

Estudo da estabilidade de fases tipo BSCF para utilização em catodos de pilhas a combustível do tipo SOFC.

Rachel D. Santos^{1,2} (IC), Marta E. Medeiros^{1*} (PQ), João A. Sampaio² (PQ) e Francisco M. dos S. Garrido¹ (PQ). martam@iq.ufrj.br.

¹Instituto de Química - UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 19, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 632. CEP 21949-9009, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. ²Centro de Tecnologia Mineral / CETEM-MCT. Av. Pedro Calmon, 900. Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ. CEP 21941-908. Tel. 21 3865 7270

Palavras Chave: SOFC, pilhas a combustível.

Introdução

Pilhas a combustível são dispositivos que convertem eletroquimicamente energia gerada por uma reação química em energia elétrica. A utilização de fases BSCF, em pilhas do tipo óxido sólido (SOFC), permitem a diminuição da temperatura de operação destas para a faixa de 500° a 800°C. As fases do tipo BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) apresentam estrutura perovisquita do tipo ABO_3 e a substituição parcial dos íons faz com que esta apresente condução iônica e eletrônica.¹⁻⁴

Deste modo o objetivo deste trabalho consiste em sintetizar por um novo método fases tipo BSCF, estudar a temperatura de formação e a estabilidade destas em aquecimentos prolongados, na faixa de temperatura de operação da pilha.

As fases $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) e $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSSCF) foram obtidas pela mistura estequiométrica dos precursores de nitratos dissolvidos em água (Ba^{+2} e Sr^{+2}) e acetatos dissolvidos em ácido nítrico (Co^{+3} e Fe^{+3} , e Sm_2O_3 quando necessário). O precipitado obtido foi aquecido a 300°C, dando origem a um pó que foi tratado com ácido nítrico e calcinado a diferentes temperaturas (700°, 800°, 900° e 1000°C). A estabilidade foi testada aquecendo-se as fases puras a 750°C, ao ar, por um período de 120 horas. Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX).

Resultados e Discussão

Foi verificado que a 700°C ocorre a formação de uma fase no sistema hexagonal ($\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$), identificada nos difratogramas de raios-X pelos picos em $2\theta = 26,3; 31,8$ e $41,7^\circ$, assim como um óxido misto, $(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$ com estrutura de espinélio, e um carbonato misto de bário e estrôncio, $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{CO}_3$ com estrutura da aragonita. Na calcinação a 800°C ocorre a formação da fase tetragonal, $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$. Esta fase se forma pela incorporação de ferro e estrôncio na rede da fase hexagonal. A 900°C são formados os picos característicos da fase $(\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{O}_{3-\delta}$, do sistema cúbico (perovisquita I),

juntamente com as fases do sistema hexagonal e tetragonal e é verificada uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao carbonato. A fase $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ pura, no sistema cúbico (perovisquita II), é obtida em 1000°C. Este resultado é confirmado por IV pelo aparecimento de duas bandas características da perovisquita II, em 740 cm^{-1} e 569 cm^{-1} , após a calcinação a 1000°C.

O aquecimento prolongado, a 750°C, da fase BSCF pura resulta na sua decomposição, com a formação da perovisquita I $(\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{O}_{3-\delta}$ e da fase hexagonal $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta})$, figura 1.

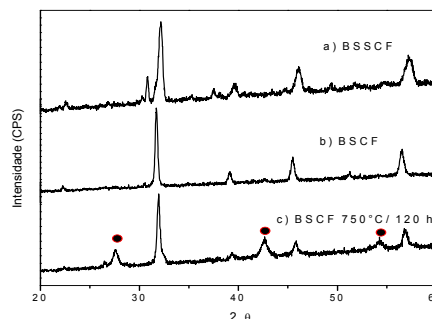


Figura 1: Difratograma das amostras aquecidas a 1000°C (a)BSSCF; (b)BSCF (c) amostra (b) aquecida a 750°C/120h. ● fase hexagonal

Conclusões

As fases de interesse foram obtidas e caracterizadas. Foi observado que as fases puras são formadas apenas a 1000°C, sendo que, em temperaturas inferiores ambas apresentam estrutura cristalina diferente da desejada. O aquecimento prolongado, a 750°C, indicou uma mudança de sistema cristalino, evidenciando a instabilidade estrutural destas fases em aquecimentos longos na faixa de temperatura de operação da pilha SOFC.

Agradecimentos



¹Amado, R.S.; Malta, L.F.B.; Garrido, F.M.S. e Medeiros, M.E, *Química Nova* **2007**, 30(1), 189. ²Svarcová,S.; Wikk,K. ;Tolchard,J.; Bouwmeester,H.J.M. e Grande,T., *Solid State Ionics*, **2008**,178,1787-1791. ³Martynczuk,J.;Arnold, M.; Wang, H; Caro,J. e Feldhoff,A., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2134-2140. ⁴Santos, R.D; Medeiros, M.E. e Garrido, F.M.S, *Anais da 30ª Reunião Anual SBQ*, 2007, QM-013.