

INTERPRETAÇÃO DO DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA DA CÉLULA C/ α -PbF₂/C.

Autores: Carlos Mário Garcia (PQ)^{(1)*}, Reginaldo Muccillo (PQ)⁽²⁾, Kleber Franke Portella (PG)⁽¹⁾; Gabriel Pinto de Souza (PQ)⁽¹⁾.

(1) Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica - LAC - convênio COPEL/UFPR, Centro Politécnico, Jardim das Américas, C. P. 6600, CEP 80001-970, Curitiba, PR.

(2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear C. P. 11049 - Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP.

Palavras chave: Fluoreto de chumbo, impedância complexa, eletrólitos sólidos.

O fluoreto de chumbo é um dos melhores eletrólitos sólidos condutores aniônicos e a condutividade já tem sido muito estudada^[1]. Os processos interfaciais, com o eletrólito em contacto com diferentes eletrodos metálicos, tem sido estudados por voltametria cíclica e por impedância complexa^[2]. Neste trabalho é apresentado um estudo utilizando a técnica de impedância complexa usando α -PbF₂ policristalino e eletrodos bloqueantes iônicos de tinta de grafite coloidal, junto com os resultados da simulação realizada com um circuito equivalente.

O fluoreto de chumbo (II) foi obtido no laboratório partindo-se da reação entre soluções estequiométricas de acetato de chumbo e ácido fluorídrico, ambos p. a. O produto foi caracterizado por difração de raios X com um equipamento marca Phillips, constatando-se que o material era α -PbF₂. O comportamento térmico do α -PbF₂ foi verificado por calorimetria diferencial de varredura na faixa de temperaturas entre 25°C e 400°C com um equipamento marca Mettler, modelo FP 80. O resultado apresentou o comportamento característico do PbF₂, com a transformação de fase α (ortorrômbica) para fase β (cúbica tipo fluorita) aproximadamente a 350°C.

Foi prensada uma pastilha de PbF₂, usando-se como ligante uma solução de Teflon 30. Nesta pastilha, de diâmetro 1,301 cm e altura 0,32 cm, foram realizadas medidas de impedância eletroquímica com os eletrodos bloqueantes iônicos já citados. O equipamento usado foi um potenciostato/galvanostato EG&G PARC M273 com Lock-in Amplifier modelo 5208, acoplados a um computador IBM-PC e software M378. Nas medidas usaram-se amplitudes de 5 mV e frequências entre 10⁻² Hz e 100 kHz. Uma célula foi confeccionada para trabalhar em atmosfera de N₂ e temperaturas entre 291 K e 395 K.

Os diagramas de impedância obtidos apresentam um comportamento típico de um semi-círculo na região de altas frequências junto com um comportamento quase linear na região das baixas frequências. Esta última região foi interpretada como um circuito equivalente tipo Randles^[3], com uma resistência de transferência de carga (R_{tc}) e um elemento de Warburg (constante S_w) em série, e estes em paralelo com a capacitância de dupla camada (C_{dc}). O semi-círculo de alta frequência corresponde a uma resistência, neste caso correspondente à condutividade do eletrólito (R_e), em paralelo com a capacitância geométrica do sistema (C_g). Os valores obtidos, para a medição realizada a 86°C, são: $R_e = 3,43 \cdot 10^6 \Omega$, $C_g = 2,4 \cdot 10^{-11} F$, $R_{tc} = 1,7 \cdot 10^6 \Omega$, $C_{dc} = 10^{-6} F$ e $S_w = 440000 \Omega \cdot Hz^{-1/2}$. Estes valores foram os usados para simulação do sistema, resultando em uma muito boa concordância com o resultado experimental. Os valores de R_e obtidos a diferentes temperaturas mostram uma dependência tipo Arrhenius com a temperatura, sendo a energia de ativação $E_a = 0,22 eV$, valor este aceitável com os encontrados na literatura^[4]. A impedância tipo Warburg, característica de fenômenos difusionais, não deveria estar presente em um sistema de eletrodos bloqueantes. Este fato foi interpretado pela presença de pequenas quantidades de oxigênio que participa do processo de transferência de carga na interface por diferentes mecanismos propostos por Schoonman et al. [4].

Referências bibliográficas:

[1] Bonne, R. W., Schoonman, J.; *J. Electrochem Soc.*, 125 (1978) 1628.

[2] Raistrick, I. D., Ho, Ch, Hu, Y. W., Huggins, R. A.; *J. Electroanal. Chem.*; 77 (1977) 319.

[3] Randles, J. E. B.; *Discuss. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11.

[4] Schoonman, J.; Still, L. J.; Macdonald, J. R.; Franceschetti, D. R.; *Solid State Ionics*, 3/4 (1981) 365.

Estes resultados fazem parte da tese de doutoramento de K. F. Portella.