

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

USP / IFQSC / SBP

8-2-000504

ac

ESTUDOS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM  
COMPOSTOS IÔNICOS DO TIPO  $ABF_6$  E  $A_2BF_6$ .

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - IFQSC

BRASILIA

Nelson José Heraldo Gallo

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física e Química de São Carlos, para  
obtenção do Título de Mestre em Físi-  
ca Aplicada e Ciências dos Materiais

SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS  
Dezembro 1979

A minha esposa Odila  
e meus filhos Fernan-  
do e Priscila.

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	1
RESUMO .....	ii
ABSTRACT .....	iii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
I.1 - Concentração de defeitos em cristais puros .....	3
I.2 - Concentração de defeitos em cristais impuros .....	6
I.3 - Probabilidade de pulo dos defeitos .....	10
I.4 - Mobilidade dos defeitos .....	12
I.5 - Interação Coulombiana entre defeitos ....	15
I.6 - Equações utilizadas na determinação dos parâmetros .....	19
I.7 - Os condutores superiônicos .....	20
I.8 - Utilização de compostos iônicos em baterias de estado sólido .....	28
CAPÍTULO II - MÉTODO EXPERIMENTAL .....	34
II.1 - Purificação e preparação das amostras ...	34
II.2 - Medida de condutividade elétrica .....	36
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	43
III.1 - Hexafluor fosfatos .....	45
III.2 - Hexafluor titanatos .....	48

III.3 - Hexafluor antimoniatos .....	52
III.4 - Resumo dos resultados experimen-tais .....	54
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO .....	58
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	61
REFERÊNCIAS .....	64

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Milton F. Souza pela valiosa orientação prestada a este trabalho;
- Aos professores Máximo S. Li; Sérgio C. Zilio e José P. Andreatta pelo auxílio e discussões;
- Ao Prof. E. Castellano e aos técnicos Valdecir e Waldir pela ajuda nos problemas de computação;
- Aos técnicos Domingo Aiello; João Frigo; Ércio Sartori; Sanches e Isabel pela presteza com que me atenderam;
- Aos técnicos da Oficina Mecânica, pela infra estrutura nos equipamentos construídos;
- Ao Paulo S. Beatrice pelos desenhos;
- À Marta Regina Bastos pelos trabalhos de datilografia;
- À meus pais pelo esforço que fizeram para que eu conseguisse realizar meus estudos.

Este trabalho tornou-se possível realizar, graças ao suporte financeiro fornecido pelas instituições: CNPq, FAPESP e FINEP.

## RESUMO

Neste trabalho determinou-se os valores de condutividade elétrica em diversos compostos iônicos do tipo  $ABF_6$  ( $A = Li, Na, K, Ag$ ;  $B = P, Sb, Ti$ ), utilizando-se a técnica de corrente contínua.

Todos estes compostos possuem valores de condutividade elétrica maiores que os halogenetos alcalinos, mas nenhum deles podem ser classificados como condutores superiônicos.

O maior valor obtido pertence ao sal  $LiPF_6$  que tem condutividade elétrica de  $1,03 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  na temperatura de  $150^\circ\text{C}$  valor este várias ordens de grandeza maior que  $KCl$  na mesma temperatura ( $3,26 \times 10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

Um breve apanhado sobre os condutores superiônicos é fornecido, juntamente com possíveis aplicações destes compostos em baterias de estado sólido.

## ABSTRACT

The D.C. electrical conductivity technique has been used to determine the electrical conductivity values of several ionic compounds of the  $ABF_6$  family ( $A = Li, Na, K, Ag$ ;  $B = P, Sb, Ti$ ).

All these compounds have electrical conductivity values higher than those of alkali halides, however none of them can be classified as superionic conductors.

Of the several ionic compounds studied, it was found that  $LiPF_6$  has the greatest electrical conductivity value at  $150^\circ C$  ( $1,03 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

This value is several orders of magnitude higher than those of  $KCl$  at the same temperature ( $3,26 \times 10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

A short review of superionic conductors is introduced and some possible uses of these compounds in solid state batteries are discussed.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Quando, no final do século XVIII, a existência de condutividade iônica ou eletrolítica em sólidos foi anunciada, uma intrigante questão apareceu: como era possível haver grandes deslocamentos de átomos numa estrutura de empacotamento denso, onde os íons possuem vibração térmica, mas a amplitude destas nunca é maior que alguns décimos do espaçamento interatômico?

Para responder esta pergunta, Frenkel e Schottky por volta de 1930, propuseram modelos baseados em defeitos na rede cristalina. Estes modelos ainda permanecem e são largamente usados.

O modelo de Frenkel propõem que sob a influência de vibrações térmicas o íon pode receber alguma energia e assim deixar sua posição normal na rede cristalina para uma posição intersticial. Nesta posição, o íon recebendo alguma excitação térmica, pode pular de um interstício a outro ou eventualmente encontrar um lugar vazio na rede cristalina (vacância), voltando assim para uma nova posição normal<sup>1</sup>.

Desta maneira, o movimento dos átomos podem ser explicados pelos pulos do átomo intersticial de um interstício a outro (figura 1a) ou pelos pulos do átomo intersticial empurrando um átomo normal para outro interstício (figura 1b).

Schottky, em seu modelo, imaginou que alguns átomos podiam pular de sua posições normais na rede cristalina, para a superfície do cristal, resultando assim lugares não ocupados ou va-

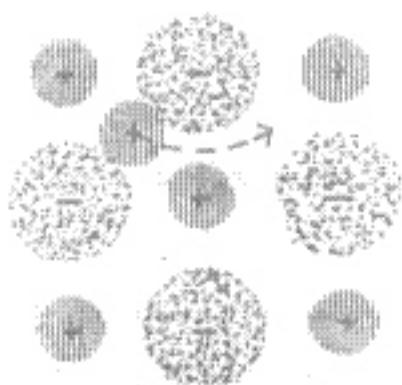


FIGURA 1A

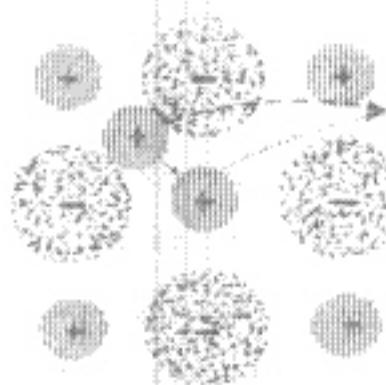


FIGURA 1B

câncias. Deste modo, ocorreria a existência de um número equivalente de vacâncias de cátion e vacâncias de ânion sem a existência de qualquer intersticial<sup>2</sup>.

Assim, o movimento dos átomos podem ser explicados simplesmente em termos dos pulos destes para as vacâncias (figura 2).

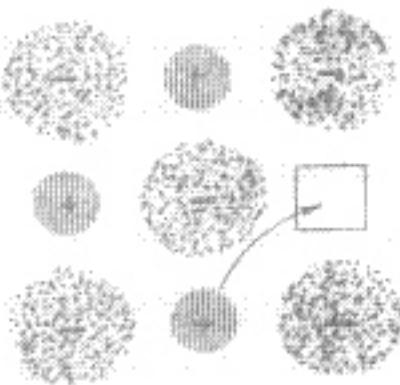


FIGURA 2

Pode-se notar claramente que qualquer que seja o mecanismo dominante no processo de condução, a condutividade iônica de um sólido será tanto maior quanto maior for o número de defeitos que ele possuir.

Em halogenetos alcalinos, por exemplo, a concentração de defeitos possui um valor em torno de  $10^9$  para temperaturas próximas de  $150^\circ\text{C}$  (condutores pobres). Os halogenetos de prata (condutores moderados) possuem concentrações de defeitos em torno de  $10^{19}$ , enquanto que substâncias como  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , etc., possuem concentrações de espécies móveis em torno de  $10^{22}/\text{cm}^3$  (condutores superiônicos).

Para se calcular a concentração de defeitos Schottky ou Frenkel, considera-se os defeitos em estado de equilíbrio térmico.

O estado mais estável dos íons, corresponde à ocupação dos lugares normais na rede cristalina; todos estes lugares estão ocupados a  $0^\circ\text{K}$ . A formação do defeito requer energia, a energia livre de Gibbs de formação do defeito. Ao mesmo tempo, a existência de defeitos leva a um aumento na entropia configuracional. A concentração de defeitos, então, é determinada quando estes dois termos se compensam, isto é, quando o equilíbrio térmico é estabelecido.

### I.1 - Concentração de defeitos em cristais puros

No caso de defeitos Frenkel, cada subrede pode ser tratada separadamente. Consideremos, por simplicidade, desordem na subrede dos cátions e criação simultânea de vacâncias de cátions

e cátions intersticiais. As concentrações devem ser iguais para satisfazer a total neutralidade elétrica.

Seja um cristal perfeito contendo  $N$  lugares normais e  $n_f$  lugares intersticiais. Seja  $g_f$  a energia livre de Gibbs de formação de um defeito Frenkel, e  $\Delta G$  a diferença de energia entre um cristal com e sem defeitos. A variação de energia livre é dada por:

$$\Delta G = h_f - TS$$

mas

$$S = S_f + S_{\text{conf}}$$

então

$$\Delta G = h_f - T(S_f + S_{\text{conf}})$$

ou

$$\Delta G = h_f - TS_f - TS_{\text{conf}}$$

como  $h_f = TS_f$  é a energia livre de formação de um defeito Frenkel, pode-se escrever:

$$\Delta G = g_f - TS_{\text{conf}}$$

e como o cristal possui  $n_f$  defeitos Frenkel, teremos:

$$\Delta G = n_f g_f - TS_{\text{conf}}$$

A entropia configuracional pode ser obtida somando-se as maneiras de se arranjar as  $n_f$  vacâncias nos  $N$  lugares normais da rede e os  $n_f$  intersticiais nos  $N'$  lugares intersticiais, ou seja:

$$S_{\text{conf}} = k \log \frac{N!}{(N-n_f)! n_f!} + \frac{N'!}{(N'-n_f)! n_f!}$$

e assim  $\Delta G$  pode ser reescrito como função de  $n_f$ :

$$\Delta G = n_f g_f - kT \log \frac{N!}{(N-n_f)! n_f!} + \frac{N'!}{(N'-n_f)! n_f!}$$

O equilíbrio termodinâmico é estabelecido quando  $\Delta G$  é minimizado, isto é, quando  $\partial(\Delta G)/\partial n_f = \text{zero}$ .

Diferenciando-se então a equação acima em relação a  $n_f$  e usando-se a aproximação de Stirling  $\log N! \approx N(\log N - 1)$ , obtém-se:

$$0 = g_f - kT \log \frac{n_f}{(N-n_f)} - \frac{n_f}{(N'-n_f)}$$

Como  $n_f$  é sempre muito menor que  $N$  e  $N'$ , as razões  $n_f/(N-n_f)$  e  $n_f/(N'-n_f)$  são aproximadamente iguais às frações de vacâncias  $n_f/N$  e às frações de intersticiais  $n_f/N'$ . Então:

$$\frac{n_f}{N} : \frac{n_f}{N'} = \exp \left( - \frac{g_f}{kT} \right)$$

Podemos tratar a existência de desordem Schottky de maneira similar àquela desenvolvida para desordem Frenkel. Novamente a condição de neutralidade elétrica, requer a formação, em igual número, de vacâncias de cátions e vacâncias de ânion.

Seja  $n_s$  o número de vacâncias de cátions e vacâncias de ânion e  $N$  o número de lugares possíveis para os cátions e para os ânions.

De maneira análoga à anterior encontra-se que:

$$\frac{N_s}{N} \cdot \frac{N_s}{N} = \exp - \frac{g_s}{kT}$$

## 1.2 - Concentração de defeitos em cristais impuros

Consideremos um cristal composto de duas sub-redes, uma de cátions e outra de ânions monovalentes (por exemplo KCl). Se em algum instante trocarmos cátions desta rede por cátions divalentes, um excesso de cargas positivas aparece e para que a neutralidade elétrica seja mantida, é necessário que aparezam vacâncias de cátions. É facilmente compreensível que a adição de uma quantidade  $\zeta$  de cátions divalentes, leva à formação de um excesso de  $\zeta$  vacâncias de cátions.

Assim, se  $n_a$ ,  $n_c$  e  $n_b$  são os números de vacâncias ânion, vacâncias cátion e cátions bivalentes, teremos a relação:

$$n_c = n_b + n_a$$

Seja  $g_{s+}$  e  $g_{s-}$  as energias livres de Gibbs de formação de uma vacância cátion e uma vacância ânion respectivamente e seja  $\Delta G$  a diferença entre a energia do cristal em consideração e a energia do estado fundamental. Seja  $g_m$  a energia livre de Gibbs de substituição de um cátion monovalente por um cátion divalente.

Como no caso anterior, podemos escrever que:

$$\Delta G = n_c g_{s+} + n_a g_{s-} + n_b g_m - TS_{\text{conf}}$$

A entropia configuracional é:

$$S_{\text{conf}} = -k \log \frac{\frac{N!}{(N-n_b)! n_b!} \frac{(N-n_b)!}{(N-n_b+n_c)! n_c!} \times}{\times \frac{N!}{(N-n_a)! n_a!}}$$

Usando-se a aproximação de Stirling obtém-se:

$$\begin{aligned} S_{\text{conf}} = -k & N \log \frac{N-n_a}{N} + N \log \frac{N-n_b-n_c}{N} + \\ & + n_b \log \frac{n_b}{N-n_b-n_c} + n_c \log \frac{n_c}{N-n_b-n_c} + \\ & + n_a \log \frac{n_a}{N-n_a} \end{aligned}$$

Substituindo-se teremos

$$\Delta G = n_c g_{s+} + n_a g_{s-} + n_b g_m + kT N \log \frac{N-n_a}{N} + \dots$$

Para um dado cristal dopado,  $n_b$  é uma constante e os números de vacâncias  $n_a$  e  $n_c$  no equilíbrio termodinâmico são obtidos minimizando-se a função  $\Delta G$  ( $d\Delta G = 0$ ).

A derivada é tomada em relação a  $n_b$ , já que a concentração de cátions divalentes é fixa para um certo conteúdo de impureza.

Deste modo, o equilíbrio é estabelecido quando:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_c} dn_c + \frac{\partial \Delta G}{\partial n_a} dn_a = 0$$

$$\frac{\partial \Delta G}{n_c} g_{s+} + kT \log \frac{n_c}{N-n_b-n_c}$$

$$\frac{G}{n_a} = g_{s-} + kT \log \frac{n_a}{N-n_a}$$

Substituindo temos:

$$g_{s+} + kT \log \frac{n_c}{N-n_b-n_c} dn_c + g_{s-} + kT \log \frac{n_a}{N-n_a} dn_a = 0$$

Anteriormente vimos que  $n_c = n_a + n_b$  então  $dn_c - dn_a = 0$ .

Multiplicando-se esta equação por um multiplicador de Lagrange não determinado,  $\lambda$ , e adicionando-se isto na equação diferencial anterior, obtém-se

$$g_{s+} + kT \log \frac{n_c}{N-n_b-n_c} + \lambda = 0$$

$$g_{s-} + kT \log \frac{n_a}{N-n_a} - \lambda = 0$$

E assim encontra-se

$$g_{s+} + g_{s-} = kT \log \frac{n_c}{N-n_b-n_c} \frac{n_a}{N-n_a}$$

Como no caso anterior, as frações  $n_c/N-n_b-n_c$  e  $n_a/N-n_a$ , são respectivamente iguais às frações de vacâncias de cátion ( $n_c$ ) e frações de vacâncias de ânion ( $n_a$ ), já que  $N$  é muito maior que  $n_a$ ,  $n_b$  e  $n_c$ . Assim:

$$g_{s+} + g_{s-} = kT \log \frac{n_c}{N} - \frac{n_a}{N}$$

Como  $g_{s+} + g_{s-} = g_s$  (energia livre de formação de um par de defeitos Schottky), temos

$$\frac{n_c}{N} \frac{n_a}{N} = \exp^{-\frac{g_s}{kT}}$$

Combinando-se esta equação com a equação de neutralidade elétrica  $n_c/N = c + n_a/N$ , encontramos equações independentes para  $n_c/N$  e  $n_a/N$  como funções da temperatura:

$$\frac{n_c}{N} = \frac{1}{2} c \cdot 1 + 1 + \frac{4}{c^2} \exp^{-\frac{g_s}{kT}}$$

$$\frac{n_a}{N} = \frac{1}{2} c \cdot 1 + 1 + \frac{4}{c^2} \exp^{-\frac{g_s}{kT}}$$

É interessante notar que para altas temperaturas,  $c \ll \exp(-g_s/kT)$  e desta maneira as equações se reduzem a:

$$x_a = x_c = \exp^{-\frac{g_s}{kT}}$$

onde

$$x_a = \frac{n_a}{N} \quad \text{e} \quad x_c = \frac{n_c}{N}$$

O intervalo de temperatura no qual esta condição é satisfeita, é chamado de intervalo intrínseco, que obviamente vale para cristais puros.

Por outro lado, para baixas temperaturas onde  $c \gg \exp(-g_s/kT)$  as frações de vacâncias são aproximadamente:

$$x_c \approx c$$

$$x_a \approx \frac{1}{c} \exp^{-\frac{g_s}{kT}}$$

O intervalo de temperatura onde estas duas equações são obedecidas é chamado de intervalo extrínseco.

### 1.3 - Probabilidade de pulo dos defeitos

Uma expressão analítica para a probabilidade de pulo para um defeito pontual em sólidos iônicos, pode ser deduzida usando-se várias aproximações como por exemplo teoria de muitos corpos e teoria dinâmica de difusão<sup>3</sup>.

Todas estas deduções resultam numa expressão da forma:

$$w = v \exp(-\Delta G/kT)$$

onde  $\Delta G$  é a altura da barreira de energia que um íon deve vencer para apssar para o defeito adjacente e  $v$  é a frequência efetiva de vibração do íon no lugar inicial.

Consideremos o caso de um íon intersticial de carga +e, movendo-se predominantemente por pulos de uma posição intersticial para outra e por simplicidade imaginemos que a rede cristalina é tipo NaCl onde os íons intersticiais estão localizados no centro de cubos.

Seja um campo elétrico uniforme  $E$  atuando ao longo de um dos eixos (100) e que tomaremos como eixo x.

Em direções perpendiculares ao campo, a altura de barreira de energia que o íon tem que vencer para pular, permanece inalterado mas na direção do campo e na direção contrária ao campo, a altura, como mostra a figura 3, muda de quantidades  $\pm 1/2 a$ , onde  $a$  é a distância entre posições adjacentes na rede cristalina.

$$W = w \cdot eaE/kT$$

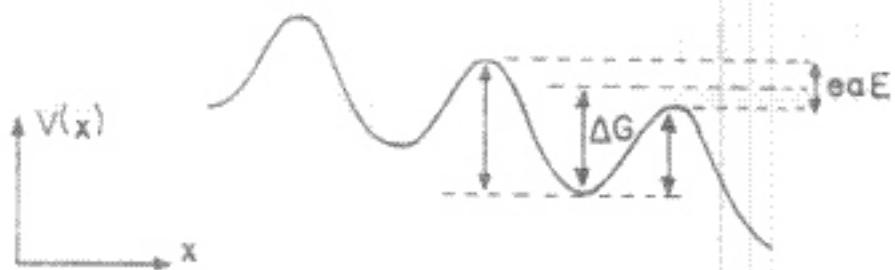


FIGURA 3.

Um pulo na direção do campo, portanto, tem lugar com probabilidade aumentada

$$w' = v \exp -\frac{1}{kT} (\Delta G + \frac{1}{2} eaE)$$

e um pulo na direção contrária ao campo, tem lugar com probabilidade diminuída

$$w'' = v \exp -\frac{1}{kT} (\Delta G + \frac{1}{2} eaE)$$

Assim teremos  $W = w' - w''$  como sendo a probabilidade de salto de um íon quando um campo elétrico  $E$  está aplicado.

Fazendo a diferença, colocando-se o termo  $\exp(\Delta G/kT)$  em evidência e expandindo-se os termos  $\exp(eaE/kT)$  e  $\exp(-eaE/kT)$  e tomando-se somente a primeira aproximação, encontra-se

$$W = v \exp(-\frac{\Delta G}{kT}) \cdot \frac{eaE}{kT}$$

Como vimos anteriormente, a quantidade  $\exp(-\Delta G/kT)$  é a probabilidade de pulo quando não temos campo aplicado, então:

$$W = w \frac{eaE}{kT}$$

#### 1.4 - Mobilidade dos defeitos

Consideremos um cubo de aresta  $a$  como o mostrado na figura 4.

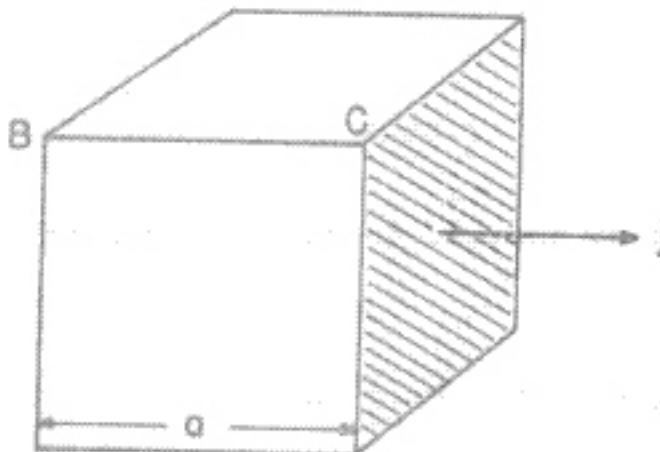


FIGURA 4

Sabe-se que o fluxo de carga que passa pela área mostrada na figura é  $j = i/A = Q_{tot}/At$  onde  $t$  é o tempo. Como  $Q_{tot} = neV$ , teremos:

$$j = \frac{nea^3}{a^2 t}$$

O tempo que aparece nesta equação é o tempo que as cargas gastam para percorrer a distância B - C da figura e é igual ao inverso da frequência de pulo da carga quando esta pula de B para C. Esta frequência é determinada por:

Substituindo-se na equação acima e arrumando convenientemente, teremos:

$$j = \frac{ne^2 a^2 w E}{kT}$$

Este fluxo, também pode ser escrito como sendo:

$$j = \sum_i n_i e_i v_i$$

ou, se dividirmos pelo campo elétrico aplicado  $E$ , como sendo

$$J = \sum_i n_i e_i \frac{v_i}{E} E$$

A relação  $v_i/E$  é definida como sendo a mobilidade do ion transportador  $i$ , comumente representado por  $\mu$ . Então:

$$\frac{j}{E} = \sum_i n_i e_i \mu_i$$

Substituindo-se o valor de  $j$  encontrado anteriormente e considerando-se somente um único tipo de transportador, teremos

$$\mu = \frac{4ea^2 w}{kT}$$

ou

$$\mu = 4 \frac{vea^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

Podemos então escrever uma equação analítica para a condutividade elétrica já que  $j = \sigma E$ . Assim:

$$j = \frac{ne^2 a^2 w E}{kT} = \sigma E$$

ou

$$\sigma = n_e \mu$$

Geralmente, os cristais iônicos tipo NaCl, possuem dois tipos de transportadores, já que vacâncias de cátion e vacâncias de ânion são móveis. Então devemos escrever:

$$\sigma = n_a \mu_a + n_c \mu_c$$

ou

$$\sigma = N_e (\mu_a x_a + \mu_c x_c)$$

Deste modo podemos escrever equações completas para a condutividade elétrica, já que temos expressões para  $x_a$ ,  $x_c$ ,  $\mu_a$  e  $\mu_c$ :

Assim, para a região chamada intrínseca onde  $x_a = x_c = x_0 = \exp(-g_s/kT)$ , teremos:

$$\sigma T = \frac{4Ne^2 a^2 v}{k} \exp\left(-\frac{g_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)$$

Para a região extrínseca, vimos anteriormente que

$$x_c = c$$

$$x_a = \frac{1}{c} \exp\left(-\frac{g_s}{kT}\right)$$

então

$$\sigma T = 4 \frac{Ne^2 a^2 v}{k} c \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) + \frac{1}{c} \exp\left(-\frac{g_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)$$

Como nesta região  $c \ll \exp(-g_s/kT)$ , podemos desprezar o segundo termo da soma e escrever simplesmente:

$$\sigma = \frac{4Ne^2 a^2 v}{k} c \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$$

## 1.5 - Interação Coulombiana entre defeitos

Consideremos um cristal com estrutura cristalina tipo NaCl contendo uma certa concentração  $C$  de um ion divalente qualquer. Vimos que, a presença da impureza leva à formação de defeitos adicionais que dependem da carga e da concentração desta impureza. Suponhamos que esta impureza seja divalente positiva.

Devido à atração que existe entre um ion de impureza (carga líquida  $+e$ ) e uma vacância de cátion (carga líquida  $-e$ ), a energia de vacância será menor quando ela estiver ocupando uma das posições mais próximas ao ion de impureza.

Assim, o estado de equilíbrio, a baixas temperaturas, será aquele em que cada vacância esteja ligada com o ion divalente.

Mudando-se a temperatura, algumas destas ligações poderão quebrar, e o estado termodinâmico à temperatura  $T$ , pode ser especificado pelo número de complexos que restam.

Estes complexos não têm carga líquida e a forte ligação que existe entre a vacância e a impureza, faz com que estes complexos não contribuam para a condutividade elétrica. Deste modo, torna-se importante conhecer o número destes complexos, como função da concentração inicial de impurezas adicionadas.

O equilíbrio que existe entre as vacâncias associadas, em qualquer temperatura, é um equilíbrio dinâmico, e assim podemos utilizar a Lei da Ação das Massas para calcular estas quantidades.

Para isto, consideremos a seguinte reação:

ion imp. não assoc. + vac. não assoc. = complexo

$$(c - x_k)$$

$$(x_a)$$

$$(x_k)$$

Aplicando a Lei da Ação das Massas na reação acima, teremos:

$$K_2(T) = \frac{x_k}{(c - x_k)x_a}$$

Um detalhado tratamento de mecânica estatística na reação de associação, dará uma forma explícita para  $K_2$ , e para o caso em que o ion de impureza e a vacância são tidos como associados somente quando eles são vizinhos mais próximos, teremos:

$$K_2(T) = z_1 \exp (+ \frac{\xi_1}{kT})$$

onde  $z_1$  é o número de possíveis orientações do complexo. A quantidade  $\xi_1$  é a energia livre de Gibbs de associação, isto é, a energia livre necessária para trazer uma vacância de uma distante posição particular e colocá-la numa posição vizinha mais próxima ao ion de impureza.

Torna-se evidente então, que uma nova equação para a condutividade deve ser escrita, quando estes efeitos de associação são levados em conta. Para isto, consideremos as seguintes equações:

$$x_c = x_a + c - x_k \quad \text{eletroneutralidade}$$

$$K_2(T) = \frac{x_k}{(c - x_k)x_c} \quad \text{ação das massas}$$

$$x_a x_c = x_o^2 = \exp (-\frac{q_s}{kT}) \quad \text{intervalo intrínseco}$$

Combinando-se estas equações, encontra-se a seguinte equação cúbica em  $x_c$ :

$$\frac{4K_2}{C^2} x_c^3 + \frac{4}{C^2} x_c^2 - \frac{4C}{C^2} + \frac{4x_0^2}{C^2} K_2 x_c - \frac{4x_0^2}{C} = 0$$

Evidentemente, efeitos de associação só se fazem presentes em regiões de baixa temperatura (intervalo extrínseco), onde  $4x_0^2 \ll C$ . Então a equação acima se reduz a:

$$\frac{4K_2}{C^2} x_c^3 + \frac{4}{C^2} x_c^2 - \frac{4}{C} x_c = 0$$

Assim encontra-se que:

$$x_c = \frac{(1 + 4K_2 C)^{1/2} - 1}{2K_2}$$

Considerando-se um único tipo de transportador de carga, o cátion por exemplo, vimos que  $\sigma = N e \mu_c^{H^+}$  e que na região extrínseca  $x_c = C$ . Então:

$$\sigma = N e \mu_c \frac{1 + 4K_2 C^{1/2} - 1}{2K_2}$$

Como

$$\mu_c = \frac{4Nea^2 v}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)$$

teremos

$$\sigma T = \frac{4Nea^2 v}{2K_2(T) k} (1 + 4K_2(T) C)^{1/2} - 1 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)$$

A teoria de soluções eletrolíticas de Debye-Hückel, também é usada para introduzir um fator corretivo nas equações de condutividade<sup>4</sup>.

Segundo esta teoria, cada ion de uma solução está cercado por uma atmosfera de outros ions, cuja carga é, em média, oposta àquela do íon central. Quando os ions não têm força externa aplicada sobre eles, então a atmosfera está esférica e simetricamente distribuída ao redor deste ion<sup>5</sup>.

Entretanto, quando uma força externa é aplicada (um potencial entre duas faces por exemplo), certos efeitos e mudanças ocorrem na atmosfera iônica, porque o ion central e sua atmosfera tentarão mover-se em direções opostas.

Desta maneira a simetria da esfera é destruída por estas tendências opostas e ela fica distorcida. Consequentemente, a força exercida pela atmosfera no ion central não é uniforme e este sofre um retardamento.

Então, a mobilidade do ion (velocidade quando o potencial aplicado é de 1 volt/cm), deve ser corrigida quando levarmos em conta a teoria de Debye-Hückel na teoria da condutividade. Como o efeito é de retardamento na velocidade, este fator corretivo chama-se fator de freio na mobilidade.

Além da mobilidade, também as concentrações devem ser corrigidas quando interações de Coulomb são consideradas.

Até agora, os defeitos não associados e os complexos neutros foram considerados com componentes de uma solução ideal. Para removermos esta aproximação, devemos ter em mente que, em soluções não ideais, os termos que aparecem na equação da ação das

massas são as atividades (concentração multiplicadas pelo coeficiente de atividade) ao invés de simples concentrações.

Neste trabalho somente serão considerados os efeitos de associação entre os defeitos, sem levarmos em conta as duas últimas correções discutidas acima. Os estudiosos de condutividade costumam chamar à esta aplicação de Teoria Simples Incluindo Associação (T.S.I.A)<sup>6</sup>.

#### 1.6 - Equações utilizadas na determinação dos parâmetros

Se considerarmos um único tipo de transportador de cargas (vacância de cátion por exemplo), vimos que, não considerando efeitos de associação a condutividade é escrita da forma:

$$\sigma T = \frac{4Ne^2 a^2 v}{k} C \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{kT}\right)$$

para a região extrínseca, e

$$\sigma_0 T = \frac{Ne^2 a^2 v}{k} \exp\left(-\frac{g_S}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{kT}\right)$$

para a região intrínseca.

Desta forma, uma experiência que abranja os dois intervalos de temperatura (intrínseco e extrínseco) é suficiente para se determinar os três parâmetros que aparecem nas equações, desde que se conheça a concentração C de íon de impureza adicionado no cristal.

Para isto, basta determinarmos a condutividade em cada temperatura e construirmos um gráfico de  $\log \sigma T$  contra valores de  $1/T$ . Fazendo-se isto, obtém-se duas retas com inclinações diferentes, como mostrado na figura 5.

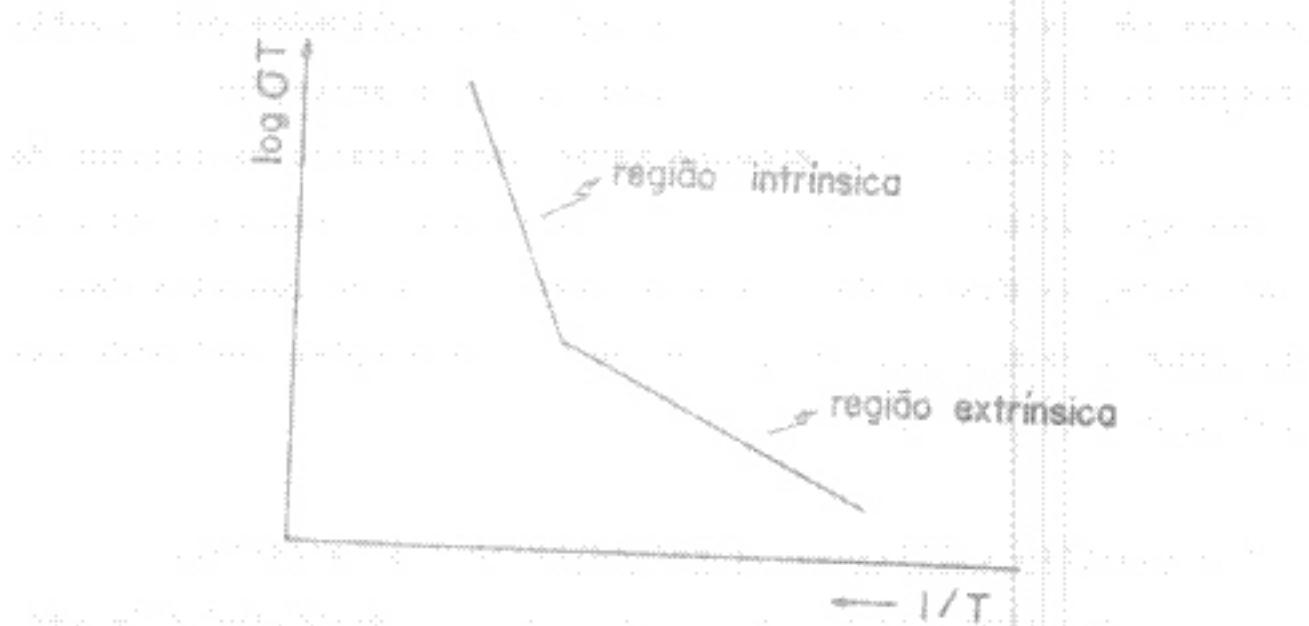


FIGURA 5

permitem obtermos os parâmetros de activação da condução. O coeficiente angular da reta obtida na região intrínseca será  $(\Delta g_c + 1/2 G_b)$  e o obtido na região extrínseca será  $(\Delta g_c)$ .

Se entretanto considerarmos efeitos de associação, vimos que a condutividade é escrita da forma:

$$G^T = \frac{2Ne^2a^2v}{kK_2(T)} (1 + 4K_2(T)C)^{1/2} - 1 \exp\left(-\frac{\Delta g_c}{KT}\right)$$

onde:  $v$  é a velocidade das partículas;  $a$  é o raio do íon.

$$K_2(T) = 2 \exp\left(\frac{\zeta_1}{KT}\right)$$

Neste caso, métodos computacionais podem ser utilizados para a determinação dos parâmetros  $\Delta g_c$  e  $\zeta_1$ , e somente uma experiência que abranja o intervalo de temperatura onde os efeitos de associação se fazem presentes, é necessária.

### 1.7 - Os condutores superionicos

Dependendo da condutividade iônica que apresentam em tem-

peraturas moderadas, os sólidos iônicos podem ser classificados em bons, moderados e maus condutores, também chamados de condutores pobres ou isolantes.

Bons condutores são aqueles que apresentam condutividade iônica maior que  $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; moderados aqueles cuja condutividade está entre  $10^{-2}$  e  $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  e condutores pobres aqueles cuja condutividade é menor que  $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . A temperatura de referência é a temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ .

Os condutores chamados superiônicos (bons condutores) possuem condutividade iônica em torno de  $1 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , valor este somente alcançado pelos maus condutores quando eles estão fundidos.

Como exemplos, podemos citar  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (superiônico), cuja condutividade à temperatura ambiente é da ordem de  $0,2 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  e  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  (condutor moderado) que possui condutividade  $2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  na mesma temperatura. A maioria dos halogenetos alcalinos são maus condutores com condutividades variando em torno de  $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  na temperatura ambiente.

O intervalo de valores de condutividade encontrado para os condutores iônicos sólidos é bastante grande. Como exemplo, podemos citar os seguintes valores a  $25^{\circ}\text{C}$ :

Eletrólito	Condutividade $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Eletrólito	Condutividade $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{RbAg}_4\text{I}_5$	$2,4 \times 10^{-1}$	$\text{AgCl}$	$3,0 \times 10^{-8}$
$\text{Ag}_3\text{SI}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$\text{AgBr}$	$4,0 \times 10^{-9}$
$\text{Li}_3\text{N}$	$4,0 \times 10^{-4}$	vidros comerciais	$10^{-10} - 10^{-17}$

(cont. tabela)

Eletrólitos	Conduktividade $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Eletrólitos	Conduktividade $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$
AgI	$2,0 \times 10^{-6}$	NaCl	$1,0 \times 10^{-20}$
$\text{Cu}_2\text{HgI}_4$	$7,6 \times 10^{-8}$	plásticos comerciais	$1,0 \times 10^{-20}$

O intervalo de  $10^{-1}$  à  $10^{-20}$  para a conduktividade a  $25^\circ\text{C}$ , é somente aproximado para a conduktividade de eletrólitos sólidos. Entretanto é possível que condutores iônicos com valores maiores ou menores venham a ser descobertos.

Quase sempre, as altas conduktividades apresentadas pelos condutores superiônicos aparecem depois de transições de fases bem definidas. Nestas transições estado não condutor para estado condutor a conduktividade geralmente aumenta em torno de  $10^3$  a  $10^4$  vezes.

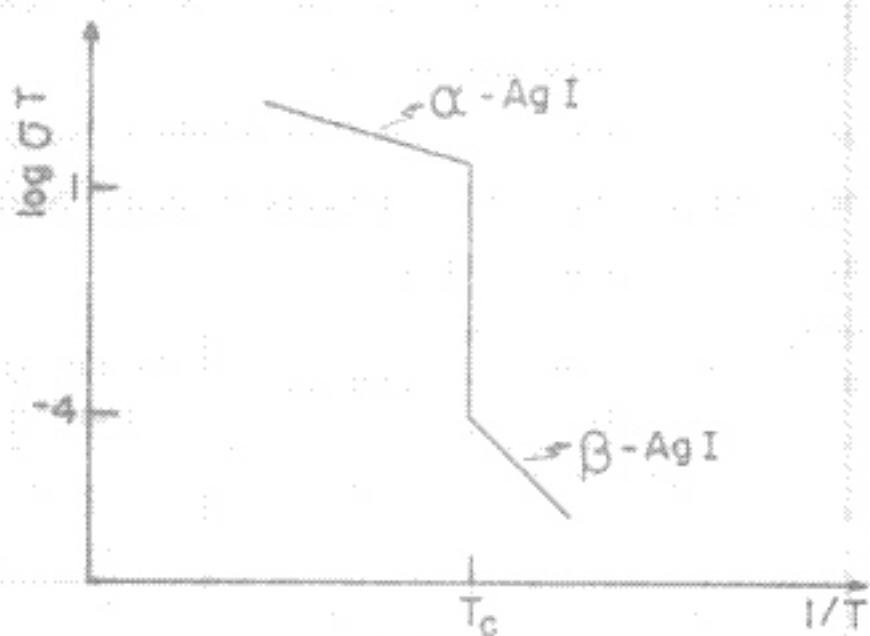


FIGURA 6

Três tipos de comportamento são observados nos condutores superiônicos quando da passagem do estado normal para a fase superiônica.

No primeiro caso (substâncias tipo I) a condutividade muda bruscamente, como mostrado na figura anterior para o AgI, e a transição de fase é uma transição de primeira ordem bem definida.

No segundo caso (substâncias tipo II) há uma transição gradual ao estado condutor e uma anomalia no calor específico aparece, caracterizando assim uma transição de segunda ordem.

No terceiro caso (substâncias tipo III) há um crescimento exponencial na condutividade e nenhuma anomalia no calor específico aparece.

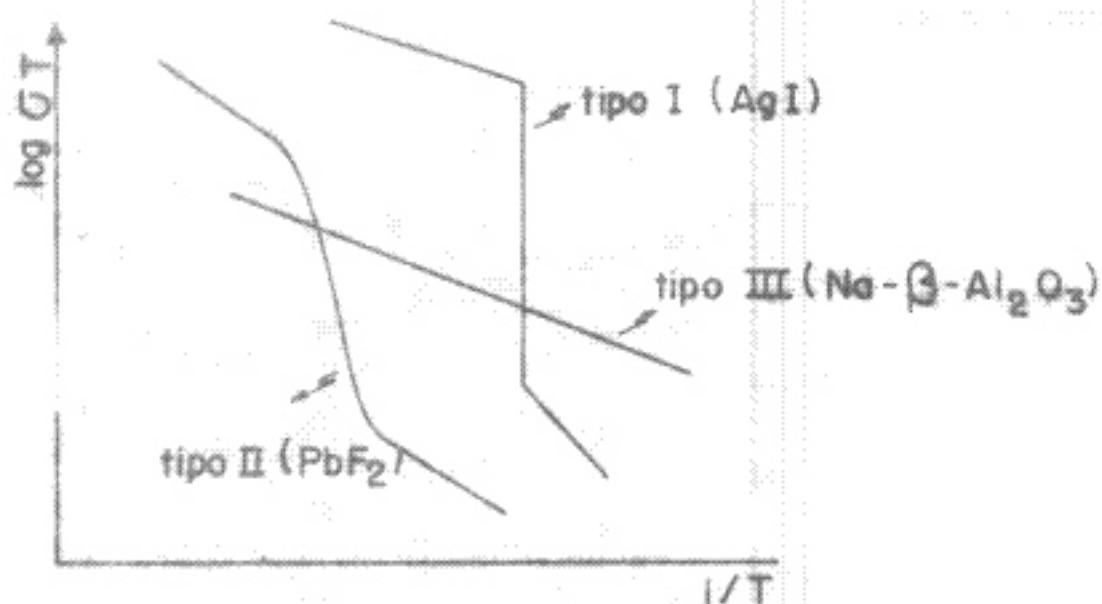


FIGURA 7

Qualquer que seja o tipo de comportamento que o condutor chamado superiônico apresenta durante a transição, esta sem-

pre envolve uma desordem em uma das sub-redes do material. Assim, quando a temperatura é suficientemente baixa, todos os íons estão situados em lugares bem definidos na rede cristalina e possuem baixa mobilidade. Quando a temperatura aumenta, os íons móveis do material começam a popular lugares intersticiais, de tal maneira que, quando a transição está terminada, estes íons estão distribuídos num grande número de lugares permitidos, caracterizado assim a desordem na sub-rede.

Como exemplos clássicos podemos citar  $\alpha$ -AgI e  $RbAg_4I_5$ .

Em  $\alpha$ -AgI (fase superiónica) os íons de Iodo estão arrumados em estrutura cúbica de corpo centrada e os íons de Prata distribuídos entre vários interstícios. Os lugares para a ocupação da Prata são 42 no total e são de três tipos como ilustrado na figura abaixo:

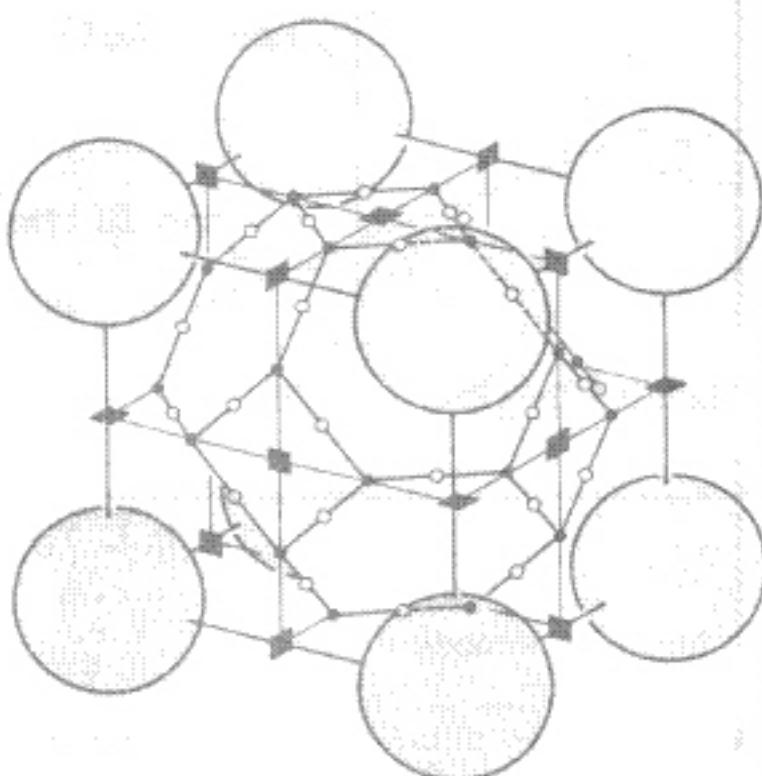


FIGURA 8

Este é o modelo mais aceito para a estrutura do  $\alpha$ -AgI, embora várias modificações na distribuição dos íons de Prata tem sido sugeridas<sup>9,10,11</sup>.

Nesta estrutura os íons de Iodo são imóveis (estrutura bcc rígida), enquanto que os íons de Prata podem mover-se com grande facilidade.

Em  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (parâmetro de rede 11,24 Å e célula unitária contendo 4RAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>), os 20 íons de Iodo estão arrumados de tal maneira que formam um tetrahedro com faces compartilhadas, formando assim uma malha de passagens através das quais os íons de Prata podem mover-se. Os grandes íons de Rubidio estão rodeados por octahedros de Iodo altamente distorcido e não são móveis.

Em cada célula unitária do  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> existe 56 lugares para os 16 íons de Prata. Estes lugares alternam-se em canais que são perpendiculares a cada face da célula unitária. Existem 2 destes canais por face. Como os canais são formados por tetrahedros de faces compartilhadas, os íons de Prata movem-se através destes, zig-zagueando entre lugares<sup>12</sup>.

Podemos então visualizar o condutor superiônico como sendo uma substância que possui uma sub-rede fixa através da qual os íons da outra sub-rede (móveis e desordenados) movem-se com grande facilidade.

Sabe-se que, para que um íon possa movimentar-se dentro de um sólido é necessário que exista na sua vizinhança imediata, um lugar vazio energeticamente acessível. Para que um sólido tenha propriedades superiônicas, é necessário que a rede cristalina deste material seja tal que o número de lugares energeticamen-

te acessíveis seja maior que o número de Ions que existam para ocupá-los. Além disto, a rede cristalina deve favorecer os lugares dos Ions de seus lugares para vazios próximos, isto é, as alturas das barreiras de energia entre os lugares equivalentes devem ser moderadas.

Como vimos anteriormente, a condutividade de qualquer sólido iônico pode ser escrita como:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{g_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)$$

onde  $g_s$  é a energia de formação de um defeito e  $\Delta G_c$  a altura da barreira de energia para a migração do cátion.

Deste modo podemos facilmente observar que a condutividade iônica ( $\sigma$ ) será tanto maior quanto menor forem  $g_s$  e  $\Delta G_c$ .  $g_s$  deve ser pequena para que os lugares normais e os defeitos estejam quase igualmente populados e  $\Delta G_c$  deve ser pequena para que o ion possa mover-se com facilidade.

Quem determina então se os valores de  $g_s$  e  $\Delta G_c$  serão pequenos ou grandes, é a posição que os Ions móveis ocupam na rede cristalina.

Torna-se claro então que, tanto melhor se conheça as propriedades estruturais dos compostos superiônicos, melhor se conhecerá suas propriedades condutoras. Assim, a procura de novas substâncias superiônicas, que poderão aumentar o número das já existentes, é um trabalho que deverá contar com o apoio dos estruturistas, já que estes pesquisadores é que poderão indicar novos compostos ou fornecer condições para que algum novo material possa ser entendido e utilizado como condutor superiô-

nico.

Atualmente, outras técnicas importantes vem sendo utilizadas em estudos de condutores superionicos.

Medidas do comportamento elétrico destes sólidos em regiões de baixa frequência ( $10^{-2}$  a  $10^3$  Hz) torna-se uma técnica muito importante quando deseja-se estudar certos efeitos elétricos unicamente relacionados com o corpo do sólido, já que quando se trabalha com frequências maiores, outros fatores, tais como, impedâncias intersticiais entre eletrodo-eletrolito, impedâncias de fios, etc., contribuem consideravelmente na propriedade que se deseja estudar.

Utilizando-se técnicas de Ressonância Nuclear Magnética (RNM) pode-se estudar características movimentacionais dos íons que apresentam difusão rápida nos sólidos superionicos.

A técnica de RNM é bastante flexível, permitindo a utilização de amostras monocrystalinas ou pulverizadas. A ausência de efeitos movimentacionais em estudos de ENM é uma indicação muito forte da existência de baixa difusão nos sólidos.

A técnica de difração de raios-X permite que se estude, nos condutores superionicos onde a concentração de espécies móveis é grande, estruturas, tipos de desordem que eventualmente ocorre e tipos de defeitos que são responsáveis pela alta condutividade.

Recentemente esta técnica tem-se tornado bastante útil em pesquisas de novos materiais que futuramente poderão ser utilizados como eletrolítos sólidos em baterias de alta densidade de energia.

## 1.8 - Utilização de compostos iônicos em baterias de estado sólido

Seja um composto iônico qualquer AB, colocado entre duas fases A e B às quais são aplicadas eletrodos. Se pelo menos uma das fases puder migrar através de AB, a reação  $A + B \rightarrow AB$  poderá ocorrer.

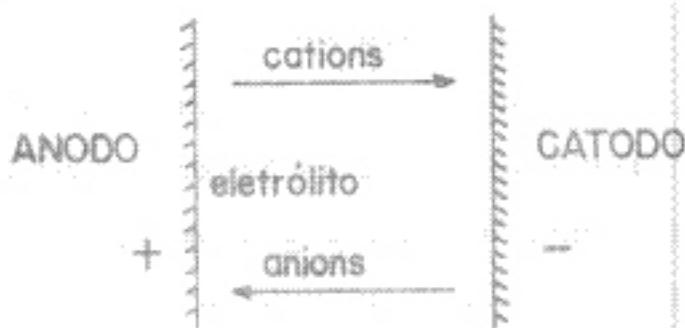
Em condições favoráveis, a energia livre de reação fornecerá uma força eletromatriz entre as fases A e B. Assim, este sistema é o protótipo de uma bateria de estado sólido.

São várias as vantagens que uma bateria de estado sólido possui em relação às convencionais baterias de estado líquido. A mais importante, entretanto, é a que se refere ao peso e ao espaço ocupado, já que grandes progressos na miniaturização podem ser obtidos quando o eletrólito líquido pode ser trocado por um condutor iônico sólido.

Como discutido em capítulos anteriores, em compostos iônicos AB, o movimento das espécies A ou B é feita na forma de ions e geralmente somente um dos componentes é móvel. Assim, se somente ions  $A^+$  puderem movimentar-se de A para B, a fase B poderá adquirir carga positiva e a reação cessará por causa da repulsão que os Ions adicionais  $A^+$  sofrem ao se aproximarem de B. Logo, um sistema A/AB/B só será útil em aplicações de baterias se os ions  $A^+$  puderem atravessar o contorno AB/B para evitar fenômeno de polarização.

Na prática este inconveniente é eliminado, escolhendo-se como material do catodo (B), uma substância que seja condutora e receptora de elétrons, pois assim, o elétron proveniente

do anodo (A) pode chegar facilmente à interface AB/B e à reação  $B + e^- \rightarrow B^-$  ocorrerá para que finalmente a reação de descarga  $A^+ + B^- \rightarrow AB$  possa ocorrer.



#### Reações de descarga:



A soma da reação no anodo e reações no catodo fornecerá a reação total de descarga da bateria:  $A + B \rightarrow AB$ .

Quando a reação total for reversível, o processo poderá ser invertido e neste caso diz-se que a bateria é recarregável ou secundária. Quando não existir a possibilidade de inversão, diz-se que a bateria é não recarregável ou primária.

Geralmente, as baterias primárias possuem longa vida e

baixa energia, o que as torna útil em sistemas onde a troca constante não é desejada e onde o consumo de energia é baixo. Assim, elas são utilizadas em marca-passos, máquinas fotográficas, relógios, etc..

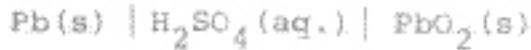
As baterias secundárias são as que possuem maior densidade de energia e devido a recarregabilidade, poderão, em futuro próximo, serem utilizadas para movimentar veículos que hoje utilizem a queima de combustíveis como fonte de energia. Outra aplicação bastante promissora para as baterias sólidas de alta energia, é o armazenamento desta energia em fábricas e estações geradoras em movimentos em que o consumo é pequeno, para, na hora de consumo máximo, esta energia armazenada ser utilizada.

Quanto ao estado físico dos componentes, as baterias podem ser classificadas em:

- Sólido/Sólido/Sólido, quando as três componentes, anodo, eletrólito e catodo, forem sólidos. Como exemplo temos a bateria primária



- Sólido/Líquido/Sólido, que possui o eletrólito líquido (que poderá inclusive ser um sal fundido) e anodo e catodo sólidos. Como exemplos temos a bateria convencional de Chumbo-ácido e a bateria de Lítio que utiliza como eletrólito uma mistura eutética de Cloreto de Potássio e Cloreto de Lítio ( $400^\circ\text{C}$ ).



- Líquido/Sólido/Líquido; onde somente o eletrólito é sólido. Como exemplo temos a bateria de Sódio-Enxofre que utiliza como eletrólito Na - S - Alumina. Esta bateria trabalha em temperaturas elevadas (acima do ponto de fusão do Na e S) onde o eletrólito é um condutor superiônico.



As características que os três materiais (anodo, eletrólito, catodo) devem possuir para que possam ser utilizados como elementos de baterias de estado sólido são:

anodo - grande facilidade em doar seus elétrons (alta eletro positividade);

eletrólito - Alta condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica. Alta condutividade iônica para poder transportar com facilidade o íon liberado pelo anodo e baixa condutividade eletrônica para não curto-circuitar a bateria;

catodo - grande condutividade e afinidade eletrônica por motivos discutidos anteriormente.

A seguir damos um breve apanhado sobre as baterias de alta densidade de energia que vêm sendo amplamente estudadas e que talvez sejam o substituto dos combustíveis convencionais em nossos carros e ônibus.

A aproximadamente 12 anos a Ford Motor Company, construiu a primeira bateria de Sódio-Enxofre. Atualmente vários outros grupos a desenvolve em seus laboratórios. Esta bateria usa Sódio metálico e Enxofre fundidos como eletródos e o condutor de íons de Sódio, S-Alumina, como eletrólito. A temperatura de ope-

ração está entre 300 - 350°C sendo que a condutividade iônica da  $\beta$ -Alumina nesta região de temperatura é da ordem de  $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .

Durante a operação, o Sódio é descarregado no anodo e os íons de Sódio migram através da  $\beta$ -Alumina para o eletrodo de Enxofre. A voltagem em circuito aberto da célula é de 2,08 Volts.

Basicamente, a bateria consiste de um cilindro de  $\beta$ -Alumina tendo no seu interior o Enxofre fundido. Ao redor deste cilindro está o Sódio, também fundido e todos estes componentes são colocados em um recipiente de Alumínio ou Aço-inoxidável<sup>13</sup>.

Outro sistema bastante promissor é a célula Lítio-Enxofre por causa da alta densidade de energia que ela poderá oferecer<sup>14</sup>.

As primeiras baterias eram feitas com os três componentes líquidos: um anodo de Lítio fundido, uma mistura eutética de LiCl - KCl fundida como eletrólito e Enxofre fundido como catodo. Entretanto, vários problemas na utilização de eletrodos líquidos apareceram e assim estes foram trocados por materiais sólidos. O Lítio fundido foi substituído por uma liga metálica de Li-Al e o Enxofre fundido por FeS sólido. A temperatura de operação é de 380° - 450°C<sup>15</sup>.

Outros sistemas, que são variações dos mencionados acima, estão sendo desenvolvidos e entre eles podemos citar a bateria



que opera na região de temperatura entre 200 - 300°C. A voltagem

em circuito aberto é de 1,1 - 1,2 volts<sup>12</sup>.



que trabalha na temperatura de 200°C e cuja voltagem em circuito aberto é de 2,90 Volts<sup>13</sup>.

Outra bateria interessante é a bateria de alumínio que é formada por:

$\text{Al(l)} \mid \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4 \text{ (l)} \mid \text{Na(l)}$

que é formada por um bloco de óxido de alumínio com uma camada de óxido de alumínio hidratado na superfície.

As reações que ocorrem nessa bateria são:

$\text{Al(l)} + 3\text{Na}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{NaAlCl}_4 \text{ (l)}$

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)}$

$2\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)} + 2\text{NaAlCl}_4 \text{ (l)} \rightarrow \text{Al(l)} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

O resultado final é a liberação de hidrogênio que é liberado da superfície do bloco de óxido de alumínio.

Outra bateria interessante é a bateria de alumínio que é formada por:

$\text{Al(l)} \mid \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4 \text{ (l)} \mid \text{Na(l)}$

que é formada por um bloco de óxido de alumínio com uma camada de óxido de alumínio hidratado na superfície.

As reações que ocorrem nessa bateria são:

$\text{Al(l)} + 3\text{Na}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{NaAlCl}_4 \text{ (l)}$

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)}$

$2\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)} + 2\text{NaAlCl}_4 \text{ (l)} \rightarrow \text{Al(l)} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

O resultado final é a liberação de hidrogênio que é liberado da superfície do bloco de óxido de alumínio.

Outra bateria interessante é a bateria de alumínio que é formada por:

$\text{Al(l)} \mid \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4 \text{ (l)} \mid \text{Na(l)}$

que é formada por um bloco de óxido de alumínio com uma camada de óxido de alumínio hidratado na superfície.

As reações que ocorrem nessa bateria são:

$\text{Al(l)} + 3\text{Na}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{NaAlCl}_4 \text{ (l)}$

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)}$

$2\text{Al(OH)}_3 \text{ (s)} + 2\text{NaAlCl}_4 \text{ (l)} \rightarrow \text{Al(l)} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

## CAPÍTULO II

### MÉTODO EXPERIMENTAL

#### III.1 - Purificação e preparação das amostras

Todas as substâncias utilizadas neste trabalho foram adquiridas na Ventron Corporation-Alfa Division - USA, com os seguintes graus de pureza nominal:

$\text{LiPF}_6$	- não fornecida	$\text{K}_2\text{TiF}_6$	- 98%
$\text{NaPF}_6$	- 98%	$\text{Na}_2\text{TiF}_6$	- 98%
$\text{KPF}_6$	- 98%	$\text{KSbF}_6$	- 95%
$\text{AgPF}_6$	- não fornecida	$\text{NaSbF}_6$	- 98%

Com exceção de  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{NaPF}_6$  e  $\text{AgPF}_6$ , os demais sais foram purificados pelo método de cristalização em água. A exclusão destes sais deve-se à reatividade química destes materiais com água.

Os sais purificados, depois de sucessivas recristalizações, apresentavam coloração branca enquanto que os não purificados apresentavam coloração ligeiramente marrom.

Depois das recristalizações, os sais eram separados da solução e colocados em estufa para secar durante aproximadamente 24 horas na temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ . Nenhuma mudança de coloração foi observada.

Para se comprovar a eficiência deste método de purificação, realizou-se análises espectrais na região do infra-vermelho, nas substâncias antes e depois do processo de purificação.

Para isto utilizou-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 180 (2500 - 55000 nm).

A figura 9 mostra os espectros obtidos com a substância KPF<sub>6</sub> antes e depois do processo de purificação. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente.

Segundo análise dos espectros de I.V., são as seguintes as impurezas que aparecem nestas substâncias:



Através do método de espectroscopia de absorção atômica (realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos), procurou-se detectar íons divalentes positivos nestas substâncias. O resultado obtido é mostrado na figura abaixo:

Amostra	Pb (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)
KPF <sub>6</sub> (pur.)	-	120	-
KPF <sub>6</sub> (imp.)	-	125	2,5
Na <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	250	50	7,5
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	-	50	10,0
NaSbF <sub>6</sub>	-	100	2,5
KSbF <sub>6</sub>	250	100	17,5

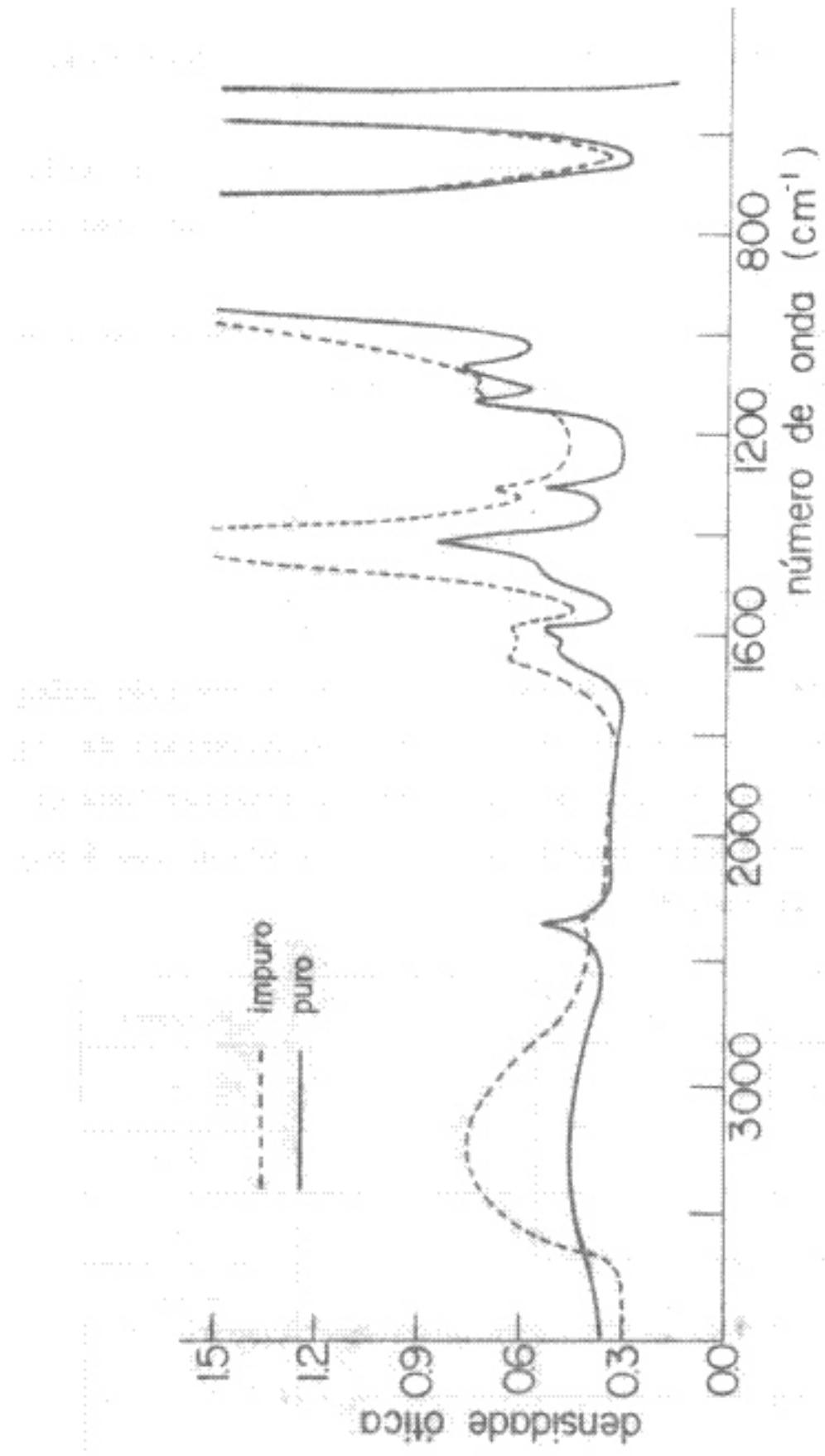


FIGURA 9 - Espectro obtido na região do Infra-vermelho para amostra de KPF<sub>6</sub> antes e depois do processo de purificação. Temperatura ambiente.

Devido à grande dificuldade em se crescer monocristais destas substâncias pelo método de evaporação do solvente, utilizando-se soluções aquosas destes sais e à impossibilidade de se utilizar de métodos de fusão, pois todos estes sais decomponem-se parcial ou totalmente antes de seus pontos de fusão, as amostras utilizadas nas medidas de condutividade iônica estavam na forma de pastilhas policristalinas.

Um método especial (descrição abaixo) foi utilizado na preparação das pastilhas de LiPF<sub>6</sub>, NaPF<sub>6</sub> e AgPF<sub>6</sub> devido à alta higroscopidade apresentada por estes sais. As demais foram preparadas, simplesmente retirando-se os sais quentes da estufa e colocando-os no pastilhador para prensagem à vácuo ( $10^{-3}$  TORR).

As pastilhas de sais higroscópicos foram preparadas da seguinte maneira:

Em um saco plástico especial, dotado de luvas e entrada de gás, eram colocados pastilhador, pinça, espátula, etc.. A seguir estabelecia-se um fluxo constante de gás seco (Hélio 99,9%) retirava-se o sal da estufa que rapidamente era colocado no interior do plástico. Com espátula o sal seco era colocado no pastilhador e este era evacuado durante quinze minutos.

Depois deste tempo, retirava-se o pastilhador do plástico e o sal era prensado, obtendo-se assim uma pastilha completamente seca.

Utilizando-se o mesmo processo, colocava-se a pastilha num pequeno criostato e este sistema, sob vácuo, era transportado até os instrumentos de medida.

Para AgPF<sub>6</sub>, todo o processo foi realizado numa sala on-

de a única iluminação era uma ténue luz vermelha.

A pressão utilizada na obtenção de todas as pastilhas foi de  $5000 \text{ Kg/cm}^2$ , utilizando-se um pastilhador Perkin-Elmer e uma prensa hidráulica F.S. Carver Inc. modelo C.

## II.2 - Médida de Condutividade Elétrica

O esquema básico do sistema empregado para se encontrar os valores de condutividade elétrica em todas as amostras utilizadas neste trabalho é mostrado na figura 10.

Na figura, V é uma fonte de tensão estabilizada modelo TC-50015 da Tectrol, que fornece uma saída de 0-50 Volts dc. E é um eletrometro Keithley modelo 610 C que estava sendo usado como amperímetro com capacidade para ler com precisão  $10^{-13}$  Amp. MV é um milivoltímetro Philips modelo PM-2436 que recebia sinal de um termopar de Cobre-Constantam referência  $0^\circ\text{C}$ . R, é um registrador Hewlett-Packard modelo 7046-A.

O processo de medida consistia em aplicar uma pequena tensão ( $\pm 5\text{V}$ ) entre os eletrodos da pastilha e registrar, em papel milimetrado, os valores de corrente e mivoltagem do termopar, obtendo-se assim um gráfico de  $I(\text{Amp}) \times T(\text{mV})$ .

A condutividade elétrica, na temperatura desejada, era então obtida, utilizando-se a relação:

$$\sigma = I k / SV$$

onde

I - corrente (Amp) na temperatura T obtida no gráfico

V - tensão aplicada

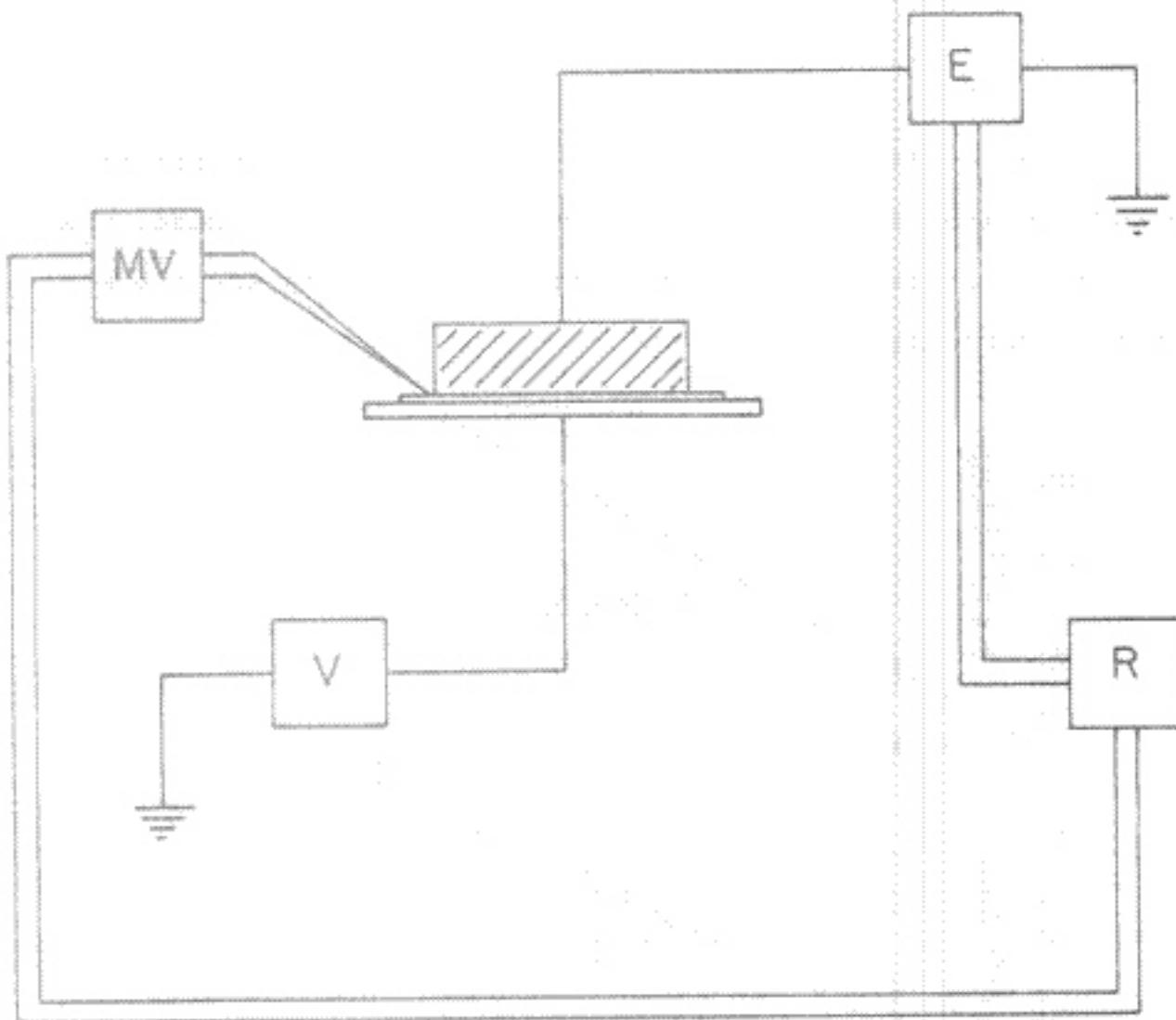


FIGURA 10 - Esquema básico do sistema utilizado nas medidas de condutividade elétrica.

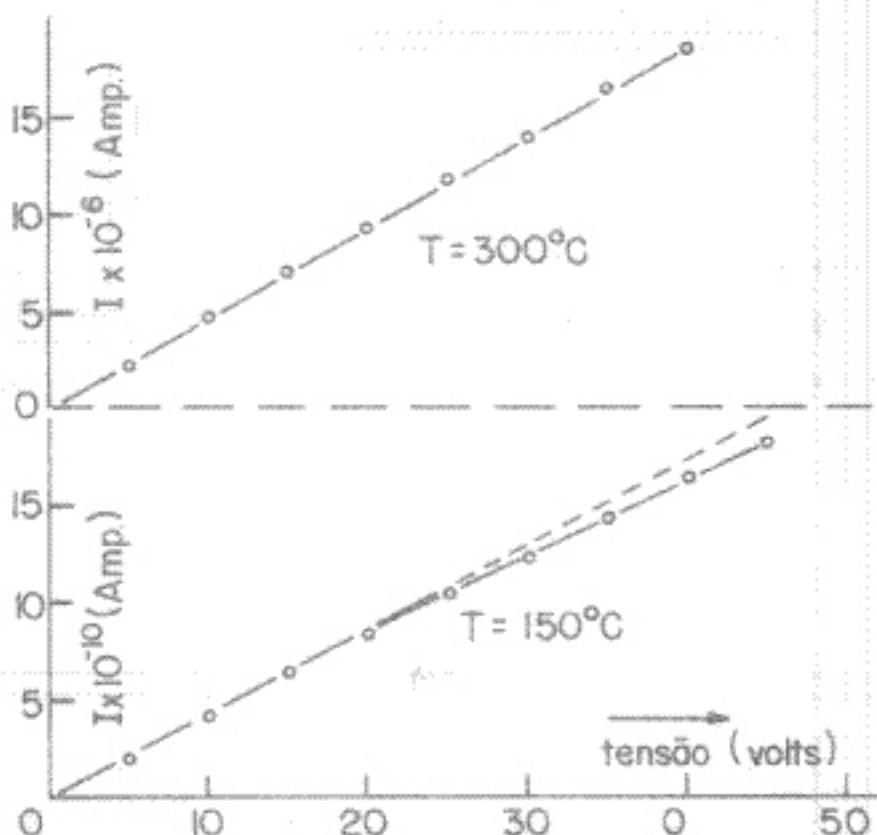
$t$  - espessura da pastilha

$S$  - área dos eletrodos

Obviamente, a equação acima só tem validade se a Lei de Ohm for obedecida em todo intervalo de temperatura utilizado, já que a condutividade é dada pela relação:

$$\frac{1}{R} \propto \frac{1}{t}$$

Assim, tornou-se necessário realizar, um experimento separado, medidas de corrente em função da tensão aplicada, fixando-se a temperatura. O resultado obtido (amostra de KPF<sub>6</sub>) é mostrado na figura abaixo

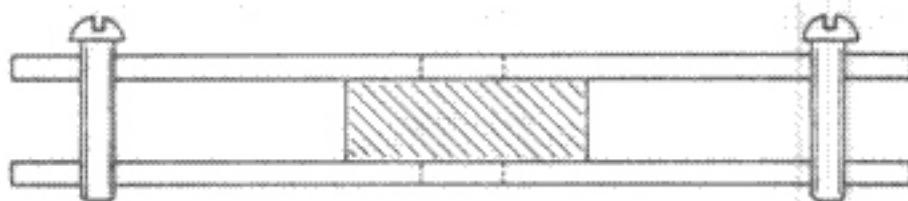


Como pode-se observar, a Lei de Ohm é obedecida dentro do intervalo de temperatura escolhido, desde que a tensão aplicada não ultrapasse a aproximadamente 15 Volts. Assim: escolheu - se

a tensão de 5 Volts para ser aplicada em todas as medidas realizadas com o sal  $KPF_6$ . Para as outras substâncias o mesmo procedimento foi utilizado e verificou-se que, em todos os casos, havia linearidade na curva de  $I \times V$  para tensões de até 10 Volts.

Os eletrodos utilizados neste trabalho foram preparados vaporizando-se ouro metálico nas superfícies das pastilhas, com exceção de  $AgPF_6$  cujos eletrodos eram de prata coloidal.

A figura abaixo mostra como eram colocadas as pastilhas no vaporizador.



Desta maneira o diâmetro do eletrodo foi tomado como sendo igual ao diâmetro do furo existente nas placas que seguravam a pastilha e a sua área calculada a partir deste valor.

Devido à higroscopidez dos materiais aqui estudados, tornou-se necessário realizar um pré-aquecimento nas pastilhas, antes de se iniciar as medidas de condutividade elétrica.

Assim, as pastilhas permaneciam na temperatura de 150°C

durante aproximadamente 24 horas sob vácuo de 1,0m Torr. Após este tempo o sistema era esfriado até a temperatura ambiente e o processo de medida iniciado.

Diferenças de até três ordens de grandeza foram observadas em medidas com e sem pré-aquecimento. O resultado final da corrente, utilizado no cálculo da condutividade elétrica, era tomado quando havia igualdade entre duas medidas consecutivas.

Toda a parte do criostato que era construída de cobre, e que ficava perto da amostra durante a medida, foi recoberta com uma camada de ouro (deposição eletrolítica), já que, segundo noticiado por J.C. Penley, os metais cobre e ferro mesmo sem contacto direto com as amostras podem contaminá-las e alterar o valor da condutividade principalmente em temperaturas elevadas<sup>18</sup>.



## CAPÍTULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

São três os procedimentos que podem ser adotados para se determinar os parâmetros de condutividade em substâncias iônicas, quando um único tipo de transportador de carga é considerado.

O primeiro e o mais simplicado é considerar a curva obtida no gráfico de  $\log \sigma T \times 1/T$  como uma linha reta que obedece à equação:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (1)$$

onde  $W$  é a energia de migração (altura de barreira de energia que um ion tem que vencer para pular para um lugar adjacente). Neste caso não são considerados efeitos de associação nem interações de Coulomb.

Como visto em capítulos anteriores quando efeitos de associação não são considerados a equação para a condutividade é da forma:

$$T = \frac{4Ne^2 a^2 v}{k} C \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{kT}\right)$$

onde  $\Delta G_C$  é a energia de migração e  $C$  a concentração de íons aliovalentes existentes no cristal. Assim, as equações acima são equivalentes e:

$$W = \Delta G_C$$

$$A = \left(\frac{4Ne^2 a^2 v}{k}\right) \cdot C$$

O segundo procedimento é considerar efeitos de associação entre o íon de impureza e a vacância, e deste modo a equação utilizada é:

$$\sigma T = \frac{4Ne^2 a_v^2}{k K_2(T)} \cdot (1 + 4K_2(T)C)^{1/2} \cdot 1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a^o}{kT}\right) \quad (2)$$

onde  $K_2(T) = z \exp(\xi/kT)$  onde  $\xi$  é a energia de associação do complexo impureza-vacância.

O terceiro procedimento é utilizar as equações onde são considerados efeitos de associação e interações de Coulomb . Neste caso a equação da condutividade é:

$$T = \frac{4Ne^2 a_v^2}{k K_2(T)} g \cdot (1 + 4K_2(T)C)^{1/2} \cdot 1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a^o}{kT}\right)$$

onde

$$g = \frac{1 - e^{-\chi}}{3kT} (\sqrt{2} + 1) (1 + \chi R) (\sqrt{2} + \chi R)$$

$$\chi^2 = 4 \cdot e^2 \cdot \frac{(1 + 4K_2(T)C)^{1/2} - 1}{K_2(T)v \in kT}$$

$$K_2(T) = 12\gamma^2 \exp\left(\frac{\gamma}{kT}\right)$$

$$\ln \gamma = -\frac{e^2}{2ekT(1 + \chi R)}$$

Como dito anteriormente, neste trabalho serão utilizadas as equações que proveem da Teoria Simples Incluindo Associação, de maneira que os resultados aqui apresentados, referem-se às equações resultantes desta teoria.

Para o cálculo de  $W$  e  $A$  contidos na equação (1), utilizou-se um programa de Least Squares Minimization em uma calcula-

dora Hewlett-Packard modelo 9820-A. Neste programa, a melhor reta que passava pelos pontos experimentais foi determinada e assim os valores de W e A foram extraídos.

Para os cálculos de todos os parâmetros contidos na equação (2) um programa de minimização semelhante ao usado com a equação (1) foi utilizado com o auxílio de computador, até que o melhor ajuste determinasse os valores dos parâmetros.

### III.1 - Hexafluor Fosfato

A figura 12 mostra o gráfico  $\log \alpha T$  -  $\log^3/T$  obtido para os hexafluor fosfatos aqui estudados.

Para  $\text{LiPF}_6$  e  $\text{NaPF}_6$  o intervalo de temperatura escolhido como intervalo extrínseco, foi de  $120 - 240^\circ\text{C}$ , já que abaixo destas temperaturas as medidas não eram muito repetitivas devido talvez à alta higroscopidade destes sais e acima de  $240^\circ\text{C}$  as medidas ficavam muito difíceis devido à parcial decomposição do  $\text{LiPF}_6$  e  $\text{NaPF}_6$ , segundo a reação:



Para  $\text{KPF}_6$  o intervalo de temperatura pode ser ampliado sem problemas até  $360^\circ\text{C}$ , embora acima deste valor, efeito de decomposição semelhante foi observado.

Utilizando-se a equação (1) encontrou-se os seguintes valores para W e A:

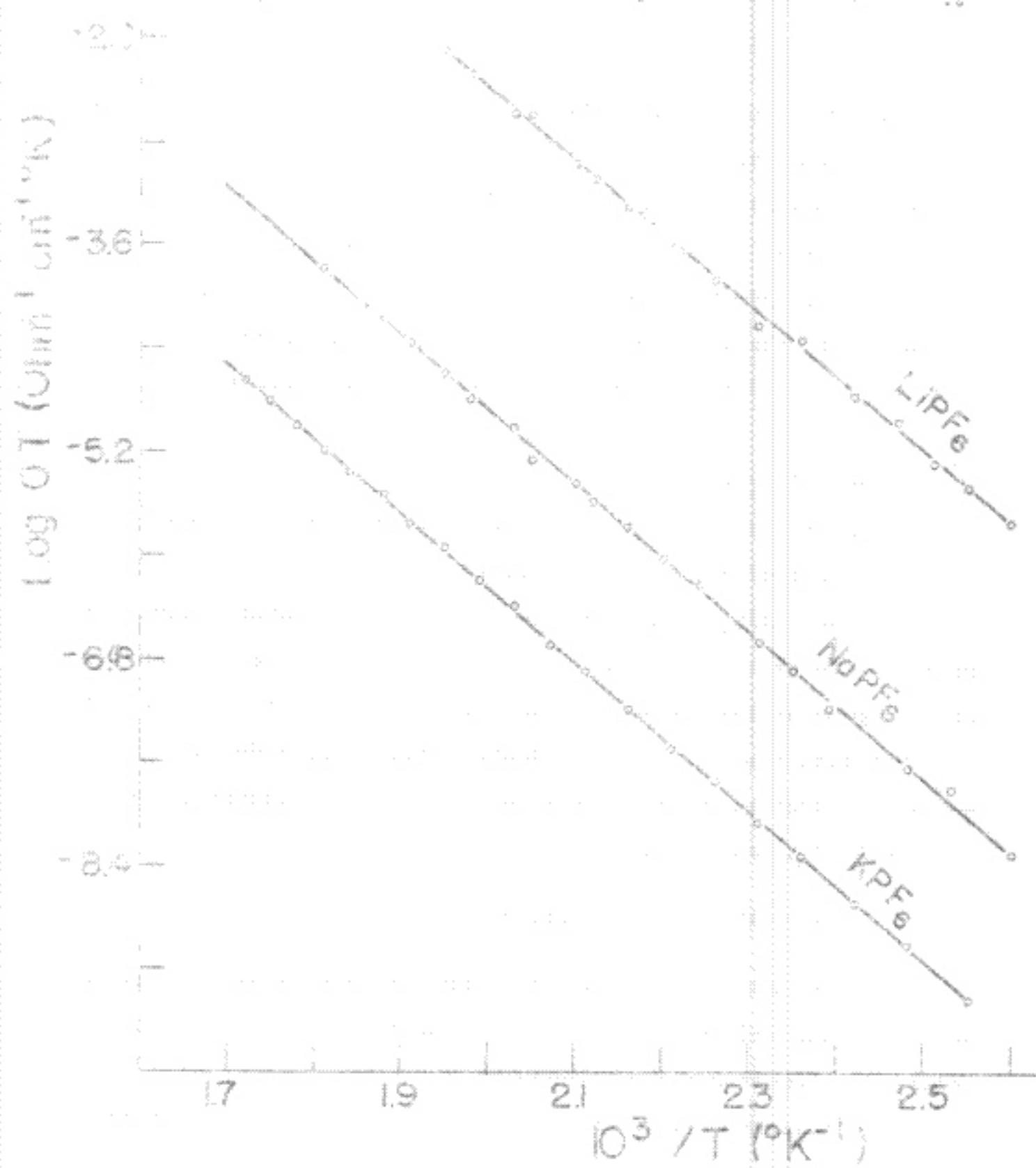


FIGURA 12 - Condutividade elétrica dos Hexafluorofosfatos de metais alcalinos em função da temperatura.

	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-10} \text{K}$ )	$W$ (eV)
$\text{LiPF}_6$	$6,76 \cdot 10^8$	1,11
$\text{NaPF}_6$	$3,59 \cdot 10^6$	1,13
$\text{KPF}_6$	$1,86 \cdot 10^5$	1,14
$\text{AgPF}_6$	$2,15 \cdot 10^1$	0,86

Para se calcular os parâmetros de condutividade utilizando-se a equação (2) é necessário que se conheça, com precisão, a concentração de íons divalentes que estão presentes na amostra. Entretanto, somente em  $\text{KPF}_6$  esta determinação foi possível, utilizando-se o método de espectroscopia de absorção atômica e assim somente para esta substância pode-se determinar os parâmetros de condutividade. Os valores encontrados pelo computador foram:

	$\Delta S_c$ (eV)	$\Delta H_c$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\chi$ (eV)	C (ppm)
$\text{KPF}_6$	$0,28 \times 10^{-2}$	1,24	$0,70 \times 10^{-3}$	1,14	120

Sabendo-se da existência de uma transição de fase no  $\text{KPF}_6$  na temperatura de  $257,4^\circ\text{K}$  e que algumas substâncias apresentam comportamento anômalo na condutividade quando de suas transições, estendemos nosso intervalo de temperatura para regiões de baixa temperatura ( $T < 273^\circ\text{K}$ ).

O sistema de medida era o mesmo que o utilizado anteriormente e mostrado na figura 10. O procedimento adotado consistia em abaixar a temperatura até a temperatura de nitrogênio líquido, aplicar uma tensão de aproximadamente 10 Volts entre os eletrodos e esquentar a amostra de tal maneira que o aquecimento desse linear com o tempo ( $0,06^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ ).

A figura 13 mostra o resultado obtido para medidas realizadas com e sem tensão aplicada.

Nota-se como fato mais interessante a existência de um pico de corrente, exatamente na temperatura de transição. Esse pico de corrente, é sensível ao campo elétrico aplicado, como mostrou experiências realizadas com  $\text{KPF}_6$ , onde a tensão aplicada entre os eletrodos variou de 0 até 30 Volts.

Em experimento separado, verificou-se que este pico de corrente desaparece quando, na presença de campo elétrico aplicado, a amostra era esfriada até nitrogênio líquido, esquentada até a temperatura ambiente ambiente e novamente esfriada até  $\text{N}_2$  líquido. Isto indica que algum tipo de polarização está ocorrendo no  $\text{KPF}_6$  quando de sua transição de fase.

Este estudo em baixa temperatura é preliminar, devendo ser completado no futuro quando deveremos concentrar nossas atenções na tentativa de entender esse comportamento anômalo durante a transição de fase do  $\text{KPF}_6$ .

### III.2 - Hexafluor Titanatos

Os Hexafluor titanatos de Potássio e de Sódio foram as substâncias mais fáceis de se trabalhar devido à ausência de hidroscopicidade e de decomposição mesmo em temperaturas acima

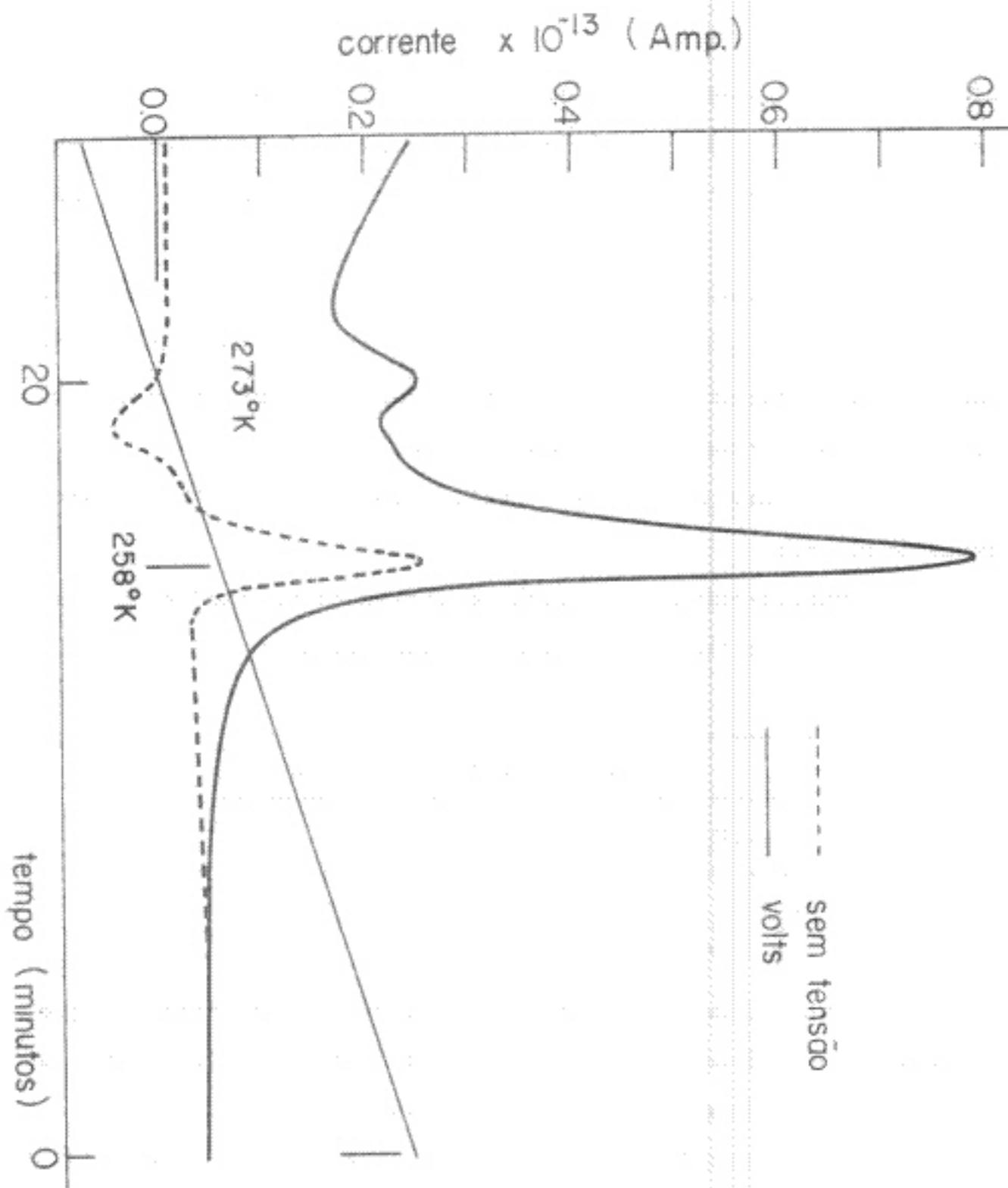


FIGURA 13 - Medida de corrente elétrica em  $KPF_6$  na região de baixa temperatura.

de  $450^{\circ}\text{C}$ . Infelizmente o intervalo conhecido como intervalo intrínseco não pode ser estudado porque o sistema utilizado nas medidas de condutividade não suportavam temperaturas maiores que  $450^{\circ}\text{C}$ .

Aquecimento a  $110^{\circ}\text{C}$  durante uma noite, sob vácuo, era suficiente para que todo vestígio de água fosse eliminado e para que as duas medidas de corrente em função da temperatura coincidissem em todo intervalo de temperatura estudado.

A figura 14 mostra o gráfico  $\log \sigma T \times 10^3 / \text{T}$  obtido para estes dois sais.

Utilizando-se a equação empírica  $\sigma T = A \exp(-W/RT)$  para se calcular os valores de  $W$  e  $A$  encontrou-se:

	$A (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K})$	$W (\text{eV})$
$\text{Na}_2\text{TiF}_6$	$1,95 \cdot 10^4$	0,91
$\text{K}_2\text{TiF}_6$	$1,70 \cdot 10^4$	0,98

Estas duas substâncias não puderam estar entre as que tiveram seus parâmetros de condutividade determinados porque a estrutura cristalina destes dois sais não eram tipo NaCl e a equação (2) foi obtida considerando-se estrutura tipo NaCl.

Para  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  a aproximação era razoável já que a estrutura trigonal deste sal difere pouco da estrutura do NaCl<sup>19</sup>.

Para  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  a diferença seria maior de modo que grandes modificações nos parâmetros obtidos para esta substância se

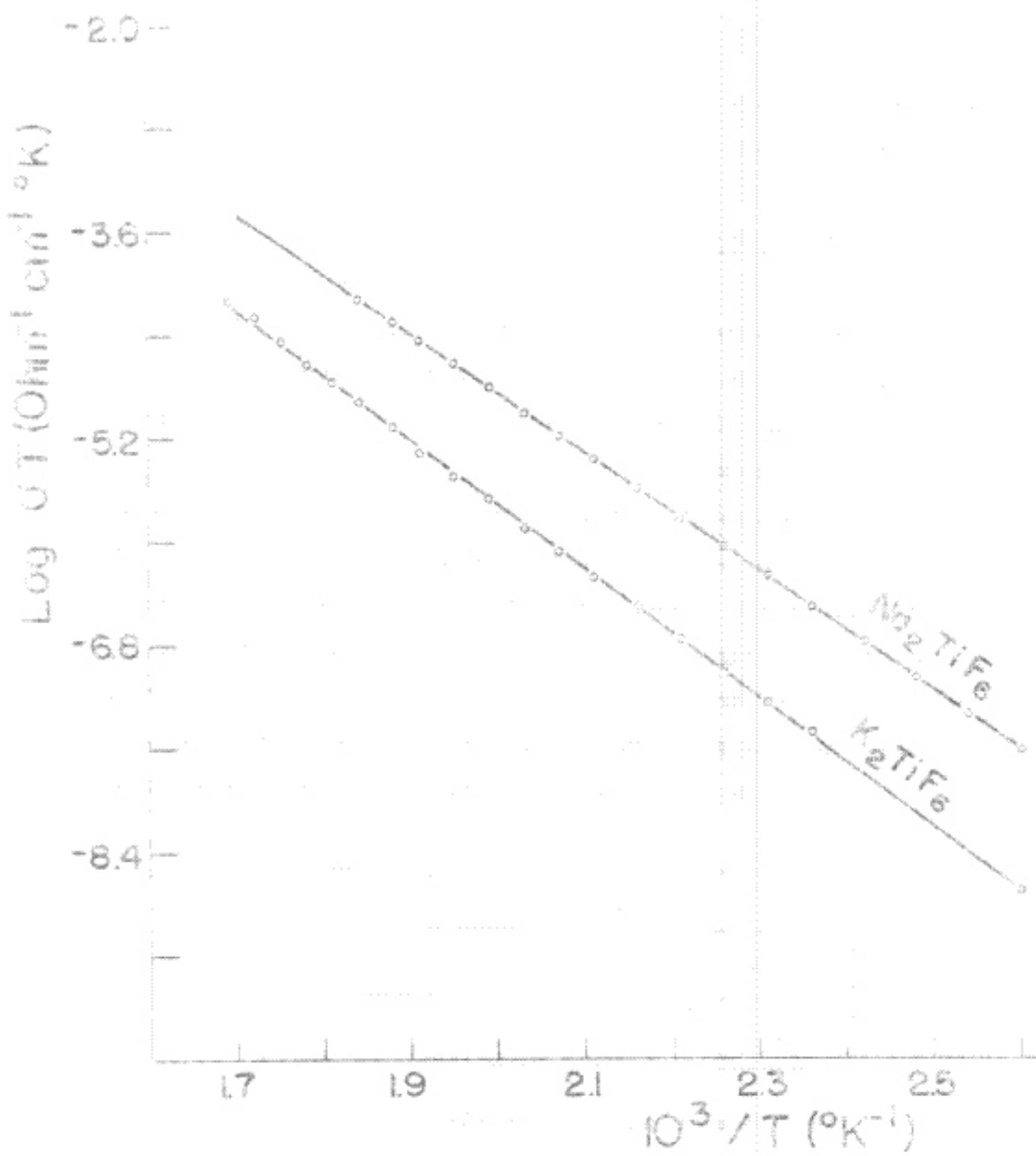


FIGURA 14 - Condutividade elétrica dos Hexafluor Titanatos de metais alcalinos em função da temperatura.

tornaria necessário. Assim resolveu-se não determinar os parâmetros para estas duas substâncias.

### III.3 - Hexafluor Antimoniatos

Para  $K\text{SbF}_6$  e  $\text{NaSbF}_6$  problemas de decomposição em temperaturas relativamente altas também foram observadas e desta maneira o intervalo de temperatura utilizado não pode ser ampliado.

A figura 15 mostra o gráfico de  $\log(\sigma T \times 10^3)/T$  obtido para estas duas substâncias.

É interessante notar que embora o raio iônico do potássio seja maior que o raio iônico do sódio, a condutividade do  $K\text{SbF}_6$  é maior que a condutividade do  $\text{NaSbF}_6$  na mesma temperatura. Isto acontece porque além do conteúdo de impurezas ser maior no  $K\text{SbF}_6$ , a estrutura cristalina deste sal (tipo  $\text{CsCl}$ ) é mais favorável à condução iônica do que a estrutura do  $\text{NaSbF}_6$  (tipo  $\text{NaCl}$ ).

A equação (1) fornece os seguintes valores para W e A:

	$A(\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{ }^\circ\text{K})$	W(eV)
$\text{NaSbF}_6$	$2,69 \ 10^2$	0,80
$K\text{SbF}_6$	$8,51 \ 10^3$	0,86

Para a determinação dos parâmetros de condutividade utilizando-se a equação (2), somente pode ser utilizado os dados referentes à substância  $\text{NaSbF}_6$ , já que, como a estrutura cristalina do  $K\text{SbF}_6$  não é tipo  $\text{NaCl}$ , a equação (2) não pode ser utilizada.

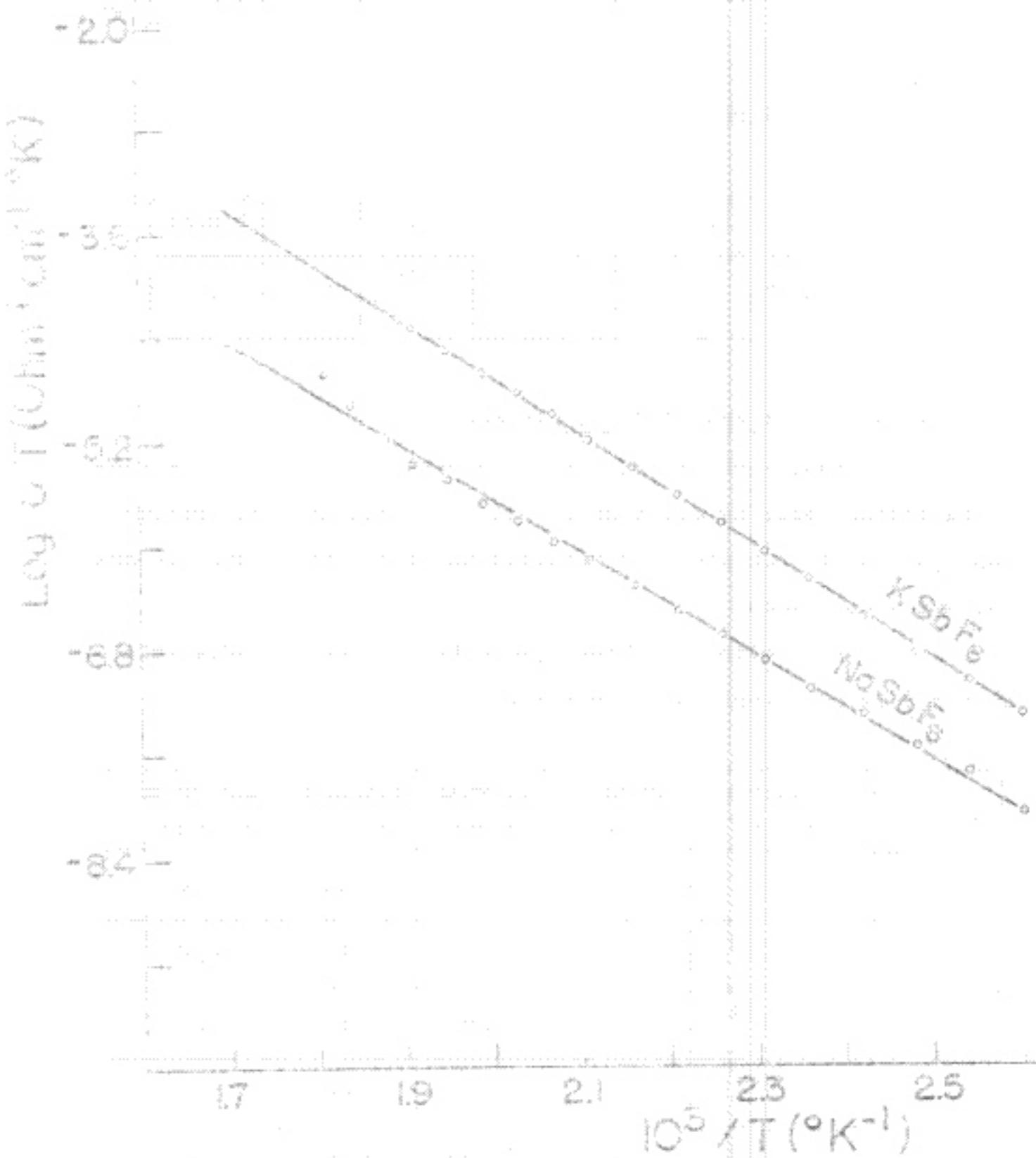


FIGURA 15 - Condutividade elétrica de Hexafluor Antimoniatos de Potássio e de Sódio em função da temperatura.

Os resultados obtidos para  $\text{NaSbF}_6$  são:

	$\Delta S_c$ (eV)	$\Delta H_c$ (eV)	$n$ (eV)	$x$ (eV)	C (ppm)
$\text{NaSbF}_6$	$0,40 \times 10^{-2}$	1,37	$0,20 \times 10^{-3}$	0,18	102,5

### III.4 - Resumo dos resultados experimentais

A tabela abaixo mostra os valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de hexafluor fosfato aqui estudadas, juntamente com dados estruturais que facilitam a análise dos valores encontrados.

Para efeitos de comparação estão colocados dados referentes a estudos realizados em KCl puro.

Amostra	Condutivid. ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Estrutura cristalina	Parâmetro da rede	Energia de ativação	Raio iônico do cátion
$\text{LiPF}_6$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	f.c.c		1,11	0,60
$\text{NaPF}_6$	$2,97 \cdot 10^{-10}$	f.c.c	7,61	1,13	0,95
$\text{KPF}_6$	$1,08 \cdot 10^{-11}$	f.c.c	7,69	1,14	1,33
$\text{AgPF}_6$	$1,42 \cdot 10^{-9}$			0,64	1,26
$\text{Na}_2\text{TiF}_6$	$7,48 \cdot 10^{-10}$	trigon.	$a = 9,20$ $c = 5,13$	0,91	0,95
$\text{K}_2\text{TiF}_6$	$8,02 \cdot 10^{-11}$	trigon.	$a = 5,73$ $c = 4,66$	0,98	1,33
$\text{NaSbF}_6$	$1,74 \cdot 10^{-10}$	f.c.c	8,18	0,80	0,95

cont. tabela

KSBF <sub>6</sub>	$1,24 \cdot 10^{-9}$	b.c.c	10,15	0,86	1,33
KCl	$3,26 \cdot 10^{-12}$	f.c.c	6,28	1,90	1,33

Todos os valores de condutividade elétrica contidos nessa tabela são referentes à temperatura de 150°C.

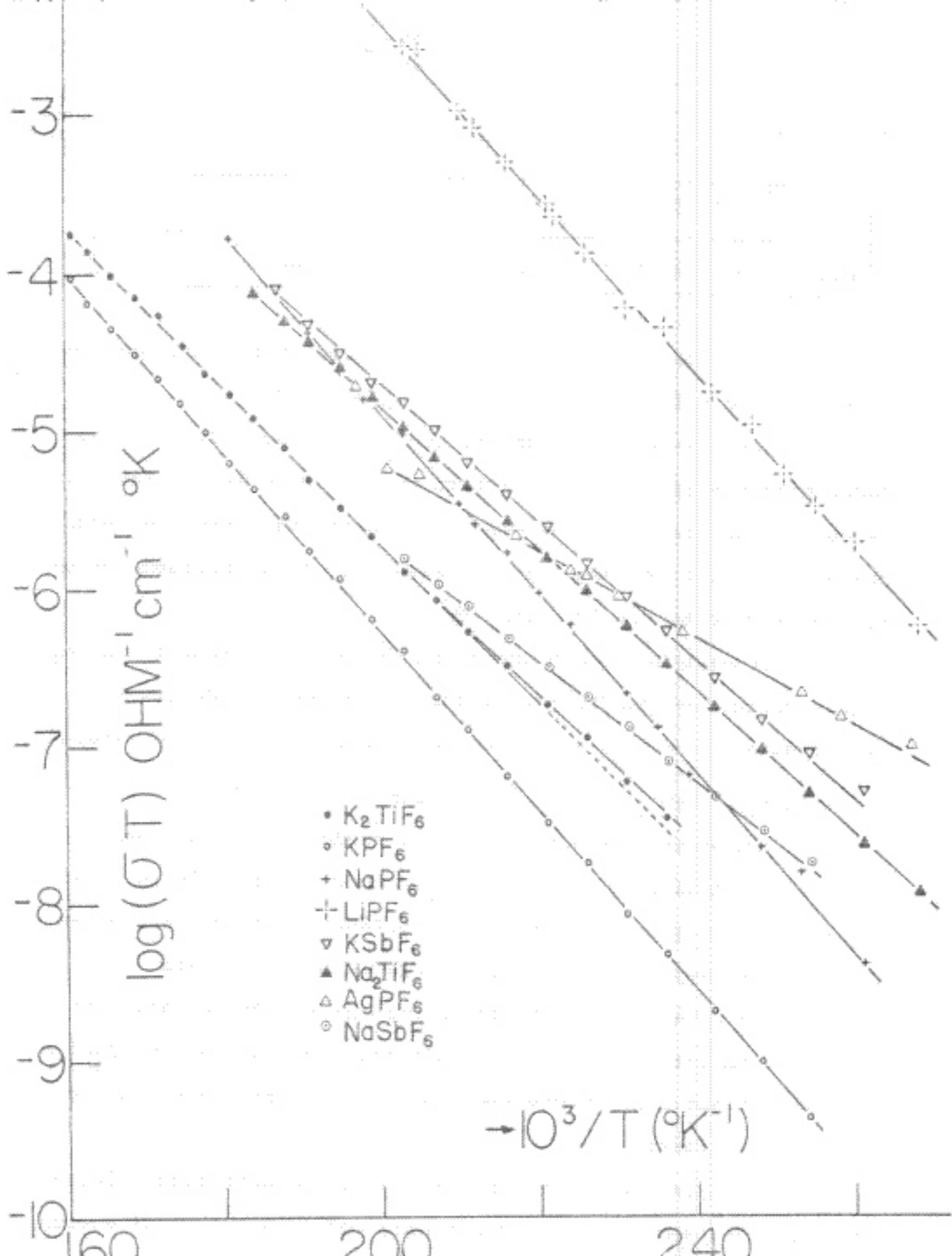
Observa-se primeiramente que a condutividade dos sais apresentados neste trabalho, embora possuam valores maiores que os encontrados para KCl nas mesmas temperaturas, devem ser enquadrados na classe de condutores pobres, pois todos possuem condutividades menores que  $10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Observa-se também que entre os hexafluor fosfatos de metais alcalinos e hexafluor titanatos, a condutividade iônica cresce a medida que o raio iônico do ion móvel diminui, como esperado. ( $\text{LiPF}_6 > \text{NaPF}_6 > \text{KPF}_6$  e  $\text{Na}_2\text{TiF}_6 > \text{K}_2\text{TiF}_6$ ).

Nos hexafluor antimoniatos a condutividade do KSBF<sub>6</sub> é maior que a condutividade do NaSbF<sub>6</sub>, embora o raio iônico do sódio seja menor que o raio iônico do potássio e as concentrações de impurezas sejam praticamente as mesmas nos dois sais.

Entretanto, as estruturas cristalinas destes dois sais, são completamente diferentes e realmente a estrutura tipo CsCl é mais aberta que a estrutura tipo NaCl, favorecendo assim a migração do íon potássio.

A figura 16 mostra os gráficos de condutividade iônica em função da temperatura, obtidos para todos os sais aqui estuda-



dos.

Nota-se nestas curvas que não existe o chamado *Joelho*, que indica a mudança no processo de condução (vacâncias devido à impurezas, para vacâncias térmicas). Nota-se também que, para todos os sais o logaritmo da condutividade vezes a temperatura é uma função linear do inverso da temperatura, assegurando a validade das duas equações utilizadas neste trabalho.

CAPÍTULO IV  
DISCUSSÃO

Os baixos valores de condutividade iônica encontrados para os hexafluor estudos neste trabalho podem ser considerados esperados, já que embora a diferença entre os raios iônicos do cátion e do anion seja relativamente grande, outros fatores mais determinantes da rápida difusão atômica não são encontrados nestes sais. Estes fatores serão analisados a seguir, tomando-se como base a substância  $KPF_6$ , já que existe para este sal, um maior número de informações disponíveis.

Segundo H. Bode e H. Clausen,  $KPF_6$  cristaliza, na temperatura ambiente, numa estrutura tipo NaCl com os lugares face centrados ocupados pelos cátions e átomos de fósforo<sup>20</sup>.

Os átomos de fluor estão distribuídos octahedricamente, ao redor do átomo de fósforo.

J.A. Hveding e O. Hassel encontraram em  $KPF_6$  uma transição de fase a  $257,4^{\circ}K$ . Esta nova fase tem estrutura cúbica de corpo centrada trigonalmente distorcida com uma molécula por célula unitária<sup>21</sup>.

Na temperatura ambiente, Bode e Clausen não conseguiram localizar os átomos de fluor. Esfriando entretanto suas amostras em torno de  $-50^{\circ}C$  eles conseguiram determinar as posições dos fluor. Aparentemente então, na temperatura ambiente existe pequena desordem na sub-rede dos fluor. Estas análises ainda são controvertidas e assim novos estudos de raios-X tornam-se necessários.

Nenhuma outra modificação em alta ou baixa temperatura foi encontrada através de investigações com raios-X.

Por outro lado, nas substâncias que possuem valores de condutividade considerados anormais (condutores superiônicos), existem as chamadas desordens estruturais em uma das sub-redes onde existe um número de lugares disponíveis, com energia equivalente, maior que o número de íons existentes para ocupá-los.

Exemplo típico é o  $\alpha$ -AgI, onde cada ion de prata pode ocupar 42 lugares energeticamente acessíveis<sup>1</sup>.

Outro fato importante que ocorre nos condutores superiônicos é que os íons móveis possuem baixos números de coordenação nas suas posições de equilíbrio. Assim, o íon ao migrar, passa por regiões de baixa ocupação e portanto possíveis interações são reduzidas, ou seja, existe maior facilidade de migração quando o íon deve passar entre dois outros íons de carga oposta na rede cristalina, do que quando ele deve passar por quatro íons de carga oposta.

O tamanho relativo do íon móvel também é um fator que deve ser levado em consideração. Intuitivamente podemos concluir que tanto menor o íon, maior facilidade deste mover-se através da rede cristalina.

Estudos realizados em  $\beta$ -Alumina (sódio, lítio, prata, potássio) revelaram que embora o lítio seja o menor íon, ele é menos móvel que o íon de sódio, como consequência, talvez, da fraca ligação que existe entre o sódio e o oxigênio na rede cristalina da  $\beta$ -Alumina<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Com exceção do tamanho iônico relativo ( $PF_6^- > K^+$ ), nemhum

dos outros fatores que determinam a existência ou não de condução iônica rápida é encontrado em KPF<sub>6</sub>, principalmente desordem em uma das sub-redes. Assim os valores de condutividade iônica encontrados, onde a mobilidade do íon potássio é baixa, são coerentes e esperados.

Müller e Gutowsky encontraram um valor de 2,70 Å para o raio iônico do íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, enquanto que o raio iônico do potássio é de 1,33 Å. Isto leva à relação Raio Cátion/Raio Anion R<sub>c</sub>/R<sub>a</sub> igual a 0,49. Em AgI, o raio iônico da prata é 1,26 Å e o raio iônico do iodo é 2,16 Å e a relação R<sub>c</sub>/R<sub>a</sub> igual a 0,58. Nota-se então que, embora as relações R<sub>c</sub>/R<sub>a</sub> sejam próximas, este fato não é predominante no processo de condução pois a condutividade do AgI é muitas vezes superior à condutividade do KPF<sub>6</sub>.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Devido a inexistência de características estruturais adequadas e consequentemente baixos valores de condutividade iônica, devido a estrutura cristalina tipo NaCl que favorece a ocorrência de defeitos tipo Schottky, podemos concluir que a migração de Ions nos hexafluor estudados dâ-se através de vacâncias livres existentes na rede cristalina.

Dentro dos intervalos de temperatura aqui estudados, estas vacâncias livres existem devido à existência de impurezas aliovalentes no cristal.

Como pode-se ver na tabela da página , a concentração destas impurezas varia de substância para substância o que dificulta uma comparação direta entre as condutividades dos diversos sais, já que o número de vacâncias é diretamente proporcional à concentração de impurezas e diretamente proporcional à condutividade.

Assim por exemplo, dizer que a condutividade iônica do  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  é maior que a condutividade do  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  porque o raio iônico do sódio é menor que o raio iônico do potássio, pode não ser correto (embora a intuição diga que sim), porque além da diferença de raio iônico também existe diferença na concentração de Ions aliovalentes (concentração de impurezas em  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  > concentração de impurezas em  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ).

Para que pudessemos garantir a influência do Ión de me-

nor tamanho na condutividade, as concentrações de ions de impurezas deveriam ter valores os mais próximos possíveis. Este não é o caso em nossos sais onde diferença de até 395 ppm na concentração foram observadas.

Convém lembrar que estes sais passaram por um processo de purificação antes de serem utilizados nas medidas de condutividade elétrica. Assim, estão em concentrações limites para o método de purificação utilizado.

Entretanto, se fizermos analogia com outras famílias de cristais estudados, podemos concluir que caso as concentrações de ions de impurezas fossem as mesmas nas diversas famílias estudadas a relação entre as condutividades seriam as mesmas que as obtidas ou seja  $\sigma_{LiPF_6} > \sigma_{NaPF_6} > \sigma_{KPF_6}$ , já que para LiCl e KCl, com concentrações e impurezas aproximadas, a mesma relação é encontrada.

Um procedimento que poderia ser adotado para fazer com que as concentrações de impurezas fossem próximas, seja modificar o método de purificação (purificação por zona, por exemplo) e assim tentar reduzir as impurezas que não foram eliminadas por recristalização em água, até que todos os valores estivessem próximos.

Entretanto, este procedimento não é possível de ser realizado nestas substâncias, devido a problemas de decomposição antes de seus pontos de fusão.

Outro procedimento a ser adotado seria aumentar bruscamente o conteúdo de uma das impurezas, de tal maneira que as concentrações dos outros ions pudessem ser desprezadas. Assim as

concentrações poderiam ser tomadas como sendo iguais e uma análise mais perfeita seria obtida.

Novamente este procedimento é prejudicado, pois esta adição deveria ser realizada em soluções aquosa e neste caso a diferença de solubilidade entre os diversos íons impediria uma dopagem controlada.

REFERÉNCIAS

1. J.Frenkel, Z. Physik vol. 35, pag. 652 (1926)
2. Schottky, Z. Physik Chem., B, vol. 29, pag. 335 (1935)
3. S. Glasstone e H. Eyring em *The Theory of rate processes*, Mac Graw-Hill, N.Y. (1941)
4. A.B. Lidiard (1957) - *Encyclopedia of Physics* (S. Flugge, ed.) vol XX, pag. 246, Springer-Verlag, Berlin
5. R.H. Fowler e E.A. Guggenheim (1949)  
*Statistical Thermodynamics*, Oxford University Press
6. R.G. Fuller e outros - Phys. Rev. vol. 176, nº3, pag. 1036 (1968)
7. R.D. Armstrong e outros- *Past ion transport in solids*  
W. van Gool, ed) pag. 269, (1973) - North Holland Publ.
8. L.W. Strook, Z. Physic. Chem, vol. 31, pag. 132, (1936)
9. S. Hoshino, J. Physical Soc. Japan, vol. 12, 315 (1957)
10. G. Burley, J. Chem. Phys., vol. 38, pag. 2007, (1963)
11. W. Buhrer e W. Haig (1974) - Helv. Phys. Acta, vol. 47, pag. 27
12. S. Geller, Science, vol. 157, pag. 310 (1967)
13. H.P. Silverman (1975) - *Development Program for Solid Batteries*, Interim Rep. EPRI Res.  
Project. 127-2, 1 July 1974-30 June 1975
14. M.L. Keyle e outros (1973) - *Lithium-Sulfur Batteries for Off-Peak Energy Storage*, ANL Rep. 7958, March
15. Chilenskas e outros (1976) - Int. Electric Vehicle Symp.  
4th, Dusseldorf
16. Réday e outros - *Power Sources* (D.H. Collins, ed.) Oriel Press, England pag. 559, (1975)

17. J.R. Birk - *Superionic Conductors*, pag. 1, (1976)  
(G.D.Mahan e W.L .Roth, eds) Plenum Press, N.Y.
18. J.C. Penley, *J. Chem. Phys.*, vol. 45, pag, 756, (1966)
19. B.Cox e A. Sharpe - *J.Am. Chem. Soc.*, vol. 75, pag. 1783  
(1953)
20. H. Bose e H. Clausen, *Z. Anorg. Chem.*, 265, 224 (1951)
21. J.A. Hvæding e O. Hassel - *Arch. Math. Naturvidensk.*, 45, (2)  
pag. 1 (1941)
22. W.L. Roth e outros - *Superionic Conductors*, 1976), pag 223,  
(Mahan-Roth eds)
23. G.R. Miller e H.S. Gutowsky - *J. Chem. Phys.* vol. 1983,  
(1963)