

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE PbF_2 PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR DE GÁS FLUÓR***STUDY OF THE PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PbF_2 FOR USE AS FLUORINE GAS SENSOR****PORTELLA, K. F.¹; SOUZA, G. P. de¹; GARCIA, C. M.¹; MUCCILLO, R.²; BARON, O.¹**

1. LABORATÓRIO CENTRAL DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO - UFPR / COPEL / LAC. CAIXA POSTAL 318, C.E.P.: 80.001-970. CURITIBA, PARANÁ.
2. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN. CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA" CAIXA POSTAL: 11049. SÃO PAULO, SÃO PAULO.

Resumo

Estudo do comportamento térmico de amostras de PbF_2 com 10% (p/p) do ligante PTFE foi acompanhado por calorimetria diferencial de varredura e dilatométrica, e o comportamento elétrico, "in-situ", por espectroscopia de impedância complexa, em pastilhas de PbF_2 contendo folha de platina e grafite como eletrodos. Estudos por difração de raios-X das fases presentes foram feitos antes e após um tratamento térmico do pó a 350°C. Energias de ativação, $E_a = 0,50$ eV e $E_a = 0,55$ eV foram obtidas em células do tipo $C|\alpha-PbF_2|C$ e $Pt|\alpha-PbF_2|Pt$ (folha de platina), respectivamente. Para a célula $Pt|\beta-PbF_2|Pt$ foi obtida uma energia de ativação de $E_a = 0,57$ eV

Abstract

Study of thermal behaviour of PbF_2 : 10% PTFE binder samples was followed by differential scanning calorimetry and dilatometry. The electrical behaviour in-situ was determined by complex impedance spectroscopy in thick films of PbF_2 containing platinum foil and carbon electrodes. Studies of phases before and after PbF_2 powder thermal treatment at 350°C were developed by X-ray diffraction. Activation energy, $E_a = 0,50$ eV and 0,55 eV were both obtained in $C|\alpha-PbF_2|C$ and $Pt|\alpha-PbF_2|Pt$ cells, respectively. In $Pt|\beta-PbF_2|Pt$ cell was obtained 0,57 eV for activation energy.

Este trabalho é parte da tese de doutorado de Portella, K. F. em realização no LAC e no IPEN/USP.

1. INTRODUÇÃO

O fluoreto de chumbo, PbF_2 , é considerado um dos melhores condutores iônicos sólidos, cuja condutividade iônica se assemelha a dos sais fundidos^[1]. Possui duas fases cristalográficas características, a fase $\alpha\text{-PbF}_2$ com estrutura ortorrômbica, parâmetros cristalinos $a= 3,899\text{Å}$; $b= 6,442\text{Å}$; e $c= 7,651\text{Å}$, e a fase $\beta\text{-PbF}_2$ com estrutura cúbica de face centrada, ocupada pelos cátions Pb, e parâmetro cristalino $a=5,940\text{Å}$. Ambas as fases podem ser encontradas à temperatura ambiente, sendo que a fase cúbica é a fase termodinamicamente mais estável^[2] e a mais condutiva. A fase $\beta\text{-PbF}_2$ pode ser obtida a partir da fase $\alpha\text{-PbF}_2$, termicamente, a temperaturas entre $335\text{ }^\circ\text{C}$ e $345\text{ }^\circ\text{C}$ ^[2]. Neste caso observa-se expansão volumétrica de cerca de 9%.

O emprego do PbF_2 como sensor de gás flúor tem seu atrativo em função do ion condutor (fluoreto, com número de transporte, $t=1$ ^[3]) ser da mesma espécie química do gás a ser analisado e a condutividade iônica elevada, o que torna fácil implantar um método de medida da força eletromotriz do sensor.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Trabalhou-se com fluoreto de chumbo comercial, Aldrich, 99,99% e fluoreto de chumbo sintetizado no laboratório a partir da reação:



O PbF_2 sintetizado no laboratório foi sucessivamente lavado com água bidestilada e deionizada até a eliminação do sobrenadante (ácido acético e HF restantes), acompanhada pela variação do pH. Posteriormente o material foi seco em estufa, desagregado em almofariz e peneirado.

Pastilhas de $\alpha\text{-PbF}_2$ foram conformadas por prensagem uniaxial do pó a 1000 kgF/cm^2 , usando-se uma mistura de PTFE líquido a 10% (p/p) como ligante.

Eletrodos de grafite, tinta de grafite Aquadag, e deposição de grafite e ouro por pulverização catódica foram utilizados nas medidas elétricas.

2.2 Métodos

Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite.- Fez-se uma solução de fluoreto de chumbo a partir da dissolução ácida a quente com uma mistura de 3:1 de ácido clorídrico com ácido nítrico (água régia), respectivamente. Lâmpadas de catodo oco para cada metal analisado foram utilizadas.

Distribuição do Tamanho Médio de Partículas do pó.- A medida foi realizada a partir de uma suspensão homogênea do pó em água e posterior análise em um equipamento Sedigraph 5100, da Micromeritics Instruments Corporation.

¹ Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Análise Térmica.- Calorimetria diferencial de varredura foi feita com cerca de 15 mg do pó de PbF_2 em panela de alumínio, tampada. Um equipamento Netzsch, STA 409 Cell com TASC 414/2 Controller e Power Unit 1.851.01 e o sistema DSC 200 Cell com TASC 414/3 Controller foram utilizados na análise.

O coeficiente de dilatação térmica das amostras de PbF_2 , conformadas por prensagem uniaxial em uma matriz com camisa flutuante e diâmetro interno de 5 milímetros, foi medido em amostras com espessura de cerca de 1,8 milímetros. Um equipamento Netzsch, modelo DIL 402 E foi usado na medida.

Difratometria de Raios - X.- O ensaio foi feito a partir da conformação do pó de PbF_2 nos suportes de amostras de um equipamento Philips, modelo X'Pert MPD, usando radiação $Cu K\alpha=1,5406\text{\AA}$, potência 40kV e 40 mA de corrente.

Espectroscopia de Impedância Complexa. - Medidas elétricas por espectroscopia de impedância complexa foram realizadas em pastilhas de PbF_2 conformadas por prensagem uniaxial contendo superficialmente em cada face das pastilhas, eletrodos de grafite Aquadag, ou grafite ou ouro depositados por pulverização catódica. Usou-se um analisador de resposta em frequência Solartron, modelo 1255 com um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo, 283, conectados por um microcomputador 486 DX 33 MHz e software de aquisição/manipulação de dados. Diagramas de impedância complexa foram interpretados em circuitos elétricos equivalentes por meio do software EQUIVCRT⁴ e pelo software de simulação desenvolvido no laboratório⁴. O tipo de eletrodo usado na amostra encontra-se especificado em cada medida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise do pó de fluoreto de chumbo, sintetizado no laboratório, apresentou a seguinte composição química: Fe= 168 ppm; Co= não detectado, n.d. (< 30 ppm); Mn= n.d. (< 10 ppm); Ni= n.d. (<30 ppm); Al= traços (< 50 ppm); Bi= n.d. (< 30 ppm); Ca= 155 ppm; Mg= 22 ppm; Na= 186 ppm; K= 93 ppm; Ba= n.d. (< 50 ppm). O produto comercial apresentou a seguinte composição impressa no boletim técnico emitido pelo fabricante: Pb= 83,1% (via complexometria); e Bi= 25 ppm; Ca= 15 ppm; Mg= 3 ppm; Zr= 3 ppm; Fe= 2 ppm; Sr= 0,7 ppm; Ba= 0,3 ppm, analisados via ICP. A composição química dos interferentes é importante de ser verificada porque os constituintes extrínsecos parecem influenciar nos mecanismos de transporte apresentado pelo PbF_2 a baixas temperaturas⁵.

O pó de fluoreto de chumbo sintetizado no laboratório apresentou um diâmetro médio de tamanho de partículas de 3,8 μm .

Um dos aspectos fundamentais para a utilização do eletrólito sólido é conhecer o comportamento térmico do mesmo, principalmente na faixa de temperatura na qual se quer operar o sensor. Dependendo da temperatura, as características elétricas podem ser alteradas sensivelmente e portanto, ser a causa de erros nas medidas da força eletromotriz.

⁴ BOUKAMP, B. A. "Equivalent Circuit, Users Manual" 2nd ed. University of Twente. Netherland, 1989. 53p

A figura 1 mostra o comportamento térmico do PbF_2 , por calorimetria diferencial de varredura, desde -150°C até temperaturas bem acima da ambiente, 400°C , a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Observa-se uma absorção de energia a 337°C , conseqüente da transformação de fase $\alpha\text{-PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbF}_2$ ^[2]. Outras absorções de energia (variações endotérmicas) são observadas a temperaturas ao redor de -90°C . Varreduras posteriores, sob atmosfera de nitrogênio, indicaram ser resultantes de contaminações do forno.

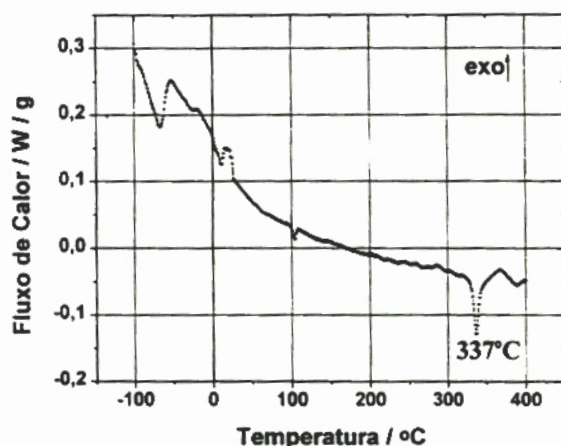


Figura 1: Curva de calorimetria diferencial de varredura de amostra de pó de PbF_2 , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A curva referente ao coeficiente de dilatação térmica linear do PbF_2 , mostrada na figura 2, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, indica uma variação dimensional da ordem de 9% a 337°C .

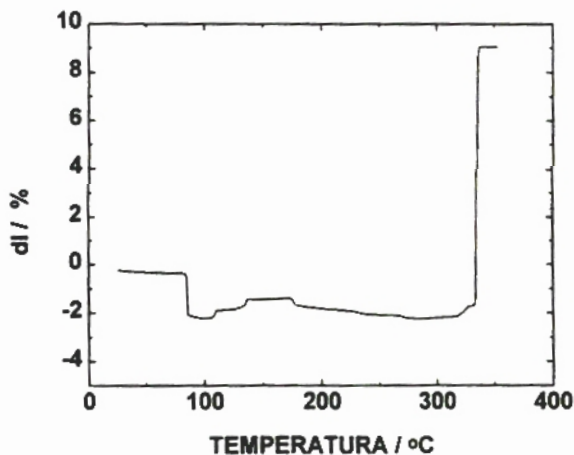


Figura 2: Curva do coeficiente de dilatação térmica de amostra de pó de PbF_2 , conformada na forma de pastilha por prensagem uniaxial, taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Difratometria de raios-X das amostras de PbF_2 antes e após $350^\circ C$ confirmam a transformação de fase correspondente, após um tratamento térmico do pó a uma temperatura superior a $350^\circ C$ (Figura 3).

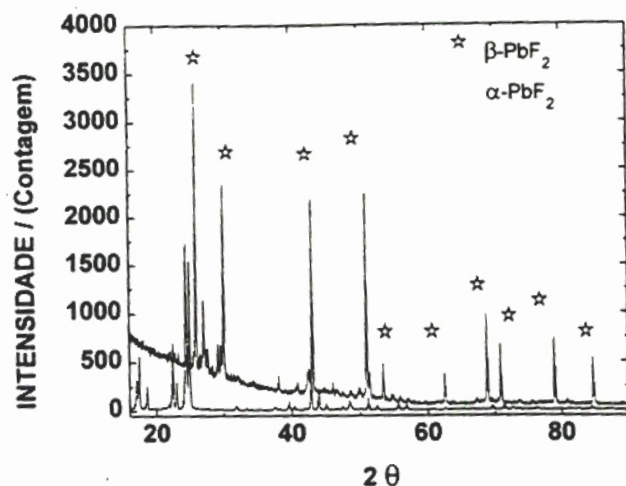


Figura 3: Curvas de difração de raios-X de uma amostra de PbF_2 feita na temperatura ambiente ($\alpha-PbF_2$) e após resfriamento do pó a partir de uma temperatura superior a $350^\circ C$ ($\beta-PbF_2$).

Análise por espectroscopia de impedância complexa mostra uma alteração na inclinação da curva de Arrhenius ($\log \sigma$ versus $1/T$) quando a temperatura excede ao ponto de transição, $337^\circ C$, para a amostra PbF_2 com eletrodos superficiais de folha de Pt. Pode-se notar que tal fato refere-se a uma alteração na energia de ativação, E_a , das fases. A E_a resultante é maior para a fase $\beta-PbF_2$, $E_a = 0,57$ e.V. (13 kcal), e menor para a fase $\alpha-PbF_2$, $E_a = 0,55$ e.V. (12,6 kcal), figura 4.

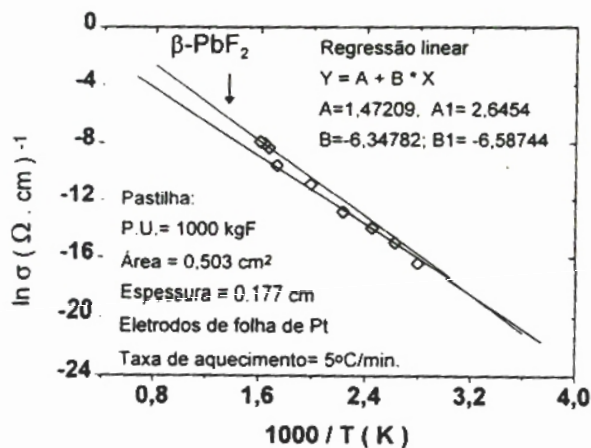


Figura 4: Curva de Arrhenius da condutividade de uma amostra de PbF_2 após espectroscopia de impedância "in-situ" medidas entre $85^\circ C$ e $352^\circ C$.

Uma questão importante quanto à curva da figura 4, é que na faixa de temperatura considerada, erros podem ser introduzidos na obtenção da referida energia de ativação. Primeiro, pela análise do coeficiente de expansão térmica, observa-se que a 327°C não há, praticamente, alteração dimensional na amostra (Figura 2), porém, medidas feitas por espectroscopia de impedância, indicam possível alteração no comportamento elétrico da mesma, ou seja, este ponto de medida demonstra estar em uma região transitória eletricamente. Se este ponto de medida for considerado, a energia de ativação passa de 0,55 eV (12,6 kcal/mol) para 0,58 eV (13,3 kcal/mol). Segundo, nos próximos pontos de coleta houve a transição de fase correspondente (Figura 2), com variação dimensional (~9%) da fase anterior para a atual fase β -PbF₂. A transformação foi detectada também, pelo comportamento elétrico (medidas por espectroscopia de impedância). Considerando-se mais estes pontos no cálculo da energia de ativação, isto é, após a referida transformação de fase, obtém-se um valor semelhante ao encontrado na literatura (0,59 eV)^[6,7].

4. CONCLUSÕES

Observou-se que praticamente não houve influência negativa nas medidas das propriedades elétricas de PbF₂ com o emprego de PTFE como ligante. A energia de ativação obtida está equivalente aos valores publicados na literatura. Ao contrário, houve uma melhoria nas características mecânicas do material, o qual pode ser conformado com ausência de trincas e pode ser aquecido a uma taxa de 5°C/min sem o surgimento de trincas devidas à rápida expansão térmica na temperatura de transição. Outra vantagem é que o material pode ser conformado na forma de fitas ou em formas mais complexas para a fabricação do sensor.

Medidas elétricas mostraram ser eficientes na identificação da transformação de fase do PbF₂ nas condições de ensaios realizadas.

A análise dilatométrica em conjunto com a espectroscopia de impedância revelaram ser importantes na caracterização do material, principalmente na faixa onde ocorre a transformação de fase. Ambas revelaram a transformação de fase tanto por variações dimensionais quanto elétricas, fase β -PbF₂ mais condutiva e de menor massa específica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SATO, H. "Some Theoretical Aspects of Solid Electrolytes, in Solid Electrolytes, Cap. 2, Springer - Verlag Berlin Heiderber, New York, 1977. p 3-37
- [2] KENNEDY, J. H.; MILES, R.; HUNTER, J. J. *Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1441.
- [3] DERRINGTON, C. E.; O'KEEFFE, M. *Nature* **246** (1973) 44.
- [4] GARCIA, C. M.; PORTELLA, K. F.; SOUZA, G. P. de. Trabalho a ser apresentado no V-SEMEL. Curitiba, agosto de 1996.
- [5] SAMARA, G. A. *J. Phys. Chem. Solids* **40** (1979) 509.
- [6] LIANG, C. C.; JOSHI, A. V. *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 466.
- [7] PALCHOUDHURI, S.; BICHILE, G. K. *Solid State Communications*, **69**. (1989) 271.