

## ELETRÓLITOS NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM CÉRIA DOPADA E CARBONATOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL

Marcelo T. Souza,<sup>1,2</sup> Filipe M. H. L. R. Figueiredo,<sup>2</sup> Fernando M. B. Marques<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário Barriga Verde – Unibave

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro – UA  
engmarcelosouza@hotmail.com

**Palavras-chave:** *Eletrólitos Nanocompósitos, Espécies Hidrogenadas, Condutividade.*

### INTRODUÇÃO

As convencionais células a combustível cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) como eletrólito operam em altas temperaturas (800°C – 1000 °C), para conseguir condução iônica suficiente no eletrólito, que traz várias desvantagens em termos de estabilidade de longo prazo da célula, o custo de fabricação, etc., sobre a comercialização [1]. Se as células de combustível de cerâmica podem ser operadas abaixo de 650°C, materiais muito menos caros podem ser usados e também outras técnicas de fabricação, construção e operação podem ser aplicadas à integração do sistema da pilha.

Benefícios adicionais da temperatura de funcionamento do sistema incluem uma maior confiabilidade, maior vida útil operacional e maior potencial para aplicação móvel nos veículos e dispositivos portáteis. Para a operação a baixa temperatura, materiais com maior condutividade do que a zircônia são requeridos [2]. Alguns materiais tem sido, nos últimos anos, extensivamente estudados para aplicação em pilhas a combustível de temperatura intermédia, com destaque para os nanocompósitos, que apresentam resultados impressionantes.

A céria dopada tem alguma condução eletrônica em atmosferas redutoras, resultando em perda de energia. Ao mesmo tempo, isto também causa ao material problemas mecânicos. Novos materiais compostos de céria e sal em eletrólitos têm sido desenvolvidos para melhorar a capacidade dos eletrólitos de céria dopada. A introdução de vários sais inorgânicos pode suprimir eficazmente a condução eletrônica e aumentar a condutividade iônica e estabilidade do material, levando assim a excelentes performances em baixas temperaturas [9].

### METODOLOGIA

Os compósitos de Ce<sub>2</sub>O e CGO possuem alterações no transporte de carga quando expostos a um ambiente com umidade. A condutividade total destes eletrólitos compósitos pode envolver íons como o H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e O<sub>2</sub><sup>-</sup>, que se podem movimentar através da estrutura do cerâmico (lacunas de oxigênio), da interface do cerâmico/carbonatos e da própria fase de carbonatos. A presença de espécies hidrogenadas não nativas, decorrentes da interação com a umidade atmosférica, seguramente alterará a natureza, a concentração e a mobilidade dos principais transportadores de carga [3]. Assim com a introdução do novo componente NaOH se obterá informações a respeito da condutividade em função de uma espécie hidrogenada na estrutura do compósito.

Compósitos baseados em misturas de pós-nanométricos com 50:50% em volume de pó CGO (Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,9-δ</sub>) com carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) foram obtidos por mistura e moagem de alta energia (modelo RETSCH PM 100). A razão molar utilizada para os carbonatos é Na/Li = 2:1. A novidade é a substituição parcial do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por NaOH em diferentes proporções (substituições em 1, 5 e

10% em volume). A Tabela 1 mostra as composições de modo geral.

A conformação e sinterização dos pós foi obtido por prensagem via seco (223 MPa) e temperatura de 690°C com patamar de 60 minutos (taxa de aquecimento de 5°C/min.). Nas pastilhas obtidas, foi aplicada uma pasta de ouro, caracterizando os eletrodos, e então queimadas a 600°C, com patamar de 15 minutos e taxa de aquecimento de 5°C/min para fixação dos eletrodos.

**Tabela 1** – Composição das amostras

Composições	Percentual volumétrico da mistura CGO + carbonatos	Razão molar (CN:CL)	Substituição do Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por NaOH (%)
CGO+CN+CL	50/50	02:01	-
CGO+CN+CL+HN	50/50	02:01	99% / 1%
CGO+CN+CL+HN	50/50	02:01	95% / 5%
CGO+CN+CL+HN	50/50	02:01	90% / 10%

A identificação dos óxidos foi obtida por difração de raios-x (DRX) modelo Rigaku Geigerflex, radiação CuK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1,54059 Å e a caracterização microestrutural das amostras envolveu microscopia eletrônica de varredura (SEM) modelo Hitachi S-4100.

A identificação das espécies químicas foi obtida por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) modelo BRUKER – Tensor 27, Scanner z – 128, frequência de 4cm<sup>-1</sup>, e a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância com um analisador Hewlett Packard, 4284, as medidas foram realizadas entre 200°C e 600°C em condições isotérmicas em ar.

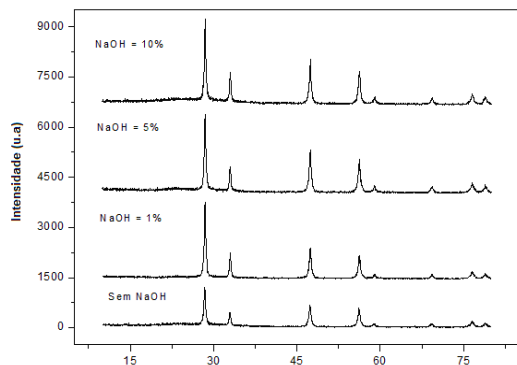
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Características microestruturais

A moagem de alta energia mostrou promover a formação da fase de carbonato misto NaLiCO<sub>3</sub>, devido à energia do sistema provocar uma reação entre os carbonatos de sódio e lítio. Esta fase aparece discretamente na difração de raios x na mistura quando misturados com o CGO, no entanto, com o aumento do tempo de moagem a intensidade dos picos da fase do carbonato misto diminui até quase ao desaparecimento, indicando uma possível amorfização desta fase.

A Figura 1 mostra as difrações de raios x para as quatro composições. Todos os picos presentes são característicos da estrutura cúbica tipo fluorita da céria, as fases carbonatos não aparecem no ensaio, isto indica que permaneceram amorfas, sendo sua presença posteriormente constatada na análise de radiação por infravermelho (FT-IR).

**Figura 1** – DRX para as amostras de CGO-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH (NaOH com 10, 5 e 1% em volume) e para a amostra padrão CGO-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

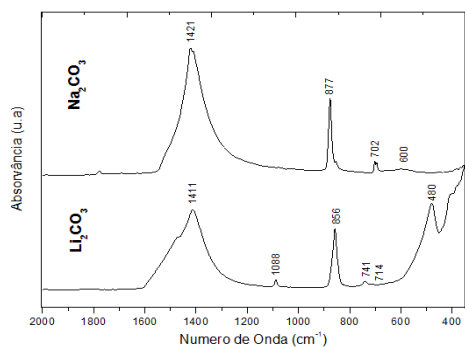


A Figura 2 mostra a espectroscopia de infravermelho dos padrões puros dos pós de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em simultâneo. As bandas de absorção atribuídas às vibrações do ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> são localizadas entre a região de 1800 a 400 cm<sup>-1</sup>. Bandas correspondentes a vibrações assimétricas de alongamento correspondente ao ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> são observadas com um máximo a 1421 e 1411 no Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente. Vibrações de alongamento também dão origem a uma pequena banda a 1088 cm<sup>-1</sup> no Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Vibrações de flexão originaram bandas pontiagudas a 877 e 856 no Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente. Bandas fracas a 741 e 714 no Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> devido a vibrações de deformação também podem ser observadas. Uma banda correspondente ao Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 480 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a vibrações de rede [4,5].

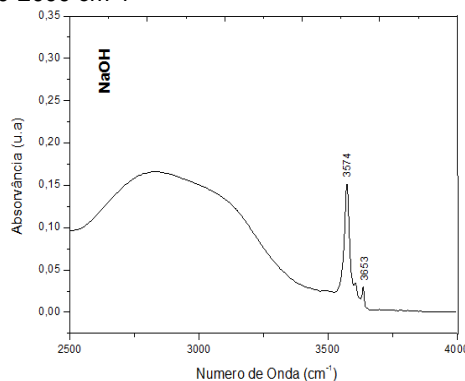
As análises de FT-IR do NaOH apresentam-se divididas nas figuras 3 e 4. É possível notar a presença de moléculas de água adsorvida no NaOH entre as bandas 3500-2700 cm<sup>-1</sup>. Grupos hidróxidos livres aparecem a 3574 e 3653 cm<sup>-1</sup> referentes a vibrações de alongamento, bandas devido ao grupo hidróxido livre tendem geralmente à forma pontiaguda. A Figura 3 apresenta vibrações de deformação que dão correspondentes ao grupo OH a 1446 [5].

A Figura 5 mostra as análises de FT-IR para todas as amostras após a sinterização e ensaios elétricos. As amostras apresentam claramente picos intensos a 1421, 880 e 861 cm<sup>-1</sup> referentes ao íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. O grupo OH que se apresenta tipicamente na banda de 1446cm<sup>-1</sup> para o NaOH puro, pode estar sendo encoberto pelo íon carbonato.

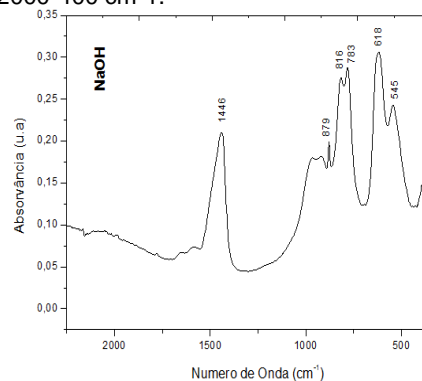
**Figura 2** – Espectros de FTIR dos pós de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



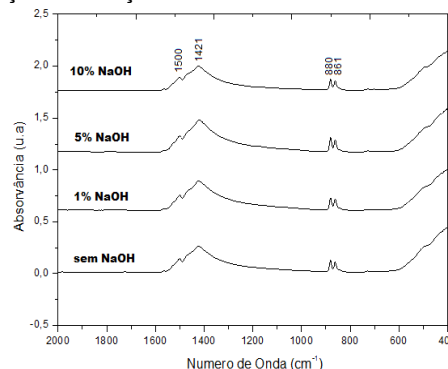
**Figura 3** – Espectros de FTIR dos pós de NaOH na faixa de 4000-2000 cm<sup>-1</sup>



**Figura 4** – Espectros de FTIR do pó puro de NaOH na faixa de 2000-400 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 5** – Espectros de FTIR de todas as amostras após sinterização e medições elétricas.



Nota-se ainda que os picos referentes à água presente no material que aparece nas bandas 3356 e 3574 cm<sup>-1</sup> no NaOH puro desaparece na análise do material sinterizado, isso porque essas bandas correspondem ao grupo OH ligado por pontes de hidrogênio em razão de o material ser altamente higroscópico, e que posteriormente desaparecem quando sinterizados, assim como as moléculas de água adsorvida no NaOH entre as bandas 3500-2700 cm<sup>-1</sup>.

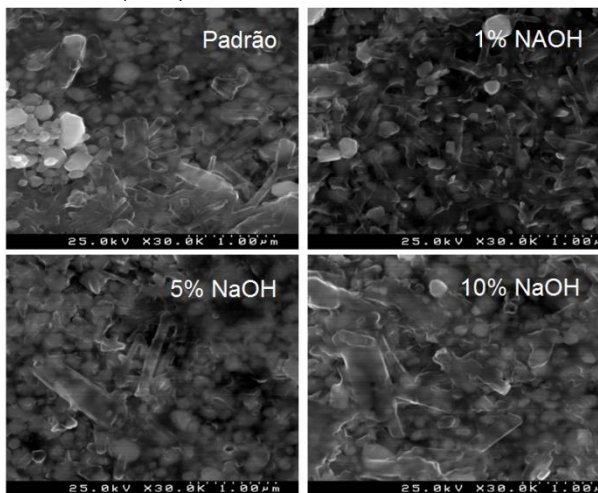
A Figura 3 mostra imagens de SEM de todas as amostras, a presença de cristais aciculares na superfície indica uma interação com espécies hidrogenadas, sugerindo a hidratação de pequenas quantidades de óxidos alcalinos presentes após a sinterização [3]. No entanto, não é possível notar diferenças microestruturais em função das adições de NaOH.

### Desempenho elétrico

Os espectros de impedância a baixas temperaturas mostraram uma redução da resistência com 5% e 10% de NaOH, como mostra a Figura 5, sugerindo que a

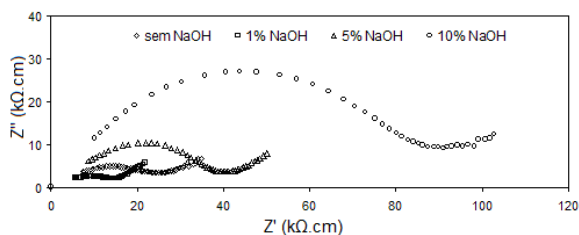
introdução do hidróxido está provocando alterações na natureza dos transportadores de carga. A Figura 6 mostra um espectro em altas temperaturas, nota-se que seguem a mesma tendência, no entanto, as resistências das amostras com NaOH ficaram mais próximas do padrão, principalmente para as as composições com 1% e 5% de NaOH. Isso indica que as contribuições do NaOH foram amenizadas a altas temperaturas devido à perda de hidróxidos livres e água adsorvida, como constatado por FT-IR, e que remanesciam a baixas temperaturas.

**Figura 6** – Análise de microestrutura eletrônica de varrimento (SEM) de todas as amostras.

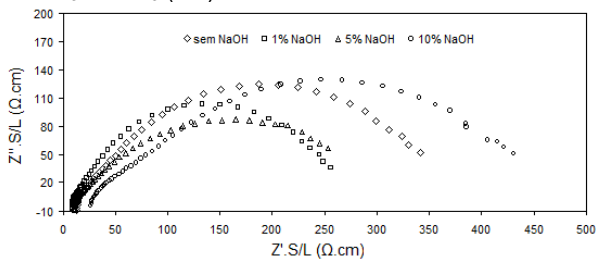


A Figura 7 mostra o gráfico típico arrhenius da condutividade em função da temperatura. Nota-se a contribuição do teor do NaOH na variação da condutividade, onde a introdução da espécie hidrogenada provocou uma redução significativa na condutividade elétrica do material para a composição com 10% de NaOH, para as outras composições não há contribuições significativas.

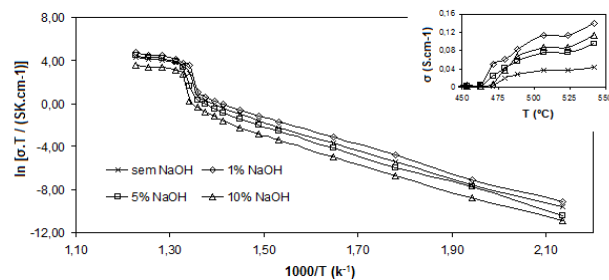
**Figura 7** – Espectro de impedância em ar das amostras com 1%, 5% e 10% de adição de NaOH e padrão CGO-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2:1) a 334°C.



**Figura 8** – Espectro de impedância em ar das amostras com 1%, 5% e 10% de adição de NaOH e padrão CGO-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2:1) a 524°C.



**Figura 9** – Gráfico tipo arrhenius da condutividade elétrica para as amostras com 1%, 5% e 10% de adição de NaOH e padrão CGO-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>C



## CONCLUSÃO

Confirmando os resultados das variações nas análises elétricas em função da interação com atmosfera úmida em trabalho anterior [3], a introdução de NaOH na composição promoveu alterações no comportamento elétrico do material, embora não monótonas com a composição.

As imagens de SEM não permitem identificar efeitos microestruturais específicos decorrentes da adição de NaOH, embora mostrem a presença de cristais aciculares na superfície, sugerindo uma interação com espécies hidrogenadas. Hidratação de pequenas quantidades de óxidos alcalinos presentes após a sinterização é a explicação mais provável.

A análise de FT-IR após os ensaios elétricos não confirma a presença do grupo OH devido à sobreposição de picos pela similaridade de bandas com o íon carbonato. No entanto, as análises elétricas demonstram uma variação de comportamento em função da presença de NaOH. Outra técnica deve ser avaliada para confirmar a presença do grupo OH após sinterização.

Céria facilmente absorve água mesmo em ambientes secos, o que é perdido em temperaturas da ordem de 400°C. Nanocristais de cério também são conhecidos por combinar água em temperaturas na faixa de 300°C a 600°C [3]. Outra hipótese é que a conservação de grupos OH após tratamento térmico pode ser facilitada pela presença de CGO já que este é capaz de adsorver e manter água a temperaturas elevadas.

## REFERÊNCIAS

- [1] T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 663.
- [2] Huang, J., Yang, L., Gao, R., Mao, Z., & Wang, C. A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures. *Electrochemistry Communications*, 8(5), (2006) 785-789
- [3] Ferreira, A. S. V., Soares, C. M. C., Figueiredo, F. M. H. L. R., Marques, F. M. B. Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(5), (2011) 3704-3711.
- [4] Pasierb, P., Komornicki, S., Rokita, M., & Re, M. Structural properties of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> system derived from IR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 596, (2001). 151-156.
- [5] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – 3<sup>rd</sup> ed.* (1994) 94-96. **loco inteiro).**