

Preparação e caracterização de fases do tipo BIMEVOX, ME = Fe, Nb e Fe/Nb.

Flávia de P. B. C. Piazenski* (PG), Francisco M. S. Garrido (PQ), Marta E. Medeiros (PQ) e Luiz F. B. Malta (PQ). flaviap.b.costa@gmail.com.

Instituto 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.

Palavras Chave: BIMEVOX, SOFC, pilhas a combustível.

Introdução

Pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica. O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar fases do tipo BIMEVOX ($\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$), onde M = Fe, Nb e Fe/Nb, e $x = 0,2$, onde a substituições parciais do cátion V^{5+} por outro íon pode levar a estabilização da fase γ (condutora) a temperaturas mais baixas [1], além de estudar suas alterações estruturais e comportamento térmico.

Estas fases foram preparadas por reações sólido-sólido onde misturas estequiométricas dos óxidos foram calcinadas em mufla à 800°C por 16 horas, 850°C por 18 horas e 830°C por 18 horas, respectivamente para M = Fe, Nb e Fe/Nb. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia Infravermelho (IV), difração de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA).

Resultados e Discussão

A fase $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$, a medida que aumenta o valor de x, mostrou uma evolução estrutural, pois as bandas em 929, 764, 609 e 512 cm^{-1} no IV foram desaparecendo e, na DRX houve a coalescência de picos ao redor de $2\theta = 32^\circ$ e 48° . A estrutura se torna mais simétrica, mas o sistema se mantém ortorrômbico [2].

Com o aumento na quantidade de nióbio na fase $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$, observou-se no IV o desaparecimento da banda de estiramento V-O a 611 cm^{-1} e o deslocamento da banda característica do poliedro de vanádio para 711 cm^{-1} . No DRX ocorreu uma maior definição dos picos em $2\theta = 32,10^\circ$; $32,45^\circ$; $35,15^\circ$; $40,00^\circ$; $48,55^\circ$; $55,00^\circ$; $55,50^\circ$, e com o cálculo dos parâmetros de cela (programa Dicol) identificamos a mudança na simetria do sistema de ortorrômbico para tetragonal. Os resultados de DTA confirmaram esta evolução estrutural, pois o pico em 448°C referente a transição de fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ortorrômbica para tetragonal desapareceu.

Na fase mista $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10,8}$ observamos que no DRX também ocorre um aumento da simetria, se comparado a fase $\text{Bi}_4\text{V}_{1,9}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{10,8}$, pois houve alteração dos picos em $2\theta = 32^\circ$ e a coalescência dos picos em $2\theta = 48^\circ$, Figura 1. O parâmetro de cela indica que esta fase

possui estrutura tetragonal, o que é corroborado pelos dados de DTA.

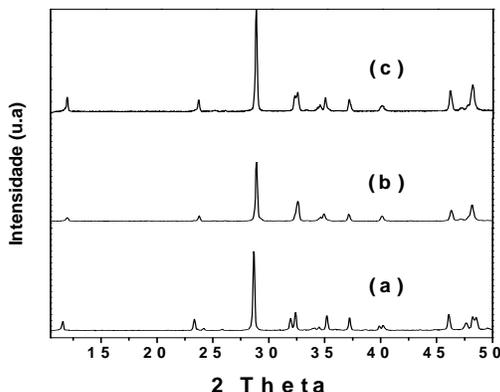


Figura 1: Difratoograma das fases (a) $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{10,8}$ (b) $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{10,8}$ (c) $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10,8}$

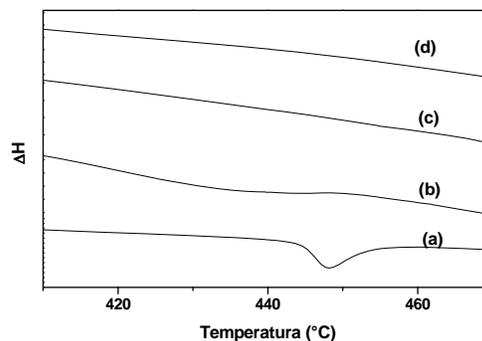


Figura 2: Curvas de DTA das fases (a) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (b) $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{10,8}$ (c) $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{10,8}$ (d) $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10,8}$

Conclusões

A fase $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{10,8}$ possui estrutura ortorrômbica. Para as fases com composição $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{10,8}$ e $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10,8}$ a fase γ (simetria tetragonal) foi estabilizada a temperatura ambiente.

Agradecimentos

Ao IMA/UFR (dados de DRX) e ao CNPq/CT-Energ pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida.

¹ Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S. e Medeiros, M. E. *Química Nova* **2006**, *30*, 189, 195.

² Costa, F.P.B.; Medeiros, M.E. e Garrido, F.M.S. Anais da 30ª Reunião Anual SBQ, 2007, QM-011.