

5 Resultados e discussão

5.1 Avaliação preliminar do sistema

O estudo de um sistema desconhecido através da voltametria linear cíclica é iniciado com experimentos de natureza qualitativa, variando em uma ampla faixa os valores de potenciais aplicados e a taxa de varredura. O “espectro eletroquímico” indica os potenciais característicos do processo e a dependência com a taxa de varredura permite avaliar o grau de reversibilidade da reação.

Num sistema reversível a taxa de transferência de elétrons em toda a faixa de potencial é significativamente maior que a taxa de transporte de massa e conseqüentemente o equilíbrio da camada de difusão sempre é mantido na superfície do eletrodo. Ao contrário, nos sistemas irreversíveis a taxa de transferência de elétrons é insuficiente para manter o equilíbrio na superfície. Quando a taxa de varredura é suficientemente lenta a taxa de transferência de elétrons é maior que a transferência de massa e obtém-se um voltamograma cíclico reversível. Com o aumento da taxa de varredura a taxa de transporte de massa aumenta e torna-se comparável à taxa de transferência de elétrons, em conseqüência os picos do voltamograma tornam-se mais distintos e com menores intensidades⁸⁶.

A taxa de varredura de $0,01 \text{ Vs}^{-1}$ aplicada nos ensaios preliminares foi gradualmente reduzida até o valor suficientemente pequeno de $0,002 \text{ Vs}^{-1}$, valor este que garante que as medidas de potencial versus corrente pudessem ser consideradas como feitas sob condições de equilíbrio.

Nos ensaios preliminares realizados o potencial inicial foi fixado em $+3,000 \text{ V}$ e o final em $-3,000 \text{ V}$. A figura 5.1 apresenta um exemplo típico das curvas voltamográficas obtidas. Nota-se que com taxa de varredura de $0,002 \text{ Vs}^{-1}$, a área representativa do mecanismo ficou definida. Através de voltamogramas dentro de limites de potencial mais estreitos, verificou-se que a região onde ocorrem os processos eletródicos de interesse realmente concentra-se na faixa de valores negativos, isto é, na região catódica. Como as medidas potenciométricas devem começar na região onde não ocorrem reações, a faixa

de potencial escolhida para análise foi fixada entre + 0,500 e – 3,000 V. Todas as experiências foram realizadas com composição da mistura eletrolítica fixada em 45% pp de LiCl e 55% pp de KCl, conforme especificado no item 4.2.2.

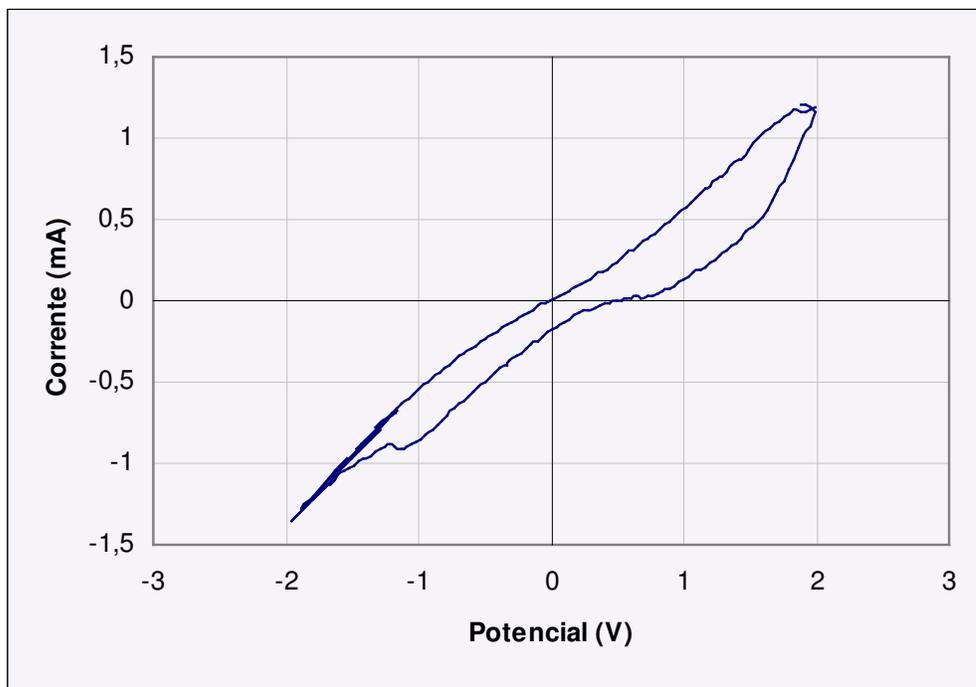


Figura 5.1 – Polarograma típico do sistema eletroquímico de FeS_2 em eletrólito de cloretos fundidos ($0,002 \text{ Vs}^{-1} / 780 \text{ K}$).

A irreversibilidade eletroquímica do processo, isto é, a variação da capacidade eletrocatalítica, o envenenamento do substrato, a variação composicional da interface substrato/dupla camada e conseqüentemente dos fluxos difusionais e de migração, faz com que ocorram modificações nos ciclos de um mesmo ensaio. Como a reprodutibilidade das diversas varreduras não é completa os vários ramos são considerados independentemente, isto é, como replicatas das medidas de potencial versus corrente. As análises indicaram que após a estabilização da temperatura e do potencial em circuito aberto, mantendo uma taxa de varredura lenta, os ciclos apresentaram-se mais reprodutíveis. Para alcançar estas condições os ensaios tiveram um tempo de imersão dos eletrodos da ordem de 30 ks. Experimentos com maior duração indicaram que mesmo após o limite máximo de tempo, embora ocorra uma perda energética, os ciclos mantêm uma relativa reversibilidade.

Além disso, neste trabalho a influência da temperatura no processo eletrocatódico foi considerada. A faixa de temperatura operacional foi estabelecida entre 723 K e 873 K, sendo que estes limites foram determinados a fim de permitir uma fusão homogênea do eletrólito e garantir a estabilidade térmica do dissulfeto de ferro — conforme descrito anteriormente no item 4.3.4. Além disso, os dados relativos aos ensaios em temperaturas superiores a 863 K apresentaram elevado nível de ruído eletroquímico devido ao considerável ataque químico apresentado pelo eletrodo de referência.

5.2

Avaliação dos eletrodos

Todos os requisitos usualmente conhecidos na escolha dos eletrodos em solução aquosa também são aplicados aos eletrólitos de sais fundidos, incluindo a seleção dos materiais, fabricação e configuração do sistema dos eletrodos e da célula eletroquímica. Portanto, os princípios básicos, tais como: a relação de dimensão dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, simetria, posicionamento, resistência e custo dos materiais; são igualmente relevantes. Entretanto, vários critérios adicionais e limitações, citados anteriormente no item 4.3.5, também são impostos. Além disso, as características próprias de cada tipo de eletrólito, a faixa de temperatura e o objetivo do experimento devem ser consideradas.

Estes fatores fazem com que não exista na literatura uma padronização e tornaram necessária a avaliação criteriosa de diversos eletrodos de referência e o ajuste de uma configuração que permitisse a definição do potencial em circuito aberto e o comportamento em relação a corrente do dissulfeto de ferro no eletrólito de cloretos fundidos.

5.2.1

Eletrodo de referência

O sistema de medidas voltamétricas em sais fundidos, devido a elevada reatividade química do eletrólito e a alta temperatura operacional, envolve uma série de problemas tais como: reações paralelas envolvendo a corrosão dos eletrodos metálicos, o ataque químico ao vidro ou cerâmicas refratárias utilizadas como suporte e proteção dos eletrodos, reações eletródicas extremamente rápidas envolvendo impurezas. Potenciais de difusão térmica e migração presentes no sistema afetam o grau de certeza das medidas, tornando-as menos precisas e reprodutíveis, em comparação a soluções aquosas. Além

disso, gradientes de temperatura permitem a redistribuição dos componentes metálicos do sistema. Especialmente a água, como impureza, pode provocar sérios efeitos deletérios, como por exemplo, os sais de cloretos que contendo íons lítio, são facilmente hidrolisados com a formação de óxidos e ácido clorídrico²⁴.

Estas propriedades afetam principalmente o comportamento dos eletrodos de referência. Dentre os metais citados na literatura e as opções disponíveis, foram selecionados para uma avaliação os seguintes materiais: prata, platina, níquel e molibdênio. A estabilidade destes eletrodos foi analisada através de medidas voltamétricas em circuito aberto e no eletrólito puro, em testes de longa duração com respeito à escala de tempo dos voltamogramas a serem levantados.

O eletrodo de molibdênio é considerado inerte em eletrólito de haletos fundidos, uma vez que não ocorre formação de ligas ou compostos intermetálicos no sistema Li-Mo e K-Mo. O estudo voltamétrico desenvolvido por Linardi⁹⁹, para avaliação da pureza química do eletrólito de LiCl-KCl, considerou o molibdênio com melhor perfil eletroquímico comparativamente aos eletrodo de trabalho de aço inox 316, platina e cobre. Neste sistema o eletrólito foi aquecido a 60°C / h sob vácuo, seguido de fluxo de Ar até 500°C, garantindo a desidratação do eletrólito.

O eletrodo de molibdênio foi utilizado na forma de um bastão metálico de pureza espectroscópica, protegido por uma luva de alumina. A parte ativa do eletrodo foi estabelecida com diâmetro de 5 mm e altura de 3 mm. As primeiras leituras realizadas, em relação ao eletrodo de prata, foram extremamente instáveis. A observação visual do eletrodo constatou uma rápida e intensa oxidação, escurecendo toda a superfície metálica. Na figura 5.2, um exemplo típico das curvas voltamográficas obtidas, nota-se que após 8 ks ocorre uma estabilização da medida num valor médio de 0,088 V. Esta estabilização é devida a passivação do metal pelo óxido formado. Sendo assim, pode-se concluir que o molibdênio não possui as características necessárias a sua aplicação como eletrodo de referência em sistemas sem atmosfera controlada.

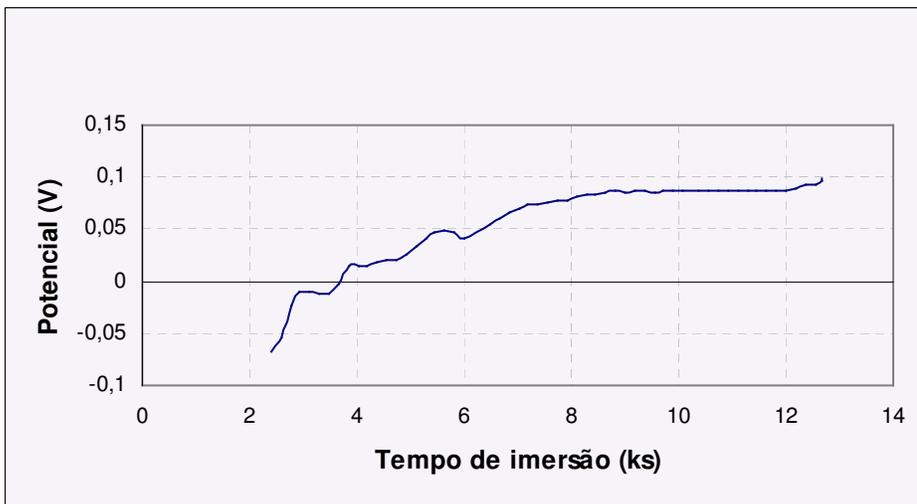


Figura 5.2 – Voltamograma em branco do eletrodo de Mo vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (730 K).

O eletrodo de níquel foi utilizado na forma de uma chapa metálica, confeccionada por processo eletroquímico, de pureza 99% e espessura 0,1 mm, protegido por uma luva de alumina. A parte ativa do eletrodo foi estabelecida com largura de 1 mm e altura de 5 mm. As primeiras leituras realizadas, em relação ao eletrodo de prata, apresentaram uma boa estabilidade logo após 4 ks de ensaio. A figura 5.3 apresenta um exemplo típico das curvas voltamográficas obtidas com um potencial médio, após a estabilização, de $-0,110$ V. Na verificação após o teste, com tempos maiores de ensaio, aparentemente foi observado a integridade estrutural dos eletrodos. No entanto, com o escoamento do eletrólito, foi revelada a presença de impurezas dispersas no meio eletrolítico, sugerindo um ataque químico no eletrodo. Embora o níquel tenha apresentado uma boa estabilização tanto em relação à prata como à platina, o material utilizado não apresenta a pureza analítica, podendo apresentar flutuações composicionais entre amostras o que não garante uma homogeneidade e sistematicidade nas medidas.

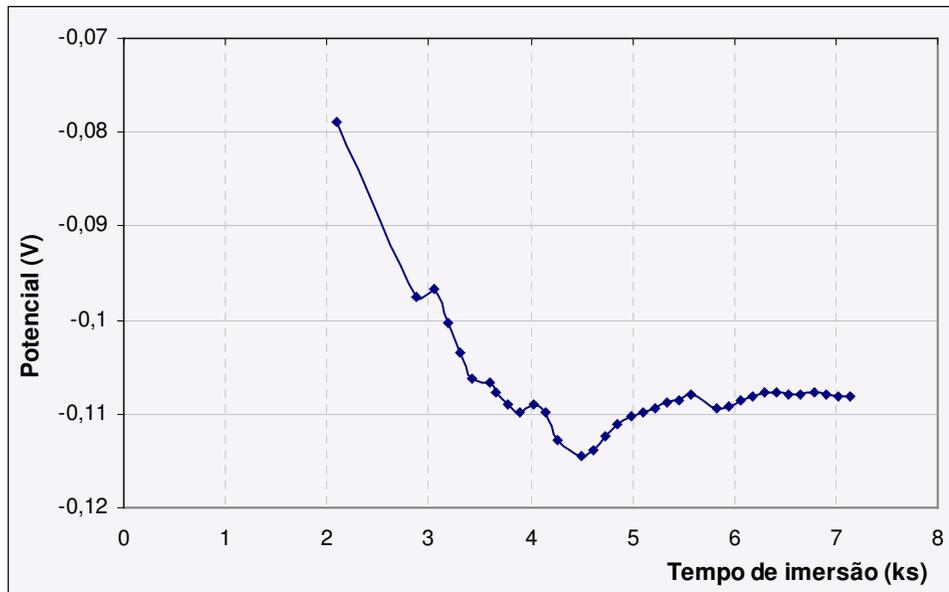


Figura 5.3 - Voltamograma em branco do eletrodo de Ni vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (778 K).

A comparação entre diversos metais em descargas anódicas no eletrólito de LiCl-KCl, em atmosfera de Ar e 723 K, versus o eletrodo de tungstênio revelou uma baixa eficiência de corrente de ionização tanto para o molibdênio como para o níquel¹⁰⁰. Tal fato sugere que outros processos, químicos ou eletroquímicos, podem estar envolvidos no processo de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito. Cabe citar que os melhores valores de eficiência de corrente de ionização foram encontrados para o ferro e o titânio, embora com intensa corrosão dos eletrodos.

Atenção especial foi concedida aos eletrodos de prata e platina, que sem dúvida são os que poderiam apresentar resultados mais promissores. A grande vantagem desses eletrodos de primeira espécie é a formação do componente iônico *in situ* por dissolução anódica no eletrólito. Ambos foram utilizados na forma de um fino fio metálico de pureza acima de 99,9%, protegidos por uma luva de alumina^{101,102}. Os metais foram previamente decapados com solução de HCl diluído para formação de uma camada de cloretos. A parte dos eletrodos exposta e imersa diretamente no eletrólito, foi estabelecida como tendo a altura de 3 mm e o diâmetro de 0,5 mm. A síntese dos resultados obtidos constam da figura 5.4, onde observa-se que o eletrodo de prata exibe um menor tempo de estabilização — praticamente quatro vezes mais rápido que a platina.

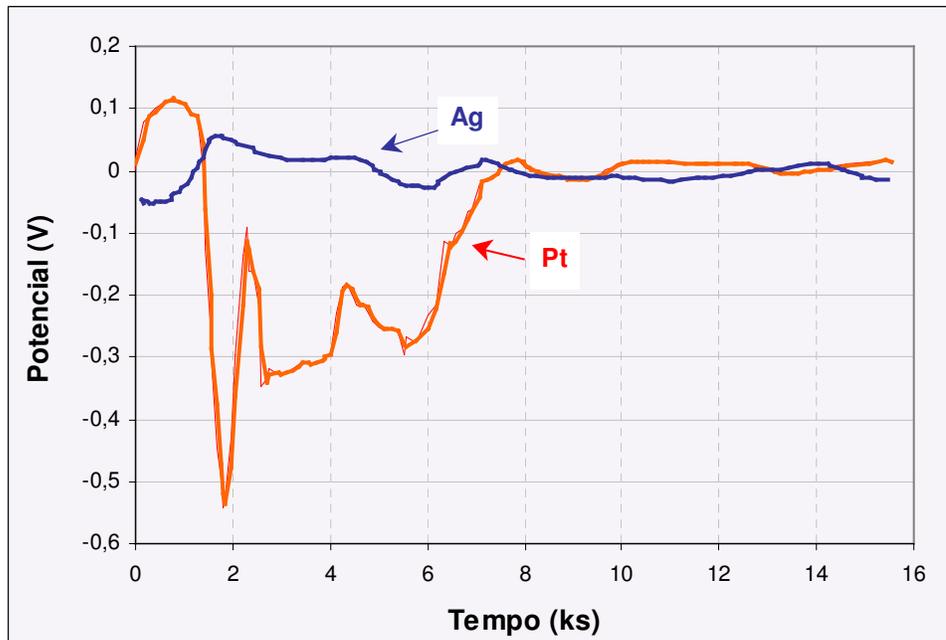


Figura 5.4 – Voltamograma em branco dos eletrodos de Ag e Pt no eletrólito LiCl-KCl (730 K).

Além disso, para vários ensaios com o mesmo fio, aqueles de prata apresentaram o maior tempo de vida útil. Embora a platina seja à priori um metal mais nobre e que apresenta alto grau de inércia química em relação à série eletromotriz, foi verificada a formação de óxidos na sua superfície eletródica. Além desta desvantagem, em relação a formação de haletos, o cloreto de platina apresenta uma estabilidade térmica menor em relação ao cloreto de prata. Por outro lado, como o óxido de prata se decompõe a menores temperaturas, isto permite que a superfície do fio de prata exposta seja mais reprodutiva na temperatura operacional.

A caracterização e a identificação dos elementos presentes foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), por elétrons secundários, combinada com a espectroscopia por dispersão de energia característica de raios X (EDS) no aparelho Jeol JSM-5800, localizado no LME / IME. A figura 5.5 apresenta a superfície, praticamente íntegra, do eletrodo de platina após a utilização em um ensaio voltamétrico em branco no eletrólito. A análise por EDS revelou apenas a presença de platina.

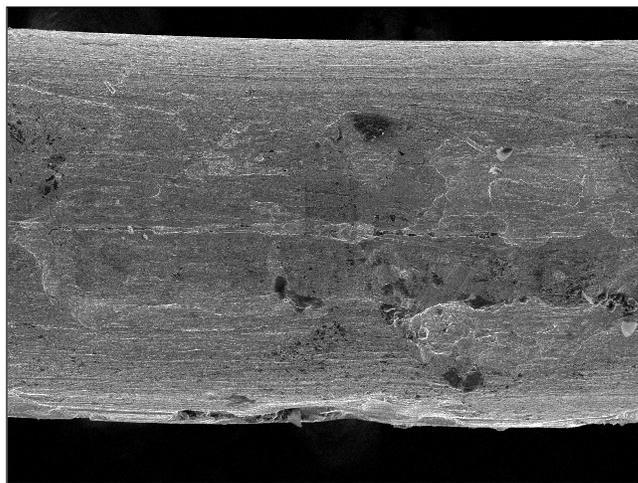


Figura 5.5 – Micrografia do eletrodo de referência de platina após o ensaio voltamétrico em eletrólito de sais fundidos. 150 X.

A figura 5.6 apresenta a superfície do eletrodo de prata após a utilização em ensaios voltamétricos no eletrólito puro. Nesta região do fio foi encontrada uma incrustação de cristais, onde a análise pontual por EDS revelou a presença de prata, cloro e potássio.

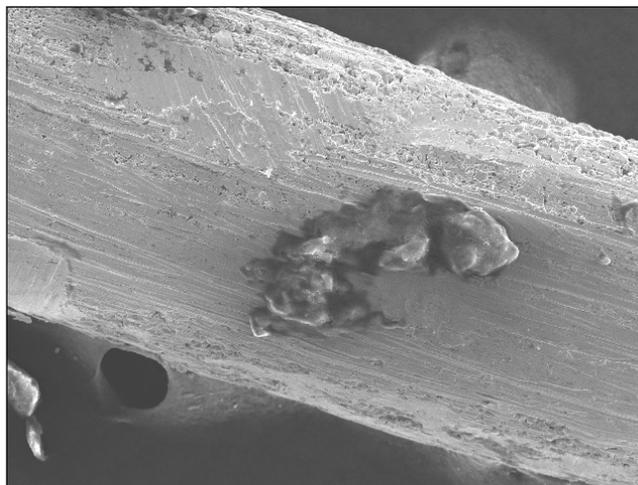


Figura 5.6 – Verificação do crescimento de cristais na superfície do eletrodo de prata após ensaios voltamétricos em sais fundidos. 150 X.

A figura 5.7 apresenta a superfície do eletrodo de prata após a utilização em medidas de potencial em circuito aberto do FeS_2 no eletrólito de sais fundidos. Nesta região do fio nota-se o acentuado ataque químico do metal com a formação de poros. A figura 5.8 mostra outra amostra de eletrodo de prata, utilizada continuamente em diversos testes, que revelou a perda de integridade mecânica do fio. A análise por EDS na superfície revelou a presença de prata e cloro, sugerindo a formação de cloreto de prata na superfície do eletrodo.



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.

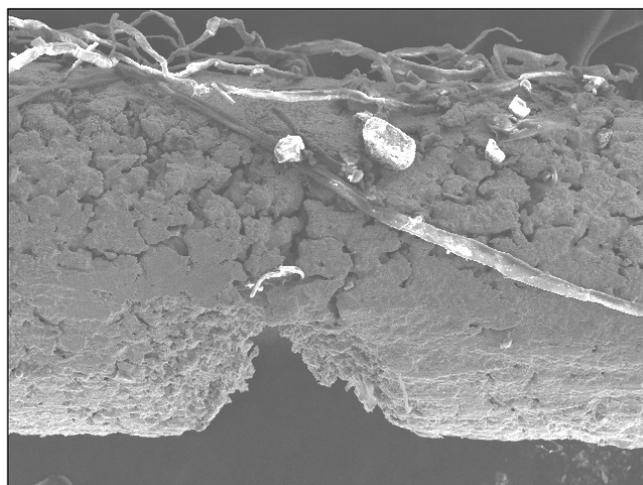


Figura 5.8 – Aspecto geral da superfície do eletrodo de referência de prata após ensaios de potencial em circuito aberto do FeS_2 em sais fundidos. 150 X.

A avaliação de diversos metais empregados como eletrodos de referência estabeleceram como melhor opção à prata. Em termos econômicos, para metais de grau de pureza idêntico, a prata possui um custo de $\frac{1}{4}$ em comparação à platina. Com relação a performance, especialmente em comparação a platina, a prata foi superior em relação ao menor tempo de estabilização, boa sensibilidade voltamétrica, reprodutibilidade e maior resistência mecânica nas condições operacionais.

5.2.2 Contra-eletrodo

O contra-eletrodo utilizado foi um bastão de grafite de grau espectroscópico, protegido por uma luva de alumina. A parte ativa do eletrodo, em contato direto com o eletrólito, foi estabelecida com diâmetro de 6 mm e altura de 5 mm. Para comprovar as qualidades do eletrodo, a saber: a pureza química, estabilidade eletroquímica e resistência mecânica ao eletrólito; foram realizados dois tipos de testes. No primeiro caso foram realizados ensaios em branco, i.e., no eletrólito puro utilizando como referência o próprio grafite. Na figura 5.9, um exemplo típico das curvas voltamográficas obtidas, nota-se que após 2,52 ks ocorre uma estabilização da medida num valor próximo a zero, caracterizando a pureza e a estabilidade do material. A oscilação dos valores iniciais está relacionada a inércia térmica devido as suas características refratárias, a estabilidade eletroquímica é alcançada paralelamente ao equilíbrio térmico. A observação visual dos eletrodos após o ensaio mostrou que a integridade física do material foi preservada e nenhum tipo de precipitado foi formado no eletrólito.

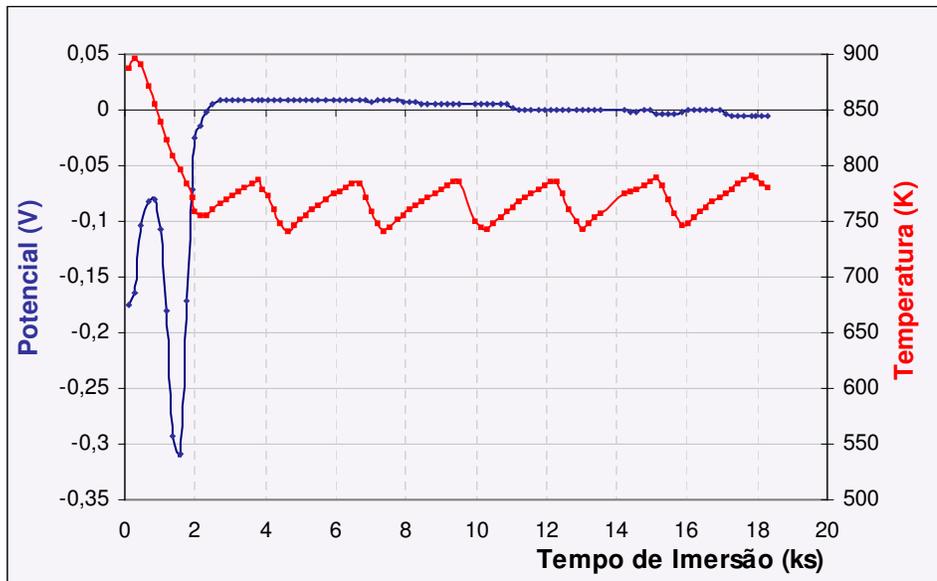


Figura 5.9 - Voltamograma em branco do eletrodo de grafite no eletrólito LiCl-KCl (767 K).

A seguir foram realizados ensaios de potencial em circuito aberto no eletrólito puro utilizando como referência a prata e a platina. Na figura 5.10, um exemplo típico das curvas voltamográficas obtidas com a prata, nota-se que após 6 ks ocorre uma estabilização da medida num valor próximo a 0,689 V. Este tempo de estabilização maior deve ser creditado ao aquecimento do eletrodo numa temperatura menor, revelando a importância do aquecimento prévio dos eletrodos numa temperatura superior a operacional.

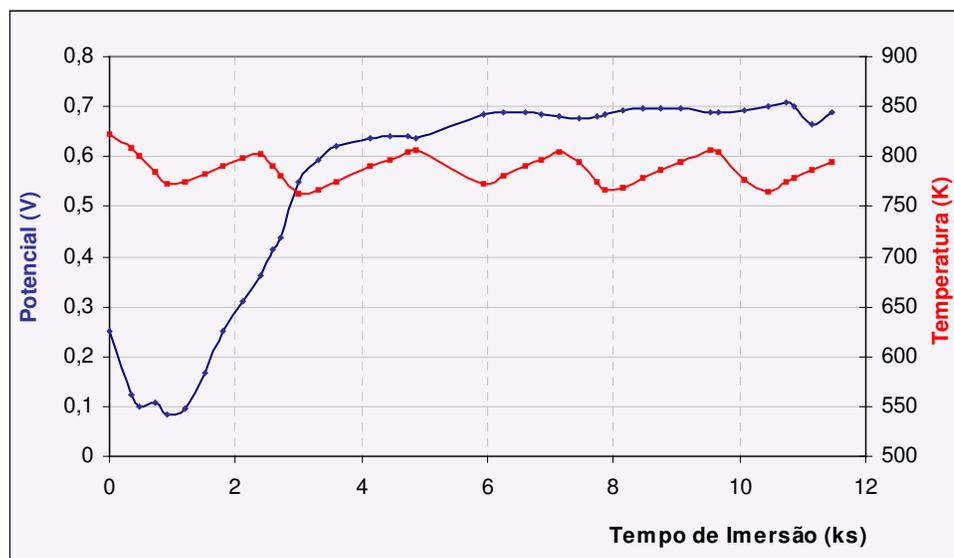


Figura 5.10 – Potencial em circuito aberto do grafite em relação a referência de prata no eletrólito LiCl-KCl (787 K).

Na figura 5.11, que mostra a curva voltamográfica obtida com a platina, nota-se que após 2 ks ocorre uma estabilização da medida num valor próximo a $-0,329$ V. Isto devido ao fato de que o tempo de estabilização da medida eletroquímica depende do equilíbrio térmico.

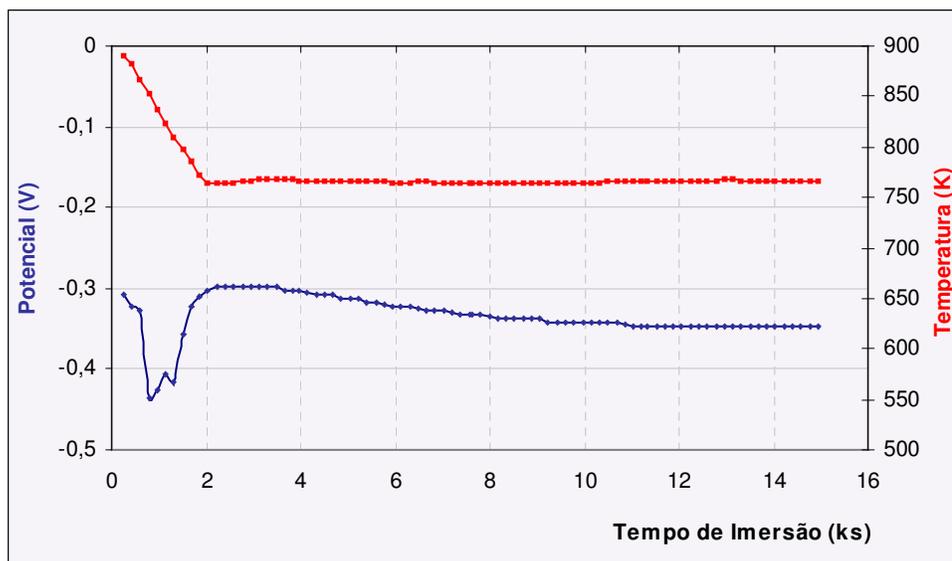


Figura 5.11 – Potencial em circuito aberto do grafite em relação a referência de platina no eletrólito LiCl-KCl (765 K).

Os ensaios realizados com o eletrodo de grafite no eletrólito de sais fundidos demonstraram potenciais estáveis, após ser atingido o equilíbrio térmico. A pureza e a estabilidade do material foram comprovadas com a reprodutibilidade das medidas, permitindo a reutilização do material após um processo eficiente de secagem em estufa. Embora o grafite seja poroso e refratário pode-se concluir que atende os requisitos de aplicação como contra-eletrodo na célula eletroquímica de sais fundidos.

5.2.3 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho deve ser estável e ter uma área superficial bem definida, possibilitando avaliar o comportamento eletroquímico do dissulfeto de ferro no eletrólito de sais fundidos. Estas características foram garantidas com a construção do eletrodo de trabalho, conforme descrito anteriormente no item 4.3.5, utilizando o FeS_2 na forma de uma pastilha de pó compactado. A estabilidade química em relação a decomposição térmica foi garantida com o controle do limite máximo da temperatura operacional e a integridade física do eletrodo foi obtida com maior compactação das pastilhas.

Todos os ensaios voltamétricos, na faixa de corrente estabelecida, foram realizados após o estabelecimento do equilíbrio térmico do conjunto de eletrodos e a partir do potencial de equilíbrio em relação à referência, determinado a cada ensaio. O potencial em circuito aberto é uma propriedade fundamental na pesquisa do comportamento eletroquímico. A inconsistência dos dados levantados na literatura, devido a divergências experimentais, determinou a relevância de um valor padrão do potencial de equilíbrio do FeS_2 no eletrólito de sais fundidos – conforme descrito posteriormente no item 5.3.

A configuração do eletrodo escolhida também possibilitou agregar ao estudo voltamétrico a caracterização dos produtos de reação, através de análises microscópicas e por difração de raios X, detalhados a parte no item 5.5.

5.2.4 Escala de potenciais padrão em sais fundidos

A relação entre o eletrodo de referência eleito, Ag/AgCl , e outros citados na literatura foi determinada, como consta na tabela 5.1. Estes dados permitem que diferentes medidas de potencial possam ser referenciadas no sistema experimental em estudo. Deve-se ressaltar que tabelas comparativas como a apresentada são fundamentalmente específicas pois seus valores dependem fortemente das condições químicas e térmicas, diferentemente da práxis dos sistemas aquosos. As medidas experimentais, apresentadas na segunda coluna, referem-se à média dos valores do potencial em relação à referência após o equilíbrio térmico e a estabilização do eletrodo. Os dados da literatura^{26,27}, na terceira e quarta coluna, foram calculados com base na relação entre a energia de Gibbs e o potencial de eletrodo da reação eletródica na temperatura especificada.

Tabela 5.1 – Escala eletroquímica para eletrodos em sais fundidos em relação a referência de Ag/Ag⁺

Eletrodo	Potencial vs Ag/Ag ⁺ (V)		
	Valor experimental	Valores calculados	
Eletrólito	LiCl-KCl	LiCl-KCl	NaCl-KCl
Temperatura	783 K	723 K	973 K
Li/Li ⁺		-2,773	
Fe/Fe ²⁺		-0,534	-0,520
Ni/Ni ⁺	-0,110	-0,158	-0,140
Ag/Ag ⁺	0,000	0,000	0,000
Mo	+0,088		
Grafite	+0,689		
Pt/Pt ⁺	+0,824		
Cl/Cl ⁻		+0,853	+0,845
Au/Au ⁺		+0,948	

Dois fatos relevantes devem ser levantados, o primeiro é a escassez de dados bibliográficos e o segundo a dificuldade de levantamento das medidas eletroquímicas: da tabela constam somente os dados relevantes a esta pesquisa.

A tabela foi organizada em ordem crescente de nobreza, correndo do lítio ao ouro. A platina para o sistema eletrolítico em estudo é ligeiramente menos nobre que o ouro devido a conhecida estabilidade dos cloretos de platina.

5.3 Potencial em circuito aberto

Foram realizadas medidas de determinação do potencial de equilíbrio do catodo de dissulfeto de ferro no eletrólito de cloretos de lítio e potássio fundidos na temperatura de trabalho da célula eletroquímica para futuro levantamento dos sobrepotenciais. Fica claro que além de validar os sobrepotenciais, fundamentais para o levantamento dos parâmetros cinéticos do processo catódico, estas rotinas de medidas visam à avaliação da estabilidade e reprodutibilidade dos potenciais de eletrodo.

Está apresentado na figura 5.12 o comportamento típico do potencial OCV (*open circuit voltage* – voltagem em circuito aberto) do eletrodo de dissulfeto de ferro vs a referência de prata. Consta também do gráfico a representação da média com respeito ao tempo e sua confiança, numericamente este resultado é $0,3306 \pm 0,014$ V (773 K).

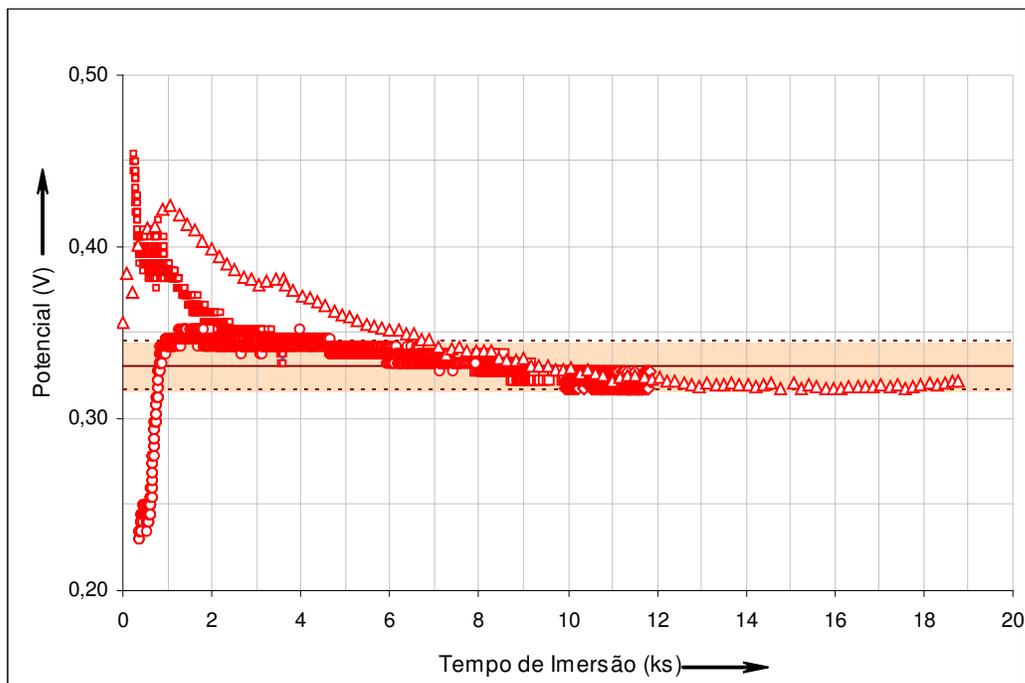


Figura 5.12 – Potencial em circuito aberto do eletrodo de dissulfeto de ferro vs a referência Ag/AgCl (773 K).

Há de se notar que em muitos ensaios notou-se nas medidas um afastamento do potencial reportado como padrão. Tal instância ficou nesta pesquisa inequivocamente relacionada à potenciais mistos entre o próprio dissulfeto de ferro eletroativo e o grafite interferente. A evidência desta certeza constituiu-se pela inspeção pós-teste dos eletrodos, quando foi detectada a penetração de eletrólito no interior do tubo de quartzo, permitindo que o eletrólito molhasse o substrato de grafite condutor. Abe, K.⁷⁵, que sugere que o potencial em circuito aberto para uma configuração de eletrodos semelhante seja de -0,7 V, somente indica que suas medidas possam apresentar desvios devido a tais potenciais mistos, mas não o confirma. Experiências que utilizaram arranjos com a pastilha embutida em alma de grafite efetivamente resultaram em medidas equivalentes a Abe, K.⁷⁵. No ensaio representado na figura 5.13 foram realizadas simultaneamente duas medidas de potencial: o eletrodo de trabalho em circuito aberto pelo sistema de aquisição de dados e o contra-eletrodo em relação a referência num multímetro auxiliar. O gráfico mostra que o potencial do eletrodo de trabalho é influenciado diretamente pelo potencial do grafite, apresentando curvas com comportamento semelhante. Além disso, tanto o valor de 0,689 V do potencial padrão do grafite medido em relação a prata, que consta da tabela 5.1, são compatíveis com uma perturbação da ordem de 0,3 V observada no potencial misto do eletrodo de trabalho.

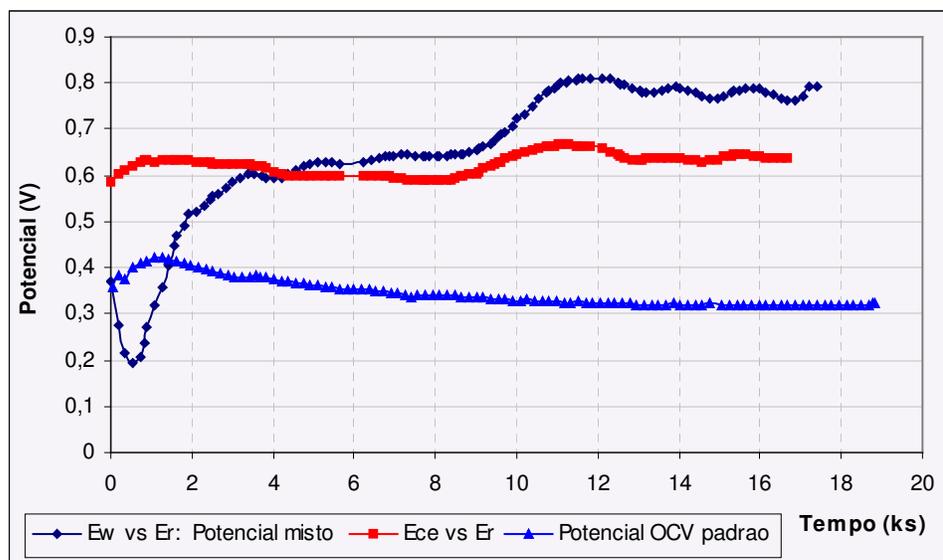


Figura 5.13 – Comportamento do potencial misto do eletrodo de FeS_2 e do grafite interferente. Comparação com o potencial em circuito aberto do FeS_2 padrão e do eletrodo de grafite. Todas as medidas de potencial vs a referência Ag/AgCl (773 K).

Com a aplicação da nova geometria de configuração dos eletrodos, utilizando o tubo de quartzo, os potenciais passaram a variar numa faixa mais próxima ao padrão. Conforme apresentado na figura 5.14, não é possível estabelecer um comportamento uniforme do potencial misto. Dois requisitos foram estabelecidos para a garantia de leitura do potencial correto: o diâmetro do tubo perfeitamente ajustado a dimensão da pastilha e o bastão de grafite condutor vedado na extremidade externa. Nestes casos o potencial apresentou um valor estável e reprodutivo. Na observação visual dos eletrodos após os testes não foi verificada a penetração do eletrólito no tubo de quartzo, evitando-se o contato com o grafite interferente.

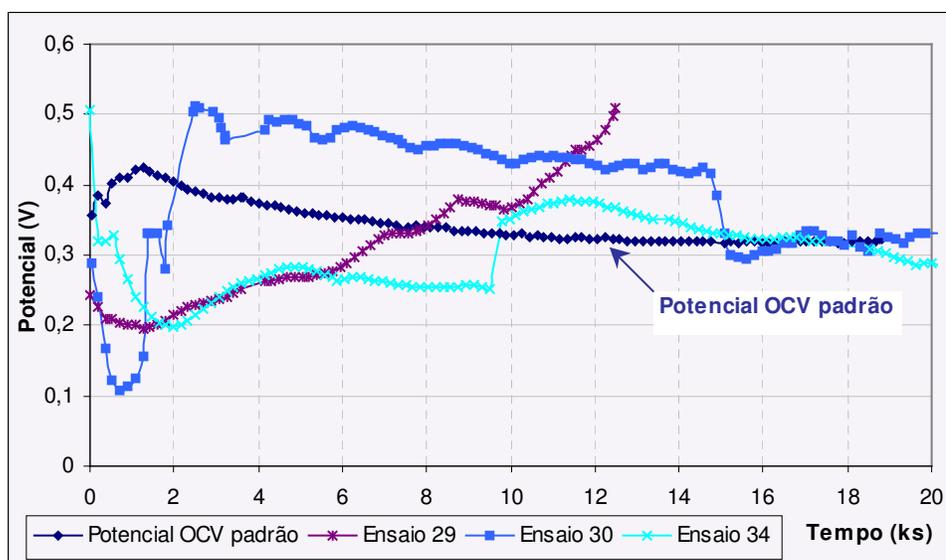


Figura 5.14 – Comportamento de diversos potenciais mistos em relação ao potencial padrão em circuito aberto. Todas as medidas de potencial vs a referência Ag/AgCl (773 K).

Na tentativa de minimizar o contato do eletrólito com o grafite de condução e a solubilização do FeS_2 , bem como dos produtos reacionais, foram realizados testes com a colocação de uma camada de fibra de vidro, tratada termicamente, no eletrodo de trabalho. A leitura do potencial em circuito aberto do dissulfeto de ferro em relação a prata, mesmo em ensaios onde não foi observado penetração do eletrólito no tubo de quartzo, apresentou um valor médio de 0,271 V após o tempo de estabilização de 2,5 ks, conforme mostrado na figura 5.15. Este dado

corresponde a um valor aproximadamente 30 % menor em relação ao potencial padrão, conforme seria esperado devido à resistência elétrica da fibra de vidro. A quantificação desta redução é relevante nos projetos de protótipos de pilhas térmicas, nos quais o eletrólito é aplicado em um substrato de fibra de vidro. Nesta pesquisa a utilização desta camada de fibra de vidro foi descartada porque não impediu a solubilização do FeS_2 e dos produtos reacionais, nem tão pouco a penetração de eletrólito, além da dificuldade de manuseio na configuração do eletrodo.

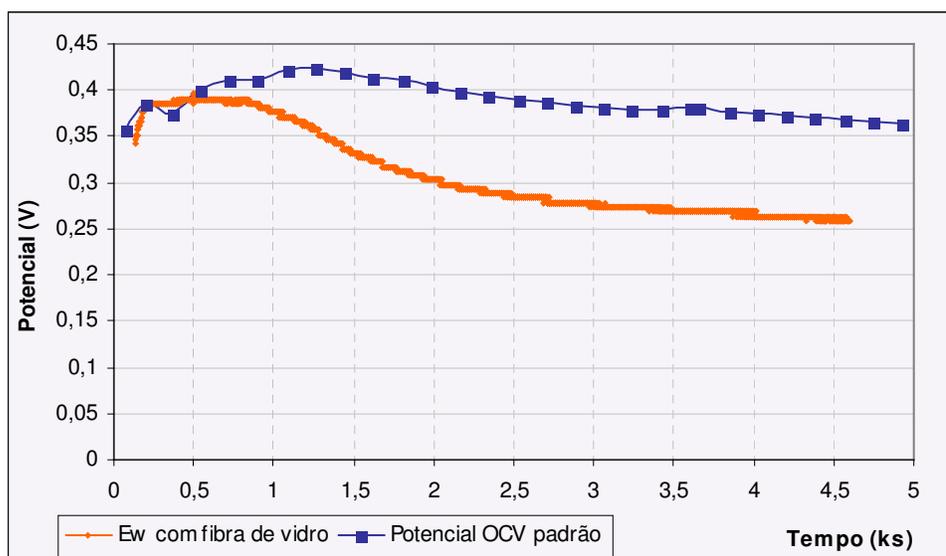


Figura 5.15 – Influência da fibra de vidro no potencial do eletrodo de trabalho em relação ao potencial padrão em circuito aberto. Todas as medidas de potencial vs a referência Ag/AgCl (773 K).

O problema de contato do eletrólito com o grafite de condução foi resolvido com a modificação do projeto do tubo de quartzo (figura 4.9). A geometria final da célula eletroquímica, apresentada na figura 4.10, permitiu a leitura correta do potencial de equilíbrio do dissulfeto de ferro em relação à referência de prata. Todas as medidas potenciométricas anteriores foram descartadas da análise estatística para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

5.4 Levantamento cinético dos voltamogramas

Dos diferentes voltamogramas multiciclos é possível a determinação da espontaneidade eletrocatalítica da superfície eletródica do dissulfeto de ferro e a seleção dos possíveis mecanismos envolvidos na sua redução. Nesta pesquisa a interpolação desses ensaios leva à linearização do comportamento do potencial em torno do ponto de corrente nula, ponto do equilíbrio termodinâmico, e a conseqüente determinação da corrente de transferência, do número de elétrons envolvidos na etapa controladora e do valor do coeficiente de transferência.

As ferramentas para esta determinação de parâmetros eletrocinéticos são a análise estatística das medições de per si, a rejeição de ciclos espúrios e finalmente a comparação da intensidade das trocas de cargas e a natureza das reações eletroquímicas.

Apresenta-se na figura 5.16 um ciclo destes voltamogramas, para o qual o sistema sofreu uma varredura catódica.

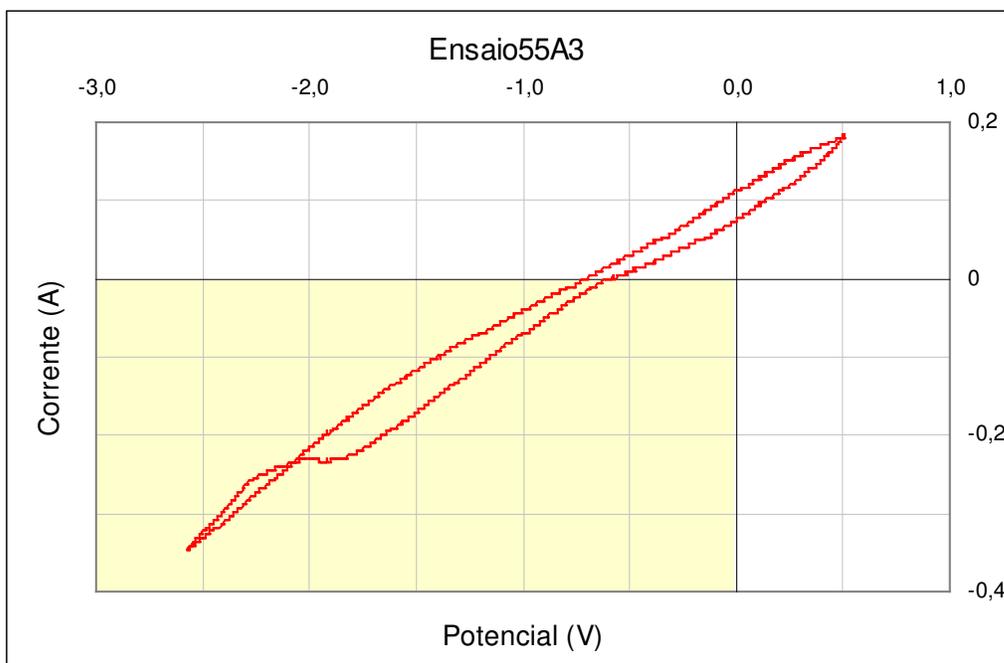


Figura 5.16 – Ciclo voltamétrico catódico típico utilizado para medição dos parâmetros cinéticos do sistema FeS_2 ($0,002 \text{ V s}^{-1}$, vs eletrodo Ag/Ag^+ , 773 K).

Neste ponto é necessária a avaliação das áreas das superfícies catódicas. A determinação precisa deste valor é sempre melindrosa pois a natureza desta superfície é de um corpo pulverulento que sofreu compactação mecânica. O melhor e mais prático acesso ao valor desta superfície poderia ser feito por meio de um coeficiente de ajuste (A na equação 5.1), mas nesta pesquisa adotou-se a simplificação da área geométrica. Numericamente adotou-se como superfície eletródica:

$$S_{\text{eletródica}} = A \pi [\varnothing_{\text{pastilha}} / 2]^2 \quad | \quad A = 1 \quad (5.1)$$

onde $\varnothing_{\text{pastilha}}$ representa o diâmetro da pastilha que é de 5 mm.

Em termos numéricos escreve-se ...

$$S_{\text{eletródica}} = (1) \pi [5 \times 10^{-3} / 2]^2 = 19,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (5.2)$$

Pelo ângulo do sobrepotencial a linearização de Tafel conduz à clássica equação:

$$\ln | i_c | = \ln | i_{o,c} | + (\beta n \mathfrak{S} / RT) \eta \quad (5.3)$$

onde $| i_c |$ é o módulo da densidade de corrente catódica, convencionalmente negativa, $| i_{o,c} |$ o módulo da densidade de corrente de transferência, a capacidade de eletrocatalise do eletrodo, β o coeficiente de transferência, "n" o número de elétrons trocados na etapa determinante da reação eletródica, \mathfrak{S} e R as constantes de Faraday e universal dos gases, T a temperatura absoluta do processo eletródico e η o sobrepotencial. Observe-se que todas as correntes catódicas medidas no levantamento das curvas polarográficas, I_c estão relacionadas as densidades de corrente como:

$$i_c = I_c / S_{\text{eletródica}} \quad (5.4)$$

Os gráficos semi-log de Tafel foram confeccionados baseados nos diversos ciclos dos voltamogramas. Nas figuras 5.17 e 5.18 exibem-se o conjunto das curvas de Tafel de dois experimentos típicos. Através do tratamento estatístico dos resultados, os parâmetros reacionais do processo catódico de redução do dissulfeto de ferro em eletrólito fundido de sais de cloreto de lítio e potássio ficam determinados de acordo com a equação (5.3) como:

$$-i_{o,c} = 14,75 \pm 2,73 \text{ kA m}^{-2} \quad (5.5)$$

$$\beta = 0,48 \pm 0,06$$

$$n = 1$$

$$\Delta\varepsilon_{\%} = 5,6 \%$$

Vai sem dizer que o valor determinado pelos voltamogramas para $n\beta$ conduz a uma ambigüidade: matematicamente pode-se dizer que o par (n,β) admite todas as soluções $\{ (1;0,48),(2;0,24),(3;0,16),\dots\}$, mas evidentemente a solução para n unitário, i.e. um elétron trocado na etapa determinante, é certamente o mais adequado ao modelamento cinético.

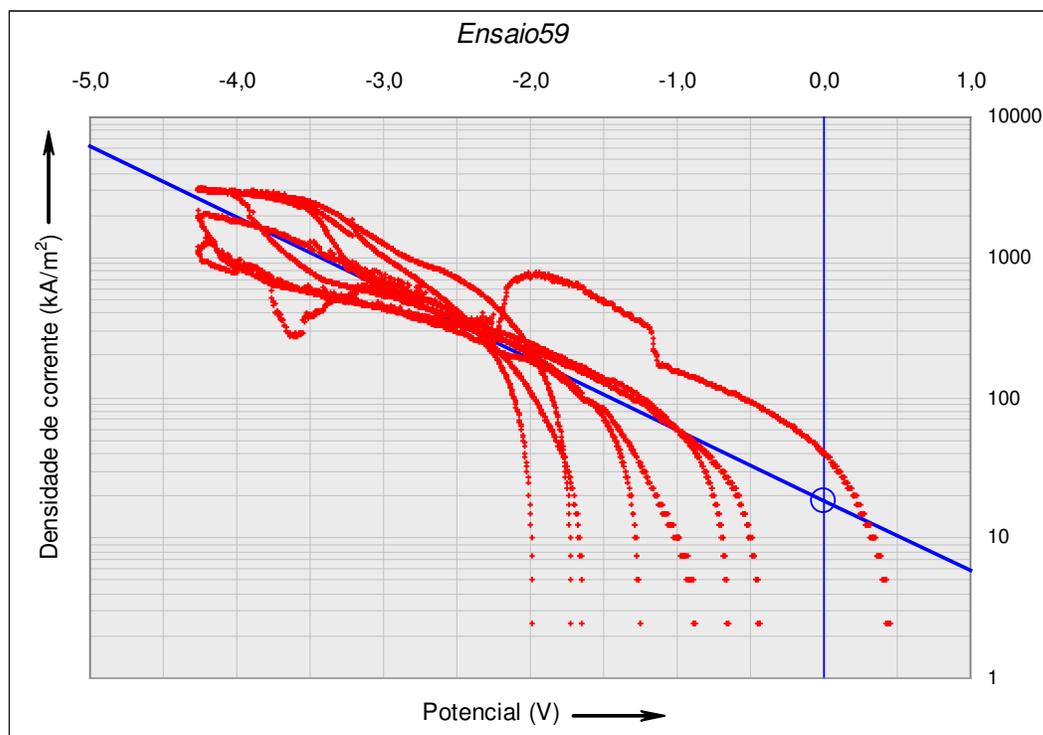


Figura 5.17 – Conjunto das curvas de Tafel obtidas do voltamograma catódico multiciclo sob 2 mV s^{-1} , potenciais medidos pela referência de Ag/Ag^+ , sob temperatura média de $746,3 \text{ K}$ e tempo de imersão total $23,07 \text{ ks}$.

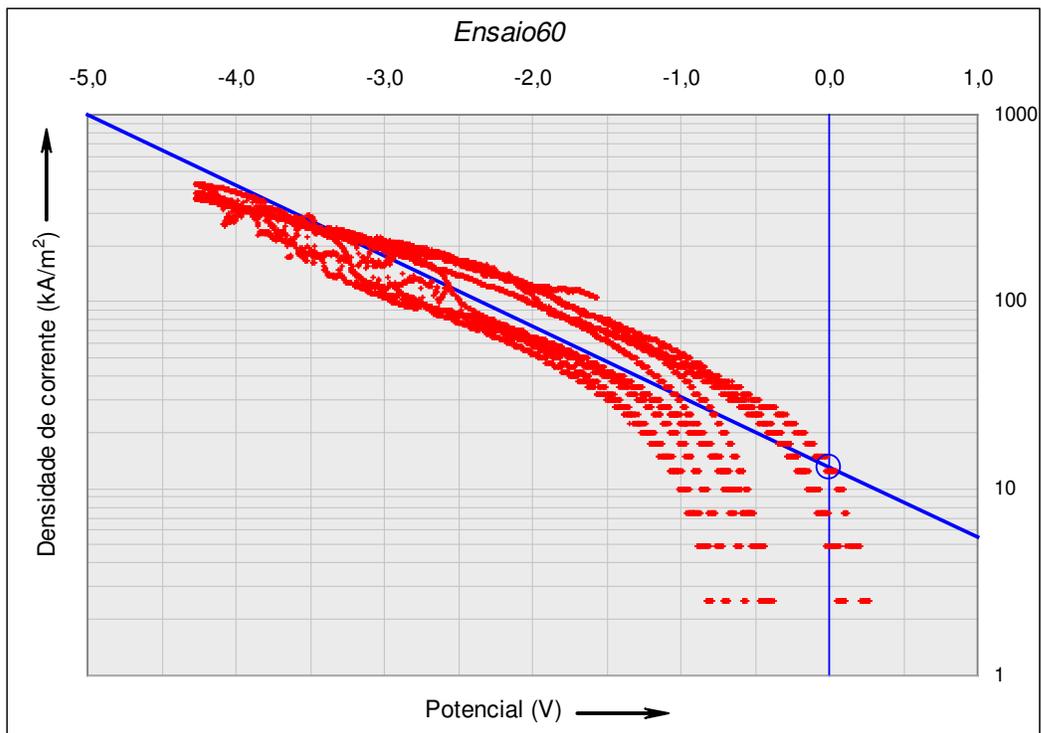


Figura 5.18 – Conjunto das curvas de Tafel obtidas do voltamograma catódico multiciclo sob 2 mV s^{-1} , potenciais medidos pela referência de Ag/Ag^+ , sob temperatura média de $777,1 \text{ K}$ e tempo de imersão total $25,24 \text{ ks}$.

Complementando a análise reporta-se na figura 5.19 um dos gráficos de correlação, onde os valores normalizados do logaritmo da densidade de corrente catódica

$$|i| = (i_c - i_{\min}) / (i_{\text{Máx}} - i_{\min}) \quad (5.6)$$

são representados em seus valores experimentais e modelados pela equação de Tafel.

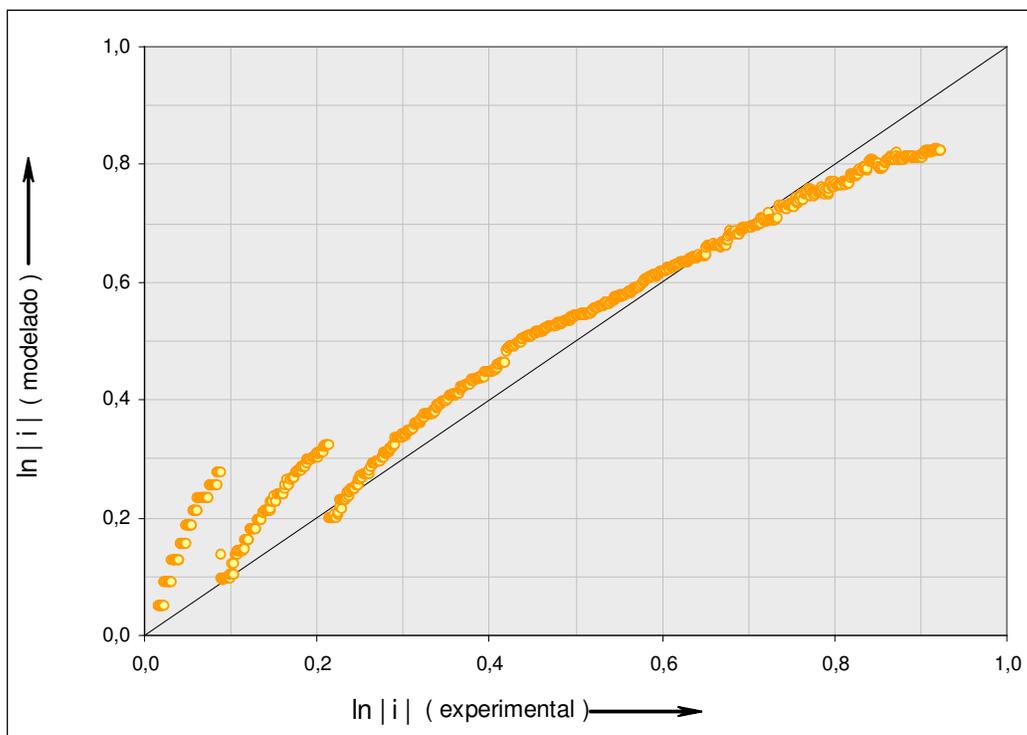


Figura 5.19 – Ajuste correlacional das curvas de Tafel dos valores experimentais e modelados

Observe-se que os desvios para pequenas correntes são devidos a validade da aproximação de Tafel com respeito a equação de Butler-Volmer, outrossim, a correlação r^2 valeu 99,0 %.

5.5 Caracterização dos produtos de reação

As condições experimentais afetam o processo eletroquímico, principalmente em relação a formação dos polissulfetos intermediários da reação eletródica. Com o objetivo de alargar o espectro eletroquímico foram realizados ensaios de caracterização em dois tipos de amostras de procedências distintas: dos próprios ensaios polarográficos e de protótipos de pilhas térmicas submetidos a diversas condições energéticas. Em ambos os casos um procedimento padronizado para preparação das amostras, conforme descrito anteriormente no item 4.5, teve a finalidade de preservar as características originais da amostra.

As análises químicas por dispersão de energia característica de raios X (EDS) foram muito comprometidas devido a presença de compostos de lítio. O estabelecimento da estequiometria exata dos polissulfetos intermediários do tipo $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ é um estudo complexo: o lítio não é detectado nos equipamentos usuais; a mudança estequiométrica em relação aos sulfetos, tais como o FeS_2 e FeS , pela inserção de lítio é muito sutil devido ao seu pequeno número atômico e a elevada higroscopicidade da amostra interfere na dispersão de energia.

5.5.1 Amostras dos ensaios polarográficos

Todos os experimentos voltamétricos foram realizados versus a referência de prata, com a presença do contra-eletródo de grafite, numa temperatura média de 723 K. Três tipos de amostras do eletródo de trabalho foram selecionadas: ensaios de potencial em circuito aberto; testes com leitura de densidade de corrente em eletródos com e sem proteção de fibra de vidro. No entanto, tanto na microscopia eletrônica de varredura como na difração de raios X, nenhuma particularidade foi identificada nas amostras.

Ao final dos ensaios polarográficos a análise do eletrólito identificou compostos com densidades diferentes, porém em quantidade muito pequena em relação ao meio eletrolítico, inviabilizando estudos de caracterização nas técnicas conhecidas. A extração do eletrólito da amostra é difícil, pois o principal solvente empregado é a água, que também solubiliza alguns dos compostos de interesse.

A micrografia da interface do eletrodo de trabalho com o eletrólito na figura 5.20, juntamente com o EDS geral da superfície (figura 5.21), mostra o contato do eletrólito fundido com o dissulfeto de ferro. Cabe notar que na análise química a proporção de cloro é maior que o potássio devido a presença de LiCl.

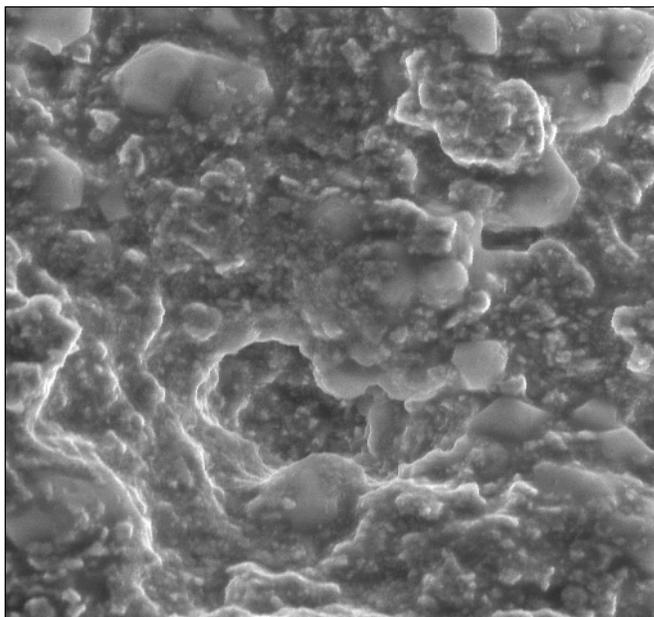


Figura 5.20 - Micrografia da superfície do eletrodo de FeS₂ em contato com o eletrólito após a voltametria. 1000 X.

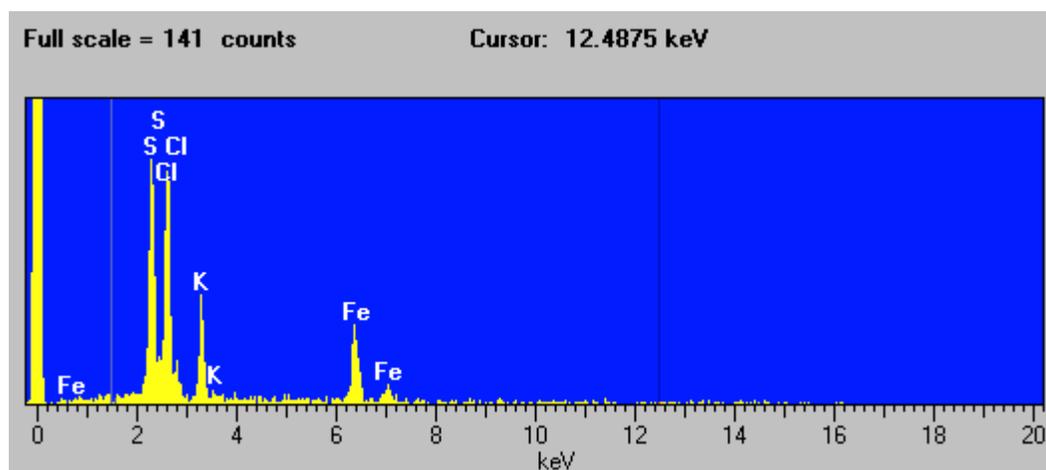


Figura 5.21 - EDS geral da superfície do eletrodo de FeS₂, relativo a figura 5.20.

Na análise microscópica com maior aumento da figura 5.22 é possível identificar cristais com morfologias distintas. A espectroscopia de emissão de raios X pontual nas regiões 1 e 3 mostra que os cristais apresentados são de KCl numa matriz composta basicamente de Fe e S, detectados nas regiões escuras, tais como os pontos 2 e 4, mostrados respectivamente nas figuras 5.23 e 5.24.

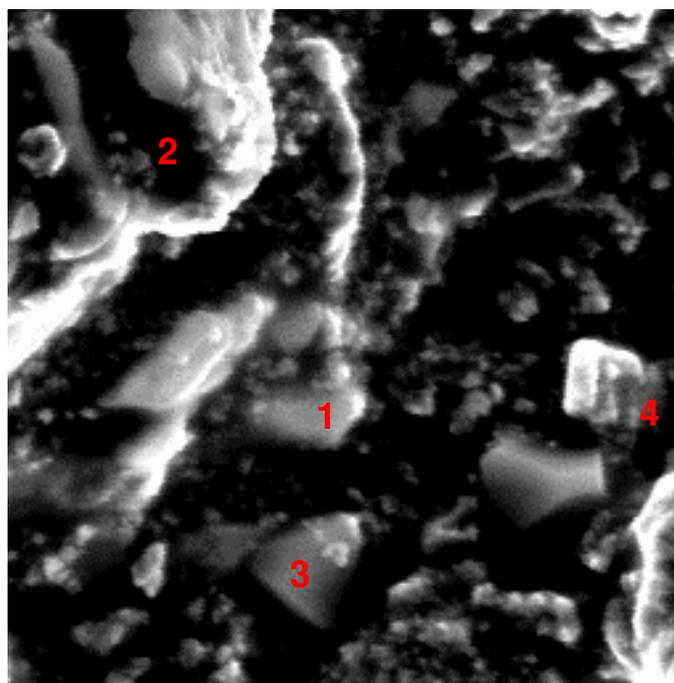


Figura 5.22 – Aspecto geral da superfície do eletrodo de FeS_2 após a voltametria especificando: (1,3) cristais de KCl; (2,4) matriz constituída basicamente de Fe e S. 2000 X.

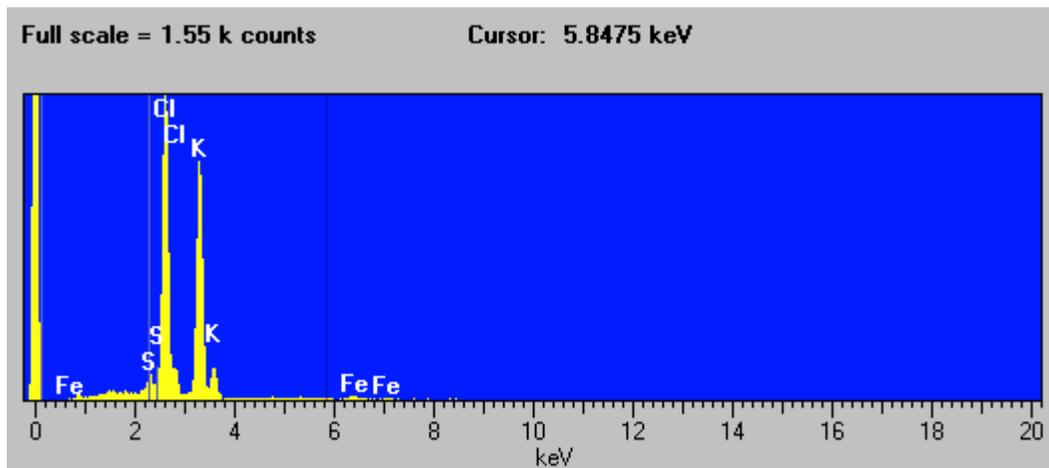


Figura 5.23 - EDS pontual no cristal de KCl, relativo ao ponto 1 da figura 5.22.

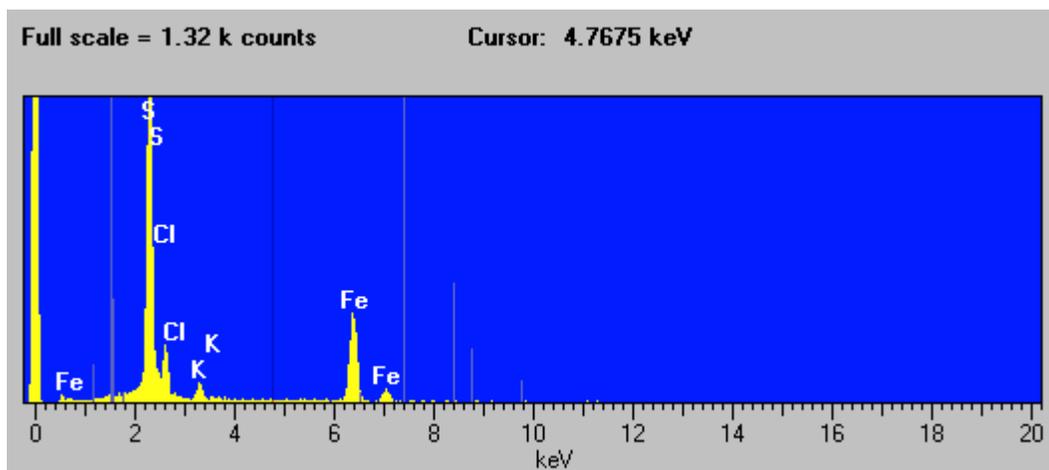


Figura 5.24 - EDS pontual na matriz do eletrodo de FeS_2 , relativo ao ponto 4 da figura 5.22.

A micrografia da interface do dissulfeto de ferro compactado com o grafite condutor na figura 5.25, juntamente com o EDS geral da superfície (figura 5.26), mostra o contato do eletrólito fundido com o grafite auxiliar. A presença do grafite é comprovada pelo tamanho do grão e pela ausência de Fe e S na análise química. Cabe notar que a proporção de cloro é maior que o potássio devido a presença de LiCl.

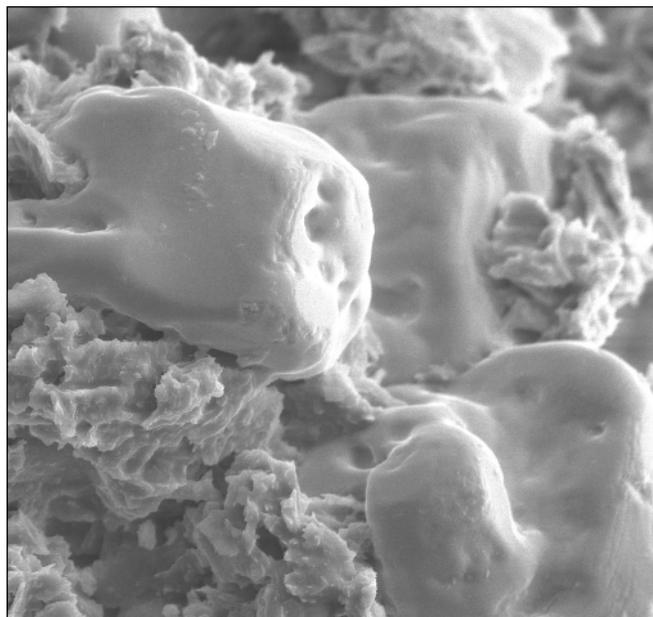


Figura 5.25 – Micrografia da interface do eletrodo de FeS₂ com grafite condutor em contato com o eletrólito. 500 X.

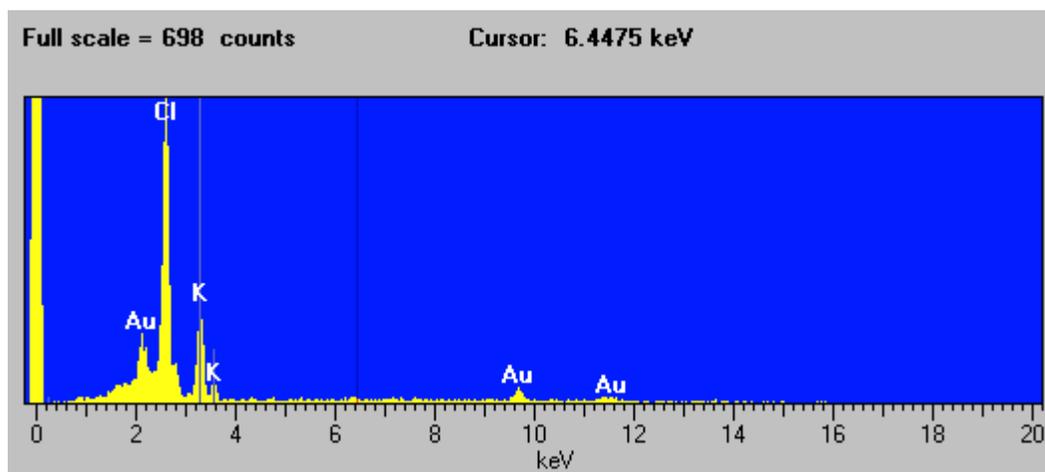


Figura 5.26 – EDS geral da superfície do eletrodo de FeS₂, relativo à figura 5.25.

O principal polissulfeto intermediário citado na literatura, conforme mostrado na tabela 3.1, é o Li_2FeS_2 (fase X). Exames por microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificam a formação de uma camada na interface do material catódico relativa a este composto apresentando cristais com morfologia característica acicular⁵⁸. A morfologia desses cristais, especialmente a espessura das agulhas formadas, pode ser correlacionada com a drenagem de corrente aplicada⁶¹⁻⁶². No entanto o desproporcionamento do Li_2FeS_2 com a formação do produto final Li_2S e Fe é bastante provável do ponto de vista eletroquímico. As condições dos ensaios polarográficos: faixas de densidades de corrente branda e altas concentrações do eletrólito, possivelmente favorecem este desproporcionamento.

Nas primeiras análises micrográficas realizadas em amostras provenientes de ensaios de potencial em circuito aberto os cristais aciculares não ficaram bem caracterizados. Na figura 5.27 a morfologia sugere uma modificação cristalina, mas devido à alta higroscopicidade da amostra não foi possível melhorar a qualidade da imagem nem obter maiores aumentos. O EDS geral desta região (figura 5.28) mostrou uma composição química aproximada de 57 % de S e 29 % de Fe, indicando a possibilidade da ocorrência do composto de fórmula Li_2FeS_2 .

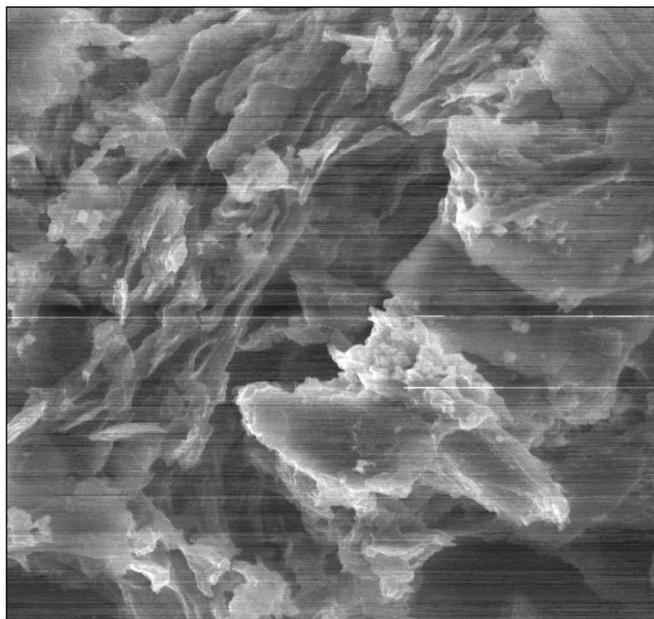


Figura 5.27 - Micrografia do eletrodo de trabalho após a voltametria apresentando variação morfológica do cristal de FeS_2 original. 1000 X.

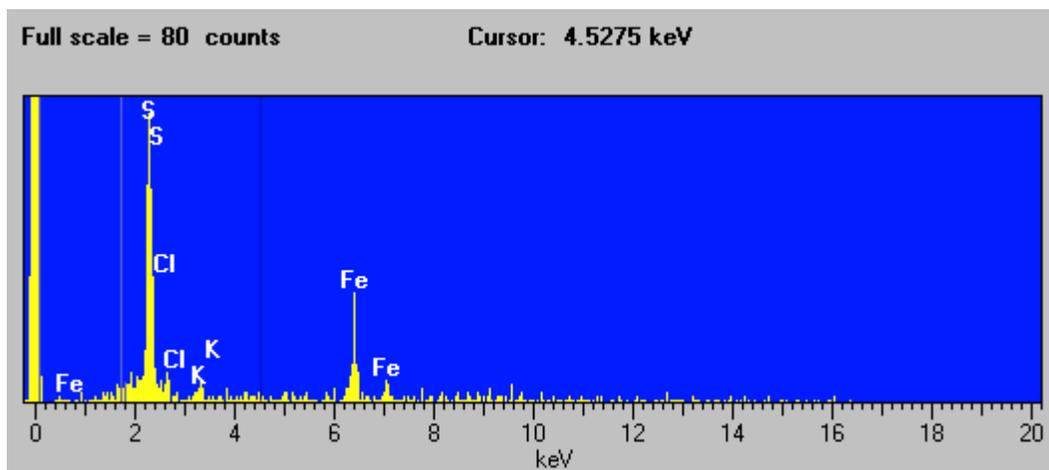


Figura 5.28 – EDS geral da superfície do eletrodo de FeS_2 , relativo a figura 5.27.

Na figura 5.29, também relativa a um ensaio de potencial em circuito aberto foi observada uma agulha dispersa numa matriz de eletrólito.

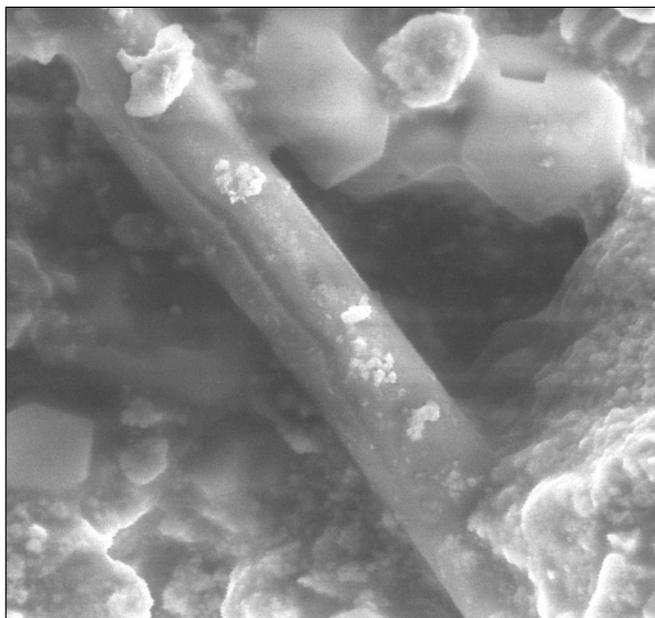


Figura 5.29 - Detalhe de uma agulha no eletrodo de FeS_2 após a voltametria em circuito aberto. 2000 X.

Numa etapa posterior as análises de microscopia realizadas em amostras provenientes de ensaios de potencial com leitura de densidade de corrente na configuração definitiva da célula eletroquímica apresentaram melhores resultados. Na figura 5.30, com aumento de apenas 100 X, foram identificados cristais de hábito acicular numa matriz possivelmente composta de dissulfeto de ferro.

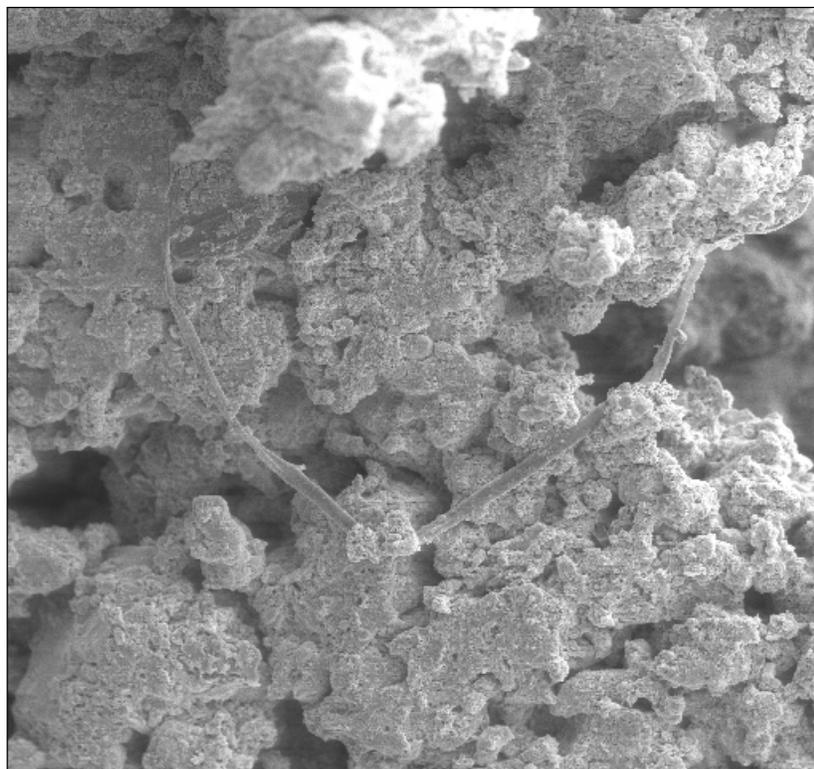


Figura 5.30 – Micrografia do eletrodo de FeS_2 após a voltametria mostrando o crescimento aleatório de cristais de morfologia acicular. 100 X.

Na figura 5.31 (região 1), com aumento um pouco maior (500 X), foi possível caracterizar uma agulha similar a mostrada anteriormente na figura 5.29. A análise química neste ponto revelou basicamente a presença de Fe e S. Nesta figura também observa-se nas regiões 2 e 3 um crescimento caótico de pequenos cristais aciculares.

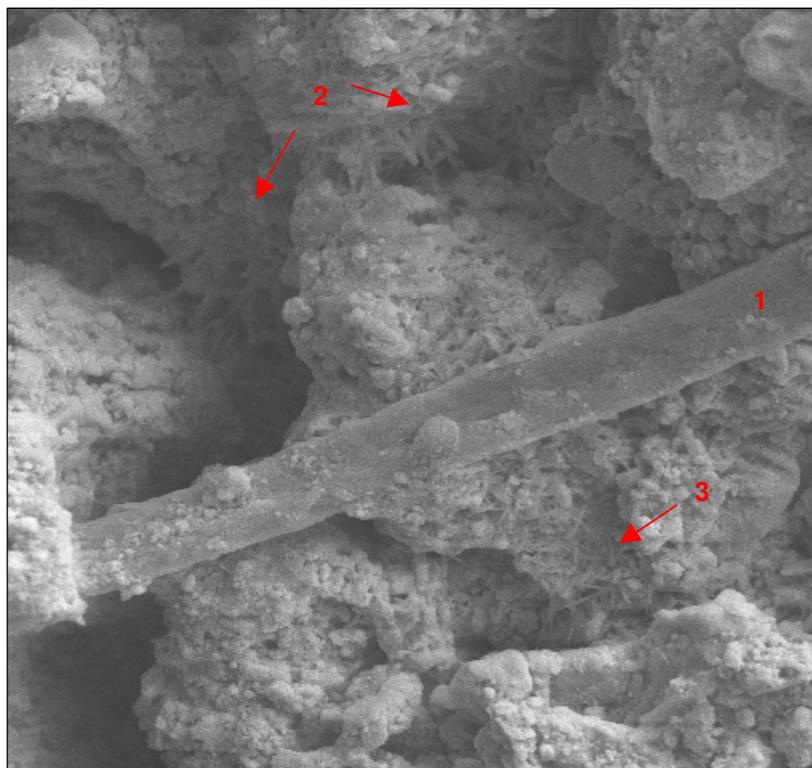


Figura 5.31 – Imagem de uma região do eletrodo de FeS₂ após a voltametria mostrando: (1) uma agulha de grandes dimensões; (2-3) crescimento aleatório de cristais de morfologia acicular. 500 X.

Uma extensa pesquisa em diversas regiões da amostra identificou a formação dos cristais de hábito acicular. O crescimento destes cristais apresenta-se de forma caótica, tanto em relação ao tamanho como a orientação, conforme mostrado nas figuras 5.32 e 5.33.

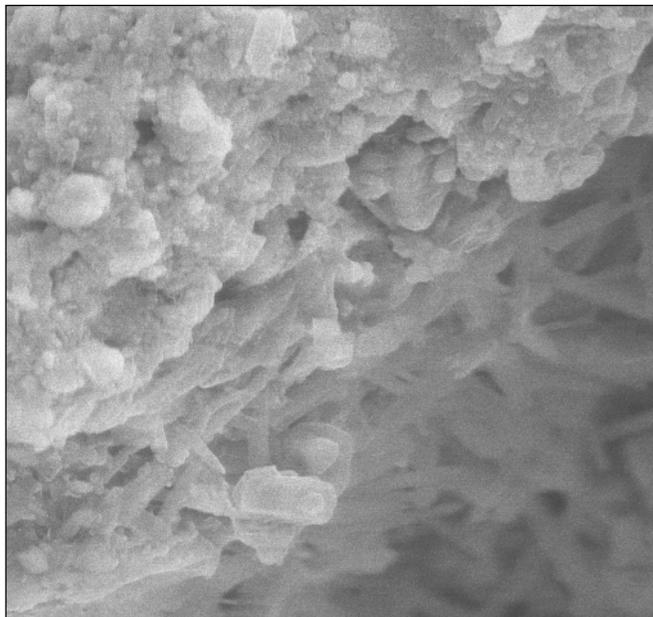


Figura 5.32 – Detalhe de uma região do eletrodo de FeS_2 após a voltametria mostrando o crescimento caótico de cristais de morfologia acicular. 2000 X.

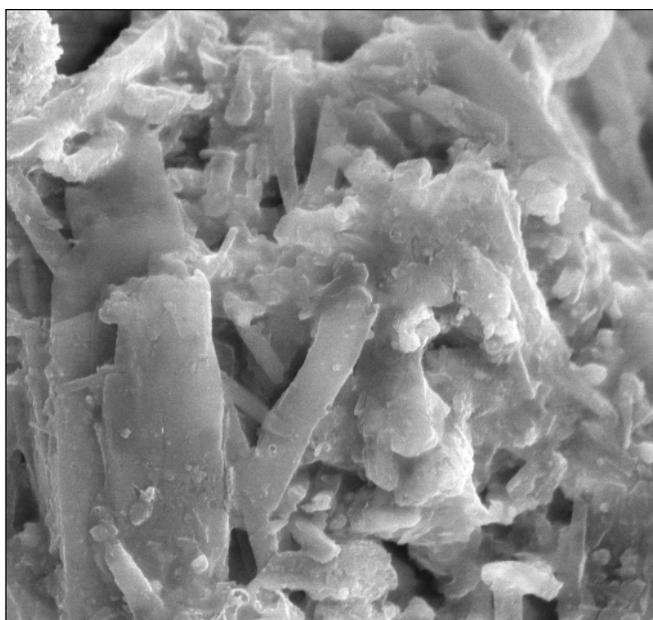


Figura 5.33 – Imagem mostrando cristais de morfologia acicular de dimensões variadas e sem orientação preferencial. 3000 X.

Os resultados da análise qualitativa por difração de raios X (DRX), utilizando a técnica Bragg-Bretano, identificou em todas as amostras os compostos de maior concentração: FeS_2 , grafite auxiliar e KCl . O padrão de identificação dos picos do dissulfeto de ferro através da ficha catalográfica 042-1340 (JCPDS)⁹⁴, está em concordância com as análises da matéria-prima (figura 4.1) e com a maioria dos dados bibliográficos^{4,90}.

O grafite, utilizado como material auxiliar na condução elétrica no eletrodo de trabalho, foi caracterizado pela ficha catalográfica 041-1487 (JCPDS)⁹⁴. Conforme mostrado anteriormente nas figuras 5.20 e 5.25, o eletrólito apresenta um contato efetivo tanto com o FeS_2 como com o grafite. Além disto, visualmente os dois materiais apresentam um padrão de coloração muito semelhante. Portanto o procedimento de extração da amostra não permitiu a separação destas duas fases. A presença de eletrólito foi caracterizada pelo KCl , identificado pela ficha catalográfica 041-1476 (JCPDS)⁹⁴. Cabe notar que o LiCl não foi detectado nas análises, seguindo o mesmo padrão de resultados apresentados nas amostras de protótipos de pilhas térmicas⁶¹ e em experimentos com o catodo de CaCrO_4 no eletrólito de LiCl-KCl relatados na bibliografia³⁴.

Na amostra do ensaio com leitura do potencial em circuito aberto, apresentada na figura 5.34, foram identificados dois óxidos: LiFeO_2 e FeFe_2O_4 , apresentados respectivamente pelas fichas catalográficas 041-0174 e 019-0629 (JCPDS)⁹⁴. A presença destes óxidos supostamente é devida ao acondicionamento e manipulação da amostra, de natureza higroscópica, na atmosfera ambiente. Provavelmente a grande quantidade de eletrólito e grafite presente na amostra prejudicou a sensibilidade qualitativa da análise, visto que não foram detectados outros compostos nem mesmo o Li_2S , principal produto da redução eletroquímica.

Na análise de outra amostra mostrada na figura 5.35, referente a um ensaio voltamétrico com leitura de corrente, a presença do Li_2S pode ser considerada, porém em pequenas quantidades. A verificação através da ficha catalográfica 023-0369 (JCPDS)⁹⁴ do Li_2S relativo ao posicionamento do pico principal revela uma proximidade com o pico característico do grafite. O pico secundário de maior importância também concorre com o grafite e os demais picos apresentaram-se com baixa intensidade.

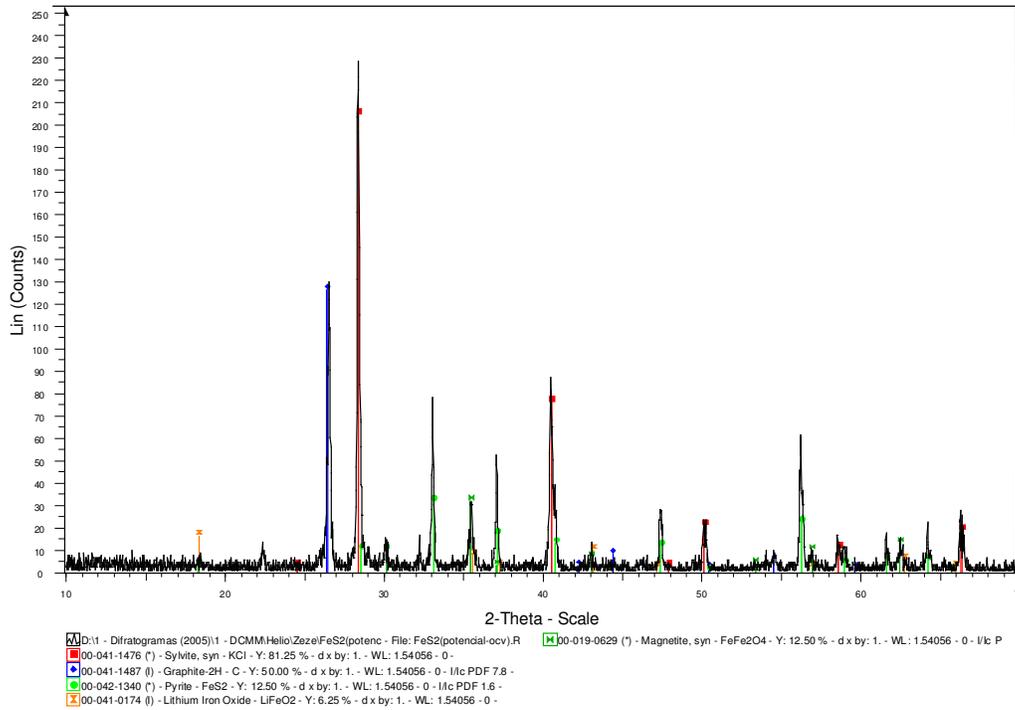


Figura 5.34 - Difratoograma do eletrodo de FeS₂ após um ensaio em circuito aberto.

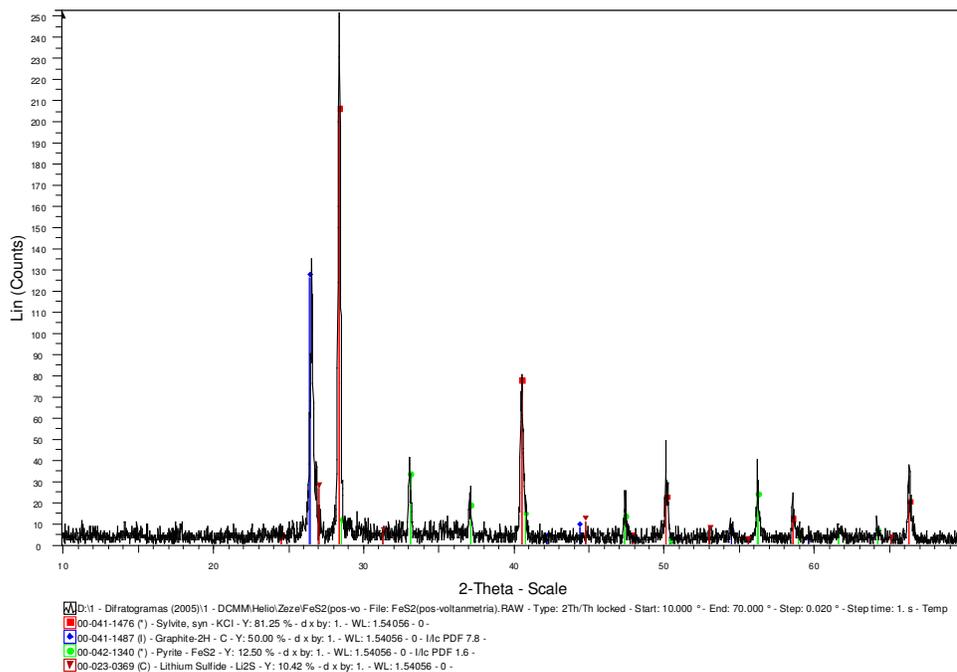


Figura 5.35 – Difratoograma do eletrodo de FeS₂ após a voltametria.

Para aumentar a sensibilidade da técnica novas varreduras foram realizadas concentrando-se na faixa dos compostos de interesse. Um espectro típico, com faixa de varredura de 17 a 67,5 e leitura em passos de 0,02 s / 4 s, é mostrado na figura 5.36. Realmente neste difratograma aparece uma série de novas identificações além dos compostos detectados anteriormente: FeS_2 , grafite auxiliar e KCl . De forma similar ao exposto na figura 5.34, foram identificados diversos óxidos: Fe_2O_3 , LiFe_5O_8 , Li_5FeO_4 , KFeO_2 ; além de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e K_2SO_4 , provavelmente devido a elevada higroscopicidade da amostra. No entanto o principal polissulfeto intermediário, Li_2FeS_2 (fase X), não foi detectado embora tenha sido identificado nos exames por microscopia eletrônica de varredura através dos cristais com morfologia característica acicular (figuras 5.29 – 5.33). Tanto neste caso, como na comprovação de outros polissulfetos, a revisão bibliográfica apresenta resultados controversos em análises por difração de raios X^{69,73}.

Cabe notar a presença de FeS , caracterizado através da ficha catalográfica 037-0477 (JCPDS)⁹⁴, provável intermediário no mecanismo de redução eletroquímica⁶⁷.

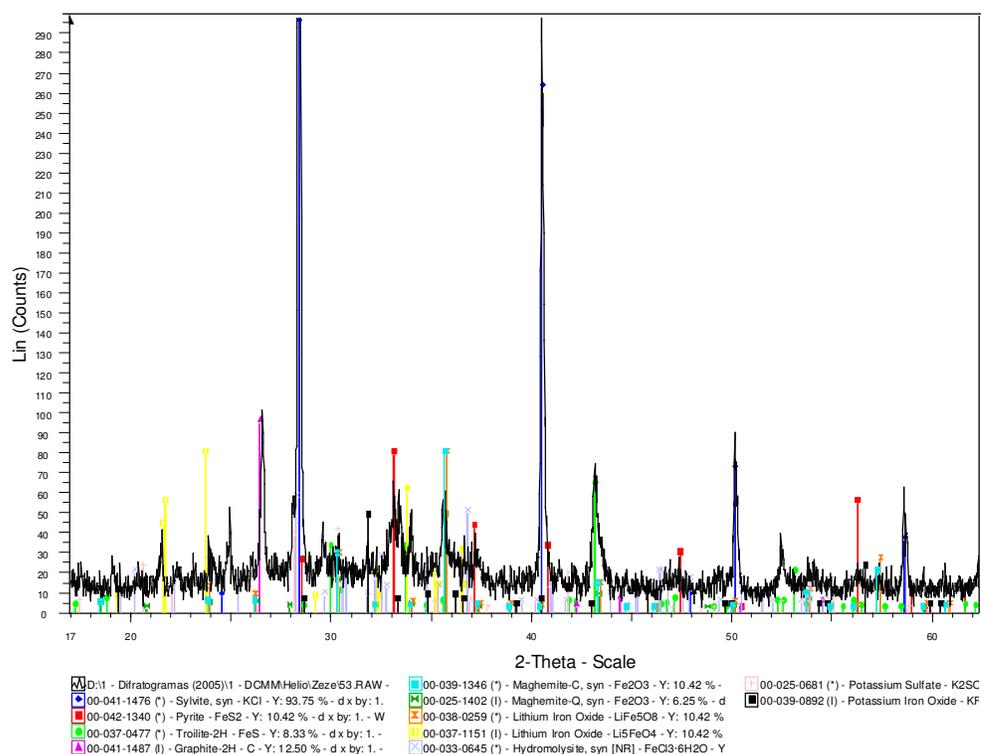


Figura 5.36 - Difratograma do eletrodo de FeS_2 após a voltametria do ensaio 53 (739 K).

5.5.2 Amostras dos ensaios de pilhas térmicas

Os exames microscópicos da seção transversal de células extraídas de pilhas térmicas permitiu a identificação de camadas com morfologias diferentes. A micrografia do sistema eletroquímico Li/KCl-LiCl/FeS₂ na figura 5.37 mostra quatro camadas distintas correspondentes aos materiais: anódico, eletrolítico, catódico e termítico; além de uma camada na interface catódica. Na primeira camada, relativa ao anodo, foi identificada a presença de ferro metálico, que atua como espessante devido à fusão do lítio na temperatura operacional. No eletrólito a mistura eutética LiCl-KCl apresenta-se conjuntamente com o espessante MgO, que tem como função principal ajustar a viscosidade da mistura fundida. Na camada catódica observa-se a matéria-prima não reagida: FeS₂, a mistura eutética e o espessante SiO₂; além dos compostos das reações eletrocatódicas. A camada de termita é composta de ferro metálico com elevada área superficial e KClO₄.

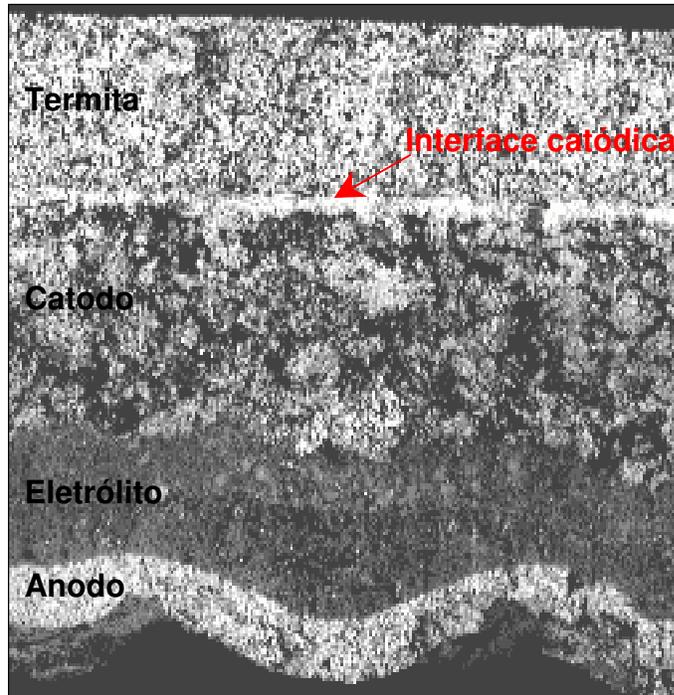


Figura 5.37 - Micrografia da seção transversal da célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS₂ após operação com a identificação dos componentes eletródicos e da interface catódica. 50 X.

Uma pesquisa detalhada na interface catódica identificou cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li_2FeS_2 (figura 5.38). Cabe ressaltar que o mapeamento elemental nesta interface comprovou a ausência de compostos envolvendo os elementos potássio e cloro.

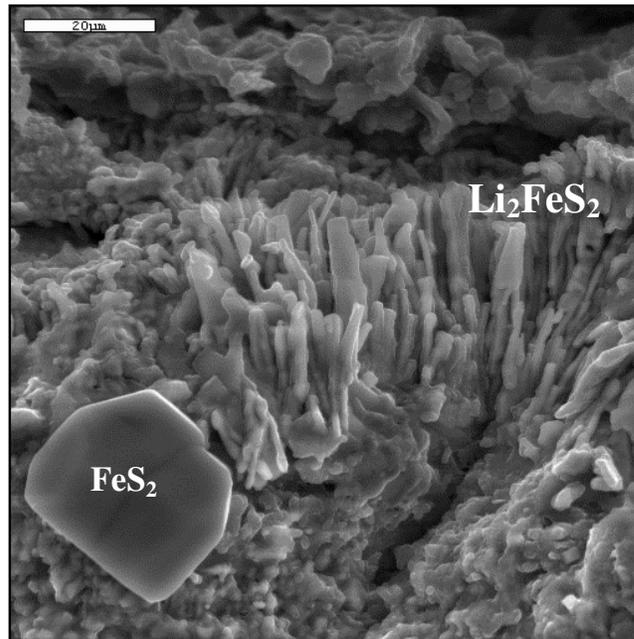


Figura 5.38 - Micrografia da interface catódica com a identificação de um grão de FeS_2 e de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li_2FeS_2 . 2000 X.

O estudo de células submetidas a diversas drenagens de corrente, comprovou a influência da densidade de corrente na formação e orientação das acículas de Li_2FeS_2 . Na condição de teste mais branda com $1,2 \text{ kA m}^{-2}$, figura 5.39, o composto Li_2FeS_2 consiste de estruturas aciculares dispersas sem orientação preferencial numa matriz possivelmente composta de dissulfeto de ferro e eletrólito.

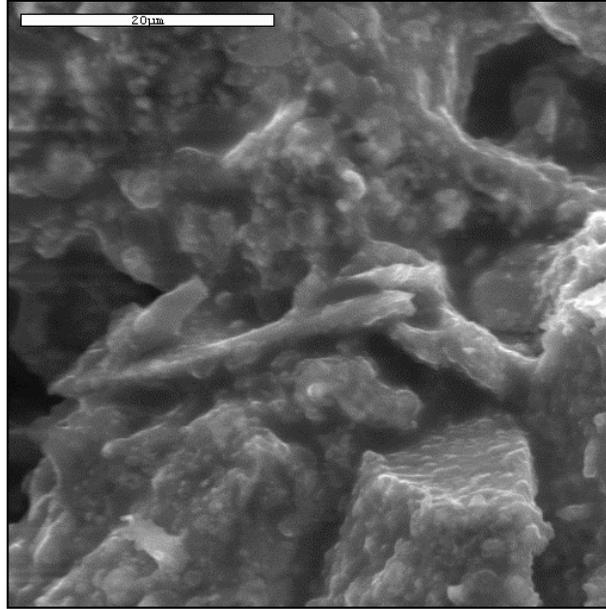


Figura 5.39 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS₂ após drenagem de corrente de 1,2 kA m⁻². Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li₂FeS₂. 2000 X.

As figuras 5.40 a 5.42 mostram as interfaces de células obtidas de protótipos submetidos as seguintes densidades de corrente: 2,4; 4,5 e 9,7 kA m⁻². Os ensaios tiveram duração de 60 s e provavelmente o sistema não foi submetido a drenagem de energia máxima. Com o aumento da densidade de corrente as estruturas aciculares tornam-se mais perceptíveis e assumem uma orientação preferencial de crescimento. A análise química por EDS geral desta região revelou a ausência de potássio e cloro, indicando a possibilidade da ocorrência do composto Li₂FeS₂.

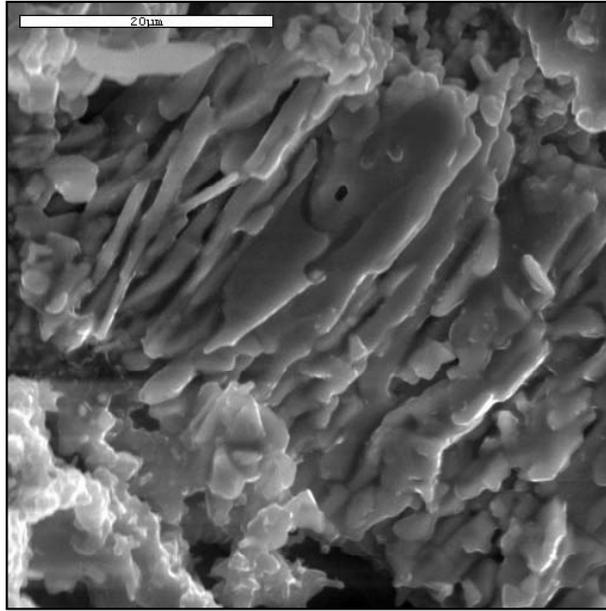


Figura 5.40 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS₂ após drenagem de corrente de 2,4 kA m⁻². Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li₂FeS₂. 2000 X.

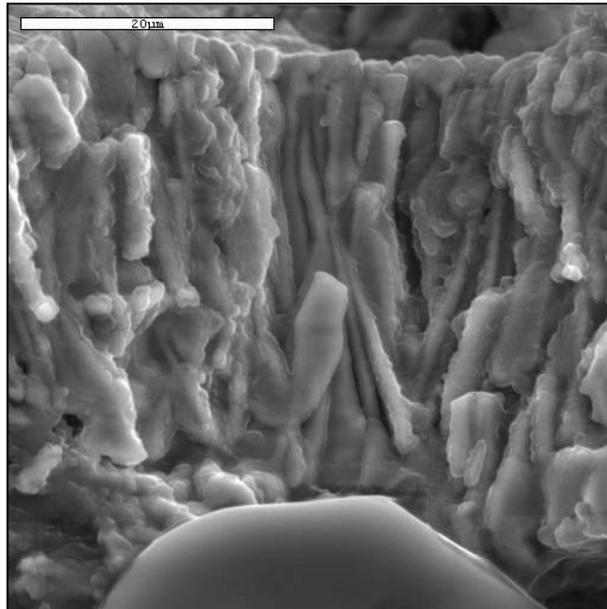


Figura 5.41 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS₂ após drenagem de corrente de 4,5 kA m⁻². Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li₂FeS₂. 2000 X.

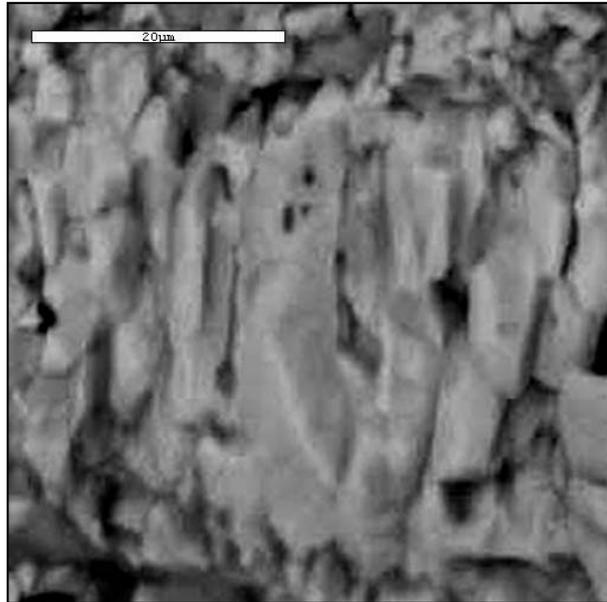


Figura 5.42 - Micrografia da interface catódica de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS₂ após drenagem de corrente de 9,7 kA m⁻². Detalhe da identificação de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li₂FeS₂. 2000 X.

A análise por difração de raios X foi realizada na célula completa, já que as diversas camadas sinterizadas não permitiram a separação das fases. Nesta técnica nenhuma particularidade foi identificada nas amostras de diferentes densidades de corrente, um difratograma típico é apresentado na figura 5.43. Como o sistema não foi submetido à drenagem de energia máxima provavelmente os compostos intermediários e os produtos finais do mecanismo eletroquímico apresentam-se numa pequena proporção em relação aos componentes primários.

Os padrões de identificação dos picos do dissulfeto de ferro e do cloreto de potássio, respectivamente, nas fichas catalográficas: 042-1340 (JCPDS)⁹⁴ e 041-1476 (JCPDS)⁹⁴, estão em concordância com as análises anteriores (figura 5.34 – 5.36). Da mesma forma o eletrólito foi caracterizado apenas pelo KCl, já que o LiCl não foi detectado nas análises, em concordância com os dados bibliográficos^{15,67}. A presença de FeS, caracterizado através da ficha catalográfica 037-0477 (JCPDS)⁹⁴, também apresentou o mesmo padrão do difratograma da figura 5.36.

Dois tipos de espessantes são utilizados para controle da viscosidade do eletrólito e da mistura catódica: MgO e SiO₂, identificados respectivamente pelas fichas 45-0946 e 46-1045 (JCPDS)⁹⁴. Estes compostos proporcionam o aumento da viscosidade das misturas eletrolíticas no estado fundido e provavelmente não participam do mecanismo eletroquímico.

O principal produto da redução eletroquímica, Li₂S, foi caracterizado pelo mesmo padrão de ficha catalográfica 023-0369 (JCPDS)⁹⁴ apresentado na figura 5.35. Cabe notar que nesta análise tanto o pico principal como o secundário de maior intensidade, respectivamente em 26,980 e 44,780 na escala do eixo X, apresentaram melhor identificação devido a ausência de grafite.

A comprovação dos polisulfetos intermediários em análises por difração de raios X apresenta resultados controversos na bibliografia^{69,73}. De modo semelhante aos ensaios anteriores com células da voltametria também aqui nesta análise não foram alcançados os resultados esperados. Por exemplo, o composto Li₃Fe₂S₄ (fase Z), freqüentemente citado na literatura, não foi detectado nos ensaios. Este composto, dependendo das condições operacionais, pode continuar reagindo com a formação de Li₂FeS₂ seguida da geração dos produtos eletródicos finais, Li₂S e Fe.

O principal polissulfeto intermediário, Li₂FeS₂ (fase X), foi detectado apenas como provável. No entanto os exames por microscopia eletrônica de varredura comprovaram a presença deste composto através dos cristais com morfologia característica acicular (figuras 5.38 – 5.42). Cabe notar que os dados cristalográficos do Li₂FeS₂ apresentados na ficha catalográfica 036-1088 (JCPDS)⁹⁴ foram calculados por Tomczuk et al.⁶⁷ referentes ao artigo sobre o equilíbrio eletroquímico entre as fases do diagrama ternário Li-Fe-S do eletrodo de FeS₂ no eletrólito LiCl-KCl. As análises por difração de raios X foram realizadas em células submetidas a diversas densidades de corrente, porém com uma drenagem de energia acima de 98 % da capacidade operacional do sistema eletroquímico, numa faixa de temperatura de 673 a 723 K. Os próprios autores relatam que apenas os picos de maior intensidade foram detectados por DRX e a ocorrência do Li₂FeS₂ é confirmada por microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização do composto LiK₆Fe₂₄S₂₆Cl (fase J), possivelmente formado numa etapa paralela ao mecanismo eletroquímico principal, também revela aspectos polêmicos. A composição química e a morfologia deste composto pouco conhecido é análogo ao mineral *djerfisherite*, identificado pela primeira vez em 1966 em alguns meteoritos⁷¹. Os dados cristalográficos do

$\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ apresentados na ficha catalográfica 032-0585 (JCPDS)⁹⁴ foram calculados por Tani, B.¹⁰³ e confirmados através da caracterização do composto sintetizado⁷³. Nesta pesquisa considerou-se sua presença provável através da concordância de alguns picos da referida ficha catalográfica. Em estudos voltamétricos de eletrodos de FeS a formação eletroquímica deste composto é bem aceita^{59,70}. Na reação catódica do FeS_2 alguns autores^{58,67} sugerem uma conversão química do Li_2FeS_2 com a participação do eletrólito para a formação do $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$. No entanto Saboungi et al.⁵⁹ propõe um mecanismo eletroquímico e caracteriza este composto tanto por difração de raios X como por metalografia.

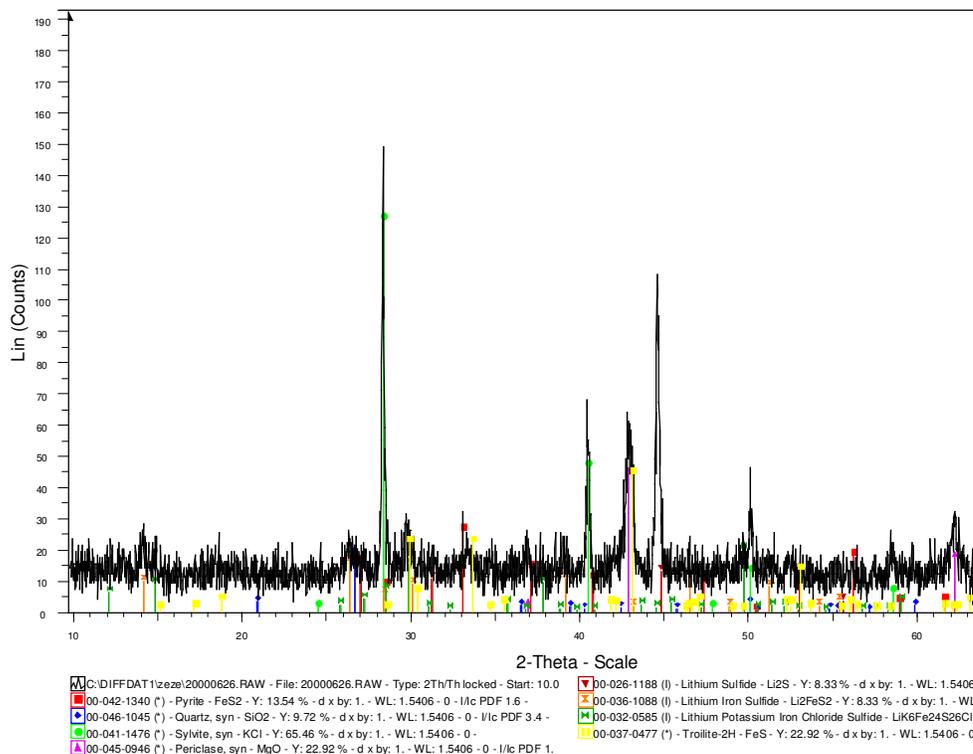


Figura 5.43 – Difratograma de uma célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS_2 após drenagem de corrente.

A caracterização dos produtos reacionais e o estabelecimento da estequiometria exata dos polissulfetos não é trivial, dependendo de parâmetros intrínsecos e extrínsecos ao processo eletroquímico. Conforme apresentado anteriormente na tabela 3.1, existem discrepâncias entre as várias proposições apresentadas na revisão bibliográfica, dependendo tanto das condições experimentais como das técnicas analíticas empregadas na identificação destes compostos. Devido às características específicas da amostra e dos compostos formados a determinação analítica em geral deve ser realizada por uma combinação de técnicas.

A caracterização realizada em dois tipos de amostras de procedências distintas: dos ensaios polarográficos e de protótipos de pilhas térmicas, forneceu dados relevantes na proposta de um mecanismo catódico. A difração de raios X identificou em ambos os casos: o composto catódico FeS_2 , o KCl do eletrólito e o intermediário FeS . Nas células de pilhas térmicas a presença de Li_2S foi confirmada e o $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ apareceu como provável composto formado numa reação paralela com participação do eletrólito.

O principal polissulfeto intermediário, Li_2FeS_2 , foi identificado nas micrografias em ambos os ensaios, com a formação de cristais de hábito acicular. As agulhas de Li_2FeS_2 tendem a apresentar orientação cada vez mais definida com o aumento da densidade de corrente como ocorre normalmente em eletrodos de hábito acicular. Este fato é mostrado claramente nas células de protótipos de pilhas térmicas submetidos a diversas condições energéticas. No caso das amostras dos ensaios voltamétricos a natureza morfológica dos eletrodos de FeS_2 , na forma de pó compactado, proporciona uma distribuição secundária de corrente altamente inhomogênea, assim o direcionamento das acículas localmente pode estar desorientado caoticamente.

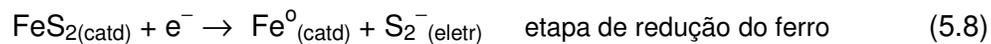
5.6

Proposta e validação do modelo eletroquímico

O balanço de massa do processo eletródico pode ser escrito simplificadamente como:

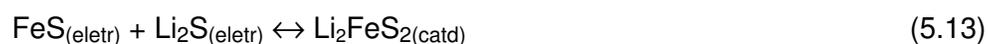
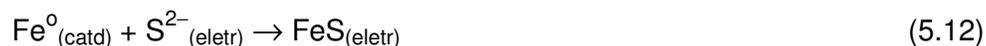


Naturalmente este balanço de massa deve ser decomposto em pelo menos uma etapa onde um elétron é trocado, isto de acordo com os resultados descritos no item 5.4. A proposta aqui é, usando-se a Navalha de Occram (*Pluralitas non est ponenda sine neccesitate*), i.e., um dos mecanismos simples para o processo de eletrodo pode ser proposto como:



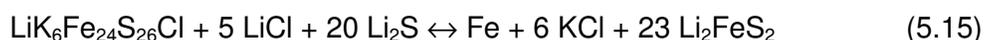
e aqui, a priori, tanto a etapa de redução do ferro, como a de oxidação de enxofre, podem ser consideradas como controladoras. Não obstante, sendo a redução um processo heterogêneo, admite-se aqui que seja esta realmente a etapa lenta do mecanismo.

Além desse mecanismo, que pode ser considerado como rota principal de reação, a presença de um elenco de intermediários, obriga a proposição de algumas reações laterais. Entre elas, espelho dos estudos de caracterização com a constatação da presença de FeS, Li₂FeS₂ e LiK₆Fe₂₄S₂₆Cl nos sistemas estudados, propõe-se:



A caracterização por microscopia eletrônica de varredura do polissulfeto Li_2FeS_2 em células de pilhas térmicas demonstrou uma correlação entre a concentração do composto e a densidade de corrente aplicada. No entanto, a elevada reversibilidade da reação (5.13) e a drenagem de energia em limites inferiores a exaustão da célula indicam que a formação deste composto não interfere significativamente na cinética eletroquímica.

Os produtos finais da reação eletroquímica, Li_2S e Fe , o sulfeto de ferro e os compostos das reações de inserção de lítio provavelmente apresentam um mecanismo de decomposição química e eletroquímica além de uma possível solubilização destes produtos no eletrólito. Saboungi et al.⁵⁹ relata que as fases formadas dependem da temperatura e da composição da solução. A adição de FeCl_2 e Li_2S ao eletrólito fundido revela a formação de três fases distintas: antes da saturação da solução com Li_2S o precipitado formado é composto apenas de FeS , formado quimicamente, e próximo ao ponto de saturação dois outros polissulfetos foram identificados, Li_2FeS_2 e $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$. Os autores sugerem a seguinte reação de equilíbrio entre estes dois polissulfetos:



Em temperaturas superiores a 673 K e com o aumento da concentração de sulfeto na solução a conversão é favorecida no sentido da formação de Li_2FeS_2 . Esta reação influencia também na composição do eletrólito. Em altas temperaturas e mantendo-se as atividades de LiCl e Li_2S suficientemente elevadas a formação do composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ pode ser minimizada. Em eletrodos de FeS , em temperaturas inferiores a 746 K, foi estabelecido um equilíbrio entre $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, Li_2S e Fe no eletrólito de LiCl-KCl , porém a formação do $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ é referenciada como uma conversão química do composto Li_2FeS_2 . Esta reação química é considerada de cinética lenta e o composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ sempre aparece como uma fase minoritária⁷³.

A formação eletroquímica do composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ pelo mecanismo da equação (5.14) dificulta a difusão iônica sendo este composto considerado como um fator limitante da vida útil de pilhas térmicas.

De modo esquemático o modelo eletroquímico do eletrodo de dissulfeto de ferro no eletrólito de LiCl-KCl em relação ao anodo de lítio é descrito na figura 5.44, onde as reações do mecanismo proposto encontram-se descritas nas respectivas interfaces.

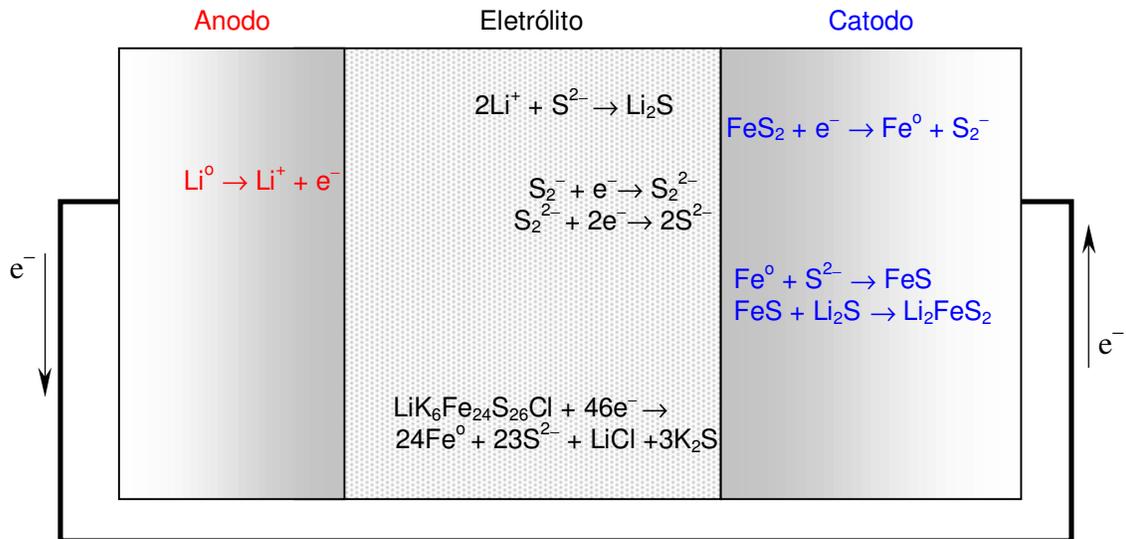


Figura 5.44 – Diagrama esquemático das interfaces eletrocatalíticas da célula Li/FeS₂.

A avaliação dos dados cinéticos descritos nesta pesquisa e do modelo eletroquímico proposto revelam que o eletrodo de dissulfeto de ferro possui um desempenho energético promissor, suportando elevadas taxas de drenagem de corrente e com possibilidade de aplicação em sistemas eletroquímicos reversíveis.