

2 Revisão Bibliográfica

Com o avanço das pesquisas e diversificação das aplicações vários materiais vêm sendo testados em pilhas ativadas termicamente. A escolha do par eletroquímico, do eletrólito e dos demais componentes, bem como opções de projeto, é bastante variada e depende dos requisitos operacionais exigidos e dos custos envolvidos. Por exemplo, o tempo de vida útil da pilha pode ser de alguns poucos segundos com elevada drenagem de corrente ($>1500 \text{ mA/cm}^2$), de horas em faixas mais brandas de corrente ($<50 \text{ mA/cm}^2$), ou até mesmo de dias em aplicações espaciais onde a temperatura ambiente é elevada⁸.

A drenagem de energia da pilha, isto é, de uma corrente sob um potencial, é função do diâmetro da célula e o número de elementos. O potencial produzido por uma célula é característico do sistema eletroquímico empregado e da carga resistiva aplicada. A área efetiva pode variar com o tamanho da célula unitária ou por conexões elétricas dos elementos em paralelo.

Aliando requisitos de ótima performance e menores custos os componentes do sistema eletroquímico devem ter alta reatividade e serem de fácil obtenção e manuseio. O material catódico é considerado o componente diferenciador do sistema eletroquímico, já que a energia gerada pela pilha depende diretamente do seu efeito sobre o potencial do anodo. Esta área, especialmente devido ao advento do dissulfeto de ferro como componente catódico, tem proporcionado um importante avanço desta tecnologia.

2.1

Descrição do sistema eletroquímico M / LiCl-KCl / FeS₂

Pilhas térmicas são sistemas eletroquímicos especiais, não recarregáveis, inertes nas condições ambientes e capazes de fornecer uma descarga elétrica de alta potência após a ativação. A principal característica deste sistema é o funcionamento a elevadas temperaturas, tipicamente na faixa entre 350^oC e 550^oC. Dois elementos eletroquímicos, o catodo e o anodo estão posicionados em um eletrólito que, fora da faixa operacional de trabalho da pilha, está no estado sólido e inerte. O diagrama esquemático da pilha térmica do sistema

Li(Al)/LiCl-KCl/FeS₂, mostrado no apêndice 1, apresenta a montagem dos elementos eletroquímicos e pirotécnicos, bem como o sistema de isolamento térmico e elétrico.

O acionamento do sistema é feito por uma espoleta elétrica que detona os rastilhos propagadores, produzindo a queima do material pirotécnico (termita) colocado entre as células. A temperatura interna é rapidamente elevada, provocando a fusão do eletrólito e o desencadeamento das reações eletroquímicas, gerando valores de densidade de corrente superiores à maior parte dos sistemas eletroquímicos conhecidos, conforme mostra o gráfico comparativo da figura 2.1.

O conjunto de células eletroquímicas é acondicionado em um invólucro, geralmente cilíndrico, vedado hermeticamente e com um efetivo isolamento termo-elétrico de forma a evitar curtos-circuitos internos e minimizar a perda de calor. O controle do perfil da temperatura externa durante o funcionamento da pilha varia com o seu posicionamento, observando-se a proximidade com materiais explosivos e/ou combustíveis e componentes eletrônicos. A temperatura interna deve manter-se acima do ponto de fusão do eletrólito e influencia diretamente a cinética das reações químicas e eletroquímicas^[13,14].

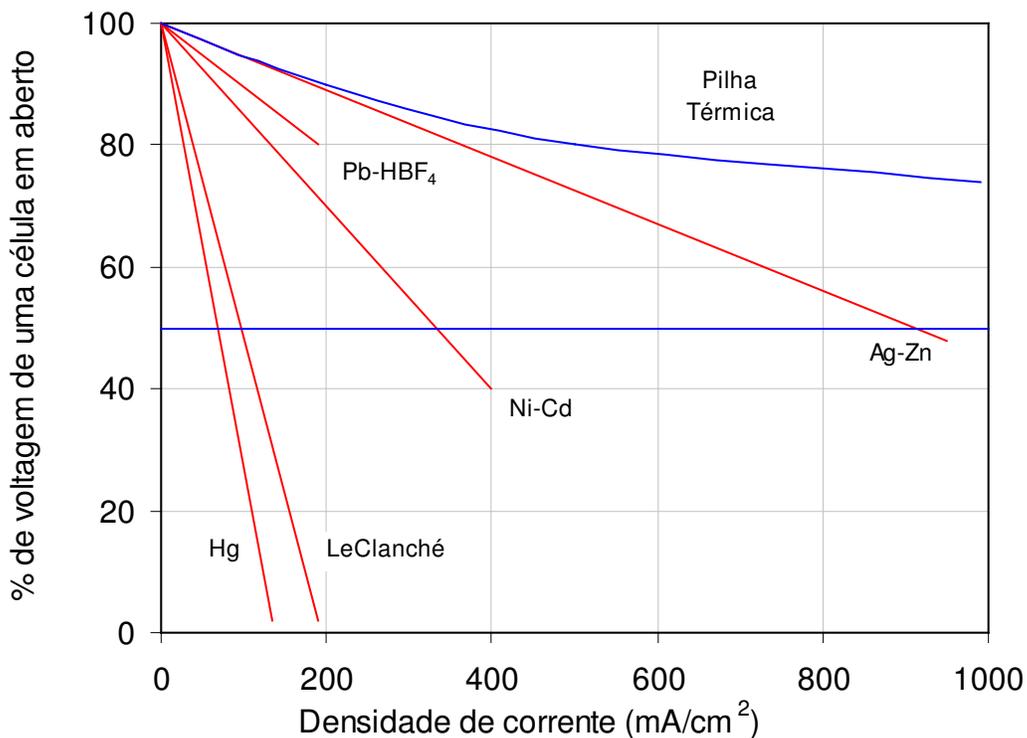


Figura 2.1 – Comparação de diversos sistemas eletroquímicos.

As principais vantagens deste tipo de pilha são: garantia de estocagem por longos períodos (até 25 anos) e elevada confiabilidade podendo ser acondicionada permanentemente no próprio equipamento sem necessidade de manutenção ou recarga; tempo de acionamento extremamente rápido, da ordem de milissegundos; alta condutividade do eletrólito no estado fundido; baixa resistência interna; alta densidade de corrente; ampla faixa de temperatura operacional, mesmo com bruscas variações (de -54°C a $+74^{\circ}\text{C}$) e grande resistência à exposição de cargas dinâmicas como choque, vibração, aceleração e spin¹⁵.

2.1.1 Componente anódico

A escolha do material anódico recai nos metais alcalinos e alcalinos terrosos mais eletropositivos, principalmente lítio, sódio, magnésio e cálcio. No início do desenvolvimento o cálcio foi considerado preferencial especialmente em aplicações envolvendo uma relação peso e volume mínima, altas taxas de descarga e tempo operacional pequeno. O alto ponto de fusão do cálcio (823°C) permite sua utilização na forma metálica pura em temperaturas elevadas sem a ocorrência de fusão. Até a década de 80 a maioria das pilhas térmicas utilizava o cálcio na forma de finas lâminas ou como um filme evaporado pelo processo de sublimação a alto vácuo com um substrato coletor de corrente de ferro, aço ou níquel¹⁶. Em pequena escala, devido a custos mais elevados, o magnésio metálico é utilizado com pentóxido de vanádio como material catódico e o sódio com enxofre em conjunto com um eletrólito sólido de material cerâmico que seja estável ao sódio fundido e possua boa condutividade iônica em temperaturas elevadas¹⁷.

O lítio é eletroquimicamente mais atrativo e propicia consideráveis avanços na performance de pilhas térmicas, bem como em outras pilhas e baterias de uso cada vez mais difundido, porém possui baixo ponto de fusão (180°C) e elevada taxa de oxidação ao ar, ocasionando vários problemas operacionais¹⁸. Tendo em vista a fusão do lítio metálico na temperatura operacional, o anodo pode ser obtido por imersão de uma matriz metálica no lítio fundido e esta estrutura encapsulada por uma chapa metálica¹⁶. Outro método de fabricação imobiliza o lítio puro com 80 % de ferro metálico em peso, que atua como espessante, e a mistura é compactada em uma tela metálica¹⁹. Uma nova alternativa que vem sendo bastante estudada utiliza o lítio em ligas metálicas

com alumínio²⁰, boro ou silício, embora apresentando menores valores de potencial, as ligas são sólidas na temperatura operacional, possuem menor reatividade facilitando o manuseio durante o processo de fabricação e simplificam o projeto técnico^[21-23].

2.1.2 Meio eletrolítico

Os eletrólitos utilizados em pilhas térmicas devem apresentar um comportamento descontínuo em suas propriedades físicas. Podem ser sólidos que apresentem transições de fase, com uma forma tipicamente não condutiva a baixas temperaturas e outra altamente condutiva a altas temperaturas ou serem constituídos por uma mistura salina com baixo ponto de fusão e características altamente iônicas no estado fundido. Os fatores mais relevantes a serem observados são: boa condutividade elétrica e térmica, ponto de fusão relativamente baixo (entre 150⁰C a 450⁰C), estabilidade química pelo menos 250⁰C acima do ponto de fusão e compatibilidade com os materiais anódicos e catódicos²⁴. As principais propriedades dos eletrólitos comumente aplicados em pilhas térmicas estão descritas na tabela 2.1^[2,25].

Tabela 2.1 – Propriedades dos principais eletrólitos utilizados em pilhas térmicas

Eletrólito	Composição	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade (cP)	Condutividade (Sm ⁻¹)
LiCl – KCl	45 % LiCl 55 % KCl	352	1,46 (617 °C)	161,5 (457 °C)
NaCl – KCl	50 % NaCl 50 % KCl	695	1,59 (727 °C)	239,6 (717 °C)
NaCl – AlCl ₃	50 % NaCl 50 % AlCl ₃	155	2,65 (187 °C)	46,2 (187 °C)

As misturas de sais de haletos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, embora necessitem de temperaturas operacionais mais elevadas em comparação aos nitratos, são mais estáveis termicamente abrangendo uma maior faixa de temperatura²⁶. As misturas eutéticas à base de lítio são geralmente caracterizadas por possuírem elevada condutividade iônica (> 100 Sm⁻¹). Esta propriedade as torna de extremo interesse, visto que

permitem gerar altas densidades de corrente com baixos valores de resistência interna, sem maiores problemas de dissipação de calor. No entanto, apresentam elevada corrosividade e higroscopicidade, tornando necessária a sua manipulação em ambiente com umidade controlada (geralmente abaixo de 5% UR). Todos os haletos de lítio demonstram elevadas performances, porém os eletrólitos de iodetos, brometos, e fluoretos de lítio apresentam um custo muito elevado²⁷.

O eletrólito comumente utilizado com o sistema M / FeS₂ é o eutético LiCl - KCl, pois dentre os sais de metais alcalinos é o que apresenta uma melhor relação de condutividade e ponto de fusão. Além disto, possui um elevado potencial de decomposição permitindo a utilização de uma série de metais alcalinos ou alcalinos terrosos como materiais anódicos, especialmente cálcio e lítio².

Os cloroaluminatos, AlCl₃ - MCl, onde M é um metal alcalino, possuem como principais características o baixo ponto de fusão e uma excelente estabilidade, quando não há contaminação com oxigênio e umidade. Apresentam, entretanto, significativos valores de resistência interna e uma maior complexidade para sua obtenção²⁸. A mistura eutética NaCl - KCl apresenta uma baixa resistência interna, mas possui um elevado ponto de fusão, acarretando com isso a necessidade de uma maior energia para o aquecimento da célula eletroquímica²⁹.

Sistemas de sais contendo oxigênio possuem menor ponto de fusão do que os metais alcalinos, mas pode ocorrer geração de gás por degradação térmica ou por reações paralelas. A mistura eutética KBr – LiBr funde em temperaturas inferiores ao eletrólito à base de cloretos, porém é mais higroscópica e mais onerosa³⁰.

2.1.3 Componente catódico

As principais características dos materiais catódicos de pilhas térmicas são: possuir um alto potencial eletroquímico em relação ao anodo; solubilidade adequada no eletrólito; boa condutividade eletrônica; pouca polarização; taxa cinética favorável; estabilidade térmica na faixa de temperatura operacional da célula e relação de custo compatível com o projeto.

O material catódico deve ser misturado ao eletrólito de forma que, durante o funcionamento da pilha, se dissolva na mistura e aumente a condutividade

elétrica. O ajuste adequado desta composição influencia o comportamento eletroquímico do sistema, já que se deve levar em conta além da estequiometria da reação principal, a ocorrência de diversos compostos intermediários e reações paralelas, o controle de viscosidade e a condutividade do sistema.

A incorporação do componente catódico pode ser feita através de várias técnicas. Em pilhas submetidas a pequenas drenagens de corrente pode ser combinado diretamente com o eletrólito e um espessante formando uma mistura homogênea, posteriormente compactada na forma de uma pastilha. Em alguns casos o eletrólito deve ficar individualizado ou ser necessária à colocação de uma camada adicional de eletrólito e espessante.

O espessante aumenta a resistência mecânica da célula facilitando seu manuseio na fabricação e atua no controle da viscosidade da mistura no estado fundido durante a operação da pilha. Os principais materiais empregados são fibras de vidro ou de material cerâmico e pós inertes, especialmente óxido de magnésio e dióxido de silício. Em misturas catódicas de pilhas térmicas o material comumente utilizado é um dióxido de silício, conhecido como sílica pirogênica, constituído por partículas extremamente finas, com tamanho e formas uniformes. O processo de obtenção consiste na hidrólise de uma liga de silício volátil em uma chama de gás oxigênio-hidrogênio, resultando em partículas esferoidais, praticamente não porosas e com elevada área superficial, na faixa de 50 até 380 m²/g. Quando ocorre a dispersão em meio líquido, os grupos silanol (SiOH) existentes na superfície das partículas formam ligações por pontes de hidrogênio desenvolvendo uma estrutura reticular tridimensional que propicia o espessamento com o aumento da viscosidade¹⁷.

Diversos compostos de metais de transição em combinação com oxigênio, enxofre e fósforo podem ser aplicados como catodo de pilhas térmicas. Dentre estes sais metálicos podemos destacar: cromato de potássio, de cálcio, de chumbo, de sódio, de zinco e de cobre; óxido de tungstênio, de vanádio, de molibdênio, de ferro, de cobre e de prata; e diversos sulfetos e dissulfetos metálicos, especialmente os de cobre e ferro¹⁶.

O estudo comparativo dos diversos materiais catódicos é bastante difícil porque além do potencial gerado ser influenciado pelos requisitos operacionais específicos de cada aplicação, a performance pode variar com o volume, a composição e o método de aplicação da mistura catódica. A tabulação de potenciais padrão em relação a um eletrodo de referência, mantendo o eletrólito e temperatura constantes, pode ser feita através de células de teste unitárias.

No início do desenvolvimento da tecnologia de pilhas térmicas a escolha do par eletroquímico ficou restrita a utilização de materiais catódicos compatíveis com anodos de cálcio. A comparação de diversos materiais aplicados no sistema Ca/LiCl-KCl/D/Ni, onde D corresponde ao despolarizante analisado, é apresentada na tabela 2.2. Os valores de potencial foram obtidos mantendo constantes a temperatura (600°C) e a densidade de corrente (155 mA/cm²). A vida útil considerada corresponde ao tempo alcançado com 80 % da voltagem máxima¹⁷.

Tabela 2.2 – Comparação entre os principais materiais catódicos utilizados em pilhas térmicas com anodos de cálcio

Despolarizante	Composição (%pp.)	Voltagem máxima (V)	Vida útil (s)
CuO	95	1,98	58
CaCrO ₄	85	2,20	111
WO ₃	89	2,22	67
Fe ₂ O ₃	75	2,20	58
V ₂ O ₅	62,5	2,80	44

Dentre os materiais catódicos estudados com anodo de cálcio, sem dúvida, o cromato de cálcio é o principal despolarizante empregado, em função do alto potencial, elevada estabilidade térmica, menor custo e maior facilidade operacional. A principal desvantagem é a alta polarização oriunda das reações paralelas e dos elevados valores de sobrepotenciais catódicos³¹. A performance do sistema envolve um delicado balanço das reações químicas e eletroquímicas e é afetada por uma série de variáveis, principalmente relativas ao material catódico.

As propriedades intrínsecas do material catódico, especialmente a pureza em relação ao Cr (VI) e a distribuição granulométrica; a composição da mistura catódica e o balanço térmico do sistema afetam diretamente a dissolução do cromato de cálcio na mistura eutética³². A inesperada diferença apresentada nos ensaios de potencial com amostras de cromato de cálcio de diversas procedências revelam a importância do controle de qualidade das propriedades físico-químicas do cromato de cálcio e das variáveis operacionais na síntese

deste composto³³. Como os materiais usualmente encontrados no mercado não atendem aos requisitos eletroquímicos vários processos de síntese de cromato de cálcio foram desenvolvidos para utilização específica em pilhas térmicas. Cabe ressaltar o método baseado na reação do K_2CrO_4 com $CaCl_2$ que alcança índices de pureza superiores a 92% em Cr(VI) e granulometria na faixa de 325 mesh¹⁷.

Embora este sistema eletroquímico tenha sido investigado por diversas técnicas a definição do mecanismo das reações químicas e eletroquímicas não é bem estabelecido. Após a fusão do eletrólito o íon CrO_4^{2-} é reduzido no coletor de corrente catódico e o cálcio é oxidado via uma liga intermediária Li-Ca no anodo. A formação desta liga, de baixo ponto de fusão, prejudica a performance operacional da pilha. A equação de redução do CrO_4^{2-} possivelmente não ocorre em apenas um passo produzindo um oxi-anion tal como CrO_4^{5-} , mas passando por estados de oxidação intermediários³⁴.

Os resultados experimentais utilizando a técnica de voltamogramas cíclicos demonstram que no mecanismo catódico a seqüência de redução do íon cromato ocorre em dois passos através de um composto intermediário de Cr(V), CrO_4^{3-} , e de uma posterior redução a Cr(III), sob a forma de $LiCrO_2$ [17,32].

A principal reação química paralela envolve a formação do sal $CaCl_2$ pela reação do íon Ca^{+2} com o íon Cl^- do eletrólito. Dependendo das condições operacionais este sal pode continuar reagindo com o KCl produzindo o sal duplo $KCaCl_3$. Os pontos de fusão dos sais formados, $CaCl_2$ e $KCaCl_3$, são elevados: respectivamente, $775^{\circ}C$ e $752^{\circ}C$. Além disso, a análise do diagrama de fase do sistema ternário LiCl-KCl- $CaCl_2$ revela que a temperatura *liquidus* do sistema, na faixa de $650^{\circ}C$ - $700^{\circ}C$, é maior do que a temperatura operacional da célula ($500^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$). A solidificação destes produtos durante o funcionamento da pilha ocasiona um aumento da resistência interna e conseqüentemente uma redução na performance do sistema¹⁵.

Temperaturas superiores a $600^{\circ}C$ acentuam a reação entre o cálcio e o cromato de cálcio provavelmente devido a maior solubilidade do cromato no eletrólito. Esta reação é extremamente exotérmica, acarretando um aumento extra na temperatura interna e na taxa de formação da liga lítio-cálcio. Este desequilíbrio térmico pode ocasionar uma diminuição da vida útil da pilha, superaquecimento e variações bruscas na energia produzida, por ruído e pequenos curtos-circuitos internos, característicos do excesso de liga. Para diminuir este problema pode ser colocada uma camada de eletrólito separando o par cálcio / cromato de cálcio. Através destas reações comprova-se que o

balanço térmico é um fator preponderante no desempenho energético deste sistema¹³.

A análise detalhada do mecanismo das reações do sistema Ca/CaCrO₄ realizada por Vieira e Rupp³⁵, através da curva potencial em função do tempo, propõe três etapas para o processo eletroquímico. Inicialmente ocorre uma complexa combinação de reações químicas e eletroquímicas envolvendo a formação da liga Li-Ca e a redução do Cr(VI). Esta etapa é caracterizada por um rápido aumento do potencial gerado pela célula nos tempos iniciais do ensaio.

Em uma segunda etapa observa-se que à medida que a taxa de redução química do CrO₄⁼ torna-se menor, as reações secundárias e paralelas passam a predominar e são características da região onde os sobrepotenciais anódico e catódico permanecem praticamente constantes, podendo-se correlacionar com o patamar aproximado presente na curva. Com o prosseguimento da descarga, os produtos das reações paralelas se acumulam na interface já que tanto o CaCl₂ como o KCaCl₃ possuem ponto de fusão mais elevado que a temperatura de operação da célula.

Finalmente, em uma última etapa aparentemente os compostos de Cr(V) predominam e juntamente com a acumulação de produtos da reação eletroquímica resultam na formação de uma camada resistiva, tornando a resistência interna tão elevada que a célula não consegue mais manter a densidade de corrente e os sobrepotenciais passam a aumentar rapidamente. Com o aumento da espessura desta camada alcança-se um ponto, dependendo da temperatura e da densidade de corrente, a partir do qual o CrO₄⁼ não mais se difunde e as reações químicas cessam. Este ponto é alcançado mais rapidamente com densidades de corrente maiores ocasionando a redução da vida útil. O crescimento destas camadas formadas pelos produtos de reação com baixa mobilidade nas interfaces anodo-eletrólito e catodo-eletrólito é o fator preponderante na vida útil da célula, sendo mais relevante que a exaustão dos materiais eletroativos da célula³⁶.

A alta polarização oriunda das reações paralelas e os elevados valores de sobrepotenciais catódicos limitam a aplicação do sistema eletroquímico Ca/CaCrO₄ para tempos restritos de vida útil e para baixos valores de densidade de corrente¹⁵.

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, tanto na área de materiais anódicos como catódicos, a menor competitividade da célula eletroquímica Ca/CaCrO₄ acarretou a gradativa substituição do cromato de cálcio por sulfetos e dissulfetos metálicos, especialmente o dissulfeto de ferro. Os sistemas

eletroquímicos com catodos de dissulfeto de ferro apresentam consumo de energia térmica inferior e maior reprodutibilidade, sendo as reações paralelas e secundárias em menor número e mais facilmente controladas. Além disso, o dissulfeto de ferro pode ser obtido tanto por síntese como pela purificação da pirita mineral e apresenta menor toxicidade em relação às características cancerígenas do Cr(VI) presente no cromato de cálcio.

Os potenciais teóricos em relação a anodos de lítio e de cálcio de sulfetos binários, M_xS_y , onde o elemento M pode ser um metal de transição variando do titânio até o cobre, podem ser calculados através dos dados termodinâmicos e demonstram inúmeras possibilidades de aplicações destes compostos. Considerando misturas ternárias do tipo $M_xM_yS_z$, o número de compostos de interesse torna-se ainda mais extenso. A maioria dos dados existentes são relativos à temperatura ambiente sendo necessário utilizar a aproximação, $\Delta G^0_T \cong \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$, considerada satisfatória para reações sólido-sólido. Correções para mudanças do estado padrão devido ao aquecimento desde a temperatura ambiente até a temperatura operacional da célula (isto é, $Li_s \rightarrow Li_l$; $S_s \rightarrow S_l$) foram incorporadas após os cálculos de ΔG^0_T . A maior limitação destes cálculos é desconsiderar a formação de compostos ternários, como por exemplo $Li_xM_yS_z$, que podem ocorrer durante a operação das células.

Os resultados encontrados no estudo teórico realizado por Steunenbergh e Roche³⁷ dos potenciais padrão dos sulfetos dos metais de transição a 700 K em relação a anodos de lítio, calculados através de $\Delta G^0 = -nFE^0$, são apresentados na tabela 2.3. Os compostos que sofrem decomposição a enxofre e sulfetos menores não foram considerados, bem como compostos consideráveis instáveis ou com pequena estabilidade na mistura. Para listar os potenciais em relação ao anodo de cálcio deve-se substituir o composto Li_2S por CaS e adicionar 0,221 V ao potencial padrão, já que as energias livre de formação do CaS e do Li_2S a 700 K são, respectivamente, -110,2 e -100 kcal/mol.

Analisando os dados da tabela 2.3 nota-se que os maiores valores de potenciais são relativos ao Ni, Co e Fe. Dentre estes, os sulfetos de ferro são os mais estudados devido a maior abundância e ao baixo custo. O elevado potencial eletroquímico apresentado pelo CoS_2 sugere a sua aplicação como aditivo em células de FeS_2 especialmente quando são requeridas altas drenagens de energia.

Tabela 2.3 – Comparação entre os potenciais padrão dos sulfetos dos metais de transição a 700 K

Componentes do eletrodo	Potencial vs Li (V)
TiS ₂ , Ti ₂ S ₃ , Li ₂ S	1,85
Ti ₂ S ₃ , TiS, Li ₂ S	1,19
TiS, Ti, Li ₂ S	0,80
V ₂ S ₃ , VS, Li ₂ S	1,52
VS, V, Li ₂ S	1,12
Cr ₂ S ₃ , Cr ₅ S ₆ , Li ₂ S	1,93
Cr ₅ S ₆ , CrS, Li ₂ S	1,82
CrS, Cr, Li ₂ S	1,45
MnS, Mn, Li ₂ S	1,019
FeS ₂ , FeS, Li ₂ S	1,987
FeS, Fe, Li ₂ S	1,637
CoS ₂ , Co ₃ S ₄ , Li ₂ S	2,024
Co ₃ S ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ S	1,900
Co ₉ S ₈ , Co, Li ₂ S	1,659
NiS ₂ , NiS, Li ₂ S	2,031
NiS, Ni ₃ S ₂ , Li ₂ S	1,860
Ni ₃ S ₂ , Ni, Li ₂ S	1,665
Cu ₂ S, Cu, Li ₂ S	1,656

O mecanismo catódico do dissulfeto de ferro em sais fundidos envolve a formação de diversas fases intermediárias através de uma seqüência de reações químicas e eletroquímicas. Embora este sistema eletroquímico tenha sido investigado por diversas técnicas, a definição do mecanismo reacional não é bem estabelecida. Além disso, a estequiometria dos polissulfetos formados é de difícil caracterização e a influência destes compostos nos sobrepotenciais de eletrodo apresenta grande divergência entre os autores.

As propriedades químicas e eletroquímicas do dissulfeto de ferro, bem como o levantamento bibliográfico dos mecanismos reacionais em eletrólitos de sais fundidos, serão detalhados posteriormente no capítulo 3. O estudo destes mecanismos é complexo e influenciado por diversos parâmetros, daí resulta a importância de estudos voltamétricos que reproduzam o mais fielmente possível as condições operacionais.