

## Preparação e estudo de estabilidade térmica de fases tipo BSCF dopadas com Ca<sup>2+</sup> e Bi<sup>3+</sup> pelo método sol-gel.

Lívia Gonçalves L. Soares (IC), Marta E. Medeiros (PQ), Francisco M. S. Garrido (PQ) \*chico@iq.ufrj.br

Instituto de Química – UFRJ, av. Athos da Silveira Ramos, 19, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 632. CEP 21949-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Palavras Chave: SOFC, Pilhas a combustível, BSCF, Perovisquita.

### Introdução

Fases do tipo BSCF (Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ(s)</sub>), com estrutura cristalina do tipo perovisquita, apresentam alta condutividade eletrônica e iônica, de oxigênio, em temperaturas elevadas, podendo ser utilizadas em catodos de pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC).<sup>1</sup> A formação da fase perovisquita estável está relacionada com o fator de tolerância de Goldsmith. A estrutura perovisquita cúbica pode ser formada com  $t = 0,75-1,0$ .<sup>2</sup>

Este trabalho tem por objetivo preparar fases tipo BSCF dopadas com 10% molar de Ca<sup>2+</sup> ou Bi<sup>3+</sup> no sítio A pelo método sol-gel e avaliar o efeito da dopagem na estabilidade térmica.

Na síntese do BSCF são utilizadas soluções de nitratos dos metais de transição e dos metais alcalinos terrosos. Esses nitratos são adicionados sobre uma solução EDTA-NH<sub>3</sub> e a seguir a mistura é adicionada a uma solução de ácido cítrico e o pH é controlado em 6, com auxílio de uma solução de NH<sub>4</sub>OH. Leva-se ao aquecimento a 100°C durante aproximadamente 4 horas até que haja formação de gel. Este gel é levado para estufa a 150°C por 24 horas, e após este tempo é calcinado a 1050°C. Os compostos foram analisados por Difração de Raios X de pó (DRX).

### Resultados e Discussão

O resultado de DRX para as amostras das fases BSCF pura, com 10% de cálcio e 10% de bismuto calcinadas a 1050°C mostram que todas são puras, apresentando a fase perovisquita cúbica.

No DRX da fase com Ca<sup>2+</sup> (134 pm) há um deslocamento dos picos para a direita, o que indica a incorporação deste íon na estrutura. O DRX da fase com Bi<sup>3+</sup> (124 pm) não apresenta deslocamentos significativos apesar de seu raio iônico ser menor que o do Ba<sup>2+</sup> (161 pm) e Sr<sup>2+</sup> (144 pm), o que é explicado pela valência do bismuto (Bi<sup>3+</sup>) que aumenta a quantidade de Co<sup>2+</sup> no sítio B, não havendo diminuição do tamanho da rede. Isto pode ser observado no cálculo do parâmetro de rede. (Tabela 1)

Tabela 1. Valores de a para fases perovisquita cúbicas.

parâmetro	BSCF / puro	BSCF / Ca	BSCF / Bi
a (nm)	39,79	39,66	39,833

Com estas amostras foi feito o teste de estabilidade da fase perovisquita na temperatura de operação da SOFC, o que consistia em calcinação a 750°C por 120 horas. Os DRX mostram que a fase BSCF dopada com 10% de bismuto é estável. Enquanto que, as fases BSCF pura e com 10% de cálcio não são estáveis, ocorrendo decomposição parcial da fase perovisquita cúbica com formação da fase hexagonal, o que é comprovado por picos em 27,5° e 42,7° correspondentes à fase hexagonal (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)CoO<sub>3-δ</sub> (Figura 1).

Estes dados corroboram com os cálculos do fator de Goldsmith, onde os valores de t variam com a quantidade de Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> de acordo com as faixas:  $t = 0,9733-1,025$  (BSCF pura),  $t = 0,9671-1,018$  (10% cálcio) e  $t = 0,9638-1,015$  (10% bismuto). Porém a fase com bismuto apresenta maior quantidade de Co<sup>2+</sup>, sendo por isso estável ( $t \leq 1,0$ ).

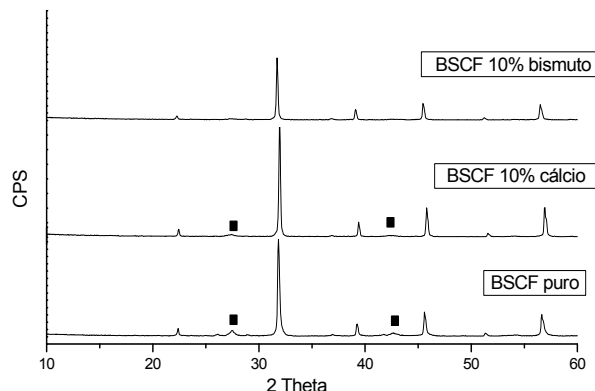


Figura 1. DRX da fase BSCF pura, com 10% de cálcio e 10% de bismuto calcinadas a 750°C por 120h. (■ = fase hexagonal)

### Conclusões

A fase BSCF dopada com 10% de bismuto é estável na temperatura de operação da SOFC, ao contrário das fases BSCF pura e BSCF com 10% de cálcio.

### Agradecimentos

Ao Laboratório multi-usuário de Difração de Raios X IQ/UFRJ e ao NUCAT-COPPE pelos resultados de DRX. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>Florio, D. Z. de; Fonseca, F. C.; Mucillo, E. N. S.; Mucillo, R.; Cerâmica 2004, 50, 275. <sup>2</sup>Martynczuk, J.; Liang, F.; Arnold, M.; Sepelák, V.; Feldhoff, A.; Chem. Mater. 2009, 21, 1584.