0,0001$  g) e foram, de seguida, sujeitos a uma mistura a seco num moinho planetário de alta energia (*Restch – PM100*), durante 30 min a 650 rpm. Para isto, utilizaram-se recipientes de *nylon* com cerca de  $100\text{ cm}^3$  de volume interno e, como corpos moentes, bolas de zircónia tetragonal com 3% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (10 bolas de 10 mm de diâmetro e 6 bolas de 15 mm, *Tosoh Co.*). A moagem compreendeu um período de 30 minutos efetivos com pausas de 3 minutos a cada 5 minutos de modo a arrefecer as cubas. A utilização da moagem de alta energia teve o propósito de promover a síntese mecânica da fase carbonato misto ( $\text{LiNaCO}_3$ ).

As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial a 200 MPa, obtendo-se corpos cilíndricos com 10 mm de diâmetro e com cerca de 2 mm de espessura. Os compactos verdes assim obtidos foram sinterizados em cadinhos de alumina tapados, em cama de pó de sacrifício de composição idêntica para evitar desvios composicionais por perdas de sais alcalinos e eventuais contaminações das amostras pelo cadinho.

Foram ainda caracterizados alguns óxidos puros para comparação com os respetivos compósitos. A sua preparação envolveu apenas uma desagregação em almofariz de ágata e posterior conformação (prensagem uniaxial, 200 MPa) e sinterização. Dada a importância da densificação nas propriedades elétricas dos óxidos sólidos, as condições de sinterização dos mesmos foram otimizadas e fixadas para os valores apresentados na **Tabela II-3**. Os óxidos caracterizados neste trabalho foram o  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ , o  $\text{HfO}_2$  e o  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

**Tabela II-3** – Condições de sinterização e densidade dos óxidos puros preparados.

Material	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade (% da densidade teórica)
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	1550	4	95
$\text{HfO}_2$	1680	3	92
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1650	3	87

Todos os pós e compactos foram conservados em exsiccador, de forma a prevenir a absorção de humidade do ar. Neste aspeto, mereceu especial atenção o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que dada a sua elevada higroscopicidade, foi calcinado a  $1200\text{ °C}$  durante 4 h para eliminar a eventual presença de humidade residual, sendo então arrefecido e de imediato utilizado para a pesagem. A presença da fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi confirmada por difração de raios X (DRX).

Sendo a temperatura de sinterização limitada pela temperatura de fusão dos carbonatos, de modo a evitar a sua decomposição parcial e, também, porque é importante que o desenho microestrutural dos eletrólitos seja já estável aquando da caracterização elétrica, a temperatura escolhida foi de 690 °C. O tempo de patamar utilizado foi 60 minutos, com uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 5 °C/min. No caso dos compósitos baseados em  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  foi avaliada a influência da densificação dos compósitos nas respetivas propriedades elétricas, tendo-se estudado amostras sinterizadas a várias temperaturas no intervalo entre os 690 e os 740 °C.

A densidade dos compósitos sinterizados foi determinada através do método geométrico, utilizando-se um micrómetro de precisão ( $\pm 0,01$  mm) para a espessura e o diâmetro, e uma balança analítica de precisão ( $\pm 0,0001$  g), para a massa. De acordo com os resultados obtidos após caracterização elétrica destas amostras, verificou-se que as diferenças em termos de condutividade elétrica para diferentes densificações não são significativas, sendo o desempenho idêntico.

### **3. Caracterização estrutural e microestrutural**

Para analisar a estabilidade química dos materiais compósitos, foi realizada uma caracterização estrutural que permitiu avaliar a formação de novos compostos resultantes da interação entre a fase óxido e os carbonatos. Esta análise foi complementada com a avaliação da microestrutura dos compósitos.

#### **3.1. Difração de raios X**

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva para caracterizar materiais cristalinos, permitindo a identificação das fases cristalinas presentes e também a sua quantificação, em determinadas condições. A difração tem lugar quando os raios X atravessam um arranjo regular de átomos na estrutura cristalina e, como as distâncias interatómicas são comparáveis em magnitude aos comprimentos de onda dos raios X, é possível obter um padrão com picos correspondentes à distância interplanar de uma determinada família de planos cristalinos dum

material. O número, intensidade e posição dos picos são característicos de cada substância cristalina. [70] A difração é observada quando a Lei de *Bragg* é satisfeita:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

em que  $d$  é a distância interplanar para um conjunto de planos,  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe e  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X. Como as distâncias interatômicas e as estruturas cristalinas são diferentes de material para material, o padrão obtido é, assim, característico. [70]

A análise de DRX teve o objetivo de avaliar a estabilidade química dos compósitos estudados e ainda verificar a eficiência do processo de moagem de alta energia na síntese da fase LNC. Deste modo, esta técnica foi utilizada para caracterizar o pó resultante da moagem e ainda as pastilhas sinterizadas.

O pó foi analisado num difractómetro de pó *Rigaku GeigerFlex D/Max-C series*, com ampola de Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Utilizaram-se como condições de operação um passo  $2\theta = 2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  e um intervalo angular  $2\theta = 10^\circ$  a  $80^\circ$ . A identificação das fases cristalinas foi possível através da comparação com os padrões publicados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction – International Center for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

### 3.2. FTIR-ATR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é bastante utilizada para a caracterização estrutural de compostos amorfos e monitoramento de reações químicas entre substâncias, através da interação da radiação do infravermelho com as ligações intramoleculares. Quando submetemos uma amostra a este tipo de radiação, ela vai absorvê-la nas frequências correspondentes às das vibrações moleculares. Desta interação resulta um espectro que relaciona energia absorvida com o número de onda (que é o inverso da frequência de vibração molecular). [70]

A frequência de vibração,  $\nu$ , de uma ligação molecular encontra-se relacionada com a massa dos átomos que constituem essa ligação ( $m_1$  e  $m_2$  de um qualquer átomo 1 e de outro átomo 2, respetivamente) e com a constante de força,  $f$  ( $\text{g}\cdot\text{s}^{-2}$ ):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{(m_1+m_2)}{m_1 m_2}}, \quad (\text{II-2})$$

em que  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Nem todos os materiais são capazes de apresentar um espectro no infravermelho. Só interagem com esta radiação os modos vibracionais com uma correspondente variação no momento dipolar. É necessário que a molécula apresente um momento dipolar permanente, que vibre tanto ao longo do seu comprimento (alongamento), como segundo o ângulo da ligação (deformação). [70]

As frequências de vibração ocorrem na região do infravermelho do espectro eletromagnético, sendo o intervalo mais utilizado entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro de carbonatos inorgânicos é constituído por uma banda intensa e larga a  $1530\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$  (alongamento das ligações O–C–O), uma banda de média intensidade perto dos  $1160 \text{ cm}^{-1}$  (deformação das ligações O–C–O), uma banda de fraca intensidade a  $890\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  (deformação das ligações O–C–O) e uma banda de intensidade variável a  $745\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$  (deformação das ligações O–C–O).

No caso dos óxidos metálicos, muitos não absorvem radiação na região entre os  $4000$  e  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Contudo, óxidos com mais de um átomo de oxigénio ligado ao átomo do metal geralmente absorvem na região  $1020\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ . Em alguns dióxidos a banda de absorção pode chegar a ter valores tão baixos como  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Nos eletrólitos compósitos foi já relatada a presença de espécies hidrogenadas [25,31], sendo a sua intensidade considerada média baixa, embora estas bandas sejam difíceis de identificar devido à deformação das ligações por vibração, originando a mistura de diferentes modos de vibração. [71]

Existem vários modos de obtenção de espectros de FTIR, mas neste trabalho foi utilizado o modo de absorvância e, conjuntamente, o modo de refletância total atenuada (ATR). O modo ATR baseia-se no facto da radiação ser refletida na interface entre um cristal (silício ou germânio) que é mais denso, e a amostra, que é menos densa. Durante a reflexão, a radiação penetra na amostra com uma certa profundidade e, nos números de onda em que ocorre absorção, o feixe é atenuado. [70] Este modo torna-se especialmente importante quando as amostras não podem ser diluídas, como é o caso da fase de carbonatos, com risco de hidratação. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num espectrómetro *Bruker Tensor 27*, com uma velocidade de aquisição de 128 varrimentos por minuto e com a resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman consiste numa técnica de caracterização de materiais sólidos capaz de determinar estruturas moleculares e composições de materiais, em particular a existência de

alguns grupos funcionais. À semelhança das técnicas anteriormente referidas, e em especial do FTIR, esta permite a identificação química de substâncias, de forma qualitativa e quantitativa. Os princípios desta técnica baseiam-se na interação dum laser de luz monocromática com o material. Quando assim acontece, a luz pode ser dispersada em todas as direções, dando origem a diferentes fenómenos de dispersão. Entre os vários fenómenos, o mais importante é a *dispersão de Rayleigh*, com a mesma frequência da luz original (neste caso, o fóton é dispersado elasticamente e tanto a sua energia como a da molécula ou grupo funcional permanecem constantes após a colisão). Contudo, existe uma pequena fração que é dispersada inelasticamente, no qual a luz é dispersada segundo frequências diferentes da original e com intensidades reduzidas. A diferença entre a frequência da luz que incide na amostra e a da dispersada corresponde à frequência de vibração do material. Esta é a *dispersão de Raman*. Num espectro típico Raman encontram-se representados a intensidade vs. deslocamento Raman, sendo que cada inflexão corresponde a uma determinada ligação no material. [70] Assim sendo é possível identificar a vibração das ligações no material e, por consequência, identificar a composição química do mesmo.

Esta técnica foi utilizada porque muitos dos óxidos metálicos não absorvem na região dos 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ , tornando-se difícil ou mesmo impossível a identificação de eventuais estruturas locais tipo M=O (M é um elemento metálico) por FTIR-ATR. [71] Desta maneira, procedeu-se à caracterização dos eletrólitos após sinterização e também dos componentes individuais (carbonato misto e óxido) para comparação dos espectros.

As frequências de vibração mais interessantes ocorrem no intervalo entre 1500-200  $\text{cm}^{-1}$ . Acima deste corresponde à região da fluorescência e abaixo, uma região de maior simetria e, por isso, foram excluídos da análise deste trabalho. Os carbonatos apresentam intensidades características a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , entre 1100-1040  $\text{cm}^{-1}$  e entre 670-745  $\text{cm}^{-1}$  e os óxidos abaixo destes valores. [71]

Os espectros de Raman foram obtidos num espectrómetro *Bruker RFS 100/S*, incorporando um laser Nd:YAG ( $\lambda = 1064 \text{ cm}^{-1}$ ), com uma velocidade de aquisição de 100 varrimentos por minuto e com uma potência laser de 10-100 mW.

### 3.4. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDE)

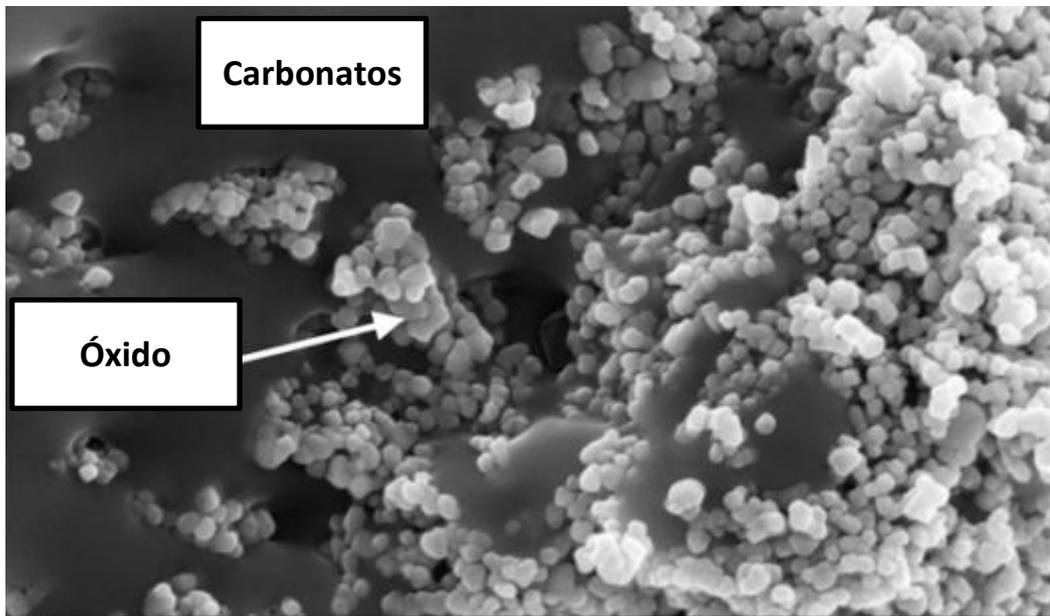
A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica de caracterização que permite o estudo da topografia e morfologia de materiais sólidos numa escala até 10 nm. É possível obtermos informação a nível local sobre a microestrutura, nomeadamente sobre o estado de aglomeração de partículas, tamanho de grão, porosidade e outras características morfológicas. Adicionalmente, é ainda útil para a deteção de diferenças composicionais, não só pela observação direta da microestrutura, mas, particularmente, pelo uso combinado da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDE). Esta permite-nos efetuar uma análise elementar em zonas superficiais localizadas ou mesmo efetuar um mapeamento sobre toda a superfície da amostra. [70]

Esta técnica baseia-se no varrimento da superfície da amostra por um feixe eletrónico com elevada energia cinética, produzindo vários sinais, nomeadamente eletrões secundários e retrodispersados, raios X, e eletrões *Auger*. A deteção destes sinais permite obter imagens sobre a superfície da amostra. [70] Neste trabalho, a combinação MEV/EDE é de especial importância para a avaliação da distribuição das fases no compósito e para a deteção de eventuais produtos de reação entre ambos.

Podemos distinguir a fase cerâmica da fase do sal através do contraste que existe entre elas. Os átomos mais pesados (correspondentes aos elementos metálicos dos óxidos) reemitem mais eletrões do que os átomos mais leves (correspondentes aos elementos metálicos dos carbonatos, à exceção do lítio que é demasiado leve para ser observado). Assim sendo, as zonas correspondentes à fase cerâmica são mais claras. As zonas escuras, que podem aparecer tanto completamente isoladas ou sob a forma de caminhos percolados entre os grãos de óxido, correspondem à fase de carbonatos. [26] É ainda frequente neste tipo de materiais o aparecimento de cristais, por exemplo, de forma acicular na fase de carbonatos, o que tem sido apontado como um produto da reação entre estes e a humidade residual. [31]

A superfície das amostras foi analisada pelo microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi SU-70*, equipado com um detetor de EDE *Bruker QUANTAX 400*. Para isto foram analisadas a superfície das amostras e ainda da secção transversal fraturada, desbastada com recurso a lixas de diferentes granulometrias (da marca *Struers*, ref<sup>a</sup> 400, 800 e 1200, por ordem decrescente de granulometria). As amostras foram coladas com cola condutora de carbono num suporte metálico

e posteriormente cobertas com filme de carbono, por pulverização catódica, num equipamento *Emitech K950 evaporator*.



**Fig. II-2** – Micrografia por MEV de uma amostra de um composto de CSO+LC/KC (proporção de 80/20 % massa, relativamente à fase cerâmica e do sal (composição eutética)). [26]

#### 4. Caracterização elétrica

Como vimos anteriormente, existem diferentes espécies iónicas presentes nos eletrólitos compostos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{H}^+$ ). Ao submetemos o material a uma diferença de potencial elétrico, estamos a promover o movimento de todas as espécies iónicas. No entanto, nestes eletrólitos, admite-se que a altas temperaturas os iões  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  não contribuem significativamente para o transporte de carga por possuírem baixa mobilidade. Além disto, apenas as espécies  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{H}^+$  são renovadas pelo conjunto oxidante/combustível.

A aplicação de uma tensão contínua a um material,  $V$ , gera uma corrente elétrica,  $I$ , através deste que depende da sua resistência elétrica,  $R$ . A relação entre estes dois parâmetros é dada pela Lei de Ohm:

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{(III-3)}$$

Contudo, o estímulo provocado origina o movimento de todas as espécies iónicas, pelo que estas se podem fixar em determinadas zonas do material, nomeadamente em fronteiras de grão ou mesmo nas interfaces eléctrodo-eletrólito-atmosfera, dando origem a um efeito de polarização nestas zonas. Este fenómeno pode ser obviado por aplicação de um estímulo em corrente alternada (*c.a.*), que permite a reversibilidade da corrente iónica criada no material. [72] Este é o princípio em que se baseia a espectroscopia de impedância, que será descrita de seguida.

#### 4.1. Espectroscopia de Impedância (EI)

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização eléctrica bastante utilizada em estudos de corrosão de materiais, de membranas, sólidos iónicos, eletrólitos, polímeros condutores e interfaces. Esta diversidade de aplicações prende-se com o facto de esta ser uma técnica não destrutiva e bastante expedita. [72] Os princípios básicos desta técnica baseiam-se na aplicação de uma diferença de potencial eléctrico,  $V(\omega, t)$ , sob a forma de um sinal sinusoidal

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II-4})$$

da qual resulta uma corrente igualmente dependente do tempo

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (\text{II-5})$$

em que  $V_0$  e  $I_0$  são as amplitudes máximas de  $V(\omega, t)$  e  $I(\omega, t)$ ,  $\omega$  é a frequência angular ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo (s). Por analogia com a lei de Ohm (**eq. II-3**), a impedância ( $Z$ ) é dada por

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}, \quad (\text{II-6})$$

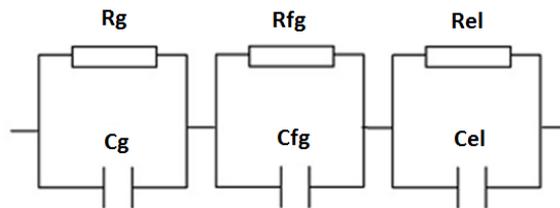
que pode ser representada no plano de Argand como o número complexo,

$$Z(\omega, t) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (\text{II-7})$$

onde  $Z'$  e  $Z''$  são as componentes real e imaginária, respetivamente, e  $i = \sqrt{-1}$ .

A resposta eléctrica do material irá ser influenciada pelas suas características composicionais e microestruturais. Neste sentido, podemos distinguir dois tipos de propriedades: aquelas pertencentes ao material em si, isto é, ao grão (intrínsecas); e aquelas que resultam das características microestruturais e dimensão finita, nomeadamente superfície exterior, fronteiras de grão e poros (extrínsecas). Cada uma destas regiões pode ser visualizada como uma fonte dum

determinado contributo para o processo de transporte de carga (resistência ôhmica, devida ao impedimento da circulação das cargas (iões)) e polarização no cerâmico (formação de dipolos por desvio dos centros geométricos das cargas positivas e negativas nos iões e na rede ou ainda por acumulação localizada de carga – iões – em diferentes zonas da amostra, nomeadamente interfaces). [72] Por esta razão, podemos representar o comportamento de materiais policristalinos através de uma associação destes elementos, envolvendo diversos circuitos tipo RC:



**Fig. II-3** – Circuito equivalente típico de um material cerâmico policristalino ( $R_g$  – resistência do interior do grão;  $R_{fg}$  – resistência da fronteira de grão;  $R_{el}$  – resistência de polarização de eletrodo;  $C_g$  – capacidade do interior do grão;  $C_{fg}$  – capacidade da fronteira de grão;  $C_{el}$  – capacidade do eletrodo).

A impedância deste circuito pode facilmente ser obtida a partir das impedâncias dos elementos resistivos,  $Z_R$ , e dos elementos capacitivos,  $Z_C$ , destes circuitos, expressas por

$$Z_R = R \quad (II-8)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (II-9)$$

em que  $R$  é a resistência do circuito e  $C$  a capacidade. Por exemplo, a impedância total de cada circuito RC paralelo é expressa por

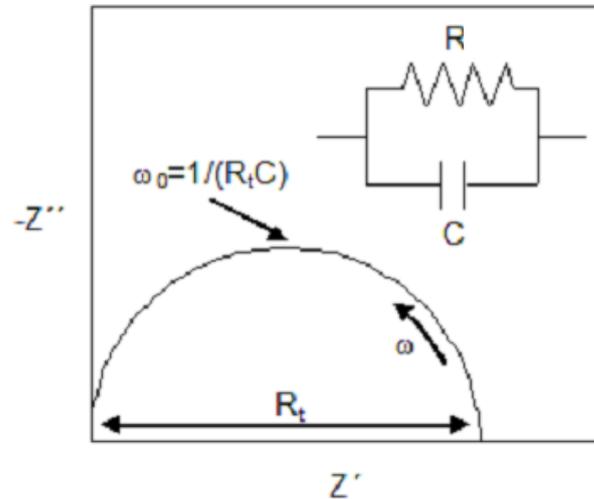
$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R}}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} - i \frac{\omega C}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} \quad (II-10)$$

sendo a impedância total da associação em série dos três circuitos RC a soma das impedâncias parciais de cada associação RC, obtidas segundo esta última equação.

As equações II-7 e II-10 correspondem, assim, às equações paramétricas de  $\omega$  ( $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$ ), que podem ser representadas num diagrama como o da Fig. II-4. A curva resultante corresponde a uma circunferência de raio  $r=R/2$  e centrada neste valor. O estudo do circuito permite-nos ainda

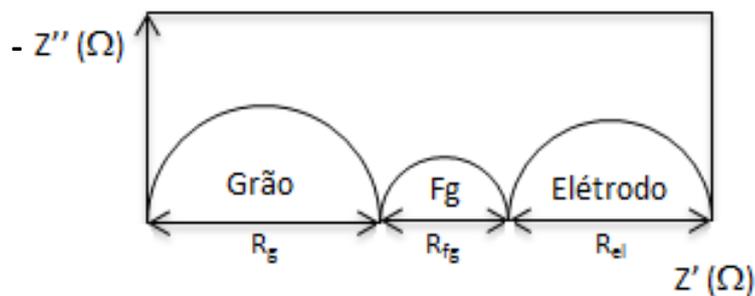
determinar a frequência de relaxação do processo ( $\omega_0$ ), que graficamente corresponde ao máximo de  $|Z''|$ :

$$\omega_0 = \frac{1}{RC}, \text{ sendo } \omega_0 = 2\pi f_{\text{máx}} \quad (\text{II-11})$$



**Fig. II-4** – Representação esquemática da impedância de um circuito RC em paralelo, num diagrama de Nyquist. [73]

Dependendo da frequência de medição, podemos observar o comportamento de diferentes zonas do material, isto é, correspondentes ao grão (ou volume), à fronteira de grão e ao eléctrodo. A cada uma destas zonas corresponde um semicírculo, que depende da frequência do estímulo aplicado. [72] Por esta razão, é usual utilizar-se um vasto intervalo de frequências de modo a podermos observar os vários semicírculos num diagrama de Nyquist (**Fig. II-5**).



**Fig. II-5** – Esquema de um espectro de impedância de um eletrólito policristalino.

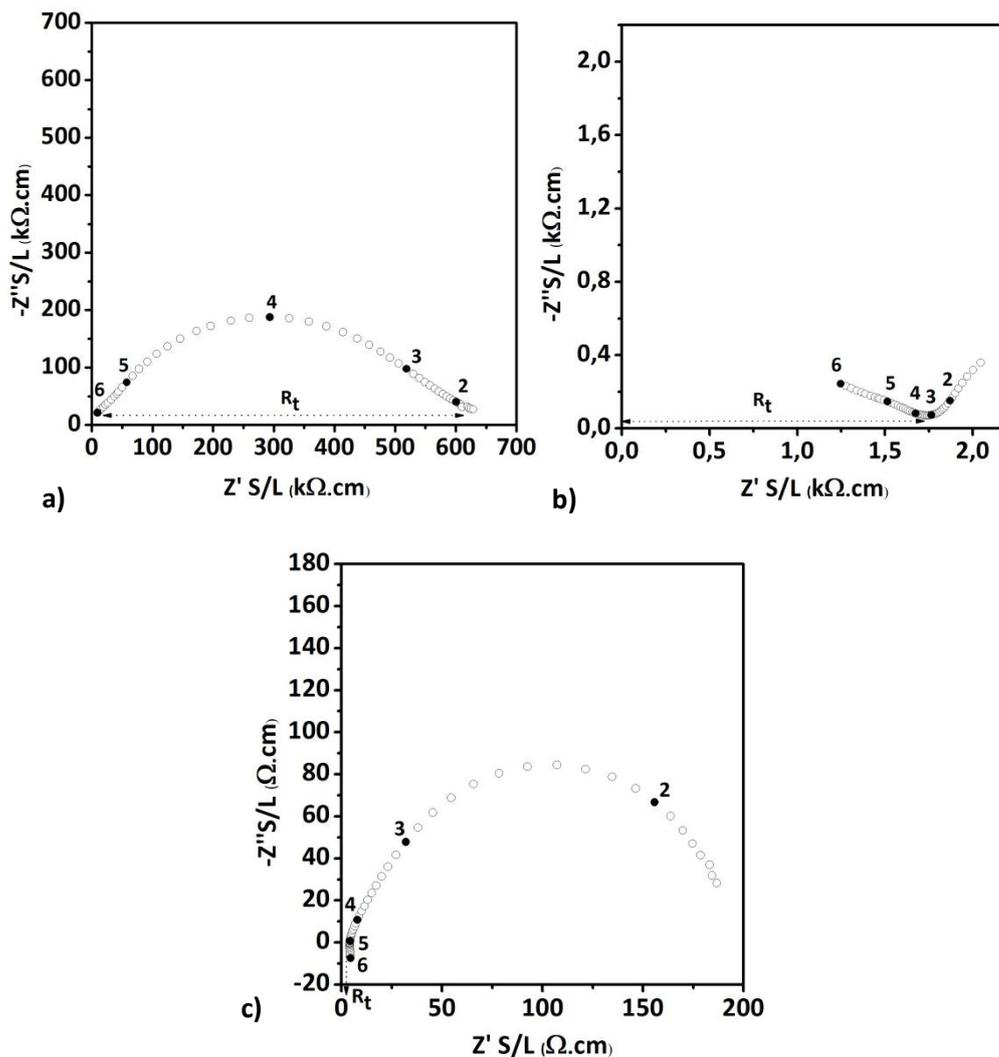
No estudo de sólidos policristalinos, a resistência de cada um destes componentes é determinada a partir das intersecções dos arcos do espectro com o eixo das abcissas e a capacidade a partir da frequência de relaxação.

## 4.2. Interpretação dos espectros de impedância

Dada a relevância da espectroscopia de impedância para este trabalho, iremos de seguida proceder à apresentação da análise dos espectros de impedância obtidos neste trabalho. A metodologia utilizada para determinar a resistência total dos eletrólitos compósitos implica que façamos uma distinção entre espectros de baixa temperatura e alta temperatura. Por exemplo, a 300 °C (**Fig. II-6 a**) verificamos a presença de apenas um arco a frequências elevadas que se pode associar ao comportamento em volume do eletrólito compósito. Contrariamente aos materiais policristalinos descritos na secção anterior, não é neste caso visível o contributo das fronteiras de grão, o que poderá estar relacionado com o facto de a fase de carbonatos alcalinos, contínua e amorfa, formada a partir de um líquido, dominar o comportamento elétrico. Por esta razão, a resistência total  $R_t$  corresponde ao valor de  $Z'$  obtido pela intersecção com o eixo real a baixa frequência (**Fig. II-6 a**).

Com o aumento da temperatura, a frequência de relaxação aumenta e o primeiro arco tende a desaparecer para dar lugar ao arco do comportamento de eléctrodo, conforme se ilustra na **Fig. II-6 b**) para a temperatura de 470 °C. O valor da resistência total do eletrólito é correspondente ao mínimo de  $Z''$  que, neste caso, se situa entre os dois arcos.

No intervalo de temperaturas acima do ponto de fusão dos carbonatos (~500 °C), a resistência diminui de forma acentuada e o arco correspondente ao comportamento em volume desaparece completamente, sendo apenas observada a contribuição dos processos de eléctrodo (**Fig. II-6 c**). Nestes casos, o valor da resistência total é obtido através da intersecção do arco de eléctrodo com o eixo das abcissas, mas agora a alta frequência. Como se pode ver nesta figura, existe ainda um pequeno ramo vertical no domínio das altas frequências, típico de fenómenos indutivos. Tratando-se de um contributo irrelevante para a discussão que se segue, será omitido em todos os gráficos apresentados e discutidos no capítulo seguinte.



**Fig. II-6** – Espectro de impedância em ar obtido a uma temperatura de a) 300 °C, b) 470 °C e c) 580 °C, para uma amostra de CGO+NC/LC. Os algarismos assinalados no gráfico correspondem às potências de base dez da frequência em Hz.

Como a resistência elétrica de uma determinada amostra depende da sua geometria, os valores de  $R_t$  têm que ser normalizados com base nas dimensões dessa amostra. No caso concreto dos discos produzidos, a resistência elétrica é proporcional à sua espessura,  $L$ , e inversamente proporcional à área dos eléctrodos aplicados em ambas as faces,  $S$ , ou seja,

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\text{II-12})$$

em que a constante de proporcionalidade,  $\rho$ , é a resistividade, cujo inverso,  $\sigma = 1/\rho$ , é a condutividade.

Nos intervalos acima e abaixo da temperatura de fusão dos carbonatos, a dependência da condutividade com a temperatura obedece a uma lei de Arrhenius com uma energia de ativação ( $E_a$ ) característica. Os valores de  $E_a$  associados à condutividade iônica dos eletrólitos foram obtidos por regressão linear e assumindo a eq. I-6.

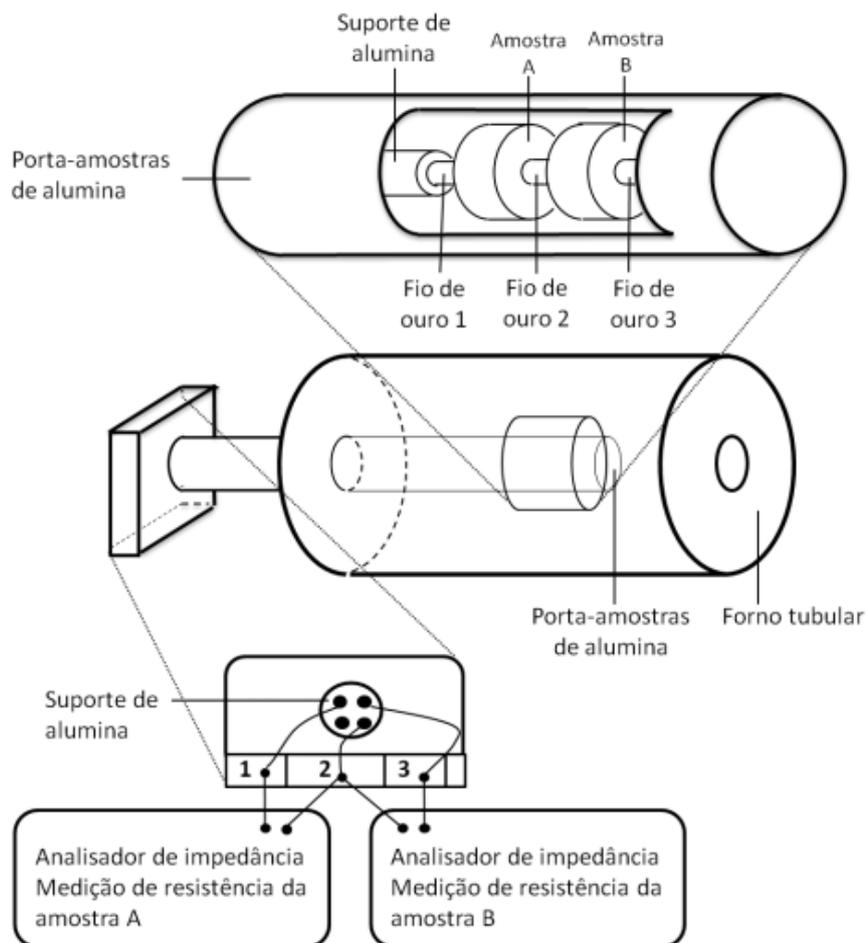
### 4.3. Dispositivos e metodologia experimental

As amostras foram conformadas com uma geometria cilíndrica de forma a assegurar que estas apresentavam faces paralelas e uma secção transversal bem definida. Os elétrodos foram aplicados por pintura com pasta de ouro (*Engelhardt*) e a sua consolidação feita por tratamento térmico a 600 °C, durante 15 minutos. Estas condições foram adotadas na medida em que permitem garantir a resistência mecânica dos elétrodos e que a resistência elétrica média entre vários pontos da superfície de cada eletrodo seja inferior a 1  $\Omega$ .

A configuração experimental inclui três elementos principais: um porta-amostras, um analisador de impedância e um forno. O porta-amostras é composto por um tubo de alumina, que contém no seu interior uma cânula cerâmica do mesmo material, na qual passam três fios de ouro, que garantem o contacto elétrico entre as amostras e o analisador de impedância e que permitem a medição de duas amostras em cada ciclo de aquecimento/arrefecimento. Duas molas metálicas mantêm o conjunto sob pressão, de modo a assegurar um bom contacto elétrico.

Após a montagem do porta-amostras, este é inserido na zona quente de num forno tubular (*Carbolite*). A extremidade oposta foi tapada com lã de caulino, para reduzir perdas térmicas e alargar a zona de temperatura uniforme dentro do forno. De forma a assegurar a rigorosa medição da temperatura das amostras foi necessário corrigir o desvio entre a temperatura do controlador e a temperatura na amostra. Esta correção foi feita através de uma calibração prévia no intervalo de temperaturas entre 200 e 600 °C com um termopar de cromel-alumel (tipo K) colocado na mesma posição da amostra durante as medidas.

As medidas de impedância foram feitas em condições isotérmicas entre 300 e 580 °C com um medidor de LCR HP 4284A (20 Hz – 1 MHz). Foram primeiro realizadas medidas em ar para identificação das composições com melhor comportamentos e, posteriormente, em atmosfera variável num lote selecionado de composições, segundo a sequência dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), oxigénio ( $\text{O}_2$ ) e azoto com 10 % de hidrogénio ( $\text{N}_2\text{-H}_2$ ). Todas as medidas foram realizadas sob um fluxo gasoso de cerca de 20 mL.min<sup>-1</sup>.



**Fig. II-7** – Esquema da montagem experimental utilizada para a realização das medidas de impedância. [31]

Após a conclusão do ciclo de atmosferas, as amostras foram moídas e enviadas para análise por FTIR-ATR, guardadas previamente em contentores plásticos selados com película de parafina, para evitar o contacto com a humidade do ar atmosférico.

## 5. Recozimento em diferentes atmosferas

De forma a obter mais informações sobre os fenómenos que ocorrem nestes materiais a altas temperaturas nas diferentes atmosferas e assim perceber os possíveis efeitos nas propriedades elétricas, efetuaram-se tratamentos térmicos de recozimento de amostras com 0,5 g, no mesmo dispositivo onde foram realizadas as medidas elétricas.

O recozimento foi feito a 580 °C, durante 1h, com uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Este tratamento foi aplicado às amostras de CGO<sub>NC/LC</sub>, HO<sub>NC/LC</sub>, YbO<sub>NC/LC</sub> e GOC<sub>NC/LC</sub>, com uma sequência de atmosferas CO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. As amostras utilizadas neste procedimento foram apenas sinterizadas, não tendo sido sujeitas a qualquer análise prévia suscetível de modificar a sua microestrutura, composição e propriedades. No final de cada tratamento, as amostras foram retiradas do forno a 300 °C, imediatamente pesadas numa balança analítica de precisão ( $\pm 0,0001$  g) e registada a sua massa, e voltadas a colocar no forno, a fim de prosseguir com o tratamento seguinte.





Relativamente ao compósito  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ , podemos constatar a presença de um sistema constituído por uma fase maioritária de  $\text{Ce}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ , não sendo possível identificar qualquer produto de reação. Em relação ao  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , podemos verificar que a fase maioritária corresponde ao dióxido de háfnio ( $\text{HfO}_2$ ), embora com alguns picos correspondentes ao  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ .

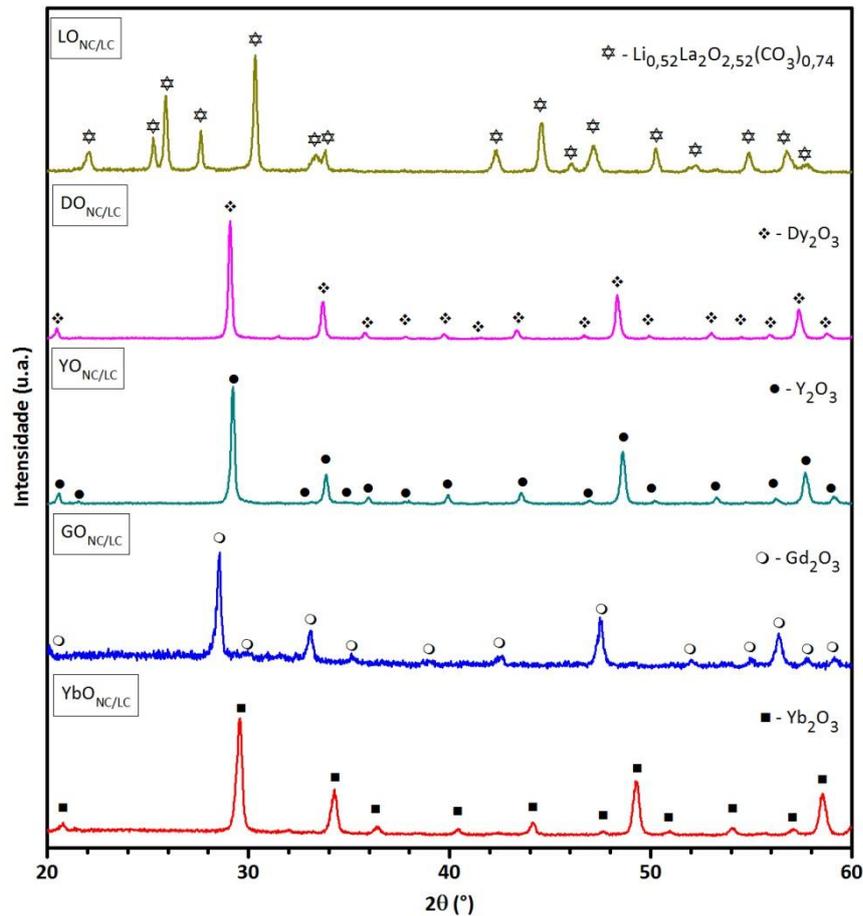
Quanto ao sistema  $\text{TO}_{\text{NC/LC}}$ , verifica-se a formação de  $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ , fase à qual pertencem a maioria dos picos. Foi ainda possível identificar a presença de  $\text{LiNaCO}_3$  e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Neste sistema é bem evidente a reatividade do óxido com os carbonatos, já que aparentemente não foi possível identificar nenhum pico correspondente ao  $\text{TiO}_2$ . A baixa intensidade relativa de todos os picos indicia baixos níveis de cristalinidade de todas as fases presentes.

Os resultados obtidos com os sesquióxidos de terras raras encontram-se representados na **Fig. III-2**, incluindo o compósito à base de ítria, já que as características químicas deste último óxido são semelhantes. Os espetros correspondentes aos compósitos  $\text{YbO}_{\text{NCLC}}$ ,  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{DO}_{\text{NC/LC}}$  apresentam como única fase cristalina os óxidos respetivos.

No compósito  $\text{LO}_{\text{NC/LC}}$  (**Fig. III-2**) foi identificado um produto de reação entre o óxido e o carbonato de lítio  $\text{Li}_{0,52}\text{La}_2\text{O}_{2,52}(\text{CO}_3)_{0,74}$ . Este foi já referido na literatura, ocorrendo em condições de baixa pressão parcial de  $\text{CO}_2$ . [66]

A indiscutível evidência de plena reatividade entre os carbonatos e o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{La}_2\text{O}_3$  determinou a descontinuidade do estudo destas misturas. Apesar de se observar uma extensa reação do  $\text{HfO}_2$  com os carbonatos, o correspondente produto de reação ( $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ ) pode até ser benéfico para a utilização final do compósito, já que este foi utilizado em membranas de separação de  $\text{CO}_2$  [74]. Sendo assim, optou-se por continuar também o estudo deste caso.

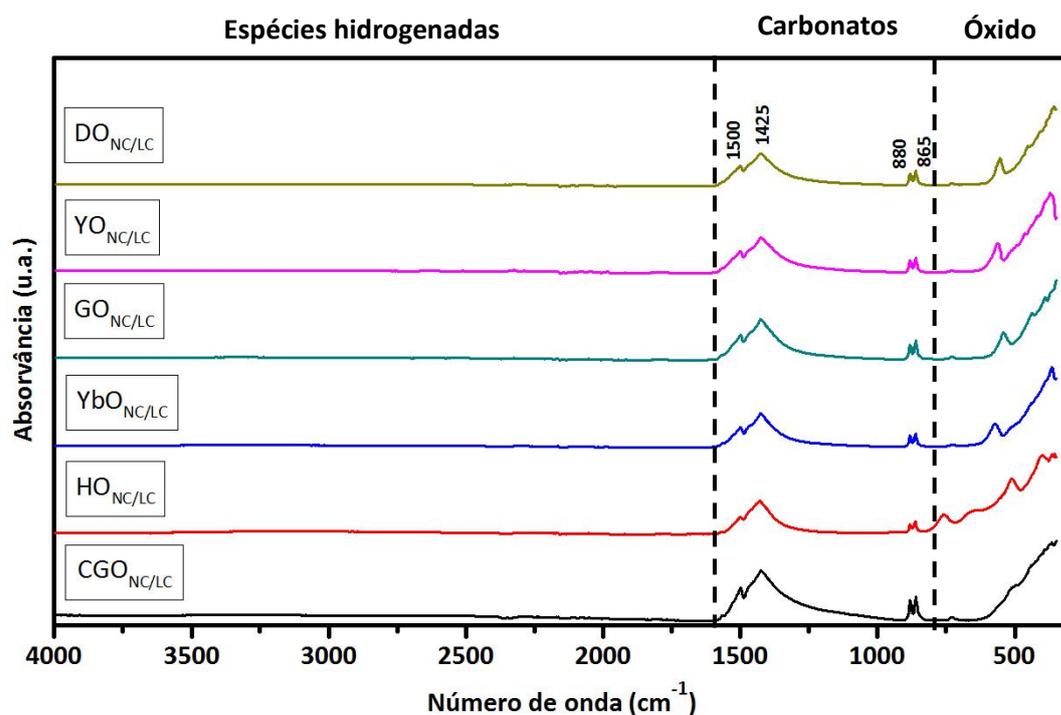
Em nenhum dos difratogramas é evidente a presença de picos relativos aos carbonatos, presumivelmente devido ao carácter predominantemente amorfo dos carbonatos após fusão, incluindo o misto (LNC), tornando a identificação desta(s) fase(s) difícil. O mesmo pode, de resto, suceder com eventuais produtos de reação no caso das misturas  $\text{YbO}_{\text{NCLC}}$ ,  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{DO}_{\text{NC/LC}}$ , que como se referiu não foram detetados por DRX.



**Fig. III-2** – Padrões de raios X obtidos para os compósitos com sesquióxidos de terras raras, após sinterização a 690 °C. As fases identificadas são: ■ –  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (JCPDS 01-075-6636); ○ –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (JCPDS 03-065-3181); ● –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (JCPDS 01-079-1716); ◆ –  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (JCPDS 01-086-1327); ☆ –  $\text{Li}_{0,52}\text{La}_2\text{O}_{2,52}(\text{CO}_3)_{0,74}$  (JCPDS 01-084-1965).

O despeite da possibilidade de algumas reações não detetáveis por raios X justificou uma segunda série de análises por FTIR-ATR e espectroscopia de Raman, realizadas com as misturas selecionadas. Na **Fig. III-3** encontram-se representados estes resultados para os compósitos de  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{DO}_{\text{NC/LC}}$ , sinterizados em ar a 690 °C.

Na **Fig. III-3** distinguem-se três zonas diferentes nos espectros: entre 3500 e 2400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à região onde se esperaria encontrar a resposta relativa a grupos funcionais de compostos hidrogenados e onde normalmente aparecem também as bandas características da água; entre 1600 e os 500  $\text{cm}^{-1}$ , dominada pela contribuição das ligações dos carbonatos; abaixo de 500  $\text{cm}^{-1}$ , que é a zona característica das bandas da ligação metal-óxido.

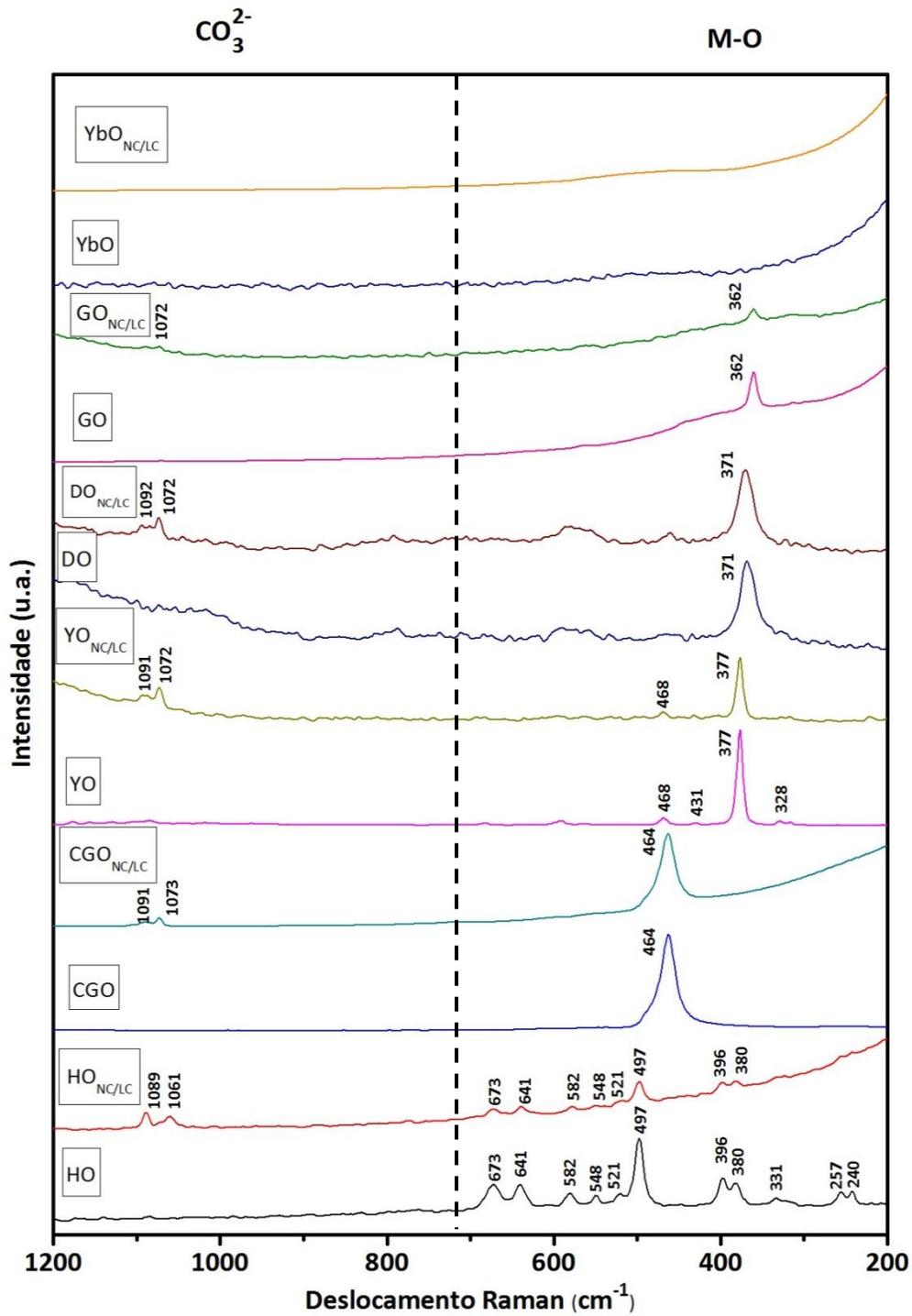


**Fig. III-3** – Espectros FTIR-ATR obtidos após sinterização a 690 °C.

Na zona de maior número de onda, é notória a ausência de qualquer banda, apesar de um ligeiro aumento da linha de base na região entre os 3500 e os 2400  $\text{cm}^{-1}$  (observado no  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ ) poder sugerir a presença de humidade residual ou de espécies hidrogenadas.

Para números de onda intermédios, observam-se as bandas de maior intensidade correspondentes aos carbonatos: entre 1500 e 1425  $\text{cm}^{-1}$  (de elevada energia, correspondentes ao alongamento das ligações O–C–O dos iões  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e entre 880 e 865  $\text{cm}^{-1}$  (de baixa energia, correspondentes à deformação das ligações O–C–O dos iões  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Na zona de menor número de onda, foram identificadas bandas correspondentes às ligações M-O, mas não foi possível uma correta interpretação devido à baixa intensidade do sinal. Por essa razão, os compósitos foram ainda caracterizados por espectroscopia Raman, mais sensível às ligações envolvendo os metais, e por isso com maior sensibilidade para detetar outros sinais eventuais da interação dos óxidos com os carbonatos. Estes espectros encontram-se apresentados na **Fig. III-4**.



**Fig. III-4** – Espectros Raman dos compósitos obtidos após sinterização a 690 °C e dos respectivos óxidos puros. As setas indicam os grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e as ligações M-O, com M=catião.

De um modo geral, os espectros Raman obtidos compreendem duas regiões: acima dos  $1000\text{ cm}^{-1}$ , onde é possível observar duas bandas relativas aos carbonatos (correspondentes aos grupos funcionais  $\text{CO}_3^{2-}$ ); abaixo dos  $500\text{ cm}^{-1}$ , onde é possível observar uma banda de maior intensidade para além de outras de intensidade mais baixa, ambas correspondentes à ligação M-O, exatamente à mesma frequência que se observa no espectro do óxido puro. No entanto, encontram-se algumas exceções e casos que merecem uma atenção mais detalhada.

No caso  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , não é visível qualquer banda tanto no óxido puro como no composto, pelo que se admite a eventual influência do comprimento de onda utilizado pelo aparelho de medida ( $1064\text{ cm}^{-1}$ ), que pertence à região do infravermelho. O  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  emite com muita intensidade nesta região, tendo-se possivelmente verificado um fenómeno de luminescência que se sobrepõe ao sinal Raman e poderá ter mascarado o sinal das ligações M-O. [75,76]

Nos restantes materiais, em que não se espera o efeito da luminescência, esta banda é visível, sendo que nos sesquióxidos ocorre para números de onda decrescentes com o aumento da massa atómica do elemento ( $\text{Y} < \text{Gd} < \text{Dy}$ ). Esta variação ao longo do período dos lantanídeos já foi documentada [75,76], tendo sido explicada com base no aumento da carga efetiva do núcleo que, ao atrair mais fortemente os eletrões do nível 4f, provoca uma contração do raio iónico do lantanídeo e aumenta a energia da ligação M-O. No entanto, no  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  a banda M-O aparece com menor intensidade relativa do que nos outros compostos e, sobretudo, as bandas relativas aos carbonatos quase desaparecem. Este efeito poderá indiciar alguma instabilidade química neste sistema, algo que será comentado posteriormente.

No que diz respeito ao  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , também não foi possível a identificação de bandas correspondentes à fase  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  identificada por DRX, pelo que a diversidade de bandas que podemos verificar no espectro são apenas correspondentes ao  $\text{HfO}_2$ . Dado que não foi possível encontrar qualquer informação na literatura relativamente ao  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , seria necessária a síntese individual desta fase, de forma a facilitar a comparação e diferenciação dos picos correspondentes ao óxido inicial e a este produto de reação com o lítio. A caracterização Raman utilizada neste trabalho não foi, portanto, suficientemente explorada de forma a identificar todas as espécies presentes, tornando-se necessária uma investigação mais pormenorizada, algo que não se enquadrava nos objetivos deste trabalho.

Apesar de não haver evidência estrutural da formação de produtos de reação nos compostos  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{DO}_{\text{NC/LC}}$ , a inspeção visual do aspeto macroscópico destas amostras após a sinterização

evidenciou a presença de bolhas na superfície e de grandes zonas de porosidade no interior. Isto leva a crer que tivesse ocorrido uma forte interação química nestes dois compósitos, o que não foi possível detetar pelas técnicas de caracterização anteriormente referidas. De facto, esta interação sugere a decomposição parcial dos carbonatos com libertação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. De acordo com o trabalho de Yamauchi *et al.* [65], a interação entre óxidos de terras raras e o carbonato de lítio é favorecida a altas temperaturas e em ar sintético (ausência de CO<sub>2</sub>), através da seguinte reação:



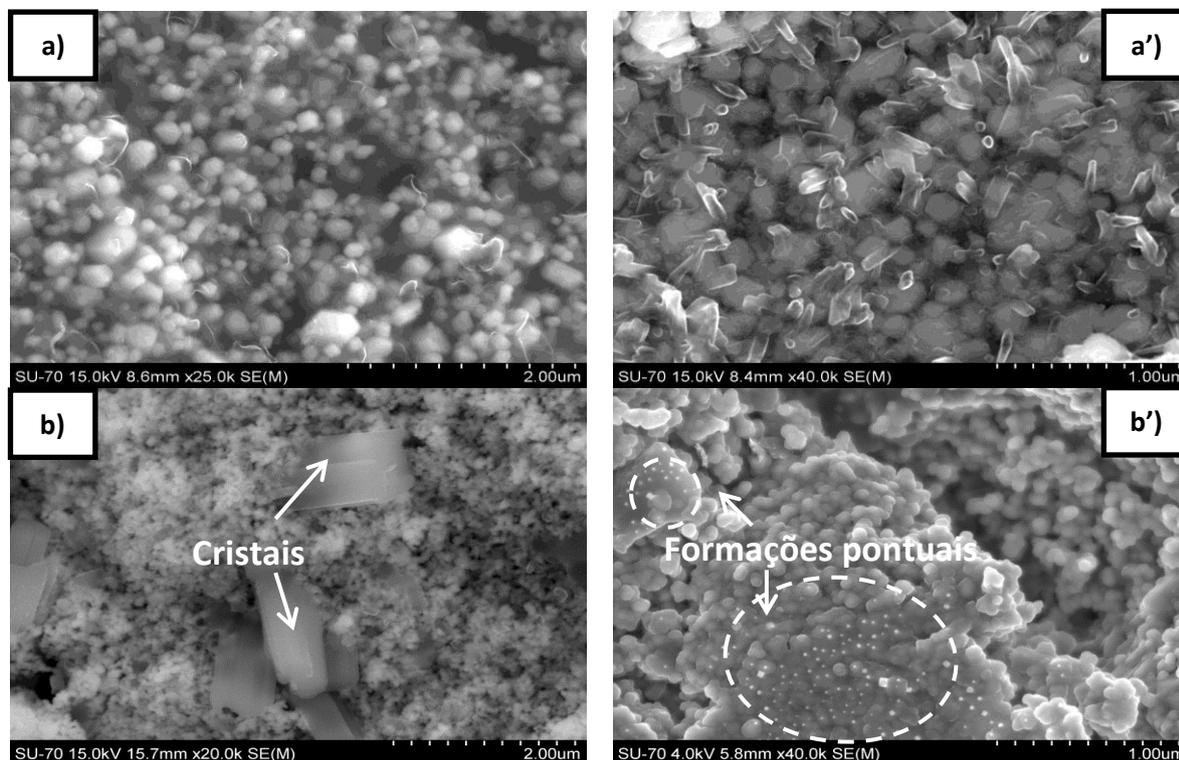
Estes resultados e a informação disponível na bibliografia [65] sugerem a importância do recurso a análises térmicas como ferramenta adicional de avaliação da reatividade entre fases. Contudo, atendendo à elevada volatilidade dos óxidos alcalinos e consequente risco de contaminação dos equipamentos de uso corrente no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, esta solução não se revelou viável.

## 2. Caracterização microestrutural

A caracterização da microestrutura foi realizada por MEV, colocando ênfase na avaliação da dispersão das fases e da porosidade. Atendendo ao elevado número de microestruturas a analisar, entendeu-se recomendável repartir as mesmas por diferentes figuras, seguindo uma lógica de associação derivada da usada na discussão sobre estabilidade química entre fases. Os resultados encontram-se assim apresentados nas **Fig. III-5** e **Fig. III-6**. As micrografias foram retiradas da superfície e da secção transversal dos eletrólitos sinterizados a 690 °C, após fratura ou polimento.

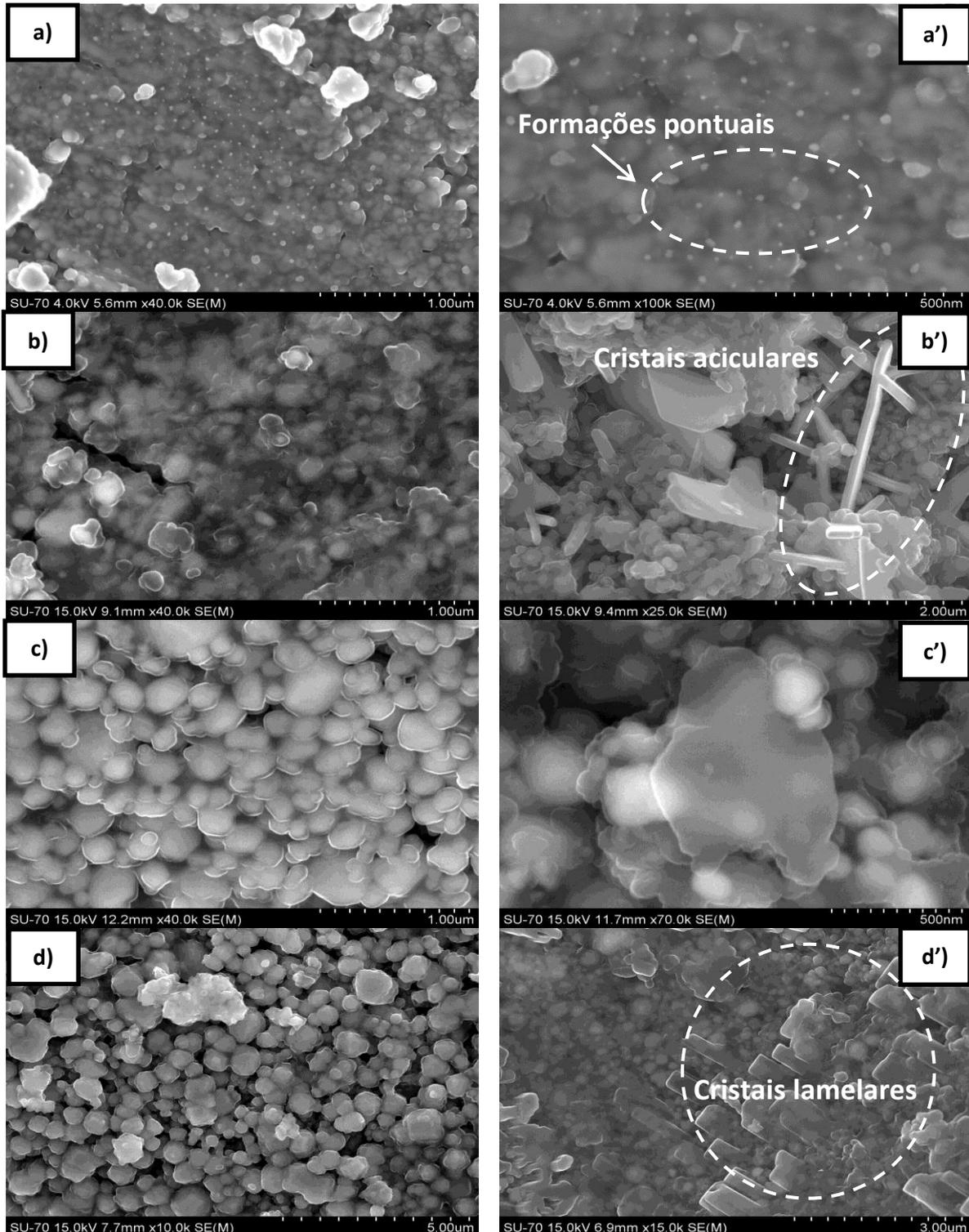
As micrografias obtidas para as amostras de CGO<sub>NC/LC</sub>, HO<sub>NC/LC</sub>, YbO<sub>NC/LC</sub> e GO<sub>NC/LC</sub> evidenciam as características típicas destes eletrólitos compósitos, em que os grãos do óxido (fase mais clara nas micrografias) se encontram dispersos de forma homogénea na matriz de carbonatos (mais escura). A baixa aglomeração das partículas, o reduzido tamanho de grão (submicrométrico ou mesmo nanométrico) e a dispersão aparente da fase cerâmica estão relacionadas com a baixa temperatura de sinterização (690 °C), muito inferior à normal temperatura de sinterização destes óxidos sólidos. De facto, o tamanho de partícula dos precursores mostrado na **Tabela II-1**, manifestamente superior ao sugerido nestas microestruturas, evidencia a presença de

aglomerados a influenciarem os resultados desta análise. Assim, nestes compósitos, a densificação é presumivelmente ajudada pela fase líquida que se forma aquando da fusão dos carbonatos. [7,31]



**Fig. III-5** – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos: a)  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após polimento), a')  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após polimento), b)  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após fratura) e b')  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após polimento). Assinalam-se algumas características específicas de algumas microestruturas.

Outro facto observado prende-se com a presença de cristais de variadas formas, com crescimento preferencial numa determinada direção, ou de pequenas formações dispersas na superfície dos carbonatos, que, muito provavelmente, resultam da interação da humidade com vestígios de óxidos de metais alcalinos, altamente higroscópicos, sempre presentes nestes sistemas. De facto, foi comprovado por EDE serem fases ricas em sódio (o lítio não é detectado por esta técnica), sendo a sua presença particularmente evidente nas amostras de  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  (**Fig. III-5 b**) e **b'**), **Fig. III-6 a'**), **b'**) e **d'**), respetivamente). Observações semelhantes em trabalhos anteriores reforçam a impressão de serem o resultado da interação com a atmosfera envolvente. [25,31,77]



**Fig. III-6** – Micrografias obtidas por MEV do composto de a) e a')  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após polimento), b)  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após fratura), b')  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  (vista de topo), c)  $\text{DO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após fratura), c')  $\text{DO}_{\text{NC/LC}}$  (vista de topo), d)  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  (vista de topo) e d')  $\text{YO}_{\text{NC/LC}}$  (secção transversal após fratura). Assinalam-se algumas características específicas de algumas microestruturas.

No que diz respeito aos compósitos  $DO_{NC/LC}$  e  $YO_{NC/LC}$ , podemos constatar nas imagens das **Fig. III-6 c) e d)**, obtidas no centro das amostras, a predominância da fase de óxido, o que sugere uma forte segregação de ambas as fases. De facto, as micrografias apresentadas nas **Fig. III-6 c') e d')**, que foram obtidas nos cantos da secção transversal, evidenciam regiões enriquecidas em carbonato. Esta observação a nível microscópico confirma as anteriormente mencionadas alterações de aspeto detetadas por simples inspeção visual, reforçando a ideia de ter ocorrido uma forte interação nestes dois compósitos. Retomando a explicação adiantada com base na **eq. III-1**, a formação de  $CO_2$  resultante da decomposição do carbonato no interior da amostra ocorre sob a forma de bolhas que ao saírem para o exterior da amostra, devido à pressão do gás, arrastam o fundido, que deste modo se acumula na periferia. Como este fundido está em princípio enriquecido no óxido do metal alcalino resultante da decomposição, este tenderá rapidamente a reagir com a humidade da atmosfera dando origem ao grande número de cristais lamelares observados nestas regiões. É, todavia, importante realçar que mesmo no interior da amostra existe ainda um filme fino de matéria aparentemente amorfa a recobrir as partículas de óxido. Embora seja impossível aferir a composição destas camadas devido à limitada resolução espacial do MEV/EDE (cerca de  $1 \mu m^3$ ), de acordo com o mecanismo de reação proposto (**eq. III-1**), esta fase amorfa poderá ser do tipo  $LiRO_2$ .

No capítulo seguinte, procederemos à descrição da caracterização elétrica em diferentes atmosferas dos eletrólitos compósitos. Dado que não foi possível obter compactos adequados para a realização de medidas elétricas em  $DO_{NC/LC}$  e  $YO_{NC/LC}$ , estes foram também excluídos do estudo, que prosseguiu baseado nas composições  $HO_{NC/LC}$ ,  $YbO_{NC/LC}$ ,  $GO_{NC/LC}$  e, como referência, também o  $CGO_{NC/LC}$ .

### 3. Caracterização elétrica

Embora divergindo do que foi a sequência de procedimentos realizada, optou-se por apresentar e discutir o compósito  $CGO_{NC/LC}$  em primeiro lugar, por ser o material mais estudado e amplamente referenciado na literatura, fornecendo o quadro de referência para o desempenho e propriedades elétricas dos novos materiais estudados.

A caracterização elétrica envolveu o estudo por espectroscopia de impedância, primeiro em ar e, posteriormente, em atmosferas de  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2-H_2$ . Por outro lado, como consequência da fusão da mistura de carbonatos alcalinos a cerca de  $500 \text{ }^\circ C$ , o comportamento elétrico destes

compósitos assume características completamente distintas acima e abaixo desta temperatura. Por este motivo, na discussão que se segue apresentam-se de forma sistemática conjuntos de resultados obtidos abaixo (300 °C) e acima desta temperatura (580 °C).

### 3.1. Compósito CGO<sub>NC/LC</sub>

A Fig. III-7 apresenta os espectros de impedância obtidos em diferentes atmosferas a 300 °C para um compósito CGO<sub>NC/LC</sub>.

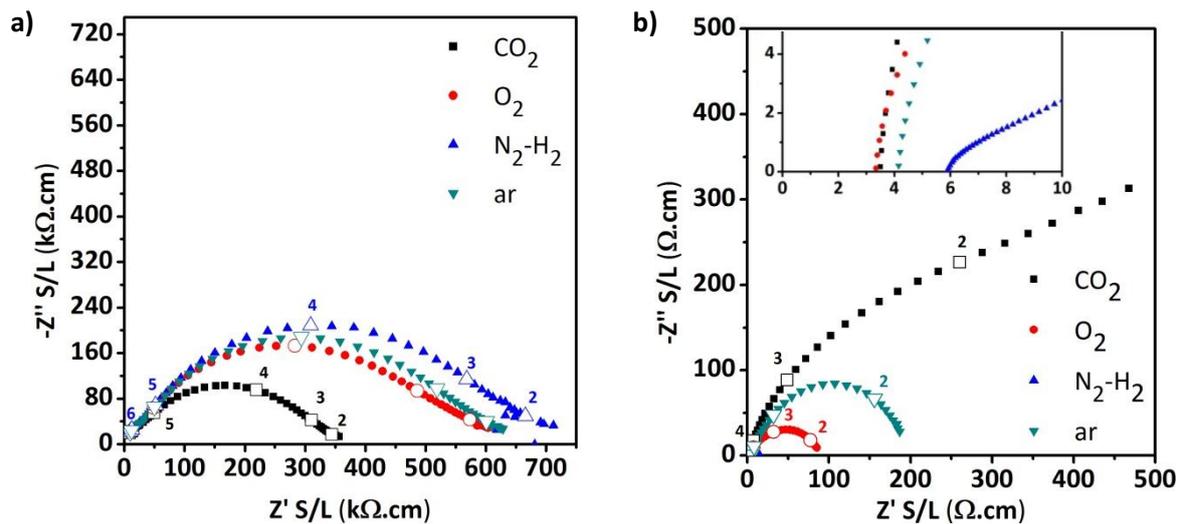


Fig. III-7 – Espectros de impedância obtidos em ar para o compósito CGO<sub>NC/LC</sub> a uma temperatura de: a) 300 °C; b) 580 °C, sucessivamente em atmosfera de ar, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, incluindo a ampliação da região da parte resistiva da impedância.

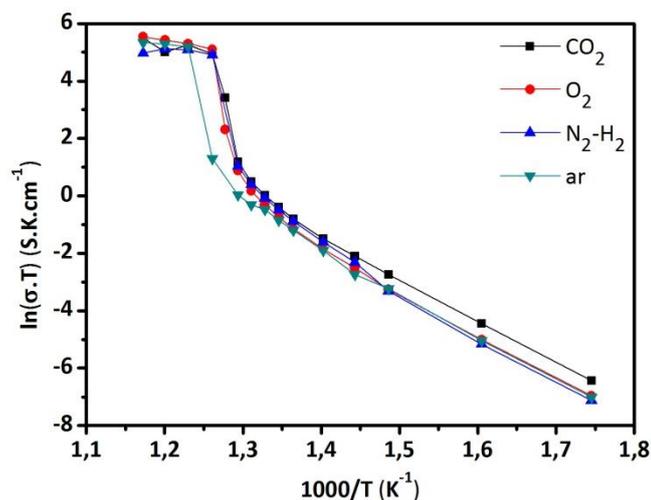
É evidente a presença dominante de um arco relativo ao comportamento em volume para todas as atmosferas. É igualmente visível uma significativa depressão em todos os arcos, adivinhando-se ainda a presença de um arco de pequena amplitude de alta frequência. Isto pode dever-se à sobreposição dos contributos da fase cerâmica e da fase de carbonatos, embora com domínio desta última, já que a presença de dois arcos distintos (associados ao grão a alta frequência e a fronteiras de grão a frequências mais baixas) seria normal no caso de um condutor iônico policristalino como o CGO. Uma fase amorfa normalmente deveria originar somente a presença de um arco.

A figura mostra ainda que, relativamente à atmosfera de ar, a impedância do material diminui significativamente na presença de CO<sub>2</sub>, aumentando ligeiramente em hidrogénio. Contudo, como

a frequência de relaxação é semelhante nos quatro casos, estas variações devem-se apenas a alterações da componente óhmica. Por outro lado, estas são sobretudo aparentes no semicírculo dominante, uma vez que os espectros estão praticamente sobrepostos nas altas frequências.

Conforme se detalha atrás no capítulo de métodos (**Capítulo II, secção 4.2.**), a alta temperatura apenas se observa a componente óhmica do eletrólito (a parte capacitiva diz toda respeito ao eléctrodo), que corresponde ao valor de  $Z'$  na intersecção com o eixo real a alta frequência (**Fig. III-7 b**). Relativamente ao comportamento a 300 °C, verifica-se que a resistividade do eletrólito diminui de forma extraordinária a alta temperatura, passando, de 300-650 k $\Omega$ .cm para 3-6  $\Omega$ .cm a 580 °C, devido à fusão dos carbonatos a cerca de 500 °C. Outra diferença é o desaparecimento do efeito positivo da atmosfera de CO<sub>2</sub>, sendo a resistência do eletrólito nestas condições muito semelhante à medida em O<sub>2</sub>, e ligeiramente inferior à medida em ar, mantendo-se um efeito negativo no caso do hidrogénio. Paralelamente, é interessante notar que o efeito da atmosfera na componente capacitiva do espectro, aqui exclusivamente devida aos processos de eléctrodo, é muito mais pronunciado do que na resistência do eletrólito. De facto, em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e ar, o espectro é constituído apenas por um arco bem definido, enquanto que para a atmosfera de CO<sub>2</sub> o arco de eléctrodo é aberto, sugerindo uma contribuição adicional de elevada amplitude a baixas frequências, cuja completa avaliação é impossível face ao intervalo de frequências disponível no equipamento de medição utilizado. Contudo, e tendo em conta o intervalo de frequências em que cada um dos fenómenos é identificado, parece razoável associá-los às duas etapas elementares típicas dos processos de eléctrodo: transferência de carga a alta frequência e difusão de espécies eletroativas a baixa frequência.

Conforme esperado, a dependência da condutividade em função da temperatura apresenta, em todas as atmosferas, a característica usual do comportamento destes compósitos, com um aumento brusco de condutividade perto da temperatura de fusão dos carbonatos (500 °C ou  $1000/T \approx 1,3 \text{ K}^{-1}$ ) (**Fig. III-8**). Abaixo e acima desta transição, o comportamento segue uma tendência típica de Arrhenius, apresentando uma baixa energia de ativação (entre 20 e 50 kJ.mol<sup>-1</sup>) a altas temperaturas, característica dos carbonatos fundidos, e um valor superior (entre 120 e 130 kJ.mol<sup>-1</sup>) a baixas temperaturas, próximo dos valores típicos para os carbonatos sólidos. [31,73]



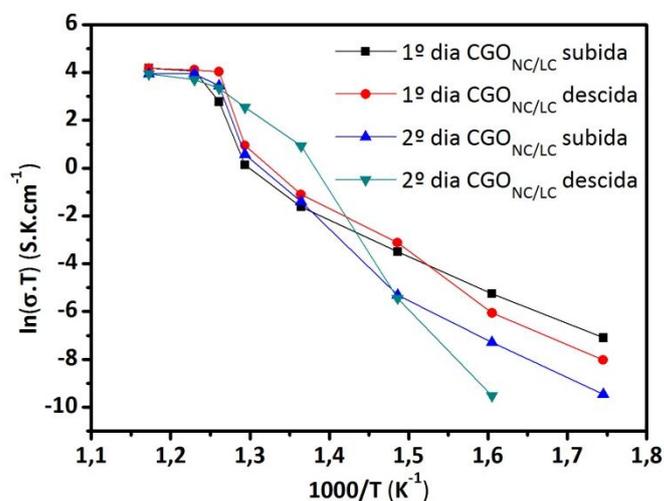
**Fig. III-8** – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, dos compósitos de CGO<sub>NC/LC</sub> em ar e de acordo com a sequência CO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

A figura sugere uma relativa proximidade de comportamento de todas as curvas presentes. Esta aparente semelhança resulta fundamentalmente da representação em escala logarítmica dos resultados e de estes se estenderem por várias ordens de grandeza. Contudo, conforme mostram os espetros de impedância, há diferenças significativas que também aqui se manifestam em três zonas: i. um certo afastamento da curva respeitante à atmosfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, com tendência a decrescer a condutividade na zona de alta temperatura; ii. a condutividade mais elevada em atmosfera de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas; iii. a região de transição entre os dois regimes de condutividade ocorre a uma temperatura ligeiramente superior em ar.

Os resultados apresentados nesta figura contrariam a tendência anteriormente encontrada de maior condutividade na presença de hidrogénio e pior na presença de dióxido de carbono [31], embora com variações globalmente muito modestas a alta temperatura. Além destas diferenças na magnitude do valor da condutividade em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, neste trabalho anterior a diferença entre as regiões de baixa e alta temperatura é muito menor. Esta observação pode indicar a influência de efeitos de natureza transiente não controlados em ambos os trabalhos, que requereram uma avaliação complementar.

Para o efeito, programou-se um conjunto de medidas de condutividade em H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em dois ciclos térmicos sucessivos de aquecimento/arrefecimento. Os resultados obtidos com estes ensaios encontram-se indicados na **Fig. III-9**. É sensível a degradação da condutividade durante o segundo ciclo de medidas, com diferenças mais acentuadas na região das baixas temperaturas. Estas

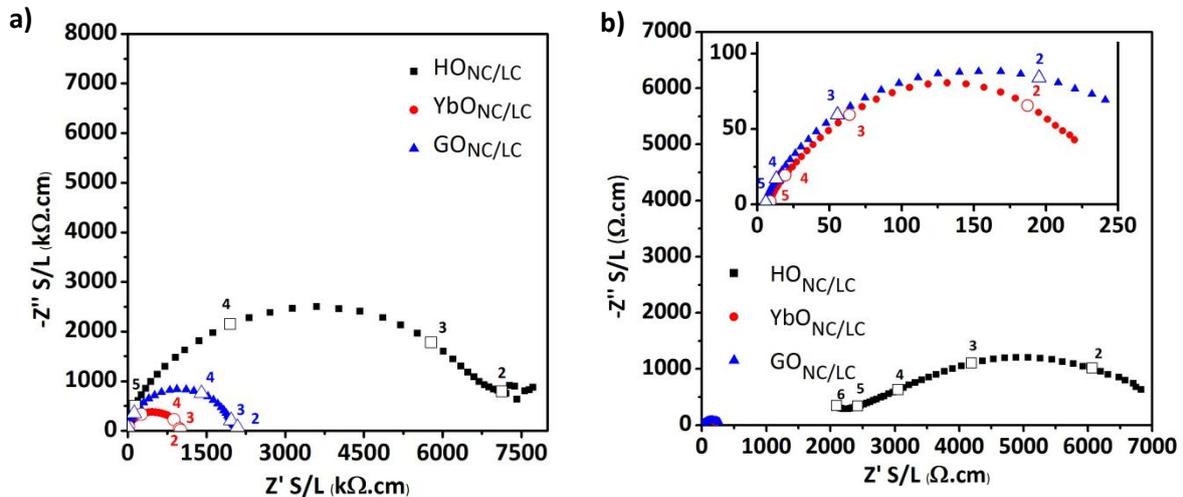
alterações podem estar relacionadas com eventuais transformações lentas do eletrólito por reação com o hidrogénio da atmosfera (sugerida anteriormente [32]), mas também com um possível efeito dos elétrodos, que não pode ser completamente descartado já que se constatou ainda uma degradação dos elétrodos depositados com o tempo, eventualmente por dissolução progressiva na fase líquida, a alta temperatura.



**Fig. III-9** – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas em ensaios consecutivos num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, do composto CGO<sub>NC/LC</sub> em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Em trabalho em curso [78], foi possível constatar que a reprodutibilidade de resultados depende ainda do tempo de armazenamento das amostras. Em trabalhos anteriores [31], foi também possível identificar sinais de provável formação de óxidos alcalinos após tratamento térmico a alta temperatura, seguida por lenta hidratação dos mesmos à temperatura ambiente, ainda que com amostras conservadas em condições protegidas (exsiccador com sílica gel). Todos estes resultados sugerem alguma cautela na análise comparativa dos resultados obtidos a baixa temperatura, onde o desvio de situações de equilíbrio termodinâmico é mais provável e onde a influência de espécies hidratadas é quase incontornável. Os resultados de alta temperatura (acima da fusão dos carbonatos) parecem globalmente mais coerentes e isentos da influência da história das amostras. Este último comentário, já que valida os resultados obtidos em condições de operação próximas das usadas em pilhas de combustível, permite algum conforto na discussão que se segue, embora torne igualmente evidente a necessidade de aprofundar o conhecimento existente sobre todos os eventuais mecanismos de degradação ou lenta reversibilidade nestes sistemas.

### 3.2. Compósitos $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ e $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$

A caracterização por espectroscopia de impedância dos compósitos de  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  iniciou-se em ar, de forma a obter uma primeira avaliação do comportamento global dos eletrólitos em condições experimentais mais simples, ao não envolver atmosferas controladas. A **Fig. III-10** apresenta espectros de impedância típicos obtidos nestas condições a baixa temperatura.

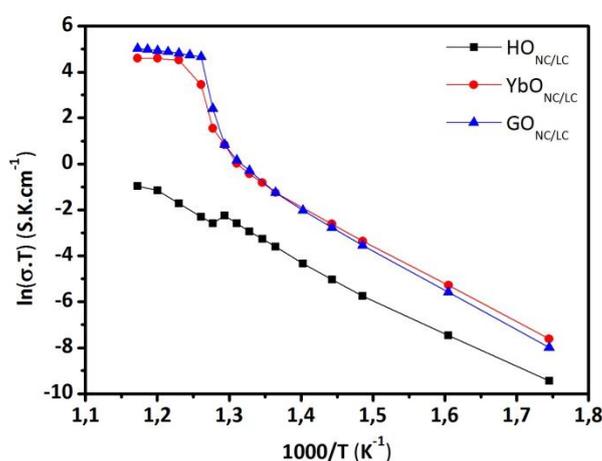


**Fig. III-10** – Espectros de impedância obtidos em ar para os compósitos  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  a uma temperatura de: a) 300 °C; b) 580 °C, incluindo a ampliação da região da parte resistiva da impedância.

A 300 °C, analisando a **Fig. III-10**, é evidente a presença de um único arco relativo ao comportamento em volume dos três eletrólitos apresentados. Contrariamente ao  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  (**Fig. III-7**), não é possível distinguir de forma clara eventuais arcos correspondentes à fronteira de grão dos óxidos, o que sugere um comportamento totalmente dominado pela resposta dos carbonatos. Este resultado é de algum modo esperado tendo em conta a reduzida condutividade de qualquer um destes óxidos puros em face das excelentes propriedades de transporte do CGO. [26,32] Em termos de resistividade, esta cresce de acordo com a sequência  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , embora este último apresente valores de resistividade muito superiores aos dois primeiros (cerca de 3,5 e 7 vezes em relação ao  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , respetivamente). Por outro lado, a resistividade do  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  (a menor dos três eletrólitos) é ainda ligeiramente superior à resistividade do compósito referência,  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ , o que pode dever-se à mencionada possível contribuição do CGO. A mesma sequência de resultados não é, porém, observada quando comparamos os espectros de alta temperatura, registando-se uma inversão das resistividades entre o  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  e o  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  (este agora mais resistivo) e também com um aumento substancial da resistividade do compósito  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , que é agora cerca de 200 vezes superior à dos baseados nos

sesquióxidos (**Fig. III-8**). A degradação evidente do comportamento elétrico do  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$  é seguramente devida à já mencionada decomposição de uma grande parte do carbonato e a concomitante formação de  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  (**Fig. III-1**). Deve notar-se ainda que mesmo os dois melhores eletrólitos apresentam uma resistividade ( $8\text{-}10 \Omega\cdot\text{cm}$ ) claramente superior à do  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  ( $4 \Omega\cdot\text{cm}$ ), o que mais uma vez reforça a ideia de que o CGO contribui de forma positiva para a condutividade do compósito. Estas diferenças, apesar de menores, estendem-se à amplitude do arco de elétrodo, que é aproximadamente 20 vezes maior no  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$  do que no  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , neste último caso virtualmente idêntico ao arco de elétrodo do  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  (**Fig. III-10**).

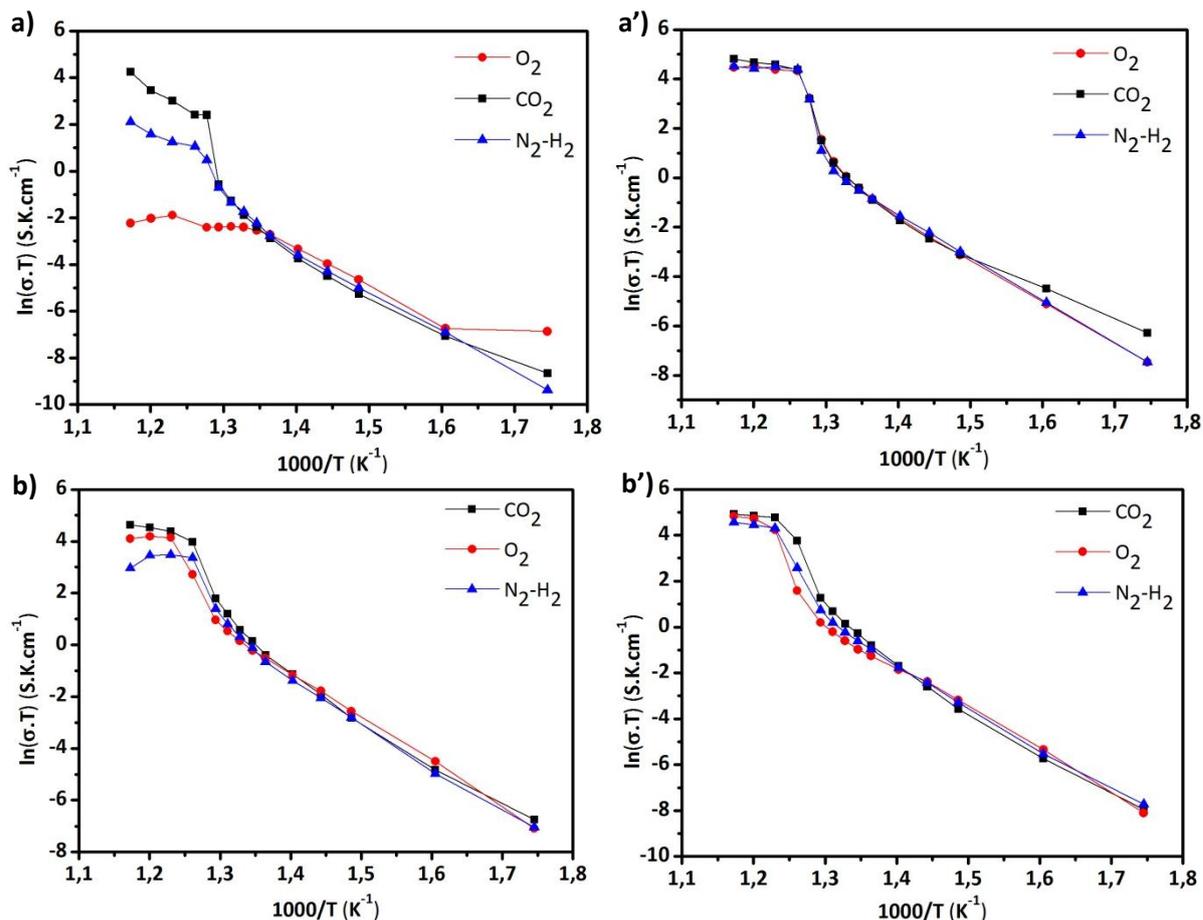
De forma a melhor compararmos os resultados relativos à dependência da temperatura da condutividade total, podemos observar as representações tipo Arrhenius presentes na **Fig. III-11**.



**Fig. III-11** – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, dos compósitos de  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ ,  $\text{YbO}_{\text{NCLC}}$  e  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$ , em ar.

A figura confirma a grande diferença em termos de condutividade entre os compósitos  $\text{YbO}_{\text{NCLC}}$  e  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  e o compósito  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , o que admitimos estar relacionado com a reatividade neste material.

Para avaliar o grau de reversibilidade da eventual decomposição dos carbonatos, ou de outras reações envolvendo a previsível libertação de dióxido de carbono, e o seu impacto nas medidas de condutividade foram realizados testes utilizando diferentes sequências de atmosferas:  $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$  e  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$ . A exposição ao hidrogénio foi sempre conservada como o último tratamento, tendo em conta as possíveis alterações da composição dos compósitos, associada à formação de espécies hidrogenadas, referidas oportunamente na **Secção 4**. Na **Fig. III-12** são apresentadas as curvas para os compósitos  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ .

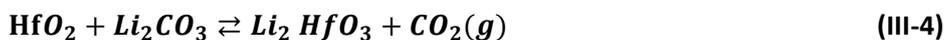


**Fig. III-12** – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, dos compósitos: a)  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , a')  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , de acordo com a sequência  $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$ ; b)  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , b')  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , de acordo com a sequência  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$ .

Através da análise da **Fig. III-12**, podemos de imediato concluir que existe uma reversibilidade quase total no caso do compósito  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ . De facto, no caso da sequência  $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$ , podemos constatar a recuperação em atmosfera de  $\text{CO}_2$  da zona de transição associada ao aumento brusco de condutividade a cerca de  $1000/T=1,3 \text{ K}^{-1}$  associada à fusão dos carbonatos, que está ausente nas medidas em  $\text{O}_2$ , e já estava nas medidas iniciais em ar (**Fig. III-8**). Isto leva a crer que a atmosfera de  $\text{CO}_2$  inverte o sentido da reação de decomposição dos carbonatos, normalmente favorecida a alta temperatura [65]:



influenciando igualmente a reação de formação de  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , presumivelmente segundo:

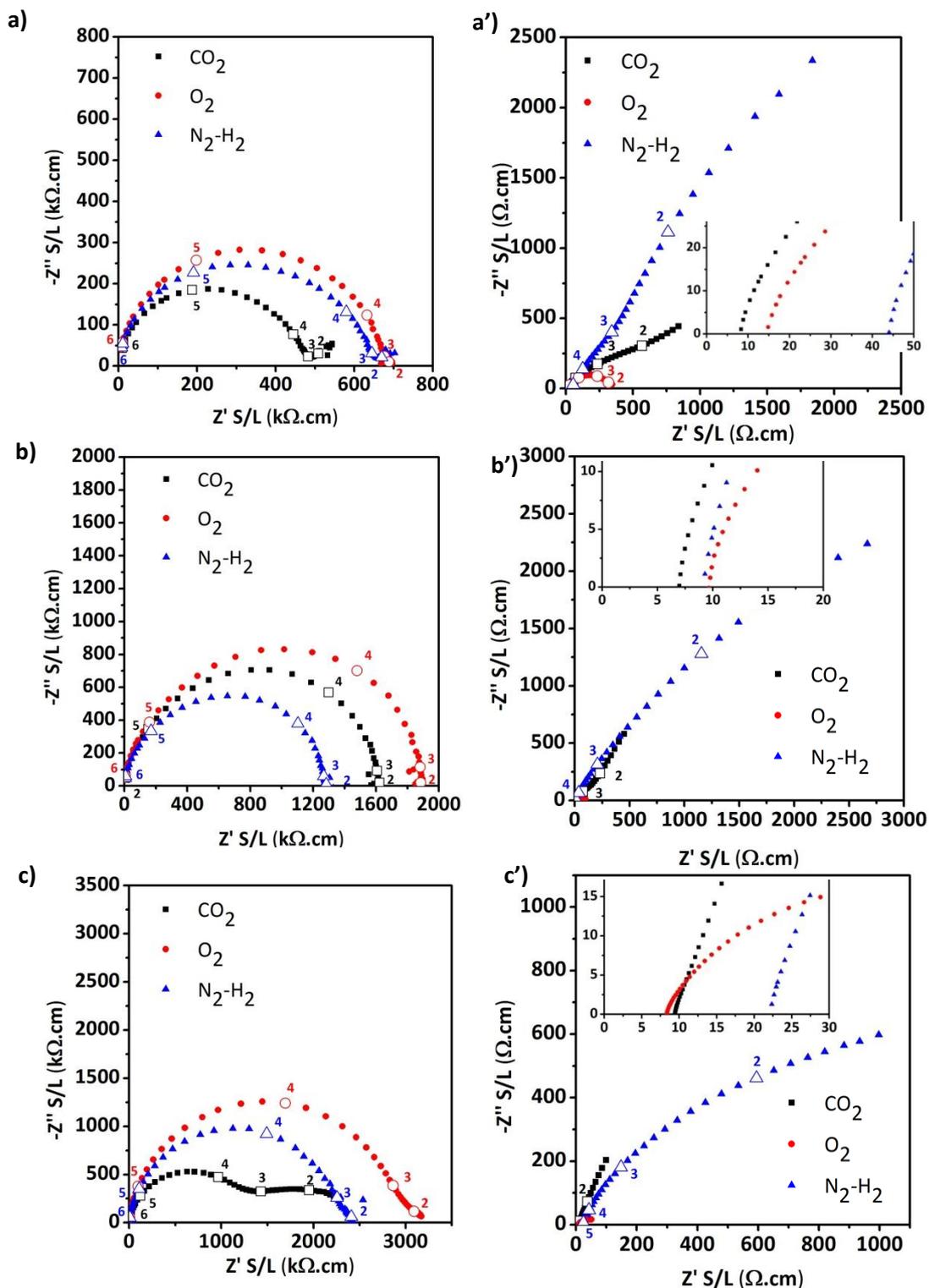


Os resultados sugerem também que a cinética desta reação deve ser suficientemente lenta até 580 °C, uma vez que a degradação da condutividade nas medidas posteriores em O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> é limitada, tomando como base de comparação os valores mínimos medidos em O<sub>2</sub> em primeiro lugar e numa amostra fresca sinterizada em ar, que de acordo com o DRX apresenta conversão parcial do HfO<sub>2</sub> em Li<sub>2</sub>HfO<sub>3</sub> (**Fig. III-1**).

Já relativamente ao compósito YbO<sub>NC/LC</sub>, parece não haver uma dependência tão evidente, o que pode dever-se à estabilidade química relativa entre as fases deste compósito. Esta observação faz salientar a importância da reatividade entre constituintes do compósito relativamente à conhecida decomposição simples dos carbonatos, embora mais lenta a estas temperaturas. Comum a ambos os ciclos, podemos ainda notar uma degradação evidente da condutividade em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> relativamente à atmosfera anterior. Tendo em conta o facto de a segunda sequência de atmosferas ter proporcionado uma maior estabilidade, esta foi retida na caracterização da condutividade em diferentes atmosferas dos compósitos HO<sub>NC/LC</sub>, YbO<sub>NC/LC</sub> e GO<sub>NC/LC</sub>. Na **Fig. III-13** são apresentados os espectros de impedância para estes materiais, a 300 e a 580 °C.

Analisando os espectros de impedância da **Fig. III-13 a), b) e c)**, obtidos a 300 °C, podemos constatar que, como observado em ar (**Fig. III-8**), todos os espectros (com uma exceção apenas, que abordaremos adiante) apresentam um único semicírculo dominante em todas as atmosferas. Note-se a já mencionada melhoria do HO<sub>NC/LC</sub> em CO<sub>2</sub>, cujo valor de resistividade em ar de 7500 kΩ.cm desce para níveis da ordem de 500-700 kΩ.cm, semelhantes aos encontrados no CGO<sub>NC/LC</sub> (**Fig. III-7**). Os espectros de GO<sub>NC/LC</sub> evidenciam uma tendência análoga mas, neste caso o espectro em atmosfera de CO<sub>2</sub> apresenta duas contribuições com frequências de relaxação diferentes. A contribuição de maior magnitude aparece a alta frequência com a relaxação a cerca de 10<sup>4</sup> Hz. Sendo esta frequência semelhante à observada no fenómeno dominante nas restantes atmosferas e em todos os outros materiais testados, pode-se assumir aqui uma natureza semelhante para esta contribuição no caso do GO<sub>NC/LC</sub>. Já o segundo semicírculo, apresenta uma relaxação a cerca de 100 Hz, sendo que a clara diferença de frequências de relaxação sugere tratar-se de dois processos em série, sendo o de baixa frequência muito provavelmente de natureza interfacial. Contudo, o esclarecimento da natureza deste fenómeno não parece óbvio uma vez que só foi identificado em CO<sub>2</sub> e não há nenhuma outra evidência (DRX, FTIR-ATR, Raman ou MEV/EDE) que sugira a presença de uma segunda contribuição resistiva. Note-se que os espectros do HO<sub>NC/LC</sub>, que em princípio devem refletir uma mistura heterogénea de Li<sub>2</sub>HfO<sub>3</sub> e carbonato, apresentam apenas um semicírculo. Este comportamento de algum modo anómalo

pode estar relacionado com o bloqueio de determinadas espécies iônicas na interface eletrólito-elétron.

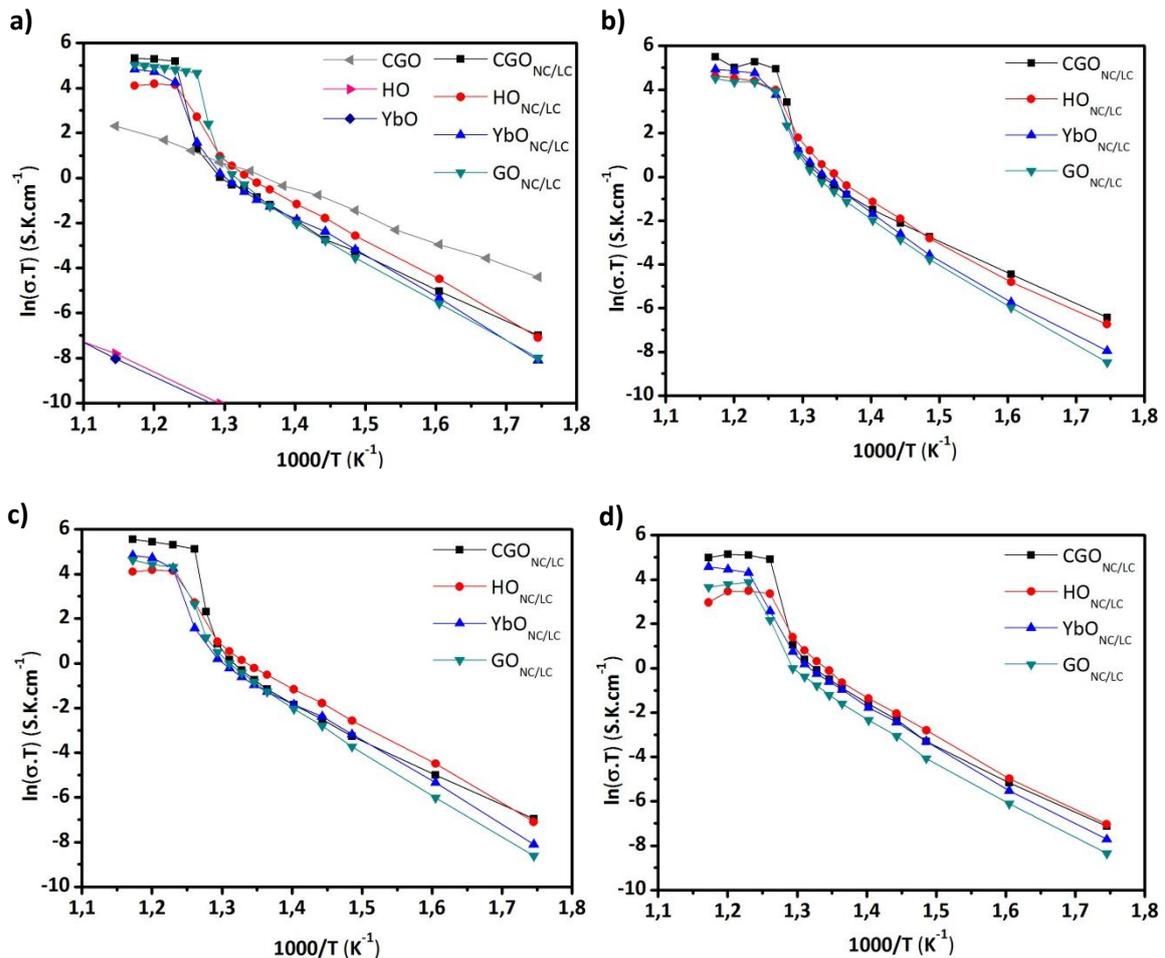


**Fig. III-13** – Espetros de impedância obtidos de acordo com a sequência  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$  para amostras de: a) e a')  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , b) e b')  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  e c) e c')  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$ , respectivamente a uma temperatura de  $300$  e  $580^\circ\text{C}$ , incluindo a ampliação da região da parte resistiva da impedância.

Nos três materiais, a atmosfera de  $O_2$  conduz a um óbvio aumento da resistividade, que no caso do  $HO_{NC/LC}$  estará em primeiro lugar relacionado com a formação do  $Li_2HfO_3$  (**eq. III-4**), e nos restantes casos com a descarbonatação simples (**eq. III-3**), uma vez que não apresentam evidência forte para a existência de produtos de reação. Por último, refira-se uma aparente inversão na tendência geral do efeito do hidrogénio, que no caso (e apenas neste caso) do  $YbO_{NC/LC}$  conduz à impedância mais baixa das três atmosferas testadas. Como se mencionou atrás, esta tendência foi também relatada em trabalhos anteriores [31], tendo sido associada ao aparecimento de condução protónica e à formação de espécies hidrogenadas, eventualmente catalisada pela fase óxido. Um argumento semelhante poderá explicar o efeito agora observado com a itérbia. De facto, a alta temperatura (580 °C, **Fig. III-13 a')**, **b')** e **c')**) a resistividade em hidrogénio é agora superior e quase igual à medida em  $O_2$ , o que poderia dever-se ao desaparecimento da especulada componente protónica devido à menos favorável formação de espécies hidrogenadas ou hidratadas a alta temperatura.

De forma geral, a alta temperatura, a resistividade em  $CO_2$  continua a ser a mais baixa, embora apresentando valores muito semelhantes aos medidos em oxigénio. No caso do  $GO_{NC/LC}$  a resistividade medida em oxigénio é até menor, o que sugere uma alteração na mobilidade ou natureza dos transportadores iónicos. Além disto, a impedância de eléctrodo medida nestas condições é, a exemplo do observado com o  $CGO_{NC/LC}$ , claramente a mais baixa das três atmosferas, o que é uma clara indicação de que é a falta desta espécie que está na origem da cauda capacitiva observada a baixa frequência nos espetros em  $CO_2$  e  $H_2-N_2$  (**Fig. III-13**), e que temos associado a um processo de difusão, resultante da escassez de espécies eletroativas. [72]

De resto, a 580 °C (**Fig. III-13**), podemos constatar que os espetros obtidos em  $O_2$  são semelhantes aos obtidos em ar (**Fig. III-10**), consistindo somente num único semicírculo, enquanto para as atmosferas de  $CO_2$  e  $N_2-H_2$ , o arco de eléctrodo é aberto a baixa frequência, sendo na generalidade dos casos identificável uma segunda contribuição de muito maior amplitude. A racionalização dos efeitos conjugados da composição da fase óxido e das condições exteriores de temperatura e atmosfera revela-se um exercício de grande complexidade. Para melhor compreendermos o efeito da fase óxido em função da temperatura, encontra-se representada na **Fig. III-14** a comparação das condutividades de todos os materiais por atmosfera, incluindo também a condutividade em ar dos óxidos  $CGO$ ,  $HfO_2$  e  $Yb_2O_3$ .



**Fig. III-14** – Representações tipo Arrhenius das condutividades, obtidas num intervalo de temperaturas entre 300 e 580 °C, de todos os materiais em atmosferas de a) ar, b) CO<sub>2</sub>, c) O<sub>2</sub> e d) N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

A figura mostra que nas quatro atmosferas a condutividade acima da temperatura de transição de todos os novos compósitos é inferior à do material de referência, o que pode ser visto como resultado da maior condutividade do CGO face aos demais óxidos. No entanto, esta hipótese implicaria que o mesmo se observasse a baixa temperatura de forma ainda mais evidente. Tendo em conta a energia de ativação dos compósitos (sempre superior a 120 kJ.mol<sup>-1</sup>) e os valores de condutividade da condução do CGO puro, isto não se verifica de forma óbvia.

Focando a análise no intervalo de alta temperatura, a mais relevante do ponto de vista tecnológico, observa-se que as diferenças entre os vários materiais são maiores nos valores medidos em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> e ar/O<sub>2</sub>, sendo claramente menores em CO<sub>2</sub>. Este resultado está obviamente relacionado com as alterações composicionais associadas à decomposição dos carbonatos e reatividade em atmosferas pobres em CO<sub>2</sub> e/ou ricas em hidrogénio, mencionadas ao longo deste trabalho. Estas alterações podem levar a alterações morfológicas importantes que por sua vez

podem ter um efeito direto na resistência do material, podendo ser ambígua a aferição de que material pode apresentar condutividade superior. Por exemplo, os compósitos com hafnia foram sinterizados em ar, o que acarreta a formação do  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , que é posteriormente revertida durante a medida em  $\text{CO}_2$ , mas sem se saber exatamente o grau de reconversão. Por outro lado, sendo um processo que envolve a saída e entrada de  $\text{CO}_2$  gasoso, a formação de bolhas pode ter um efeito irreversível na estabilidade do esqueleto cerâmico ou na interface eletrodo-eletrólito. Estes tipos de efeitos podem ser suficientes para que a condutividade do  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$  em  $\text{CO}_2$  seja inferior à dos compósitos  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , ou para explicar a inesperada dependência negativa com o aumento da temperatura observada em ar/ $\text{O}_2$ , e que manifestamente se agrava em  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . De facto, é nos resultados obtidos em  $\text{N}_2\text{-H}_2$  a alta temperatura que os desvios são maiores à tendência esperada, verificando-se inclusivamente no compósito  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  de referência.

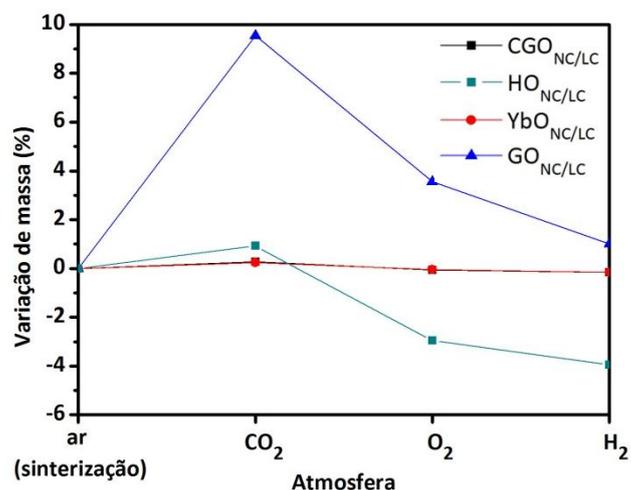
Este conjunto resultados permite também constatar a grande variabilidade da condutividade do compósito baseado na gadolína. O compósito  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  apresenta uma condutividade em ar comparável à do  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  e do  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , que é muito dependente da atmosfera, particularmente em  $\text{O}_2$  e em  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . Este comportamento sugere uma eventual instabilidade química que, apesar de não detetada pelas técnicas de caracterização estrutural, é suficientemente importante para afetar as propriedades elétricas, habitualmente muito mais sensíveis a pequenas alterações composicionais e microestruturais do que outras propriedades. Voltar-se-á ao comportamento deste material na secção seguinte. Em contrapartida, os compósitos de  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  e de  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  apresentam um melhor desempenho tendo em conta a dependência direta da estabilidade química dos eletrólitos compósitos e as propriedades elétricas.

A comparação dos valores de condutividade de todos os compósitos a alta temperatura com os valores das condutividades das fases constituintes acentua a ideia de domínio da fase carbonatos sobre o óxido, já que a primeira possui condutividade muito superior à segunda neste intervalo de temperaturas, aproximando-se dos valores obtidos para o compósito. No caso do  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ , existindo percolação da fase cerâmica, aceitável dada a proporção deste óxido no compósito, e atendendo ao comportamento mecânico destes materiais acima da temperatura de fusão dos carbonatos (com preservação da forma das pastilhas, mesmo sujeitas a pressão no dispositivo experimental de medição) haverá possivelmente uma contribuição adicional de iões óxido para o transporte de carga. Contudo, não é possível distinguir o arco correspondente à fronteira de grão, mesmo a baixas temperaturas, como resultado da contribuição da fase de carbonatos alcalinos.

#### 4. Estabilidade em diferentes atmosferas

Após a análise do efeito da atmosfera circundante nas propriedades elétricas dos materiais compósitos, verificou-se a ocorrência de uma degradação das propriedades elétricas, especialmente na atmosfera de  $N_2-H_2$ . Foram, por isto, realizadas análises FTIR-ATR a cada compósito depois de finalizada a sequência de tratamentos térmicos, na tentativa de verificar a existência de compostos formados durante a exposição. De facto, conforme trabalhos anteriores [31], a atmosfera  $N_2-H_2$  permite obter valores de condutividade superiores aos das restantes, o que poderia estar relacionado com a formação de espécies hidrogenadas durante a exposição a esta mistura gasosa. Contudo, da análise dos resultados obtidos após a exposição ao ciclo de atmosferas, e comparando-os com os realizados após sinterização, foi constatada a ausência de compostos hidrogenados, que absorvem no intervalo  $3500-2400\text{ cm}^{-1}$ , verificando-se apenas a presença das bandas relativas aos carbonatos. Esta informação pode ser consultada no **Anexo**.

Na ausência de resultados suficientemente conclusivos para a justificação da degradação das propriedades elétricas, tornou-se necessário proceder a uma abordagem diferente na caracterização destes compósitos. Deste modo, submetem-se amostras sinterizadas a um ciclo de recozimento em diferentes atmosferas, mantendo-se a sequência  $CO_2 \rightarrow O_2 \rightarrow N_2-H_2$ . Estas amostras foram pesadas após exposição a cada atmosfera. Note-se que a massa inicial de cada compósito foi considerada apenas após a sinterização em ar, já que se pretendeu evitar desvios relativos à presença de orgânicos (devido à moagem) e de humidade. Evidentemente, este tipo de procedimento não invalida a possibilidade de alguma perda de peso durante a sinterização determinada por decomposição ou reatividade entre fases. Este estudo foi conduzido com os compósitos  $CGO_{NC/LC}$ ,  $HO_{NC/LC}$ ,  $YbO_{NC/LC}$  e  $GO_{NC/LC}$ , e os resultados encontram-se apresentados na **Fig. III-15**.

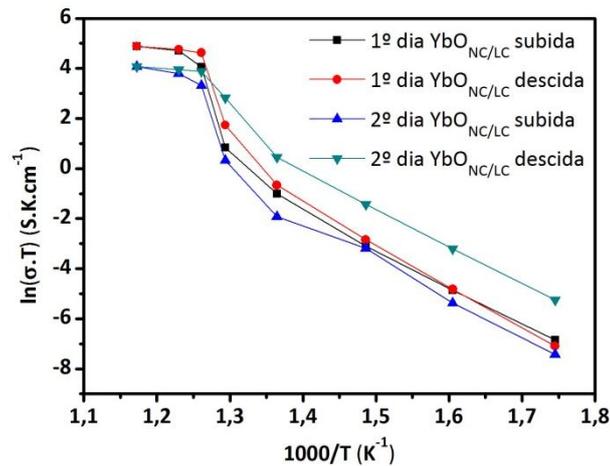


**Fig. III-15** – Evolução da massa da amostra sinterizadas (ar), recozidas de a cordo com a sequência  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{-H}_2$ .

Da evolução da massa das amostras podemos inferir um ponto comum: um aumento de massa com a exposição à atmosfera de  $\text{CO}_2$  e uma diminuição logo de seguida até ao final da sequência, pouco perceptível nos compósitos  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , muito acentuada no caso do  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  e do  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ . Isto vem confirmar a recuperação dos carbonatos após reação ou decomposição parcial, evidenciada nos resultados de caracterização elétrica já apresentados. Também justifica o desempenho elétrico inferior dos últimos dois compósitos, já que apresentam uma maior variação gravimétrica. De facto, segundo Scaccia *et al.* [48], o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é utilizado como aditivo para a diminuição da corrosão em elétrodos à base de níquel nas PCCF. O mesmo reage com o  $\text{CO}_2$  formando  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , embora neste trabalho não se tenha confirmado a formação desta fase. Isto pode explicar o fenómeno observado na **Fig. III-13 c)**, onde se observam dois semicírculos para a atmosfera de  $\text{CO}_2$ . É possível a formação desta fase junto à superfície das amostras, já que corresponde à zona mais exposta a esta atmosfera com o respetivo impacto nas propriedades elétricas. Por outro lado, este composto tenderá a decompor-se a cerca de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , pelo que na sequência das medidas realizadas, a fase já não está presente no início das medidas em  $\text{O}_2$  a  $580\text{ }^\circ\text{C}$ .

Em relação à amostra de  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , que foi o compósito que apresentou uma notável dependência das propriedades elétricas com a composição da atmosfera circundante, verifica-se um comportamento muito semelhante ao do  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$ , perfeitamente aceitável dada a comprovada instabilidade química do mesmo.

Os resultados anteriores permitiram confirmar o  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$  e o  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  como os compósitos mais estáveis na gama exigente de condições de trabalho imposta, mas são insuficientes para justificar os valores de condutividade mais baixos em atmosfera de  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . No primeiro caso, foi já comentada a existência de diversos factores que influenciam o comportamento elétrico dos compósitos, nomeadamente as pequenas mas sensíveis alterações composicionais e microestruturais decorrentes de tratamentos térmicos e exposição à humidade ambiente. Analisado que foi o comportamento do  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ , procedeu-se agora à avaliação da estabilidade e/ou efeitos de histerese no segundo tipo de compósitos, em amostras sujeitas a dois ciclos de subida e descida de temperatura em dias consecutivos, com exposição à atmosfera de  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . Na **Fig. III-16** encontram-se as usuais representações tipo Arrhenius para este caso.



**Fig. III-16** – Representação tipo Arrhenius das condutividades totais em  $\text{N}_2\text{-H}_2$ , no intervalo de temperaturas de 300 a 580 °C, para o compósito  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ .

Em relação ao 1º dia da experiência, podemos afirmar que existe quase plena reversibilidade no comportamento elétrico do  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$ , estando as variações de valores dentro do que se poderá qualificar como dispersão normal de resultados experimentais. Contudo, as medições relativas ao 2º dia merecem uma atenção mais detalhada. O compósito de  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  revelou uma degradação bem mais evidente para todo o intervalo de temperaturas no 2º dia. Importa ainda registar que a permanência da amostra entre dias consecutivos a baixa temperatura e em condições redutoras deverá ter provocado alguma alteração, já que no novo ciclo de subida e descida se observa uma aparente melhoria de condutividade no arrefecimento, contrariamente ao observado na subida de temperatura. Conjugando todos estes resultados, torna-se claro que a estabilidade destes eletrólitos compósitos é algo ainda merecedor de uma investigação mais cuidada.

## 5. Comentários finais

O presente trabalho teve como ponto de partida a escolha de diferentes óxidos com diferentes características químicas, na tentativa de modificar a interface óxido-sal e a possível condução protônica nesta região. Todavia, no decorrer do trabalho foram encontradas fortes evidências de reação entre os dois constituintes dos compósitos. Por esta razão, foi dada especial relevância à avaliação da estabilidade química destes, que monopolizou grande parte do esforço de investigação. Procurar-se-á agora conjugar a informação analisada, salientando os aspectos principais dos resultados obtidos e confrontando-os com a informação disponível na literatura.

A estabilidade química entre constituintes dos compósitos estudados pode ser abordada recorrendo a dois tipos de lógicas distintas. Uma encontra-se relacionada com o raio iônico do catião (e com o comprimento da ligação M-O), aplicável ao conjunto de sesquióxidos utilizado, admitindo que potencialmente originariam um mesmo tipo de produtos de reação (por exemplo, oxicarbonatos de Li e terras raras) com afinidades estruturais, em que a dimensão do maior catião poderá influenciar a estabilidade deste tipo de produto de reação. É evidente que esta abordagem só é válida neste pressuposto, já que para diferentes produtos de reação, com distintas características estruturais, prevalecerão outros critérios que não a dimensão da terra rara.

A outra abordagem aproxima-se da ideia inicial em que se apoiou este trabalho e corresponde a uma análise do caráter ácido-base dos óxidos. Esta abordagem permite-nos já incluir os dióxidos estudados. Os dados apresentados na **Tabela III-1** permitem-nos sumariar a informação mais relevante e fundamentar a discussão que se segue.

Relativamente à primeira hipótese, encontra-se uma tendência monótona na série  $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Dy}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{Yb}_2\text{O}_3$ , também CGO, com a reatividade decrescente neste sentido, embora o  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  se desvie desta tendência. Importa contudo referir que a presente avaliação da extensão de reatividade envolve alguma incerteza já que em alguns casos não foi possível identificar produtos de reação por DRX, somente se verificando libertação gasosa não quantificada. No trabalho de Yamauchi *et al.* [65] sobre a reatividade do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  com terras raras, foi observado que esta é favorecida para valores da distância M-O superiores, o que implica maiores catiões, resultado coerente com o agora sugerido.

**Tabela III-1** – Características químicas ( $\alpha$  e caráter de acidez) [59] e estruturais (raio iônico) [79] dos óxidos e catiões utilizados no trabalho, e reatividade apresentada.

Óxido	$\alpha$ (Smith)	Caráter	Raio do catião (coordenação 6 (8), pm)	Reatividade
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6,5	Básico	90 (102)	Sim
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6,1		103 (116)	Sim
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,0	Anfotérico	94 (105)	Sim
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-4,7		91 (103)	Sim
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-4,5		87 (99)	Não
CGO	-2,7 <sup>(1)</sup>		87 (97) <sup>(1)</sup>	Não
HfO <sub>2</sub>	(0,1) <sup>(2)</sup>	Ácido	71 (83)	Sim
TiO <sub>2</sub>	0,7		61 (74)	Sim

(1) – considerou-se o valor do Ce<sup>4+</sup>; (2) - considerou-se o valor de  $\alpha$  do ZrO<sub>2</sub>.

De modo a abordarmos a segunda hipótese, iremos analisar a lista de óxidos caso a caso, por ordem crescente de acidez, reservando para um comentário final os dois casos de aparente estabilidade química.

Os óxidos La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, básicos, apresentaram uma clara instabilidade química durante os tratamentos térmicos, apesar de no caso do YO<sub>NC/LC</sub> só ter sido detetada reação pela observação de forte libertação gasosa durante o processamento térmico das amostras, critério limitado, como se referiu anteriormente.

No caso dos óxidos anfotéricos, o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelou-se instável neste meio aquando das medições elétricas e exposição do compósito a diferentes atmosferas. De facto, este óxido, tal como a maioria dos óxidos das terras raras, é normalmente considerado um aditivo interessante para aumentar a atividade química de espécies iónicas envolvendo oxigénio (óxido, superóxido, ...), por aumento da basicidade do meio. Já no caso do compósito com Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sabe-se que este reagiu com base em informação semelhante ao que aconteceu com o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aqui reforça-se a sua proximidade com o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na sequência de acidez do conjunto de óxidos estudados. Relativamente aos óxidos ácidos, HfO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, é evidente a extensão da reatividade avaliada por DRX.

Os compósitos à base de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de CGO apresentaram-se, assim, como os únicos óxidos aparentemente estáveis no fundido de carbonatos, não só em ar, mas também nas restantes atmosferas. De acordo com estes resultados, parece razoável relacionar-se a reatividade química nos compósitos com base no comportamento ácido-base do óxido, o que apontaria para uma janela estreita de compatibilidade com o fundido. Na realidade, fica por esclarecer a substancial diferença de comportamentos observada entre o Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos anfotéricos, com raio

iônico semelhante e vizinhos muito próximos em escala de acidez. Fica igualmente por esclarecer a possível existência de um mecanismo de lixiviação seletiva do Gd do CGO, atendendo ao comportamento individual do  $Gd_2O_3$  no fundido. A verificar-se, isto poderá significar que o transporte por ião óxido nos compósitos com CGO poderá sofrer uma evolução negativa ao longo do tempo, por perda do dopante que confere a condutividade iônica à matriz cerâmica.

O segundo grande conjunto de resultados obtidos neste trabalho diz respeito à caracterização eletroquímica, que nos permitiu aceder a alguma informação interessante em termos de condutividade global do compósito e comportamento na interface eletrólito-atmosfera. Em relação a estas propriedades, embora em termos meramente especulativos, a diferente forma e magnitude dos arcos de elétrodo merece desde já alguns comentários.

Em primeiro lugar, estamos na presença de um conjunto de compósitos onde somente num caso se verifica condutividade iônica substancial (por iões óxido) assegurada pela fase cerâmica (CGO). Em todos os restantes casos estamos na presença de óxidos com condutividades muito modestas, predominantemente eletrónicas ou mistas, dependendo dos exatos níveis e tipos de impurezas na rede. A acrescentar a este facto, temos ainda diferentes níveis de reatividade entre carbonatos e óxidos, com um máximo no caso do  $HfO_2$ . Conjugando todos estes aspetos, o único ponto de aparente união em termos de comportamento eletroquímico, consiste na presença de uma fase de carbonatos alcalinos, mais ou menos preservada e contínua. Isto sugere que a impedância em todas as atmosferas deverá refletir o comportamento dominante desta fase de carbonatos. Assim se poderia explicar a observação genérica de menor impedância de elétrodo na presença de oxigénio. Isto explica a convergência de comportamentos, mas não explica a superioridade em termos de comportamento de elétrodo na presença de oxigénio. O papel determinante de espécies iónicas envolvendo oxigénio no processo catódico de pilhas de carbonatos fundidos vem sendo destacado há muito na literatura. Aparentemente, são estas espécies que se combinam com o dióxido de carbono para originarem a formação do ião carbonato. [11] Assim, o fornecimento dos iões óxido parece ser determinante em termos cinéticos, mais do que o fornecimento de  $CO_2$ , sempre disponível na interface com os carbonatos, ainda que em quantidades diminutas, fruto da decomposição dos mesmos.

Já a presença de hidrogénio originou duas condições distintas: impedância de elétrodo mínima no compósito  $CGO_{NC/LC}$ ; muito elevada em todos os restantes casos. A redução parcial do cério tetravalente a trivalente é acompanhada por um aumento de condutividade eletrónica que poderia contribuir para este efeito, já que se cria um percurso eletrónico paralelo ao transporte

iônico. Qualquer ensaio simples de exploração da resposta de circuitos elétricos elementares envolvendo condutividade eletrônica paralela à iônica permite concluir que esta situação se salda numa redução da impedância aparente de eletrodo. Usa-se aqui intencionalmente a expressão aparente, já que um mesmo valor de impedância de eletrodo, com e sem condutividade eletrônica em paralelo, aparecerá com diferentes amplitudes de arco, mesmo preservando todos os parâmetros associados ao processo de eletrodo.

O maior desafio coloca-se em relação à análise dos resultados em atmosfera de  $\text{CO}_2$ . Uma interpretação racional da observação nestas condições pode passar pela exclusão do compósito  $\text{HO}_{\text{NC/LC}}$ , por corresponder à condição de reatividade máxima. Relativamente aos compósitos  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  e  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ , as impedâncias de eletrodo são próximas em amplitude mas principalmente semelhantes em forma, incluindo um arco de eletrodo com duas curvaturas distintas, correspondendo a duas influências distintas em termos de cinética, globalmente mais favorável no compósito  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ . O compósito  $\text{GO}_{\text{NC/LC}}$  surge assim como caso excepcional. Por um lado, apresenta a que parece ser a menor de todas as impedâncias em  $\text{CO}_2$  (com base no intervalo de frequências disponível), por outro não revela o modelo de curvatura variável característico dos espetros antes comentados (o arco parece apresentar um único tipo de curvatura), que se deveria relacionar com o comportamento intrínseco da fase carbonatos, menos influenciada pelas características dos óxidos. Contudo, esta moderada impedância de eletrodo na presença de Gd poderá refletir somente a abundância de iões oxigênio no fundido, como tal favorecendo o processo de eletrodo nesta atmosfera rica em  $\text{CO}_2$ . Isto é suportado pela já mencionada utilização deste material como aditivo nos carbonatos, com influência positiva na velocidade do processo catódico em pilhas de carbonatos fundidos. [47] Ainda a este propósito, importa referir que a menor de todas as impedâncias de eletrodo na presença de oxigênio parece ser igualmente a verificada na presença de Gd. Confirma-se assim a influência positiva do Gd no processo de eletrodo (certamente no fundido), ainda que a fase (óxido) se revele instável neste meio.

Analisadas as características da impedância de eletrodo, importa agora olhar para os valores de condutividade do compósito nas diferentes condições. Em todas as composições estudadas verifica-se uma tendência geral de comportamento em função da atmosfera: observam-se melhores resultados para as atmosferas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  e piores para  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . A diferença de condutividades a alta temperatura, apesar de não muito significativa, indica uma certa degradação de desempenho ao longo da sequência de atmosferas.

Tomando como referência os resultados obtidos com o compósito  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ , verificou-se com surpresa que os mesmos não retratavam a evolução antes relatada para condições idênticas. De facto, em trabalho anterior sobre um sistema em tudo idêntico [31], constatou-se que a condutividade em hidrogénio era tendencialmente superior a todas as outras, desaparecendo a variação brusca normalmente verificada para temperaturas  $1000/T = 1,3 \text{ K}^{-1}$ . Uma pesquisa na literatura sobre esta mesma situação permite encontrar tendências contraditórias entre a melhoria de condutividade [14] ou degradação [80]. Isto justificou uma análise mais atenta em relação a esta situação, nomeadamente a tentativa de identificação de potenciais problemas de equilíbrio lento entre atmosfera e amostra.

Os resultados da avaliação da estabilidade em  $\text{N}_2\text{-H}_2$  sugerem sempre uma degradação dos materiais quando expostos a esta atmosfera, particularmente dos eléctrodos de ouro. Isto permite-nos questionar se a explicação para a diminuição da condutividade elétrica se encontra relacionada com a interação do eletrólito com a amostra ou se é cumulativamente um problema relacionado com os eléctrodos. Deste modo, torna-se necessário um estudo destes materiais com outros eléctrodos, eventualmente típicos de células eletroquímicas afins.

## Conclusões e propostas de trabalho futuro

O trabalho realizado permitiu tirar algumas conclusões, deixando também em aberto um conjunto de problemas que justificariam trabalho adicional futuro. Listam-se aqui alguns dos aspetos merecedores de maior atenção.

A identificação dos transportadores de carga e mecanismos de condução era um dos objetivos centrais deste trabalho, com particular destaque para a eventual condução protónica através das interfaces. Não foi contudo possível concluir este estudo por duas ordens de razões. Primeiramente, a reatividade apresentada pela maioria dos sistemas originou fenómenos de reatividade química entre fases do compósito e/ou com a atmosfera envolvente, com consequente impacto na medição das propriedades elétricas, o que tornou impossível a sua correlação com quaisquer mecanismos de condução iónica. Para além deste facto, a solução experimental inicialmente concebida para aceder a informação fiável sobre a importância das espécies transportadoras de carga (cromatografia em fase gasosa combinada com eficiência faradaica) esteve inoperante por avaria de um componente do cromatógrafo, situação só agora resolvida.

A reatividade identificada nos vários materiais originou a já mencionada dificuldade em prosseguir o estudo na direção inicialmente prevista mas acabou por permitir uma abordagem complementar igualmente interessante. A interação entre materiais não segue uma lógica simples de acidez-basidade, já que óxidos com características próximas se comportaram de forma distinta e óxidos com características distintas (ácidos e básicos) reagiram de igual modo. Contudo, de entre todos os materiais estudados, apenas o  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  se revelou promissor não só pela elevada estabilidade química e física, mas também porque apresentou níveis de condutividade muito idênticos ao do  $\text{CGO}_{\text{NC/LC}}$ . Neste caso, trata-se de um par de óxidos com características anfotéricas muito próximas, que parecem delimitar o domínio de soluções viáveis.

O comportamento dos materiais nas diferentes atmosferas confirmou uma forte interação dos carbonatos com o meio envolvente, levando a fenómenos de degradação por perda de  $\text{CO}_2$  e consequente impacto negativo na condutividade. A esta situação soma-se a formação potencial de oxicarbonatos de terras raras, que acentua a complexidade da química destes sistemas. Contudo, existe uma coerência de comportamento no qual a condutividade atinge normalmente um máximo em atmosferas ricas em  $\text{CO}_2$  e um mínimo em  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . A degradação evidente destes

materiais quando expostos a hidrogénio, somada aos resultados contraditórios encontrados nos trabalhos já relatados exige maior atenção. Em particular, torna-se indispensável o recurso a técnicas quantitativas de avaliação da reatividade ou decomposição dos carbonatos.

De todo este trabalho, resulta uma nova e importante contribuição para o conhecimento das pilhas de combustível de eletrólitos compósitos. Se até agora a informação encontrada na literatura apontava para a céria e suas soluções sólidas como raro exemplo de estabilidade química face aos carbonatos, foi aqui demonstrada a possibilidade de utilizar o  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  como matriz alternativa para os eletrólitos compósitos. Reforça-se, assim, a motivação para uma investigação mais profunda sobre este óxido na sua utilização em eletrólitos compósitos. Também a falta de estabilidade do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  em carbonatos fundidos, recomenda uma atenção especial em relação à sustentabilidade da condução por iões óxido em compósitos com CGO, face à eventual lixiviação seletiva do Gd desta solução sólida.

A reação entre óxidos e carbonatos permitiu também a identificação de alguns materiais que se revelaram como quimicamente compatíveis com o fundido, como tal suscetíveis de ensaio como matriz cerâmica. De entre os casos estudados, dois sistemas merecem atenção no futuro: o  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , usado em membranas de permeação de  $\text{CO}_2$ , e o  $\text{Li}_{0,52}\text{La}_{2,52}(\text{CO}_3)_{0,74}$ .

Uma parte substancial dos problemas encontrados em termos de estabilidade de compósitos foi identificada na ausência de  $\text{CO}_2$ . Trata-se de uma verificação com interesse potencial para alguns tipos de dispositivos (e.g., pilhas de combustível a operar exclusivamente com ar e hidrogénio), mas também é verdade que noutras aplicações (e.g., pilhas com reciclagem de  $\text{CO}_2$  entre ânodo e cátodo ou membranas de separação de  $\text{CO}_2$ ) se poderá encontrar uma estabilidade acrescida, potenciando o interesse tecnológico de algumas soluções menos estáveis nos ensaios agora relatados.

Grande parte da atenção em termos de caracterização eletroquímica destes compósitos tem estado centrada na componente óhmica, dedicando-se menos atenção aos processos de elétrodo. Os presentes resultados apontam para um papel muito importante do oxigénio na cinética do processo de elétrodo, mas também justificam um olhar mais atento em relação a esta realidade, já que as impedâncias associadas aos processos de elétrodo revelaram diferenças substanciais em compósitos envolvendo óxidos com modesta condução iónica.

Tendo em conta a instabilidade química da maioria dos materiais apresentados, justificar-se-ia um estudo modificando a composição do sal (e.g., ou por aditivos ou por alteração mais radical com

recurso a outros sistemas como os fluoretos, boratos, fosfatos, entre outros, alguns potenciais condutores protônicos), mantendo a composição característica do óxido (CGO). Seria, evidentemente, também necessário aferir da respetiva compatibilidade química.

A aparente estabilidade química e desempenho elétrico do compósito  $\text{YbO}_{\text{NC/LC}}$  merecem ainda o aprofundamento de alguns aspetos. Pelas suas características estruturais, o  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  convenientemente dopado pode ser condutor por protões ou iões óxido, o que abre uma via ainda inexplorada de estudo do efeito da manipulação do comportamento elétrico do óxido com preservação da sua acidez/basicidade. Em particular, soluções sólidas no sistema  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  poderão originar uma capacidade invulgar de alteração das características da matriz cerâmica dentro da aparente janela de estabilidade química que tem estes dois óxidos como limite, recuperando a possibilidade de testar a ideia original que esteve na base deste trabalho.

Aferir da importância dos mecanismos de transporte recorrendo a técnicas como a eficiência faradaica ou utilizando elétrodos seletivamente bloqueadores de transportadores iónicos, de forma a quantificar os diferentes números de transporte iónico, constitui uma necessidade incontornável no sentido de conhecer em maior detalhe o efeito de variações composicionais e microestruturais neste transporte. A avaliação dos melhores compósitos em condições de trabalho, nomeadamente numa pilha de combustível, de forma a aferir os níveis de potência atingidos e respetiva estabilidade em testes de envelhecimento, justifica-se como complementar em termos de caracterização dos eletrólitos.

Ficaram por esclarecer os potenciais comportamentos dos compósitos à base de óxidos como o  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Por essa razão, justificar-se-ia proceder à sinterização dos mesmos em atmosfera de  $\text{CO}_2$ , na tentativa de contrariar o aparente processo de descarbonatação. Se estáveis, concluir a sua caracterização como referido para os restantes materiais.

O eventual papel de espécies envolvidas nos processos de solubilização do oxigénio e do dióxido de carbono no fundido merece também atenção pelo relevo que pode ter em termos de processo de elétrodo. Isto poderia ser conseguido recorrendo a técnicas específicas de titulação conhecidas da literatura.



## Referências bibliográficas

- [1] Dicks, A. – “Molten carbonate fuel cells”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **8**, 379-383 (2004).
- [2] Andújar, J. M. & Segura, F – “Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2309-2322 (2009).
- [3] Appleby, A., Foulkes, F. – “Fuel cell handbook”, 5<sup>th</sup> Edition, EG&G Technical Services, Parsons, Inc. (2000).
- [4] Amado, R., Fernando, L., Garrido, F., Medeiros, M. – “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações”, *Química Nova* **30**, 189-197 (2007).
- [5] Zhu, B., Liu, X., Zhu, Z., Ljungberg, R. – “Solid oxide fuel cell (SOFC) using industrial grade mixed rare-earth oxide electrolytes”, *Electrochemistry Communications* **33**, 3385-3392 (2008).
- [6] Bruijn, F. – “The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications”, *Green Chemistry* **7**, 132 (2005).
- [7] Wang, X., Ma, Y., Zhu, B. – “State of the art ceria-carbonate composites (3C) electrolyte for advanced low temperature ceramic fuel cells (LTCFCs)”, *International Journal of Hydrogen Energy* (em publicação, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.096>).
- [8] Fan, L., Wang, C., Chen, M., Di, J., Zheng, J., Zhu, B. – “Potential low-temperature application and hybrid-ionic conducting property of ceria-carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 9987-9993 (2011).
- [9] Kirubakaran, a., Jain, S. & Nema, R. K. – “A review on fuel cell technologies and power electronic interface”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2430-2440 (2009).
- [10] Singhal, S. – “Zirconia electrolyte-based solid oxide fuel cells”, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 9898-9902 (2001).
- [11] McPhail, S., Aarva, A., Devianto, H., Bove, R., Moreno, A. – “SOFC and MCFC: Commonalities and opportunities for integrated research”, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 10337-10345 (2010).

- [12] Zhu, B. – “Next generation fuel cell R & D”, *International Journal of Energy Research* **30**, 895-903 (2006).
- [13] Zhu, B., Mat, M. – “Studies on dual phase ceria-based composites in electrochemistry”, *International Journal of Electrochemistry Science* **1**, 383-402 (2006).
- [14] Benamira, M., Ringuede, A., Hildebrandt, L., Lagergren, C., Vannier, R-N., Cassir, M. – “Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II – An electrochemical insight”, *International Journal of Hydrogen Energy* (em publicação, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.062>).
- [15] Zhu, W., Xia, C., Ding, D., Shi, X., Meng, G. – “Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes”, *Materials Research Bulletin* **41**, 2057-2064 (2006).
- [16] Di, J., Chen, M., Wang, C., Zhenga, J., Fana, L., Zhu, B. – “Samarium doped ceria-(Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources* **195**, 4695-4699 (2010).
- [17] Zhu, B., Liu, X., Sun, M., Ji, S., Sun, J. – “Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Solid State Sciences* **5**, 1127-1134 (2003).
- [18] Tang, Z., Lin, Q., Mellander, B., Zhu, B. – “SDC-LiNa carbonate composite and nanocomposite electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2970-2975 (2010).
- [19] Zhu, B. – “Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications”, *Journal of Power Sources* **114**, 1-9 (2003).
- [20] Song, S., Jang, S., Han, J., Yoon, S., Nam, S., Oh, I., Lim T. – “Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells”, *Journal of Power Sources* **196**, 9900-9905 (2011).
- [21] He, B., Zhao, L., Song, S., Jiang, Z., Xia, C. – “Ni-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with stabilized zirconia electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 5589-5594 (2011).

- [22] Huang, J., Mao, Z., Liu, Z., Wang, C. – “Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes”, *Electrochemistry Communications* **9**, 2601-2605 (2007).
- [23] Wang, X., Ma, Y., Raza, R., Muhammed, M., Zhu, B. – “Novel core-shell SDC/amorphous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs”, *Electrochemistry Communications* **10**, 1617-1620 (2008).
- [24] Zhao, Y., Xia, C., Wang, Y., Xu, Z., Li, Y. – “Quantifying multi-ionic conduction through doped ceria-carbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis”, *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 8556-8561 (2012).
- [25] Ferreira, A., Soares, C., Figueiredo, F., Marques, F. – “Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3704-3711 (2011).
- [26] Benamira, M., Ringuedé, A., Albin, V., Vannier, R., Hildebrandt, L., Lagergren, C., Cassir, M. – “Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight”, *Journal of Power Sources* **196**, 5546-5554 (2011).
- [27] Li, X., Xiao, G., Huang, K. – “Effective ionic conductivity of a novel intermediate-temperature mixed oxide-ion and carbonate-ion conductor”, *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B225-B232 (2011).
- [28] Li, S., Sun, J. – “Electrochemical performances of NANOCOFC in MCFC environments”, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2980-2985 (2010).
- [29] Patil, K., Yoon, S., Han, J., Oh, I., Lim, T., Hong, S., Nam, S. – “Phase stabilities in molten Li/K carbonate of efficient matrix materials for molten carbonate fuel cells thermodynamic calculations and experimental investigations”, *Journal of Materials Science* **46**, 2557-2567 (2011).
- [30] Yasumoto, E., Hatoh, K. Gamo, T. – “Particle growth behaviour of LiAlO<sub>2</sub> containing ZrO<sub>2</sub> in Li/Na carbonate electrolytes”, *Journal of Power Sources* **71**, 159-163 (1998).
- [31] Rondão, A. – “Papel de diferentes iões no transporte de carga em electrólitos compósitos”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro (2011).

- [32] Saradha, T., Ferreira, A., Patrício, S., Figueiredo, F., Marques, F. – “Performance of homogeneous and layered ceria/carbonate composite electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy* **7**, 7235-7241 (2012).
- [33] Sofia, A., Saradha, T., Figueiredo, F., Marques, F. – “Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells”, *International Journal of Energy Research* **35**, 1090-1099 (2011).
- [34] Fu, Q., Zha, S., Zhang, W., Peng, D., Meng, G., Zhu, B. – “Intermediate temperature fuel cells based on doped ceria-LiCl-SrCl<sub>2</sub> composite electrolyte”, *Journal of Power Sources* **104**, 73-78 (2002).
- [35] Kharton, V., Yaremchenko, A., Naumovich, E., Marques, F. – “Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. III HfO<sub>2</sub>-, CeO<sub>2</sub>- and ThO<sub>2</sub>-based oxides”, *Journal of Solid State Electrochemistry* **4**, 243-266 (2000).
- [36] Kharton, V., Naumovich, E., Yaremchenko, A., Marques, F. – “Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union IV. Bismuth oxide-based ceramics”, *Journal of Solid State Electrochemistry* **5**, 160-187 (2001).
- [37] Kharton, V., Naumovich, E., Vechev, A. – “Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO<sub>2</sub>-based ceramic materials”, *Journal of Solid State Electrochemistry* **3**, 61-81 (1999).
- [38] Kharton, V., Yaremchenko, A., Naumovich, E. – “Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides”, *Journal of Solid State Electrochemistry* **3**, 303-326 (1999).
- [39] Etsell, T., Flengas, S. – “Electrical properties of solid oxide electrolytes”, *Chemical Reviews* **70**, 339-376 (1970).
- [40] Wang, C., Akbar, S., Chen, W., Patton, V. – “Review electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides”, *Journal of Materials Science* **30**, 1627-1641 (1995).
- [41] Korotcenkov, G. – “Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice?”, *Materials Science and Engineering B* **139**, 1-23 (2007).

- [42] Kumar, P., Yashonath, S. – “Ionic conduction in the solid state”, *Journal of Chemical Science* **118**, 135-154 (2006).
- [43] Malavasi, L., Fisher, C., Islam, M. – “Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features”, *Chemical Society Reviews* **39**, 4370-87 (2010).
- [44] Zajac, W., Molenda, J. – “Properties of doped ceria solid electrolytes in reducing atmospheres”, *Solid State Ionics* **192**, 163-167 (2011).
- [45] Cassir, M., Belhomme, C. – “Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell”, *Plasmas & Ions* **2**, 3-15 (1999).
- [46] Benamira, M. – “Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures”, Tese de Doutorado, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (2008).
- [47] Scaccia, S., Frangini, S., Dellepiane, S. – “Enhanced O<sub>2</sub> solubility by RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Gd) additions in molten carbonate electrolytes for MCFC”, *Journal of Molecular Liquids* **138**, 107-112 (2008).
- [48] Scaccia, S., Frangini, S. – “Oxygen dissolution behaviour in (52/48) mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> electrolyte containing Ba and Ca additives”, *Journal of Molecular Liquids* **129**, 133-137 (2006).
- [49] Cerisier, P., Roux, F. – “A study of the electrical conductivity and transition points of sodium carbonate”, *Journal of Solid State Chemistry* **22**, 245-251 (1977).
- [50] Cerisier, P., Roux, F. – “A study of the electrical conductivity and transition points of potassium carbonate”, *Solid State Communications* **26**, 661-663 (1978).
- [51] Peelen, W., Hemmes, K., de Wit, J. – “Comparative study on the oxygen dissolution behaviour in 62/38 mol% Li/K and 52/48 mol% Li/Na carbonate”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **470**, 39-45 (1999).
- [52] Claes, P., Moyaux, D., Peeters, D. – “Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43.5:31.5:25.0 mol-%) eutectic mixture at 973 K. I. Experimental part”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 583-588 (1999).

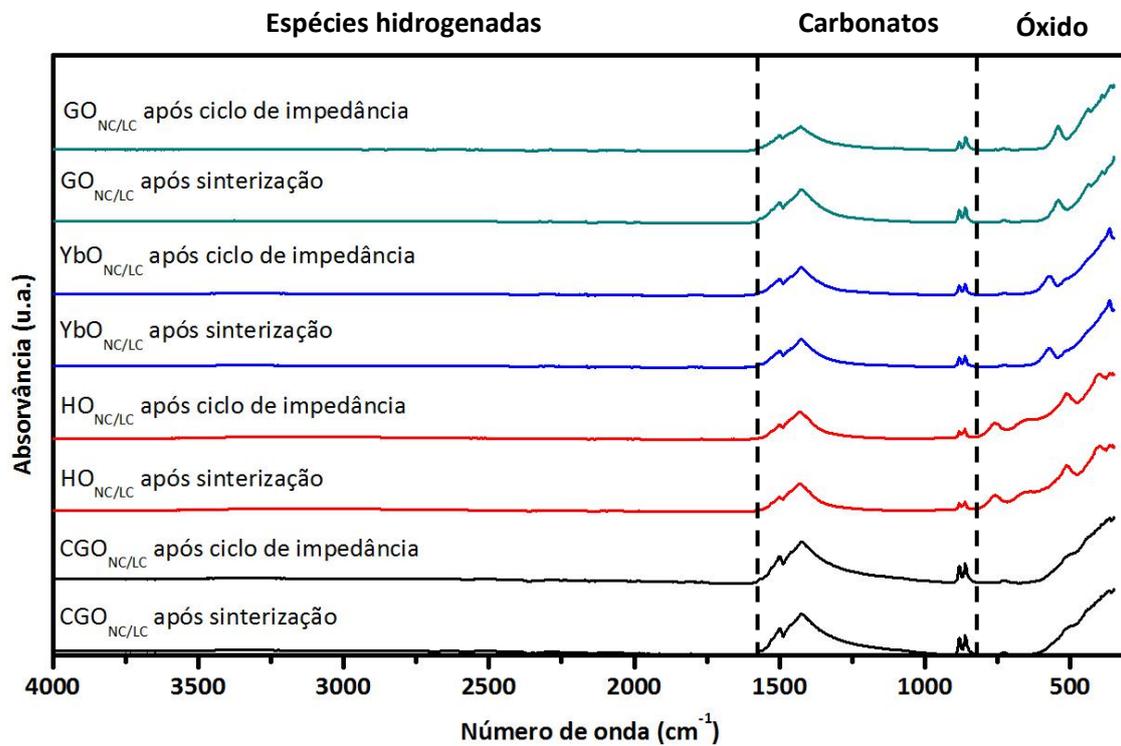
- [53] Peeters, D., Moyaux, D., Claes, P. – “Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (43.5:31.5:25.0 mol-%) eutectic mixture at 973 K. II. Theoretical part”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 589-592 (1999).
- [54] Peelen, W., Hemmes, K., Lindbergh, G. – “ $\text{CO}_2$  dissolution into a 52/48 mol % Li/Na carbonate melt and the molten carbonate fuel cell cathode”, *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 2122-2125 (2000).
- [55] Xia, C., Li, Y., Tian, Y., Liu, Q., Zhao, Y., Jia, L., Li, Y. – “A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction”, *Journal of Power Sources* **188**, 156-162 (2009).
- [56] Bodén, A., Di, J., Lagergren, C. – “Conductivity of SDC and  $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$  composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres”, *Journal of Power Sources* **172**, 520-529 (2007).
- [57] Frangini, S. – “Lux-Flood Basicity of Mixed  $\text{La}_2\text{O}_3$ -alkali molten carbonates determined by analysis of their oxygen solubility properties”, *The Open Physical Chemistry Journal* **3**, 1-7 (2009).
- [58] Portier, J., Poizot, P., Campet, G. – “Acid–base behavior of oxides and their electronic structure” *Solid State Sciences* **5**, 695-699 (2003).
- [59] Smith, D. – “An acidity scale for binary oxides”, *Journal of Chemical Education* **64**, 480-481 (1987).
- [60] Frangini, S. – “Physico-chemical properties of molten alkali carbonate electrolytes modified by small additions of rare earth oxides” (acedido em <http://perso.ensem.inpl-nancy.fr/Olivier.Lottin/FDFC08/CD/Contributions/frangini-revised.pdf>, julho de 2012).
- [61] Scaccia, S., Frangini, S. – “Effect of Ba and Ca additions on the oxygen solubility properties of a (70/30) mol %  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  carbonate melt”, *Journal of Molecular Liquids* **146**, 39-43 (2009).
- [62] Ota, K., Matsuda, Y., Matsuzawa, K. – “Effect of rare earth oxides for improvement of MCFC”, *Journal of Power Sources* **160**, 811-815 (2006).
- [63] Kwon, C. – “Electronegativity and chemical hardness: two helpful concepts for understanding oxide nanochemistry”, *Materials Letters* **51**, 402-413 (2001).

- [64] Martin, D., Duprez, D. – “Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions”, *Journal of Molecular Catalysis* **118**, 113-128 (1997).
- [65] Yamauchi, M., Itagaki, Y., Aono, H., Sadaoka, Y. – “Reactivity and stability of rare earth oxide-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixtures”, *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 27-34 (2008).
- [66] Attfield, J., Férey, G. – “Structure determinations of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-II and the Unusual Disordered Phase La<sub>2</sub>O<sub>2.52</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.74</sub>Li<sub>0.52</sub> using powder diffraction”, *Journal of Solid State Chemistry* **82**, 132-138 (1989).
- [67] Selvasekarapandian, S., Vijayakumar, M. – “The ac impedance spectroscopy studies on LiDyO<sub>2</sub>”, *Materials Chemistry and Physics* **80**, 29-33 (2003).
- [68] Nagura, M., Suzuki, A., Sasaki, K. – “Chemical stability of LiYO<sub>2</sub> as an insulating material”, *Fusion Engineering and Design* **85**, 1098-1101 (2010).
- [69] Torres-Martínez, L., Ibarra, J., Loredó, J. – “Phase formation and crystal structure of ternary compound Na<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>14</sub>”, *Solid State Sciences* **8**, 1281-1289 (2006).
- [70] Meynen, P., Cool, E. – “Verified syntheses of mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials* **125**, 170-223 (2009).
- [71] Socrates, G. – “Infrared and raman characteristic group frequencies – tables and charts”, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, Ltd. (2001).
- [72] Barsoukov, E., Macdonald, J. – “Impedance spectroscopy - theory, experiment and applications”, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [73] Ferreira, A. – “Síntese e caracterização de electrólitos compósitos baseados em céria”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro (2009).
- [74] Ruud, J., Bowman, M., Sarathy, K. – “Gas separator apparatus”, US Patent No: 8,043,418 (2011)
- [75] Chen, D., Wang, Y., Hong, M. – “Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application”, *Nano Energy* **1**, 73-90 (2012).

- [76] Ubaldini, A., Maddalena, M. – “Raman characterisation of powder of cubic RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds* **454**, 374-378 (2008).
- [77] Lapa, C., Figueiredo, F., Souza, D., Marques, F. – “Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates”, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2953-2957 (2010).
- [78] Rondão, A. (comunicação privada).
- [79] Shannon, B. – “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica* **A32**, 751-767 (1976).
- [80] Raza, R., Qina, H., Fana, L. “Electrochemical study on co-doped ceria–carbonate composite electrolyte”, *Journal of Power Sources* **201**, 121-127 (2012).

## Anexo

São aqui apresentados os espectros de FTIR-ATR obtidos após sinterização e após o ciclo de impedância.



**Fig. anexo-1** – Espectros FTIR-ATR em modo de absorvância, obtidos após sinterização a 690 °C e um ciclo de atmosferas de acordo com a sequência CO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.