

CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS DE FeS₂

Maria José Panichi Vieira, Bruno Vinícius da Fonseca Lima Amorim, Luis Felipe Martins Valverde, Mirna Tamiozzo da Costa Rupp¹, Hélio Marques Kohler²

¹Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – Grupo de Química, Av. das Américas, 28.705 – Guaratiba, 23020-470, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: rmirna@ipd.eb.mil.br

²Pontifícia Universidade Católica - Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Rua Marquês de São Vicente 225 – Gávea, 224543-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: kohler@dcmm.puc-rio.br

RESUMO

A análise de células do sistema eletroquímico Li/FeS₂ obtidas de pilhas submetidas a diferentes drenagens de energia fornece importantes subsídios para a identificação e caracterização morfológica dos componentes catódicos e dos produtos das reações eletrocátódicas.

O dissulfeto de ferro é amplamente empregado como despolarizante disperso em eletrólitos de sais fundidos em pilhas ativadas termicamente. A principal característica deste sistema é a alta densidade de energia em comparação aos sistemas tradicionais.

As amostras analisadas foram provenientes de protótipos submetidos a ensaios de potencial versus tempo com valores de densidade de corrente na faixa de 0,6 a 9,7 kA/m², mantendo-se constantes os demais parâmetros que influenciam o processo eletroquímico, especialmente a carga térmica. A elevada reatividade e a natureza higroscópica dos materiais eletródicos tornaram necessário que a remoção das células das pilhas, o exame macroscópico e a preparação das amostras fossem executados em ambiente de atmosfera controlada, sendo a temperatura mantida na faixa de 15^oC e a umidade relativa do ar inferior a 5%.

A difração de raios X identificou a matéria-prima não reagida e os produtos das reações eletrocátódicas, tais como: FeS₂, KCl, SiO₂, MgO, FeS, Li₂FeS₂ (Fase X) e LiK₆Fe₂₄S₂₆Cl (Fase J). O microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDS) permitiu a identificação dos elementos presentes e a caracterização morfológica das diversas camadas presentes. A imagem da seção transversal da célula eletroquímica de pilhas ensaiadas, com aumento de 50 vezes, mostrou quatro camadas correspondentes ao material anódico, eletrolítico, catódico e térmico.

O exame microscópico com maior aumento na faixa do material catódico caracterizou os compostos LiK₆Fe₂₄S₂₆Cl (Fase J), similar ao mineral *djerfisherite*, e Li₂FeS₂ (Fase X) considerados como os principais intermediários da reação catódica. A caracterização de células eletroquímicas de FeS₂ permite o levantamento dos mecanismos reacionais relevantes e a avaliação da influência destes na cinética eletroquímica.

Palavras-chave: pirita; sais fundidos; pilhas térmicas.

INTRODUÇÃO

O comportamento eletroquímico do dissulfeto de ferro vem apresentando crescente interesse devido as excelentes características catódicas, aliando requisitos de ótima performance, baixos custos operacionais e nível tóxico baixo. Nos últimos anos, devido à crise energética mundial tem-se observado um aumento notável de interesse em sistemas eletroquímicos avançados. O dissulfeto de ferro vem sendo aplicado como material alternativo em sistemas de elevado grau tecnológico, por exemplo, como 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 [Rupp et al., 1999].

Em meados da década de 70 aparecem os primeiros relatos da utilização do dissulfeto de ferro como catodo de sais fundidos para pilhas ativadas termicamente. Pilhas térmicas são sistemas eletroquímicos especiais, não recarregáveis e inertes nas condições ambientes. Dois elementos eletroquímicos, o catodo e o anodo, estão posicionados faceando um eletrólito que, fora da faixa operacional de trabalho da pilha, está no estado sólido e inerte. O acionamento 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.

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 spin [Vieira, 1998].

As características peculiares deste sistema eletroquímico especial propiciam uma série de aplicações em artefatos militares, aeroespaciais e operações emergenciais, tais como: energia de bordo para acionamento, guiagem e controle de mísseis; energia suplementar de missões espaciais e satélites; partida de motores de aeronaves, carros de combate e salvamento em ambiente polar; ativação de dispositivos de acionamento automático em pára-quadras e em assentos ejetáveis; energia de emergência em indústrias, principalmente em sistemas automatizados de plantas petroquímicas, oleodutos e reatores nucleares [Dagarin et al., 1986].

Dentre os sistemas eletroquímicos de sais fundidos as células de dissulfeto de ferro apresentam-se como uma das mais promissoras opções de comercialização em pilhas. O mecanismo catódico do dissulfeto de ferro envolve a formação de diversas fases intermediárias através de uma sequência de reações químicas e eletroquímicas. A estequiometria dos polisulfetos formados é de difícil caracterização, sendo observada grande divergência na literatura.

O objetivo deste trabalho é analisar células do sistema eletroquímico $\text{Li}/\text{LiCl-KCl}/\text{FeS}_2$ obtidas de pilhas térmicas submetidas a diferentes drenagens de energia através da identificação e caracterização morfológica dos componentes catódicos e dos produtos das reações eletrocátodicas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram provenientes de protótipos de pilhas térmicas submetidos a ensaios de potencial versus tempo com valores de densidade de corrente na

faixa de 0,6 a $9,7 \text{ kA/m}^2$ mantendo constante os demais parâmetros que influenciam o processo eletroquímico, especialmente a carga térmica.

Os materiais anódicos utilizados no sistema Li/FeS_2 podem ser lítio puro ou ligas de lítio. No caso analisado o lítio puro é imobilizado com 80 % de ferro metálico em peso, que atua como espessante, devido a fusão do lítio metálico na temperatura operacional da pilha.

Os eletrólitos das pilhas térmicas são materiais sólidos a temperatura ambiente e que apresentam transições de fase. A ativação do sistema pirotécnico eleva rapidamente a temperatura interna, fazendo surgir uma fase fluida de características altamente iônicas com excelente condutividade, de forma a gerar sistemas com correntes significativamente altas e baixa resistência interna. O eletrólito utilizado em nossos estudos é composto de uma mistura eutética de LiCl e KCl que apresenta ponto de fusão em 352°C e condutividade com valores superiores a 100 Sm^{-1} . No sistema Li/FeS_2 o eletrólito é compactado juntamente com um espessante com elevada área superficial. O espessante utilizado, MgO , tem como função principal ajustar a viscosidade da mistura fundida, não permitindo o contato entre células diferentes e, conseqüentemente, curtos-circuitos internos.

O material catódico deve ser misturado ao eletrólito de forma que, durante o funcionamento da pilha este se dissolva na mistura, aumentando a condutividade elétrica. A mistura catódica da célula analisada é composta pelo dissulfeto de ferro incorporado a uma mistura de eletrólito e espessante, sílica pirogênica de alta superfície específica, para controle da viscosidade durante a operação da pilha. O ajuste adequado desta composição influencia o comportamento eletroquímico do sistema, já que deve-se levar em conta além da estequiometria da reação principal, a ocorrência de diversas reações paralelas, o controle de viscosidade, a formação de compostos isolantes e a condutividade do sistema.

As pilhas térmicas requerem para o seu funcionamento um sistema pirotécnico, cujo objetivo é a ignição e a manutenção do calor durante o tempo de operação projetado. Este sistema é constituído basicamente por três elementos: a espoleta elétrica, o rastilho propagador e a termita. O acionamento é feito pela espoleta elétrica que detona os rastilhos propagadores, proporcionando a queima do conjunto de termitas colocadas entre as células. A termita é o principal componente do sistema pirotécnico com a função de gerar calor suficiente para fundir o eletrólito, desencadeando as reações eletroquímicas, e mantê-lo no estado fluido durante o período operacional. Em função

da estabilidade térmica do FeS_2 , a temperatura do sistema é da ordem de 500°C e o misto térmico utiliza como oxidante o KClO_4 e como combustível o Fe metálico. Para valores superiores a 550°C ocorre a decomposição térmica do dissulfeto de ferro formando sulfeto de ferro e vapor de enxofre, sendo que este vapor pode reagir exotermicamente com o material anódico causando um desequilíbrio térmico, ocasionando sérios danos ao sistema operacional da pilha.

A ativação e a obtenção dos resultados dos protótipos foram realizados através de um sistema de aquisição de dados computadorizado composto por uma unidade central de processamento e visualização dos dados acoplada a uma unidade de aquisição e controle, contendo os condicionadores dos sinais de tensão, o circuito de disparo e uma carga dinâmica capaz de manter uma corrente constante e independente do potencial aplicado.

A análise de células dos sistemas eletroquímicos retiradas de pilhas submetidas a diferentes drenagens de energia permitiu a identificação e a caracterização morfológica dos componentes e dos produtos das reações eletrocátodicas. Devido a elevada reatividade e a natureza higroscópica dos materiais eletródicos tornou-se necessário que a remoção das células das pilhas, o exame macroscópico e a preparação das amostras fossem executados em ambiente de atmosfera controlada, sendo a temperatura mantida na faixa de 15°C e a umidade relativa do ar inferior a 5%.

O preparo das amostras consistiu na desmontagem da pilha térmica e na separação das células eletroquímicas. Devido ao alto grau de sinterização apresentado após a operação da pilha não foi possível a separação dos componentes eletródicos, bem como do material pirotécnico, componentes de uma célula unitária. As técnicas qualitativas que apresentaram os melhores resultados foram: a análise por energia dispersiva de raios X para a caracterização dos elementos e a difração de raios X para a identificação dos produtos resultantes do processo eletrocátodico. As células eletroquímicas foram moldadas em geral até atingir a granulometria adequada em atmosfera controlada.

Para a caracterização morfológica as amostras foram selecionadas após o exame macroscópico de células fracionadas nas quais a integridade das diferentes camadas manteve-se preservada. A face interna, apresentando as diversas interfaces de interesse, foi metalizada com carbono sob vácuo. Devido a alta higroscopicidade dos materiais presentes a análise por microscopia eletrônica de varredura, onde a amostra é

acondicionada à vácuo, foi a única técnica microscópica empregada, mesmo para aumentos na faixa de 50x de magnitude. As micrografias obtidas por elétron retroespalhado apresentaram o melhor contraste das camadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação global da célula Li/FeS_2 pode ser descrita como demonstrado na equação 1 [Guidotti, 1995].



Na reação anódica ocorre a oxidação do lítio, sendo que o ferro metálico atua apenas como espessante não reagindo eletroquimicamente. O mecanismo catódico, preponderante na performance eletroquímica, se processa em várias etapas envolvendo reações químicas e eletroquímicas. Estudos voltamétricos realizados por Kam e Johnson [1980] revelam que além do ferro, também o enxofre reage eletroquimicamente originando diversos polisulfetos intermediários. Cabe ressaltar que no dissulfeto de ferro o estado de oxidação apresentado pelo ferro é (II), com o enxofre na forma do polisulfeto S_2^{2-} .

Na micrografia da superfície eletrocátodica de células não disparadas, a pirita (FeS_2) aparece como partículas discretas em uma matriz de eletrólito. As análises químicas realizadas revelam o elevado grau de pureza da matéria-prima, não sendo constatada nenhuma impureza significativa.

As reações intermediárias e os compostos envolvidos no processo de redução eletroquímica são influenciados por diversos parâmetros relacionados principalmente com o material catódico, além das condições de descarga e da temperatura operacional. A análise do difratograma identificou as matérias-primas não reagidas, FeS_2 , KCl , SiO_2 e MgO ; e os produtos das reações eletrocátodicas, tais como: FeS , Li_2FeS_2 (Fase X), $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ (Fase J).

A micrografia da seção transversal da célula eletroquímica de pilhas ensaiadas, conforme ilustrado na figura 1, mostra quatro camadas correspondentes aos materiais: anódico, eletrólito, catódico e termítico.

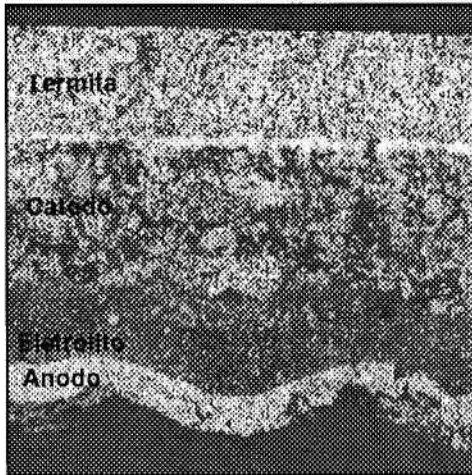
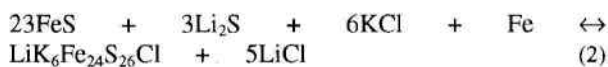


Figura 1: Micrografia da célula eletroquímica após operação (50 x).

O exame microscópico com maior aumento na faixa do material catódico permitiu identificar o composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ (Fase J), formado possivelmente através de uma reação química com a participação do eletrólito, conforme proposto na equação 2. Segundo Mrazek e Battles [1977] a composição química e a morfologia deste composto pouco conhecido é análogo ao mineral djerfisherite, identificado pela primeira vez em 1966 em alguns meteoritos. A caracterização deste composto, sintetizado por Tomczuk et al. [1982], permitiu a confirmação da similaridade das estruturas. A formação do composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ dificulta a difusão iônica podendo ser então um dos fatores limitantes no tempo de vida útil da célula.



A micrografia da interface do material catódico com a termita, mostrado na figura 2, caracteriza a formação de uma camada relativa ao composto Li_2FeS_2 (Fase X), apresentando cristais com morfologia característica acicular.

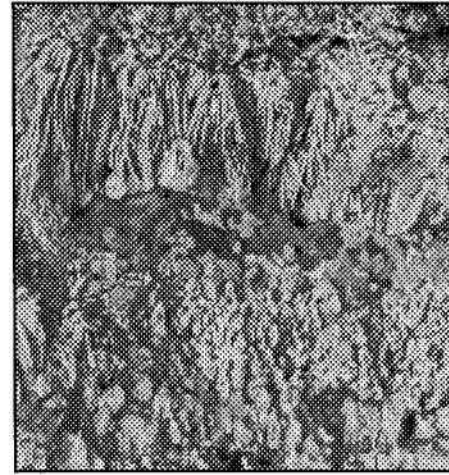


Figura 2: Micrografia da interface catódica (2000x).

Dentre os diversos polisulfetos citados na literatura a fase X (Li_2FeS_2) é sem dúvida a mais referenciada [Guidotti, 1995]. Com valores de densidade de corrente adequados este composto continua reagindo proporcionando a formação de Li_2S e Fe, considerados como produtos finais da reação. A morfologia dos cristais, especialmente a espessura das agulhas formadas, pode ser correlacionada com a drenagem de corrente aplicada. Pesquisas posteriores com células em densidade de corrente mais elevadas serão realizadas com o intuito de caracterizar a importância desta camada no desempenho energético da pilha térmica.

CONCLUSÕES

A cada dia cresce a demanda por sistemas eletroquímicos primários que permitam a elevada drenagem de densidade de energia com alto grau de confiabilidade. As pilhas térmicas vêm se mostrando uma alternativa bastante promissora para atender a esses requisitos em aplicações específicas.

Atualmente o FeS_2 constitui um dos materiais catódicos mais empregados em sistemas eletroquímicos de sais fundidos. A análise de células do sistema eletroquímico Li/FeS_2 obtidas de pilhas submetidas a diferentes drenagens de energia fornece importantes subsídios para a identificação e caracterização morfológica dos componentes catódicos e dos produtos das reações eletrocátodicas.

A caracterização de diversos compostos, especialmente, Li_2FeS_2 (Fase X) e $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ (Fase J) permite o levantamento dos mecanismos reacionais relevantes, demonstrando a ocorrência de várias etapas intermediárias.

REFERÊNCIAS

- Dagarin, B.P., Van Ess, J.S. and Marcoux, L.S. Galileo; Probe Battery Systems Design. Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., v. 3, p. 1565, 1986.
- Guidotti, R.A.; Thermal batteries: A technology review and future directions. Proc. 27th International SAMPE Technical Conf., p. 807, 1995.
- Kam, K.W. and Johnson, K.E.; Cyclic Voltammetry of Li_2S , FeS and FeS_2 in LiCl-KCl Eutetic Melt. J. Electroanal. Chem., v. 15, p. 53, 1980.
- Mrazek, F.C. and Battles, J.E.; Electrochemical Formation and Chemical Characterization of a Djerrfisherite. J. Electrochemical Society v. 124, n°. 10, p. 1556, 1977
- Rupp, M.T.C., Vieira, M.J.P., Kohler, H.M.; Performance de Pilhas Térmicas em função da densidade de corrente. XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 132, 1999.
- Tomczuk, Z., Tani, B., Otto, N.C., Roche, M.F. and Vissers, D.R.; Phase relationships in positive electrodes of high temperature $\text{Li-Al/LiCl-KCl/FeS}_2$ cells. J. of the Electrochemical Society V. 129, n°. 5, p. 925, 1977
- Vieira, M.J.P.; Eletroquímica da redução do cromato de cálcio. Dissertação de Mestrado, PUC- RJ, 1998.