

## Avaliação da estabilidade estrutural de fases cúbicas tipo perovskita dopadas com $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Bi}^{3+}$ através do fator de tolerância de Goldschmidt.

Lívia Gonçalves Leida Soares (IC), Cíntia Valéria Montero Suhett Torres (PG), Marta Eloisa Medeiros (PQ), Francisco M. S. Garrido (PQ) \* [chico@iq.ufrj.br](mailto: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, estrutura cristalina, fator de Goldschmidt, BSCF, Perovskita, sol-gel.

### Introdução

Fases  $\text{ABO}_3$  com estrutura cristalina cúbica, do tipo perovskita, apresentam alta condutividade eletrônica e iônica, de oxigênio, podendo ser utilizadas em catodos de pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC) de temperaturas intermediárias ( $< 800^\circ\text{C}$ ).<sup>1-4</sup> Entretanto, a estabilidade térmica destas fases é fortemente afetada pelos raios iônicos dos cátions dos sítios A e B. Em 1920 Goldschmidt propôs um “fator de tolerância” dado pela equação:

$$t = r_A + r_O / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

onde  $r_A$  = média dos raios iônicos dos cátions do sítio A,  $r_B$  = média dos raios iônicos dos cátions do sítio B e  $r_O$  é o valor do raio iônico do oxigênio, para avaliar a estabilidade de fases perovskitas, indicando que as mesmas poderiam manter a estrutura cúbica para valores entre  $0,75 < t < 1,00$ . Entretanto, fases cúbicas, com  $t > 1$ , podem ser obtidas em temperaturas  $> 900^\circ\text{C}$  e serem isoladas à temperatura ambiente, sendo metaestáveis e sofrendo decomposição na temperatura de operação da pilha. Temos ainda que, para  $t < 1$ , o parâmetro de rede é dado por  $a = 2(r_B + r_O)$  e para os casos onde com  $t > 1$   $a = \sqrt{2}(r_A + r_O)$ .<sup>1</sup>

O objetivo desse trabalho é usar os cálculos do fator de tolerância de Goldschmidt para explicar os resultados apresentados em trabalhos anteriores, onde foram sintetizadas fases BSCF pura ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta(\text{s})}$ ) e dopadas com 10% a 40% de  $\text{Ca}^{2+}$  (1,34 nm) ou 10% de  $\text{Bi}^{3+}$  (1,24 nm), no sítio A, em temperaturas  $> 1000^\circ\text{C}$ , pelo método sol-gel e sol-gel assistido por amido, e realizado o teste de estabilidade à  $750^\circ\text{C}$  por 120h.

### Resultados e Discussão

O cálculo do fator de tolerância de Goldschmidt para fases onde os cátions do sítio B podem apresentar diferentes estados de oxidação é complicado. Entretanto, segundo Svarcová et. al., em baixas temperaturas, para as fases BSCF os cátions do sítio B sofrem oxidação, com os íons de Fe e Co assumindo preferencialmente valência +3. A oxidação sofrida pelos íons  $\text{Co}^{2+}$  presentes na estrutura do BSCF, em temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$  (comprovada por análise termogravimétrica) é acompanhada por uma mudança de spin, o que acarreta uma diferença entre os raios iônicos do  $\text{Co}^{2+}$  (HS = 0,656 nm) e do  $\text{Co}^{3+}$  (LS = 0,545 nm),

fazendo com que o  $\text{Co}^{3+}$  prefira ocupar sítios hexagonais e a perovskita se decomponha formando micro domínios com estrutura hexagonal, limitando a aplicação dessas fases em pilhas tipo SOFC de temperatura intermediária ( $< 800^\circ\text{C}$ ). Calculando o fator de tolerância de Goldschmidt são obtidos os resultados da **Tabela 1** para as fases com  $\text{Ca}^{2+}$  (considerando 100% de  $\text{Co}^{3+}$ ) e os valores de  $t$  entre 0,989 e 1,015 para a fase com  $\text{Bi}^{3+}$ , considerando-se quantidades de  $\text{Co}^{3+}$  entre 50% e 100%. Porém, a presença de bismuto com valência 3+, promove uma mudança no sítio B, induzindo a uma maior presença de  $\text{Co}^{2+}$ , o que remete a valores menores de  $t$ , e conseqüentemente em uma fase perovskita estável, o mesmo não acontece com as fases com  $\text{Ca}^{2+}$ . Sendo que os valores de  $t > 1$  obtidos para as fases com  $\text{Ca}^{2+}$  são consistentes com as variações no parâmetro de rede que acompanham o raio médio do sítio A, enquanto que para a fase com bismuto  $a = 3,983$  nm, ou seja varia com o raio médio do sítio B. Estes dados corroboram com o teste de estabilidade das fases, apresentados em trabalhos anteriores.

**Tabela 1:** Fases com diferentes quantidades de  $\text{Ca}^{2+}$ .

%Ca	0	10	20	30	40
$t(\text{Co}^{3+})$	1,025	1,015	1,013	1,006	0,999
$a$ (nm)	3,988	3,961	3,943	3,919	3,901

### Conclusões

Os cálculos do fator  $t$  foram compatíveis com os resultados experimentais de estabilidade térmica das fases preparadas. A valência do bismuto influência no estado de oxidação dos cátions do sítio B, de forma que o fator  $t$  assume valores menores que 1, que é o necessário para se ter uma fase perovskita cúbica estável nas condições de operação da pilha SOFC de temperatura intermediária.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>.Xu, N.; Zhao, H.; Zhou, X.; Wei, W.; Lu, X.; Ding, W.; Li, F.; International Journal of Hydrogen Energy, 35, 7295-7301, 2010.

<sup>2</sup>.Zhou, W.; Ran, R.; Shao, Z.; Jin, W.; Mater. Sci., 32, 407-412, 2009.

<sup>3</sup>.Wang, H.; Tablet, C.; Feldhoff, A.; Caro, J.; Journal of Membrane Science, 206, 20-26, 2005.

<sup>4</sup>.Svarcová, S.; Wiik, K.; Tolchard, J.; Bouwmeester, H. J. M.; Grande, T.; Solid State Ionics, 178, 1787-1791, 2008.