

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Maria José Panichi Vieira

Cinética do Eletrodo de FeS₂ / Fe em Sais Fundidos

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Hélio Marques Kohler



Maria José Panichi Vieira

Cinética do Eletrodo de FeS_2 / Fe em Sais Fundidos

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Hélio Marques Kohler

Orientador

Consultor Independente

Prof. Olavo Barbosa Filho

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. José Carlos D'Abreu

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Dra. Mirna Tamiozzo da Costa Rupp

Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Química – IPD

Dra. Rosana Aparecida Ravaglia Soares

Centro Universitário de Volta Redonda

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de março de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Maria José Panichi Vieira

Graduou-se em Engenharia Química na UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) em 1985. Obteve o título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio em 1998. Integra o grupo de pesquisadores do Centro Tecnológico do Exército, na área de fontes eletroquímicas, desde 1985. É Tecnologista Sênior III da carreira de Ciência e Tecnologia, vinculada ao Ministério da Defesa. Pesquisa e desenvolve protótipos de pilhas térmicas, principalmente Ca/CaCrO₄ e Li/FeS₂, para aplicações em sistemas eletroquímicos de alta densidade de energia. Participou de diversos congressos e possui artigos publicados na área de eletroquímica com eletrólitos de sais fundidos.

Ficha Catalográfica

Vieira, Maria José Panichi

Cinética do eletrodo de FeS₂/Fe em sais fundidos / Maria José Panichi Vieira ; orientador: Hélio Marques Kohler. – Rio de Janeiro : PUC, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

133 f. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Dissulfeto de ferro. 3. Sais fundidos. 4. Pilhas térmicas. I. Kohler, Hélio Marques. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Para meus queridos amigos Mourão e Fatinha
Por tudo que me ensinaram

Para meus sobrinhos Daniel e Felipe e meu afilhado Breno
Por tudo que ainda vão me ensinar

Agradecimentos

Ao meu pai e a minha querida amiga Gina pelo apoio, compreensão e carinho em todas as horas.

À Eng^a Gilda Uflacker pelo exemplo de vida e profissionalismo incentivo fundamental nas horas difíceis.

Ao amigo, Prof. Hélio M. Kohler pelo carinho, estímulo e dedicação na orientação deste trabalho.

À Pesq^a Mirna Tamiozzo da Costa Rupp, pela amizade, confiança e inestimáveis contribuições dispensadas ao longo deste trabalho.

Aos amigos: Ana Paula, Bella, Brant, Roberta, Rosana, Marquinhos, Almério, Lu, Chico e Norminha que tive o privilégio de conhecer e compartilhar angústias e alegrias ao longo de tantas teses.

Ao professor Luiz Alberto Teixeira pela confiança e valiosas colaborações que muito enriqueceram este estudo.

A todos os colegas, funcionários e professores do DCMM que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos colegas Irineu, Marcos Tadeu e Roberto pelo auxílio na montagem experimental, no preparo das misturas eletrolíticas e eletrodos de trabalho.

Aos demais colegas do Laboratório de Química do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento pelo espírito de colaboração e convívio amigo.

Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento pela possibilidade de realização deste trabalho.

Resumo

Vieira, Maria José Panichi. **Cinética do Eletrodo de FeS₂ / Fe em Sais Fundidos**. Rio de Janeiro, 2005. 133p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é realizada a determinação dos parâmetros cinéticos críticos da redução eletroquímica do dissulfeto de ferro numa mistura de haletos clorados fundidos. Este catodo é empregado como material alternativo em sistemas de elevado grau tecnológico, por exemplo, componente em coletores de energia solar, anodo despolarizador para a produção de hidrogênio e material catódico em baterias e pilhas de alta densidade de energia. Cabe ressaltar que o par eletroquímico Li / FeS₂ vem sendo testado em novas configurações com diversos eletrólitos, especialmente com sais fundidos em pilhas térmicas e polímeros orgânicos em veículos elétricos / híbridos. Os ensaios desta pesquisa foram realizados em uma célula de teste num forno vertical com leitura digital em tempo real da temperatura e dos dados eletroquímicos. A estabilidade de diversos eletrodos de referência de primeira espécie foi avaliada em testes em branco de longa duração, sendo analisados os seguintes materiais: prata, platina, níquel, molibdênio. A célula eletroquímica teve a configuração de três eletrodos: prata como referência; dissulfeto de ferro, na forma de pó compactado, de trabalho e grafite sendo o contra-eletrodo. A metodologia empregada foi a voltametria linear cíclica com taxa de varredura lenta (0,002 Vs⁻¹), garantindo quasi equilíbrio. O cálculo dos potenciais padrão em circuito aberto, de equilíbrio termodinâmico, indicou 0,3306 ± 0,014 V (773 K) em relação ao eletrodo de referência de Ag / AgCl. O coeficiente de transferência catódico ficou determinado como valendo 0,48, comprovando a reversibilidade do processo e apontando para a possibilidade de utilização deste sistema eletroquímico em baterias. Foi estudado o comportamento eletrocatalítico do eletrodo de FeS₂ pelo levantamento das curvas de Tafel a partir dos voltamogramas. O parâmetro indicador desta espontaneidade reacional foi as correntes de transferência, que para o sistema foram determinadas como 14,75 ± 2,73 kA m⁻². A avaliação dos produtos reacionais e intermediários foi realizada aliando dados eletroquímicos e técnicas de caracterização. O mecanismo de reação proposto é iniciado pela redução do FeS₂ a Fe metálico, como etapa controladora da reação, envolvendo a troca de um elétron, seguida de duas reações envolvendo íons enxofre e uma etapa final puramente química

com a formação de Li_2S . Uma série de reações químicas e eletroquímicas são propostas para explicar a formação de polissulfetos intermediários, sendo o mais importante o Li_2FeS_2 (fase X), caracterizado neste estudo através de micrografias com a formação de cristais de hábito acicular.

Palavras-chave

Dissulfeto de ferro; sais fundidos; pilhas térmicas

Abstract

Vieira, Maria José Panichi. **FeS₂ / Fe Electrode Kinetics in molten salts**. Rio de Janeiro, 2005. 133p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work the measurement of the critical kinetics parameters of iron disulphide electrochemical reduction in molten chloride halides mixture was made. This cathode is applied as alternative material in high technology systems, such as, solar energy collector's components, anode depolariser for hydrogen production and cathodic materials for high energy density primary and secondary batteries. It should be notice that the Li / FeS₂ electrochemical pair is being tested in new configurations together with several electrolytes, specially molten salts in thermal batteries and organic polymers in hybrid / electrical vehicles. The experiments in this research were carried in a test cell placed inside a vertical furnace having a real time data acquisition system for temperature and electrochemical data. The stability of many first kind reference electrodes was evaluated in long duration blank tests, being selected the following materials: silver, platinum, nickel and molybdenum. The chosen three-electrode cell configuration was: silver as reference, iron disulphide compacted powder as working electrode and graphite as counter-electrode. The applied methodology was the cyclic linear voltammetry at slow sweep rate (0,002 Vs⁻¹), ensuring quasi equilibrium conditions. For the thermodynamical equilibrium the standard potential determinations for open circuit resulted 0,3306 ± 0,014 V (773 K) with respect to the Ag / AgCl reference. The cathodic transfer coefficient measured to be 0,48 indicates the reversibility of the electrode process and points at its possible application as secondary battery. The FeS₂ electrocatalytical behaviour was evaluated though the Tafel curves extracted from the voltammograms. The indicating parameter for this reaction spontaneity, the transfer currents, for this systems were measured to be 14,75 ± 2,73 kA m⁻². The evaluation of the reaction intermediaries and products were made allying electrochemical data and characterization techniques. The proposed reaction mechanism is initiated by the reduction of FeS₂ to metallic iron as the controlling step, followed by two reactions involving sulphur ions and terminated by the chemical formation of Li₂S. A series of chemical and electrochemical processes are proposed to explain formation of intermediary polysulphides, being the most important Li₂FeS₂ (phase X) spotted here though micrographies displaying it's characteristic crystals of needle-like morphology.

Keywords

Iron disulphide; molten salts; thermal batteries

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Descrição do sistema eletroquímico M / LiCl-KCl / FeS ₂	19
2.1.1	Componente anódico	21
2.1.2	Meio eletrolítico	22
2.1.3	Componente catódico	23
3	Aspectos Físico-químicos	30
3.1	Características físico-químicas do dissulfeto de ferro	30
3.1.1	Química do ferro	30
3.1.2	Química do enxofre e de sulfetos	31
3.1.3	Características do dissulfeto de ferro	31
3.2	Características dos eletrólitos de sais fundidos	38
3.3	Estudo do mecanismo de reações químicas e eletroquímicas	40
3.4	Diagrama de fases do sistema Li-Fe-S	47
4	Desenvolvimento Experimental	50
4.1	Introdução	50
4.2	Especificação dos materiais	52
4.2.1	Dissulfeto de ferro	52
4.2.2	Meio eletrolítico	57
4.3	Descrição do esquema experimental	58
4.3.1	Potenciostato	58
4.3.2	Sistema de aquisição de dados	59
4.3.3	Sistema de controle de temperatura	60
4.3.4	Descrição da célula eletroquímica	60
4.3.5	Configuração dos eletrodos	61
4.4	Procedimento experimental	67
4.5	Análise dos produtos de reação	68

5 Resultados e discussão	70
5.1 Avaliação preliminar do sistema	70
5.2 Avaliação dos eletrodos	72
5.2.1 Eletrodo de referência	72
5.2.2 Contra-eletrodo	79
5.2.3 Eletrodo de trabalho	82
5.2.4 Escala de potenciais padrão em sais fundidos	82
5.3 Potencial em circuito aberto	84
5.4 Levantamento cinético dos voltamogramas	88
5.5 Caracterização dos produtos de reação	93
5.5.1 Amostras dos ensaios polarográficos	93
5.5.2 Amostras dos ensaios de pilhas térmicas	106
5.6 Proposta e validação do modelo eletroquímico	114
6 Conclusões e sugestões	117
7 Referências Bibliográficas	121
Apêndice 1: Pilha térmica de alta densidade de energia	128
Apêndice 2: Sistema para estudos voltamétricos em altas temperaturas	129
Apêndice 3: Tela típica do sistema de aquisição de dados para estudos voltamétricos em altas temperaturas	133

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades dos principais eletrólitos utilizados em pilhas térmicas	22
Tabela 2.2 – Comparação entre os principais materiais catódicos utilizados em pilhas térmicas com anodos de cálcio	25
Tabela 2.3 – Comparação entre os potenciais padrão dos sulfetos dos metais de transição a 700 K	29
Tabela 3.1 - Comparação dos principais polissulfetos citados na literatura como compostos intermediários presentes no mecanismo de redução do eletrodo FeS_2/Fe em sais fundidos	42
Tabela 3.2 – Características dos principais compostos intermediários do mecanismo de redução do eletrodo FeS_2/Fe em sais fundidos	44
Tabela 3.3 - Valores dos potenciais padrão das reações do sulfeto e dissulfeto de ferro calculados em relação ao SMPE a 450°C	46
Tabela 3.4: Principais compostos apresentados no diagrama de fase do sistema Li-Fe-S	49
Tabela 5.1 – Escala eletroquímica para eletrodos em sais fundidos em relação a referência de Ag/Ag^+	83

Lista de figuras

Figura 2.1 – Comparação de diversos sistemas eletroquímicos.	20
Figura 3.1 - Modelo estrutural do cristal de FeS_2 na forma de pirita (a) e marcassita (b).	32
Figura 3.2 – Diagrama de fase do sistema binário LiCl-KCl^{25}	40
Figura 3.3 – Diagrama de fase do sistema Li-Fe-S^{67}	48
Figura 4.1 – Difratoograma do dissulfeto de ferro sintético de alta pureza.	53
Figura 4.2 - Difratoograma do dissulfeto de ferro sintético com a presença de sulfatos hidratados.	54
Figura 4.3 - Micrografia do dissulfeto de ferro sintético. 1000 X.	56
Figura 4.4 - Detalhe do grão de dissulfeto de ferro sintético apresentando morfologia framboidal. 1300 X.	56
Figura 4.5 – Vista frontal do potenciostato.	59
Figura 4.6 - Potencial em circuito aberto dos eletrodos de Pt vs Ag e do FeS_2 parcialmente solubilizado em eletrólito de LiCl-KCl .	62
Figura 4.7 - Potencial em circuito aberto do FeS_2 parcialmente solubilizado em eletrólito de LiCl-KCl , com eletrodos de Ag vs Ag.	63
Figura 4.8 – Geometria preliminar dos eletrodos da célula eletroquímica.	65
Figura 4.9 - Tubo de quartzo do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica.	66
Figura 4.10 - Geometria dos eletrodos da célula eletroquímica.	67
Figura 5.1 – Polarograma típico do sistema eletroquímico de FeS_2 em eletrólito de cloretos fundidos ($0,002 \text{ Vs}^{-1} / 780 \text{ K}$).	71
Figura 5.2 – Voltamograma em branco do eletrodo de Mo vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (730 K).	74
Figura 5.3 - Voltamograma em branco do eletrodo de Ni vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (778 K).	75
Figura 5.4 – Voltamograma em branco dos eletrodos de Ag e Pt no eletrólito LiCl-KCl (730 K).	76
Figura 5.5 – Micrografia do eletrodo de referência de platina após o ensaio voltamétrico em eletrólito de sais fundidos. 150 X.	77
Figura 5.6 – Verificação do crescimento de cristais na superfície do eletrodo de prata após ensaios voltamétricos em sais fundidos. 150 X.	77
Figura 5.7 - Verificação da formação de poros na superfície do eletrodo de prata após ensaios de potencial em circuito aberto do FeS_2 em sais fundidos. 150 X.	78

Figura 5.8 – Aspecto geral da superfície do eletrodo de referência de prata após ensaios de potencial em circuito aberto do FeS_2 em sais fundidos. 150 X.	78
Figura 5.9 - Voltamograma em branco do eletrodo de grafite no eletrólito LiCl-KCl (767 K).	80
Figura 5.10 – Potencial em circuito aberto do grafite em relação a referência de prata no eletrólito LiCl-KCl (787 K).	80
Figura 5.11 – Potencial em circuito aberto do grafite em relação a referência de platina no eletrólito LiCl-KCl (765 K).	81
Figura 5.12 – Potencial em circuito aberto do eletrodo de dissulfeto de ferro vs a referência Ag/AgCl (773 K).	84
Figura 5.13 – Comportamento do potencial misto do eletrodo de FeS_2 e do grafite interferente. Comparação com o potencial em circuito aberto do FeS_2 padrão e do eletrodo de grafite. Todas as medidas de potencial vs a referência Ag/AgCl (773 K).	85
Figura 5.14 – Comportamento de diversos potenciais mistos em relação ao potencial padrão em circuito aberto. Todas as medidas de potencial vs a referência Ag/AgCl (773 K).	86
Figura 5.15 – Influência da fibra de vidro no potencial do eletrodo de trabalho em relação ao potencial padrão em circuito aberto. Todas as medidas de potencial vs a referência Ag/AgCl (773 K).	87
Figura 5.16 – Ciclo voltamétrico catódico típico utilizado para medição dos parâmetros cinéticos do sistema FeS_2 ($0,002 \text{ V s}^{-1}$, vs eletrodo Ag/Ag ⁺ , 773 K).	88
Figura 5.17 – Conjunto das curvas de Tafel obtidas do voltamograma catódico multiciclo sob 2 mV s^{-1} , potenciais medidos pela referência de Ag/Ag ⁺ , sob temperatura média de 746,3 K e tempo de imersão total 23,07 ks.	90
Figura 5.18 – Conjunto das curvas de Tafel obtidas do voltamograma catódico multiciclo sob 2 mV s^{-1} , potenciais medidos pela referência de Ag/Ag ⁺ , sob temperatura média de 777,1 K e tempo de imersão total 25,24 ks.	91
Figura 5.19 – Ajuste correlacional das curvas de Tafel dos valores experimentais e modelados	92
Figura 5.20 - Micrografia da superfície do eletrodo de FeS_2 em contato com o eletrólito após a voltametria. 1000 X.	94
Figura 5.21 - EDS geral da superfície do eletrodo de FeS_2 , relativo a figura 5.20.	94
Figura 5.22 – Aspecto geral da superfície do eletrodo de FeS_2 após a voltametria especificando: (1,3) cristais de KCl; (2,4) matriz constituída basicamente de Fe e S. 2000 X.	95

Figura 5.23 - EDS pontual no cristal de KCl, relativo ao ponto 1 da figura 5.22.	96
Figura 5.24 - EDS pontual na matriz do eletrodo de FeS ₂ , relativo ao ponto 4 da figura 5.22.	96
Figura 5.25 – Micrografia da interface do eletrodo de FeS ₂ com grafite condutor em contato com o eletrólito. 500 X.	97
Figura 5.26 – EDS geral da superfície do eletrodo de FeS ₂ , relativo à figura 5.25.	97
Figura 5.27 - Micrografia do eletrodo de trabalho após a voltametria apresentando variação morfológica do cristal de FeS ₂ original. 1000 X.	98
Figura 5.28 – EDS geral da superfície do eletrodo de FeS ₂ , relativo a figura 5.27.	99
Figura 5.29 - Detalhe de uma agulha no eletrodo de FeS ₂ após a voltametria em circuito aberto. 2000 X.	99
Figura 5.30 – Micrografia do eletrodo de FeS ₂ após a voltametria mostrando o crescimento aleatório de cristais de morfologia acicular. 100 X.	100
Figura 5.31 – Imagem de uma região do eletrodo de FeS ₂ após a voltametria mostrando: (1) uma agulha de grandes dimensões; (2-3) crescimento aleatório de cristais de morfologia acicular. 500 X.	101
Figura 5.32 – Detalhe de uma região do eletrodo de FeS ₂ após a voltametria mostrando o crescimento caótico de cristais de morfologia acicular. 2000 X.	102
Figura 5.33 – Imagem mostrando cristais de morfologia acicular de dimensões variadas e sem orientação preferencial. 3000 X.	102
Figura 5.34 - Difratograma do eletrodo de FeS ₂ após um ensaio em circuito aberto.	104
Figura 5.35 – Difratograma do eletrodo de FeS ₂ após a voltametria.	104
Figura 5.36 - Difratograma do eletrodo de FeS ₂ após a voltametria do ensaio 53 (739 K).	105
Figura 5.37 - Micrografia da seção transversal da célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS ₂ após operação com a identificação dos componentes eletródicos e da interface catódica. 50 X.	106
Figura 5.38 - Micrografia da interface catódica com a identificação de um grão de FeS ₂ e de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li ₂ FeS ₂ . 2000 X.	107
Figura 5.39 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS ₂ após drenagem de corrente de 1,2 kA m ⁻² . Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li ₂ FeS ₂ . 2000 X.	108

Figura 5.40 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS ₂ após drenagem de corrente de 2,4 kA m ⁻² . Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li ₂ FeS ₂ . 2000 X.	109
Figura 5.41 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS ₂ após drenagem de corrente de 4,5 kA m ⁻² . Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li ₂ FeS ₂ . 2000 X.	109
Figura 5.42 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS ₂ após drenagem de corrente de 9,7 kA m ⁻² . Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li ₂ FeS ₂ . 2000 X.	110
Figura 5.43 – Difratoograma de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS ₂ após drenagem de corrente.	112
Figura 5.44 – Diagrama esquemático das interfaces eletrocátodicas da célula Li/FeS ₂ .	116