

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETROLITOS SÓLIDOS
CERÂMICOS DE PbF_2 *

IPEN-DOC-
5214

¹K. F. PORTELLA; ¹C. M. GARCIA; ²R. MUCCILLO

¹COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA, COPEL- LABORATÓRIO CENTRAL DE ELETROTÉCNICA E ELETRÔNICA-LAC. Cx. P. 6600, C.E.P. 80420-170- CURITIBA - PR.

²INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Cx.P. 11049-PINHEIROS, C.E.P. 05422-970, SÃO PAULO -S.P.

RESUMO

Eletrólitos sólidos de fluoreto de chumbo foram preparados por prensagem uniaxial tendo como ligante uma solução de Teflon® 30, a partir de pós de PbF_2 obtidos pela reação entre acetato de chumbo (II) p.a. e ácido fluorídrico p.a.. Esses pós foram caracterizados por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) na faixa de temperaturas entre 25°C e 400°C, por análise sedigráfica e por difração de raios-X (DRX). Os eletrólitos sólidos foram caracterizados por espectroscopia de impedância (EI) na faixa de frequências entre 10⁻² Hz e 100 kHz, entre 291 K e 395 K sob atmosfera de nitrogênio. Os principais resultados mostram que os pós sintetizados são α - PbF_2 com 3,8 μ m de tamanho médio de partícula, apresentando um pico endotérmico a 350°C (DSC) devido à transformação ortorrômbica - fase- α \rightarrow cúbica tipo fluorita - fase- β , confirmada por DRX. Do gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão, construído a partir dos diagramas de Nyquist (-Z" x Z') obtidos das medidas de EI entre 291 K e 395 K, foi determinada a energia de ativação térmica para movimento iônico no β - PbF_2 : 0,22 eV.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PbF_2 CERAMIC SOLID
ELECTROLYTES *

ABSTRACT

Lead fluoride solid electrolytes were prepared by uniaxial pressing having Teflon® 30 as a binder solution. PbF_2 powders were obtained by reaction of lead (II) acetate and hydrofluoric acid. These powders were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) in the 25°C - 400°C temperature range and by sedigraph analysis and X-ray diffractometry. The solid electrolytes were characterized by impedance spectroscopy (IS) in the 10⁻² Hz - 100kHz frequency range between 291 K and 395 K under nitrogen atmosphere. The main results show that the synthesized powders are α - PbF_2 with 3,8 μ m average particle size. The α - PbF_2 displayed an endothermic peak at 350°C (DSC) due to the orthorhombic α -phase \rightarrow fluorite cubic type β -phase transformation. Similar results were obtained from X-ray diffraction experiments. The thermal activation energy for ionic motion in β - PbF_2 was determined to be 0.22 eV, according to the Arrhenius plots of the electrical conductivity of the grain. Data for this plot were taken from Nyquist diagrams (-Z"x Z') obtained from IS measurements in the 291 K - 395 K temperature range.

(COPEL, CNEN, FAPESP, CNPq, SCT-RHAE)

* Este trabalho é baseado em parte da tese de doutoramento de K. F. Portella (IPEN-USP).

I. INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos cerâmicos tem sido amplamente pesquisados na última década, devido principalmente à grande aplicabilidade destes na dosagem de espécies gasosas¹.

O princípio básico de funcionamento de um sensor de gás, potenciométrico, esquematizado numa célula de concentração do tipo: $X_{2(P_{ref})}$, Me' | E.S. | Me'', $X_{2(P)}$, baseia-se no fato de que o eletrólito sólido (membrana - E.S.) participa de uma troca iônica do íon de interesse, por intermédio de uma reação de eletrodo, tal como na reação genérica apresentada a seguir²:



onde:

- X_2 = gás de interesse; n, número de elétrons trocados na reação; Me' e Me'', eletrodos metálicos; X^{n-} , íon; P_{ref} , pressão parcial de referência e P, pressão parcial dos gases.

Nas condições de equilíbrio, a força eletromotriz da célula obedece à lei de Nernst²,

$$E = E^0 + (RT/2nF) \ln [P/P_{ref}] \quad (2)$$

onde:

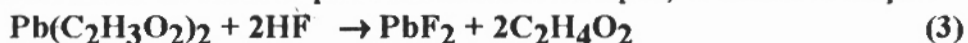
- E^0 = constante que depende do sistema de referência; R, constante dos gases perfeitos; T, temperatura absoluta; e F, constante de Faraday.

Um eletrólito sólido cerâmico que apresenta alta condutividade iônica é o fluoreto de chumbo (PbF_2) nominalmente puro e suas soluções sólidas³. O PbF_2 pode existir nas condições normais na estrutura cúbica tipo fluorita (fase β) ou na estrutura ortorrômbica (fase α), cujo principal portador de carga é o íon flúor.

A alta condutividade e o tipo de portador iônico do PbF_2 ⁴⁻²¹, bem como a quantificação de produtos e subprodutos gasosos fluorados, tanto na área nuclear onde se trabalha com compostos à base de flúor (UF_4 , UF_6), quanto na transmissão e distribuição de energia elétrica, (subestações isoladas a gás SF_6), fundamentam o desenvolvimento deste trabalho.

II. EXPERIMENTAL

A síntese de fluoreto de chumbo foi baseada em citações do "Index Merck", partindo-se de reações estequiométricas entre acetato de chumbo p.a. e ácido fluorídrico p.a., conforme a reação:



O produto da reação, PbF_2 , é obtido tão logo seja efetivada a mistura dos reagentes e, dependendo da concentração dos mesmos, observa-se a formação de um gel de cor branca. Um fino precipitado branco de fluoreto de chumbo é obtido, reagindo-se soluções diluídas de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ com HF.

O sobrenadante ($C_2H_4O_2$) é eliminado após a decantação do produto, por meio de sucessivas lavagens com água bidestilada.

Para evitar a contaminação do material com sílica, usaram-se durante a preparação, frascos de plástico, trazendo como problema, a necessidade de se trabalhar em baixa temperatura.

O pó de PbF_2 foi posteriormente filtrado, seco em estufa a 110°C ao ar por 24 horas e analisado por difração de raios-X (DRX) (Figura 1) em um equipamento Phillips, nas condições de potência=40 kV e radiação Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

O diâmetro médio das partículas do pó (Figura 2) foi analisado em um equipamento Micromeritics, modelo Sedigraph 5100, acoplado a um sistema computadorizado para avaliação e impressão dos resultados.

Verificou-se o comportamento térmico do pó de PbF_2 por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) numa faixa de temperaturas entre 25 e 400°C (Figura 3), utilizando-se um equipamento Mettler modelo FP80 com célula modelo FP85.

Parte do material foi tratada térmicamente a 400°C, por 4 horas, atmosfera ambiente, em um forno tipo mufla, resfriado à temperatura ambiente e re-analisado por DRX (Figura 4). Outra parte do pó foi tratada térmicamente até 600°C, observando-se mudança de cor (branco para amarelo - avermelhado) e fusão. Suspeitando-se da interferência de oxigênio da atmosfera, conforme citações da literatura pesquisada, partiu-se para a confecção de um sistema de queima em atmosfera de nitrogênio. A figura (5), ilustra o sistema confeccionado em aço inox, com um absorvedor de oxigênio na linha de nitrogênio e um coletor de gases com uma solução indicadora metil-orange para acompanhamento da degradação do PbF_2 durante a elevação da temperatura do forno.

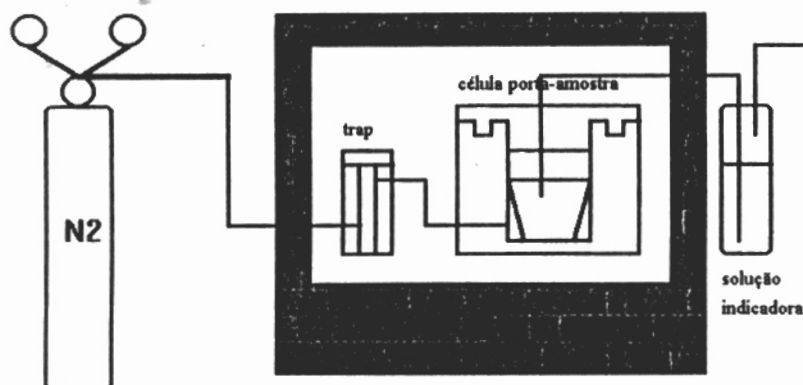


Figura 5: Desenho ilustrativo do sistema montado em aço inox, para a verificação da faixa de temperatura crítica de decomposição do fluoreto de chumbo.

Gases com caráter ácido alteram a coloração da solução indicadora, de laranja para a cor rósea, se o pH da solução for $< 4,5$ e indicam reação de decomposição do fluoreto de chumbo. O trap anterior ao sistema (Figura 5) foi colocado para a retirada de O_2 do gás de arraste. As pastilhas de PbF_2 foram conformadas, após prévio tratamento térmico do pó, por prensagem uniaxial, em uma prensa Carver, utilizando-se uma matriz com diâmetro interno de 1,301 centímetros e camisa fluante. Foi utilizado como ligante uma solução de Teflon 30. As medidas elétricas da pastilha de PbF_2 foram realizadas por espectroscopia de impedância complexa (EI), utilizando como célula básica a esquematizada a seguir:



Tais medidas foram efetuadas utilizando-se um amplificador lock-in EG&G PARC, modelo 5208, para uma faixa de frequências compreendidas entre 100 kHz e 10^{-2} Hz e um Potenciostato/Galvanostato EG&G PARC, modelo 273, acoplados a um microcomputador IBM PC. Uma célula porta-amostra foi confeccionada conforme ilustra a figura (6), para trabalhar em atmosfera de nitrogênio e temperaturas compreendidas entre 291 K a 395 K.

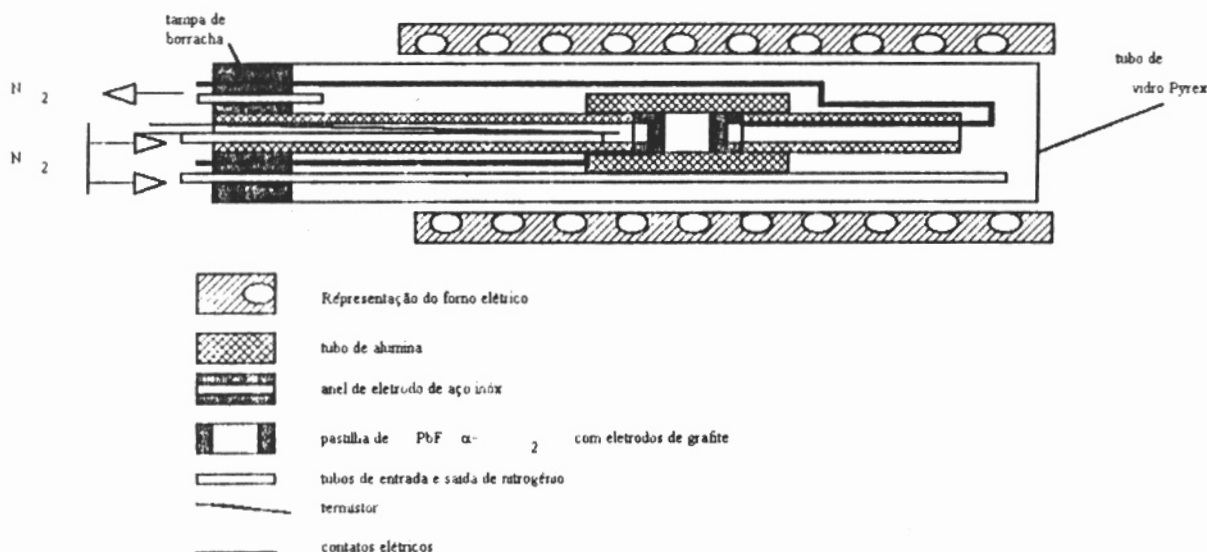


Figura 6: Representação esquemática da célula de medida das propriedades elétricas do PbF_2 , por espectroscopia de impedância complexa.

III RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da figura (1) foram extraídos os parâmetros de rede d , em ângstrons e calculada a intensidade. Os resultados encontram-se listados na tabela (1), junto com os dados referentes ao "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS), do produto especificado. Tais dados confirmam a obtenção do α -PbF₂.

Tabela 1: Resultados do difratograma (Figura 1), para o composto PbF₂ (lado esquerdo da tabela), comparados com os da fase α -PbF₂ da tabela do "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS) (lado direito da tabela).

d (angstroms)	I/I ₀	d (angstroms)* α -PbF ₂	I/I ₀ *
3,8338	12	3,824	10
3,4662	17	3,475	25
3,2784	100	3,290	100
3,2204	39	3,222	40
3,0379	45	3,058	57
2,3559	25	2,364	31
2,1270	21	2,135	22

(*) Dados referentes às fichas técnicas do JCPDS.

Conforme a figura (2), observa-se um valor médio do tamanho de partículas de 3,8 μ m.

O pico endotérmico obtido a 350°C pelas medidas de DSC (Figura 3) é conclusivo de uma transformação de fase do composto PbF₂ (de ortorrômbico- fase α , para cúbico tipo fluorita - fase β)⁴.

Medidas de DRX na amostra tratada termicamente a 400°C durante 4 horas confirmam a ocorrência de transformação de fase. Os dados encontram-se relacionados na tabela (2), extraídos do difratograma da Figura (4) e são comparados com os dados do JCPDS para o β -PbF₂. Cabe ressaltar que níveis extremamente baixos de interferentes não são facilmente detetáveis por meio de difratometria de raios-X

Tabela 2: Dados de DRX para o composto PbF₂ queimado a 400°C (lado esquerdo da tabela) e dados da fase β -PbF₂ da tabela do JCPDS (lado direito da tabela)

d (angstroms)	I/I ₀	d (angstroms)* β -PbF ₂	I/I ₀ *
3,4140	100	3,428	100
2,9592	31	2,970	56
2,0941	45	2,100	73
1,7906	39	1,791	64

(*) Dados referentes às fichas técnicas do JCPDS.

O sistema representado na figura (5) serviu para identificar a faixa de temperatura crítica de degradação do PbF₂ em atmosfera ambiente: 450°C - 500°C. Apesar de não ser observada a fusão do produto, foram observadas pequenas manchas escuras na superfície do pó devidas provavelmente a óxidos. Além disso, foi observada mudança de cor do indicador metil-orange (liberação de substância com caráter ácido).

As medidas efetuadas por EI serviram para se estimar os valores da condutividade do α -PbF₂ sintetizado e, por conseguinte, determinar a energia de ativação do movimento iônico na faixa de temperaturas correspondente (291 K a 395 K) - tabela (3).

O gráfico da figura (7) corresponde ao diagrama de Nyquist de uma das medidas na pastilha de PbF₂ para caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.

O resultado obtido (0,22 eV) para a energia de ativação do α -PbF₂, na faixa de temperatura analisada, é próximo do valor conhecido (0,27 eV)⁴.

Tabela 3: Valores de condutividade elétrica entre 291 K e 395 K e da energia de ativação do α -PbF₂, determinados por Espectroscopia de Impedância.

TEMPERATURA (K)	CONDUTIVIDADE ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
291	$2,26 \times 10^{-9}$
327	$1,13 \times 10^{-8}$
359	$7,05 \times 10^{-8}$
395	$3,58 \times 10^{-7}$
ENERGIA DE ATIVAÇÃO	0,22 eV

IV. CONCLUSÕES

A presença de oxigênio no meio gasoso a ser analisado compromete a detecção do íon flúor e, conseqüentemente, o funcionamento do sensor. Estudos de processos de eletrodo em haletos de chumbo, especialmente para o β -PbF₂, em células do tipo Pb| β -PbF₂|Pb e Pb| β -PbF₂|M (M=C, Pt), mostram a dependência do teor de oxigênio na atmosfera circundante, onde pode ser observada a formação de PbO e de Pb₂O₃. As análises de caracterização térmica e elétrica, entretanto, mostram que o material sintetizado pode ser aproveitado para ensaios preliminares, desde que seja providenciada a eliminação de oxigênio durante o processamento do material e na atmosfera na qual se pretende determinar o teor de flúor. A utilização de uma solução de teflon 30 como ligante para a conformação das pastilhas mostrou resultados promissores pois, além de eliminar parte dos problemas durante a prensagem uniaxial, não influenciou as propriedades do eletrólito sólido.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GELLER, S., in Solid Electrolytes, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1977), 229 p.
2. FOULETIER, J.; PELLOUX, A., RGE, 3, (1992), 60 - 66
3. SAMARA, G.A., J. Phys. Chem. Solids, 40, (1979), 509 - 522
4. SCHOONMAN, J.; STIL, L.J.; MACDONALD, J. R.; FRANCESCHETTI, D. R. Solid State Ionics, 3/4, (1981), 365 - 371.
5. BONNE, R. W.; BOON, L.; SCHOONMAN, J., J. Electroanal. Chem., 89, (1978), 87-95
6. FRANCESCHETTI, D. R.; SCHOONMAN, J.; MACDONALD, J. R., Solid State Ionics 5, (1981), 617-620.
7. COUTURIER, G.; DANTO, Y.; GIBAUD, R.; SALARDENNE, J., Solid State Ionics 5, (1981), 621-624.
8. RAISTRICK, I. D.; HO, C.; HU, Y. W.; HUGGINS, R. A., J. Electroanal. Chem., 77, (1977), 319-337
9. RÉAU, J.M.; LUCAT, C.; PORTIER, J.; et al., Mat. Res. Bull, 13, (1978), 877-882
10. SIEBERT, E., Tese de Doutorado, INPG, Grenoble, (1983), 102.
11. FABRY, P.; SIEBERT, E., L'Industrie Céramique, N. 866, 12, (1991), 800 - 807.
12. BONNE, R.W.; SCHOONMAN, J., J. Electroanal. Chem., 89, (1978), 301-310.
13. MAUTHE, G.; PETERSON, K., Electra, 136, (1991), 69 - 105.
14. FABRY, P.; KLEITZ, M.; DEPORTES, C., J. Sol. State Chem., 5, (1972), 1-10
15. FOULETIER, J.; FABRY, P.; KLEITZ, M., J. Electrochem. Soc., 23, 2, (1976), 204-213
16. KENNEDY, J.; MILES, R. C., J. Electrochem. Soc., 123, 1, (1976), 47-51
17. BONNE, R. W.; SCHOONMAN, J., J. Electroanal. Chem., 125, 10, (1978), 1628-1632
18. LIANG, C. C.; JOSHI, A. V., J. Electrochem. Soc., 122, 4, (1975), 466-470
19. BONNE, R. W.; SCHOONMAN, J., J. Electrochem. Soc., 124, 1, (1977), 28-35
20. FANG, W. C.; RAPP, R. A., J. Electrochem. Soc., 125, 5, (1978), 683-687
21. LUCAT, C., Tese de Doutorado, Université de Bordeaux I, França, (1980).

AGRADECIMENTOS: Ao Dr. Gabriel P. de Souza, pelo apoio no ensaio DSC, aos Laboratórios de Difração de Raios-X da UFPR e do IPEN, e ao Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica - LAC, por permitir o desenvolvimento deste trabalho.

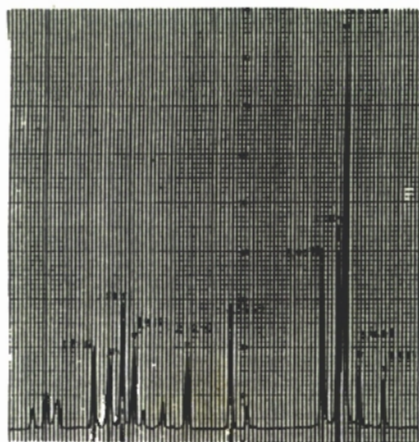


FIGURA 1: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X
(α - PbF_2)

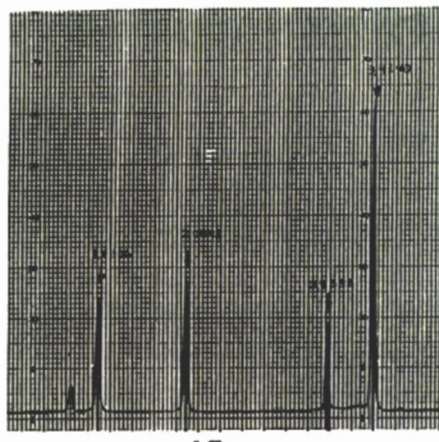


FIGURA 4: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X
(β - PbF_2)

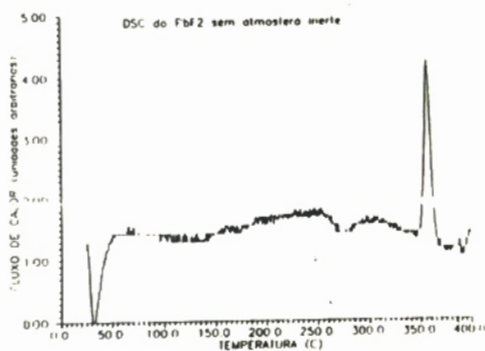


FIGURA 3: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE
VARREDURA DO PbF_2

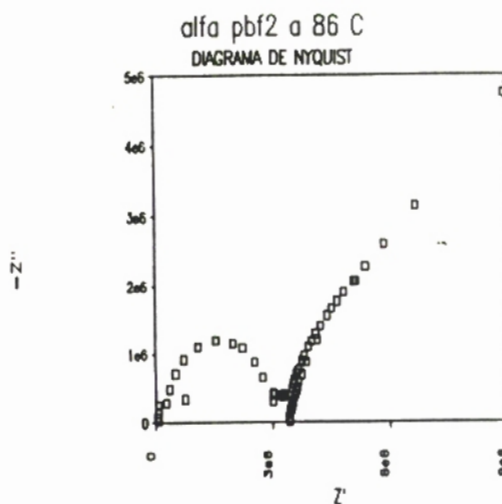


FIGURA 7: DIAGRAMA DE NYQUIST DO
 α - PbF_2 A 86°C

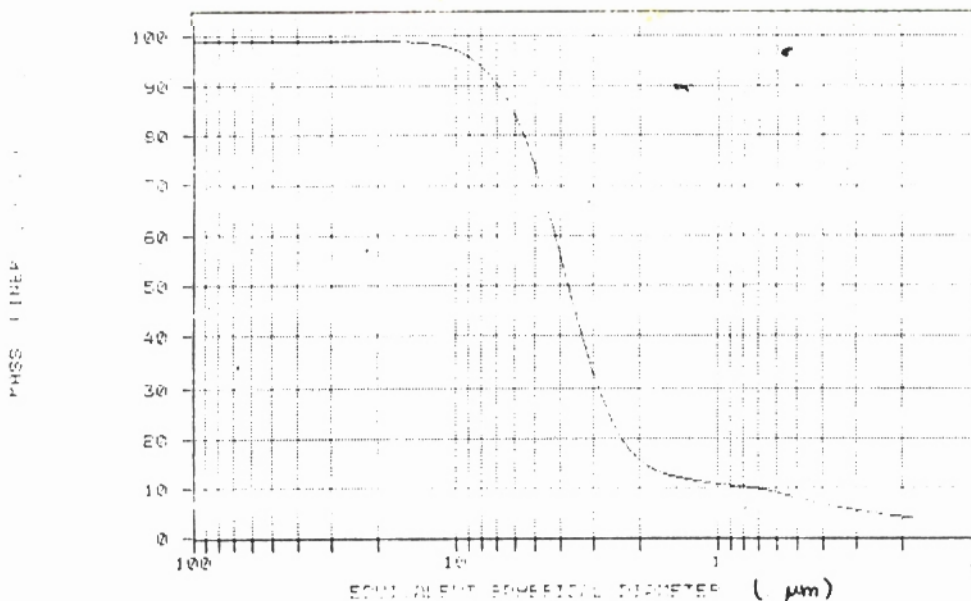


FIGURA 2: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE PbF_2 , SINTETIZADO