



## Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos

Heloise de Oliveira Pastore \*

lolly@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

### Informações do Artigo

*Histórico do Artigo*  
Criado em Fevereiro de 2001

### Resumo

Este texto tem o objetivo de mostrar que a condutividade não é um fenômeno exclusivamente elétrico ou eletrônico. Outros carregadores de cargas, os íons, podem gerar condução quando se movimentam em um retículo sólido, obedecendo a condições estruturais muito específicas.

#### Palavras-Chaves

Eletrólitos  
Cristais iônicos  
Retículos cristalinos  
Condutores  
Semicondutores  
Isolantes

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

### Introdução

Quando iniciamos estudos sobre eletricidade em condutores metálicos, temos contato com três propriedades fundamentais: corrente elétrica (símbolo= $i$ , unidade SI=A (ampère)), a resistência elétrica (símbolo= $R$ , unidade SI= $\Omega$  (ohm)) e o potencial elétrico (símbolo= $\Phi$ , unidade SI=V (volt)). O termo corrente elétrica está associado a um fluxo de carga através do condutor. No caso dos condutores metálicos este fluxo de carga está associado diretamente ao transporte de elétrons que são transferidos de um ponto de maior potencial elétrico para um de menor potencial. Ao atravessar um determinado material, a corrente de elétrons sofre resistência ao seu movimento e, curiosamente, cada material apresenta uma resistência diferenciada.

Estas três quantidades fundamentais estão relacionadas entre si pelo que conhecemos como Lei de Ohm, expressada matematicamente por:

$$\Phi = R \cdot i$$

Esta expressão nos diz que o fluxo de elétrons em um condutor ( $i$ ) é diretamente proporcional a diferença de potencial aplicada. A constante de proporcionalidade entre as duas quantidades será a resistência elétrica do material. Em outras palavras, para um condutor metálico, sob o efeito de uma diferença de potencial, quanto menor a resistência elétrica do material, maior será a corrente circulando através do mesmo e vice-versa. Quando 1 A de corrente flui através de um material que apresenta uma resistência de 1  $\Omega$  temos uma diferença de potencial de 1 V.

Das três propriedades mencionadas acima, a resistência é a única que preserva as características elétricas do material e conseqüentemente pode ser utilizada como uma propriedade apropriada para classificar diferentes materiais como bons e maus condutores de eletricidade.

\* Autor para contato

Uma outra propriedade que pode ser empregada para classificar estas mesmas propriedades elétricas de materiais é a condutância elétrica. Esta propriedade corresponde única e exclusivamente ao inverso da resistência e pode ser entendida fisicamente como a facilidade com que um determinado material permite a condução de corrente elétrica. Sua unidade é definida como  $\Omega^{-1}$ .

Uma questão interessante que surge no estudo da condução de eletricidade é que alguns materiais em determinadas condições físicas não conduzem eletricidade. Entretanto, alterando-se estas condições o mesmo material pode passar a conduzir eletricidade. Um exemplo simples a ser considerado é o sal de cozinha, NaCl. Este sal na temperatura ambiente é um péssimo condutor de eletricidade e é caracterizado como um isolante. Entretanto, basta fundi-lo ou dissolvê-lo em água que se percebe uma elevada taxa de condução de eletricidade. Fenômenos como este levaram cientistas do século passado a questionarem se o mecanismo de condução de eletricidade em metais era o mesmo observado, por exemplo, no NaCl.

O primeiro a sugerir que os mecanismos de condução eram completamente distintos foi Arrhenius. Entre 1880 e 1890, Arrhenius, estudando a condutividade elétrica de soluções ácidas, sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido a migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos. Esta hipótese abriu as portas para uma série de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica e deu o prêmio Nobel de química à Arrhenius. Apenas como curiosidade, embora os estudos de dissociação iônica tenham proporcionado reconhecimento internacional à Arrhenius, verifica-se em suas declarações profundas preocupações com o meio ambiente. Arrhenius sugeria já no início do século que o desenvolvimento industrial poderia alterar significativamente as condições climáticas do planeta.

Atualmente verifica-se que a condução elétrica ocorre pela migração, de elétrons ou íons, em distâncias da ordem do tamanho dos cristais. Geralmente predomina a condução

por um ou outro carregador<sup>1</sup>, mas em alguns materiais inorgânicos observa-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente [1].

Valores de condutividade<sup>2</sup> típicos estão na Tabela 1 [1]. As condutividades são geralmente dependentes da temperatura e aumentam com o aumento da temperatura para todos os materiais, exceto os metais. Nesse caso, a maior condutividade é observada em baixas temperaturas. Em alguns metais ocorre ainda o fenômeno da supercondutividade<sup>3</sup> em temperaturas próximas do zero absoluto, isto é,  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $0\text{ K}$ .

Tabela 1. Valores típicos de condutividade elétrica [1].

<b>Condutores iônico</b>	Cristais iônicos	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	Eletrólitos sólidos	$10^{-1} - 10^3$
	Eletrólitos fortes (líquidos)	$10^{-1} - 10^3$
<b>Condutores Eletrônicos</b>	Metais	$10^3 - 10^7$
	Semicondutores	$10^{-7} - 10^5$
	Isolantes	$< 10^{-10}$

A condutividade iônica, derivada de migração de íons, não ocorre em grande extensão na maioria dos sólidos iônicos e covalentes, tal como os óxidos e haletos. Pode parecer controverso mencionar condutividade iônica em sólidos covalentes, entretanto, é preciso ter em mente que a expressão “sólidos covalentes” se refere à predominância da covalência, sem desprezar qualquer parcela de caráter iônico nas ligações. Nestes casos, os átomos tendem a permanecer essencialmente fixos em suas posições de retículo e só podem se mover através de defeitos no retículo cristalino<sup>4</sup> [1]. Somente em temperaturas altas, onde a concentração de defeitos torna-se realmente alta e onde os átomos adquirem energia térmica, essa condutividade iônica torna-se apreciável. Como exemplo, a condutividade iônica do NaCl em aproximadamente  $1073\text{ K}$  ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pouco abaixo de sua fusão, é aproximadamente  $10^{-1}\text{ Sm}^{-1}$ , enquanto na temperatura ambiente o NaCl é um isolante [1].

Existe, contudo, um grupo de sólidos chamado indistintamente de eletrólitos sólidos, condutores iônicos

<sup>1</sup> Carregadores: elétrons ou íons, cujo movimento ao longo de um sólido, dá origem à corrente.

<sup>2</sup> Condutividade: fenômeno observado em sólidos, soluções ou materiais fundidos, indicado pela transmissão de corrente elétrica quando sob a influência de um campo elétrico externo.

<sup>3</sup> Supercondutividade: fenômeno característico de alguns materiais que, abaixo de uma certa temperatura, chamada temperatura crítica, conduzem corrente elétrica sem nenhuma resistência.

<sup>4</sup> Defeitos no retículo cristalino: em um cristal perfeito, todos os átomos estariam em suas posições no retículo. Esta situação só pode existir no zero absoluto de temperatura. Acima da temperatura de  $0\text{ K}$ , ocorrem defeitos no retículo, que podem ser do tipo estendido ou pontual. Para esta discussão, somente os defeitos pontuais são importantes. Eles se caracterizam pela presença de um átomo estranho em uma localização particular no retículo do sólido ou por um sítio vazio onde se esperaria a presença de um átomo.

rápidos ou condutores supersônicos, nos quais um conjunto de íons, os ânions ou os cátions, podem se mover livremente. Tais materiais têm frequentemente estruturas cristalinas muito específicas, nas quais existem camadas ou túneis abertos, ao longo dos quais os íons podem se mover. Os valores de condutividade desses materiais são comparáveis aos observados para eletrólitos líquidos fortes. Um exemplo é o valor de condutividade de  $10^{-1} \text{ Sm}^{-1}$  apresentada pelo íon  $\text{Na}^+$  em  $\beta$ -alumina, a 298 K (25 °C) [1].

Existe um grande interesse em estudar as propriedades desses eletrólitos sólidos, em desenvolver novos exemplos desse tipo de material, e em estender sua gama de aplicações em dispositivos eletroquímicos de estado sólido.

### Condutores iônicos rápidos

Uma família de materiais em constante crescimento é a de sólidos iônicos nos quais certos íons exibem transporte rápido. Esses materiais vieram a ser chamados mais correntemente de condutores iônicos rápidos, FIC (sigla para fast ion conductors). Em alguns casos, o transporte rápido de íons é acompanhado por condução eletrônica apreciável. Existe um grande interesse na ciência e tecnologia dos condutores iônicos rápidos por causa de seu potencial de utilização como eletrodos<sup>5</sup> ou eletrólitos<sup>6</sup> em dispositivos de conversão de energia eletroquímica<sup>7</sup>.

Para que um sólido apresente condução iônica rápida, deve satisfazer os seguintes critérios [2]:

1. Ter uma alta concentração de carregadores ou potenciais carregadores;
2. Ter uma alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais<sup>8</sup>;

3. Ter uma baixa energia de ativação<sup>9</sup> para movimentação de íons.

É essencial a presença de um conjunto de sítios energeticamente equivalentes, parcialmente ocupados pelos íons móveis e satisfazendo a condição  $c(1-c) \neq 0$ , onde  $c$  = fração de sítios ocupados [2].

A condução iônica rápida não é uma descoberta recente. Em 1914, Tubandt e Lorenz observaram-na em certos compostos de prata. Esses pesquisadores descobriram, por exemplo, que a condutividade do  $\text{AgI}$  pouco antes da fusão era cerca de 20% maior do que a condutividade do sólido fundido. A condução iônica rápida foi observada também em dois outros compostos de iodo, o  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  e o  $\text{AgSI}$  [2].

Como mencionado acima, nos condutores iônicos rápidos, um dos conjuntos de íons, cátions ou ânions, é livre para se mover. Esse conjunto é chamado sub-retículo e é geralmente considerado fundido. Esse modelo foi proposto por Strock em 1936 baseado em dados estruturais e termodinâmicos do  $\text{AgI}$ . Na maioria dos FIC, a entropia de transição<sup>10</sup> para o estado condutor rápido é maior que a entropia de fusão<sup>11</sup>. No próprio  $\text{AgI}$ , por exemplo, a entropia de transição da forma  $\beta$  (não condutora) para a forma  $\alpha$  (condutora rápida) a 420 K é  $14,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , enquanto a entalpia de fusão a 861 K é somente  $11 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  [2].

Estudos estruturais em sólidos condutores iônicos rápidos mostram que os íons condutores estão distribuídos estatisticamente em um grande conjunto de sítios e tem grande amplitude vibracional [2]. No  $\alpha$ - $\text{AgI}$ , Figura 1 [3], os dois cátions prata por cela unitária estão distribuídos nos diversos sítios tetraédricos (Figura 1b) e a energia de ativação para migração desses íons é pequena,  $0,05 \text{ eV}$  ( $8,01 \times 10^{-21} \text{ J}$ ), portanto a migração é fácil e rápida.

<sup>5</sup> Eletrodos: partes de um arranjo eletroquímico onde os íons são reduzidos ou oxidados.

<sup>6</sup> Eletrólito: meio, sólido ou líquido, em um arranjo eletroquímico, através do qual os íons são transportados entre os eletrodos.

<sup>7</sup> Dispositivos de conversão de energia eletroquímica: arranjos que fazem uso da corrente gerada em dispositivos eletroquímicos convertendo-a em energia para a realização de trabalho.

<sup>8</sup> Vacâncias: posições em um retículo cristalino que se encontram desocupadas. É importante diferenciar a vacância do sítio intersticial porque a vacância é o resultado da ausência momentânea ou não, de um átomo nessa posição particular enquanto os sítios intersticiais podem ou não ser ocupados por um átomo e somente momentaneamente. Sítios intersticiais ocupados permanentemente por um átomo ou íon caracterizam uma estrutura diferente.

<sup>9</sup> Energia de ativação: barreira energética ou energia mínima necessária para que um efeito, fenômeno ou uma reação seja observado.

<sup>10</sup> Entropia de transição: energia ganha ou leverada na transição de um arranjo cristalino para outro. A entropia está geralmente associada ao grau de desorganização de um sistema: quanto mais desorganizado, mais estável, mais negativa sua entropia.

<sup>11</sup> Entropia de fusão: entropia associada ao processo de fusão de um sólido.

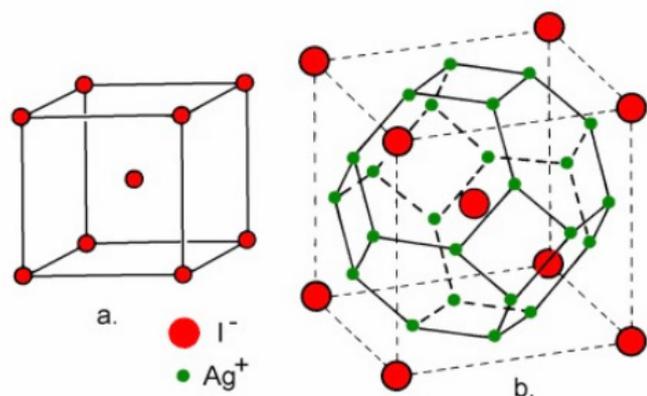


Figura 1 - A estrutura do  $\alpha$ -AgI. a-) O arranjo cúbico de corpo centrado dos íons iodeto. b-) O arranjo cúbico de corpo centrado dos íons iodeto, mostrando todos os sítios possíveis para alojar os íons prata (adaptado da referência [3])

Essa estrutura cristalina é derivada das características específicas da ligação química entre os íons prata e iodeto. A prata é um cátion polarizante<sup>12</sup> por que seus elétrons 4d mais externos não blindam<sup>13</sup> eficientemente a carga nuclear<sup>14</sup>. O iodeto, por outro lado, é um ânion grande e polarizável, assim, ligações covalentes são formadas facilmente entre Ag<sup>+</sup> e I<sup>-</sup> e favorecem estruturas com baixo número de coordenação<sup>15</sup>. Durante o processo de condução, o íon prata se move de um sítio tetraédrico para outro (Figura 2), através de um intermediário, envolvendo um sítio tricoordenado (Figura 2a). O fato de existir uma ligação com forte caráter covalente entre os íons ajuda a estabilizar esse passo intermediário, com menor número de coordenação, e reduz a energia de ativação para condução [1].

É interessante notar que o AgBr e AgCl têm condutividades razoáveis em altas temperaturas, mas nada comparável à do AgI [1]. É provável que a covalência no AgCl e AgBr seja menor que no AgI, dado ao menor tamanho desses haletos. Como consequência, eles cristalizam na estrutura do NaCl, com um número de coordenação maior do que na estrutura do AgI, e não apresentam estabilização de um possível intermediário de menor número de coordenação. Estes aspectos teriam também um papel importante na diminuição da condutividade iônica.

As propriedades elétricas especiais do  $\alpha$ -AgI levaram inevitavelmente à busca de outros sólidos que exibissem alta condutividade iônica, preferivelmente em temperaturas

menores que 420 K. O sólido mais bem sucedido até o momento, embora existam outros, envolve a troca parcial de prata por rubídio, formando o composto RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Este composto tem uma condutividade iônica na temperatura ambiente de 2500 Sm<sup>-1</sup> [3], maior que uma solução aquosa de NaCl [4], com uma energia de ativação de somente 0,07 eV (1,12x10<sup>-20</sup>J).

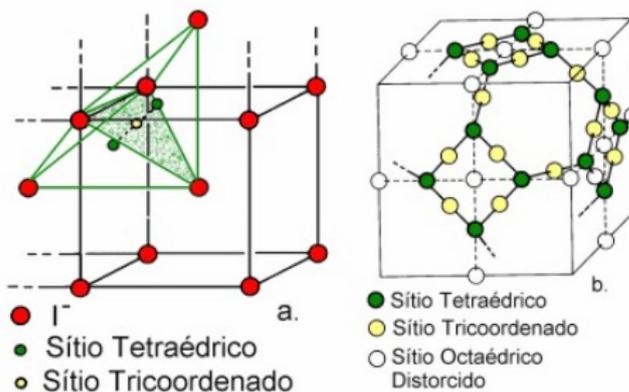


Figura 2 - Possíveis posições dos sítios catiônicos na estrutura cúbica de corpo centrado do  $\alpha$ -AgI. a-) As posições de dois sítios tetraédricos e do sítio tricoordenado entre eles. b-) Diversos sítios tetraédricos e tricoordenados. As linhas sólidas e tracejadas representam os possíveis caminhos difusivos dos íons prata (adaptado da referência [3]).

A estrutura cristalina é diferente daquela do  $\alpha$ -AgI, mas, de maneira similar, os íons Rb<sup>+</sup> e I<sup>-</sup> formam um retículo rígido enquanto os íons Ag<sup>+</sup> estão aleatoriamente distribuídos em uma rede de sítios tetraédricos na qual eles podem se mover [3].

Um condutor iônico para ser útil como eletrólito sólido em uma bateria, tem que ter não somente alta condutividade, mas também condução eletrônica desprezível, para evitar que a bateria sofra curto-circuito. Os elétrons têm que passar através do circuito externo onde podem ser utilizados para realizar trabalho [3]. A condutividade eletrônica do RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> é muito pequena (10<sup>-7</sup> Sm<sup>-1</sup>) [1], e por isso também, este iodeto tem sido usado como o eletrólito sólido em baterias com eletrodos feitos de Ag e RbI<sub>2</sub>. Tais células operam em uma grande faixa de temperatura, de 218 a 473 K (-55 a 200 °C), têm um tempo de armazenamento longo e possuem alta resistência mecânica [3].

<sup>12</sup> Cátion polarizante: cátion cuja razão carga/raio,  $Z/r^2$ , é grande. Essas espécies são capazes de polarizar, isto é, causar separação de carga, em outros íons ou moléculas.

<sup>13</sup> Blindagem: proteção dos elétrons externos em relação à carga nuclear, exercida pelos elétrons internos em um átomo.

<sup>14</sup> Carga nuclear: carga nuclear efetivamente sentida pelos elétrons em um átomo ou íon.

<sup>15</sup> Número de coordenação: número de íons ou átomos diretamente ligados a uma espécie em particular.

Outro composto de substituição no AgI é o  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ . Abaixo de 323 K (50 °C) esse composto tem uma estrutura cristalina na qual os íons prata e mercúrio estão tetraedricamente coordenados por íons iodeto (Figura 3a) e onde existem sítios tetraédricos desocupados. Nessa temperatura, a sua condutividade iônica é baixa. Acima de 323 K, os cátions  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}^{+2}$  estão distribuídos de uma maneira desordenada sobre todos os sítios tetraédricos disponíveis (Figura 3b) e nesta temperatura o material é um bom condutor iônico, devido principalmente à mobilidade dos íons  $\text{Ag}^+$ . O sub-retículo de íons iodeto, deformável, novamente fornece caminhos difusivos de baixa energia de ativação para migração de um sítio reticular para outro, por um mecanismo semelhante ao observado para o  $\alpha\text{-AgI}$  [4].

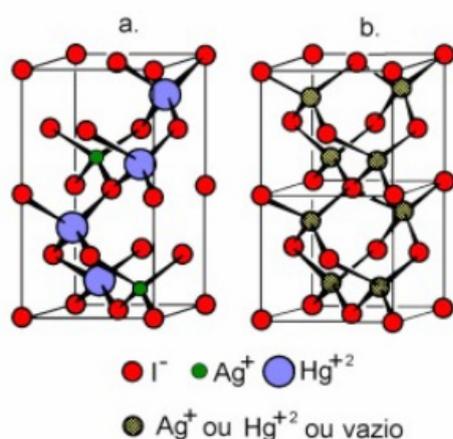


Figura 3 - Estrutura do  $\text{Hg}_2\text{HgI}_4$ . a-) Estrutura típica de baixa temperatura, ordenada, fase não condutora. b-) Estrutura de alta temperatura: cátions distribuídos aleatoriamente em diversos sítios tetraédricos, fase condutora. (adaptada da referência [4]).

Algumas outras substituições de cátions no retículo do  $\alpha\text{-AgI}$  foram tentadas, sempre na tentativa de estabilizar uma fase condutora em baixas temperaturas. Cátions alcalinos grandes, íons amônio e amônio substituídos foram especialmente focalizados. Os exemplos mais importantes são  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_5\text{I}_6$  e  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ , que apresentam condutividades iônica na faixa de 2 a 20  $\text{S m}^{-1}$ , a 298 K (25 °C).

O iodeto também pode ser substituído por alguns outros ânions, gerando fases que têm alta condutividade, tais como as observados em  $\text{Ag}_3\text{SI}$ ,  $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$  e  $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ . As fases mistas de oxoânions e iodetos têm estabilidade térmica considerável e não são afetados pela presença de umidade ou vapor de iodo, o que não ocorre com o  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Esse condutor se decompõe em  $\text{AgI}$  e  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ , lentamente, abaixo de 310 K, mas sua decomposição é acelerada em presença de umidade e vapor de iodo [1].

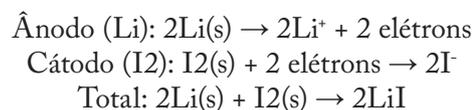
Um desenvolvimento recente e bastante interessante é

a preparação de eletrólitos vítreos, isto é, sem estrutura cristalina, nos quais a organização de misturas fundidas de AgI com sais tais como  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  podem ser preservadas na temperatura ambiente por resfriamento rápido. As condutividades iônicas do  $\text{Ag}^+$  são altas, 1  $\text{S m}^{-1}$  para o  $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ . Obviamente não é possível saber como os íons iodeto e óxido estão arranjados em materiais amorfos como estes, mas parece razoável supor que os íons prata podem se mover através de um retículo de tetraedros que compartilham faces [1].

A aplicação mais promissora dos condutores iônicos rápidos são as baterias de estado sólido. Existem dois tipos de baterias [2]:

1. Células primárias pequenas, que devem ter um tempo de vida longo e não devem descarregar nesse período.
2. Baterias recarregáveis secundárias, necessárias quando a alta densidade de energia é o critério de escolha.

As baterias do primeiro tipo, que nos interessam neste texto, encontram aplicações como células em miniatura, que operam à temperatura ambiente e têm um tempo de vida longo, da ordem de anos, ao invés de uma alta densidade de energia ou alta voltagem de saída. Elas são usadas em baterias de relógios e de máquinas fotográficas, marca-passo cardíaco e em aplicações militares. Várias células têm sido usadas satisfatoriamente, por exemplo as de  $\text{Ag/RbAg}_4\text{I}_5/\text{I}_2$  (0,65 V) e  $\text{Li/LiI}/\text{I}_2$  (2,8 V) [1]. Em ambos os casos, o iodo sozinho não pode ser usado como cátodo por que não tem condutividade eletrônica suficiente para manter a corrente de descarga. Utiliza-se então, iodetos complexados, como o  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$  contendo ânions poli-iodeto no caso da célula de prata/iodo e o complexo de transferência de carga iodeto/poli-2-vinilpiridina para a bateria de lítio [1]. Esta última bateria usa então um ânodo de lítio, o iodeto de lítio como eletrólito, e o complexo como cátodo [1]:



Como o LiI tem vacâncias no retículo, os cátions  $\text{Li}^+$ , que são pequenos, são capazes de migrar através do eletrólito sólido, enquanto os elétrons liberados passam através do circuito [2].

### Referências Bibliográficas

---

1. **West, A. R.**, “Solid State Chemistry and Its Applications”. John Wiley & Sons, Essex, 1984.
2. **Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J.**, “New Directions in Solid State Chemistry”. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
3. **Smart, L.; Moore, E.**, “Solid State Chemistry: An Introduction”. Chapman & Hall, Londres, 1993.
4. **Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.**, “Inorganic Chemistry”. Oxford University Press, Oxford, 1994.