

Cathodic Behaviour of Pyrite With Molten Salts Electrolyte

M.J.P. Vieira^{*}, M.T.C. Rupp, H.M. Kohler[#]

*Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – Grupo de Química, Av. das Américas,
28.705 – Guaratiba, 23020-470, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

*[#] Pontifícia Universidade Católica - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia,
R. Marquês de São Vicente 225 – Gávea, 224543-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

Received 9 September 2002; accepted 24 October 2002

Abstract

Iron disulphide molten salt electrochemical cells are among the most promising technological options for batteries. The electrochemical behaviour of pyrite allies excellent cathodic characteristics to optimal performance and low operational costs. The cathodic iron disulphide mechanism involves many processes, encompassing from polysulphides formation to the reduction of iron to the metallic state. The use of X-ray diffraction together with scanning electronic microscopy analysis on cells of the Li/KCl-LiCl/FeS₂ system made possible to identify intrinsic and extrinsic parameters to the electrochemical process involved in the establishment of the polysulphides stoichiometry. It is necessary to note that the augmentation of the cell's internal resistance and loss of electrical capacity are directly related with the formation of these same substances. Researches in the electrochemistry of these phenomena aim to elucidate the cathodic interphase processes and the effect of every reaction in the global mechanism.

Keywords: pyrite; molten salts; thermal batteries.

Introdução

O comportamento eletroquímico da pirita vem apresentando crescente interesse devido as excelentes características catódicas, aliando requisitos de ótima performance e baixos custos operacionais, destacando-se o nível tóxico baixo e a facilidade de obtenção e manuseio. O dissulfeto de ferro pode ser obtido pela purificação da pirita mineral ou por métodos químicos na forma de pó. Nos

^{*} Corresponding author. E-mail address: pmaria@ipd.eb.mil.br

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 [1]. Várias pesquisas dedicam-se a aplicação destas células em veículos elétricos e híbridos alcançando índices de emissão zero [2]. Recentemente o par eletroquímico Li/FeS₂ vem sendo testado em novas configurações com diversos eletrólitos, especialmente com polímeros orgânicos [3].

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 [4]. 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 a 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 °C) e grande resistência à exposição de cargas dinâmicas como choque, vibração, aceleração e spin.

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-quedas e em assentos ejetáveis; energia de emergência em indústrias, principalmente em sistemas automatizados de plantas petroquímicas, oleodutos e reatores nucleares. O mecanismo catódico do dissulfeto de ferro no eletrólito LiCl-KCl é multi-etapas envolvendo a formação de polissulfetos e a redução do ferro a ferro metálico. A caracterização e o estabelecimento da estequiometria exata dos polissulfetos não é trivial, dependendo de parâmetros intrínsecos e extrínsecos ao processo eletroquímico, sendo observada grande divergência na literatura. O objetivo deste trabalho é identificar as possíveis fases presentes no sistema Li-Fe-S e elucidar os mecanismos da interface eletrocatódica.

Procedimento Experimental

O estudo do mecanismo catódico da piritita em sais fundidos foi realizado em células totalmente descarregadas. O sistema eletroquímico é constituído por um anodo de lítio, um eletrólito composto de uma mistura eutética de cloretos de lítio e potássio e um catodo tendo como despolarizante o dissulfeto de ferro. O misto térmico utiliza como oxidante o KClO_4 e como combustível o Fe metálico, possibilitando a ignição e a manutenção da temperatura reacional durante o tempo de operação projetado. Em função da estabilidade térmica do FeS_2 , a temperatura do sistema é da ordem de $450\text{ }^\circ\text{C}$. Para valores superiores a $550\text{ }^\circ\text{C}$ 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 pilha térmica deste estudo é composta por 14 células conectadas em série, com diâmetro unitário de 44.5 mm, resultando em uma área superficial de 1550 mm^2 por elemento eletroquímico. O conjunto resultante possui um diâmetro de 51 mm e uma altura de 44.7 mm, com peso total de 309 g. As amostras do material

catódico foram provenientes de protótipos submetidos a densidade de corrente de 9.7 kA/m^2 mantendo constante os demais parâmetros que influenciam o processo eletroquímico, especialmente a carga térmica.

A ativação e os ensaios de potencial 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 eletroquímicas com drenagem integral 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 desmontagem da pilha térmica, 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%.

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. 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. Cabe ressaltar que a superfície não sofreu nenhum tipo de polimento ou ataque preservando as características originais. 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

Os exames microscópicos da seção transversal de células eletroquímicas descarregadas realizados por MEV acoplado a EDS permitiram a identificação de camadas com morfologias diferentes e a distribuição dos elementos químicos por mapeamento. A micrografia com aumento de 50x mostra quatro camadas distintas correspondentes aos materiais: anódico, eletrolítico, catódico e termítico, conforme ilustrado na Fig. 1. Na primeira camada 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 produtos das reações eletrocátódicas. A camada de termita é composta de ferro metálico com elevada área superficial e KClO₄.

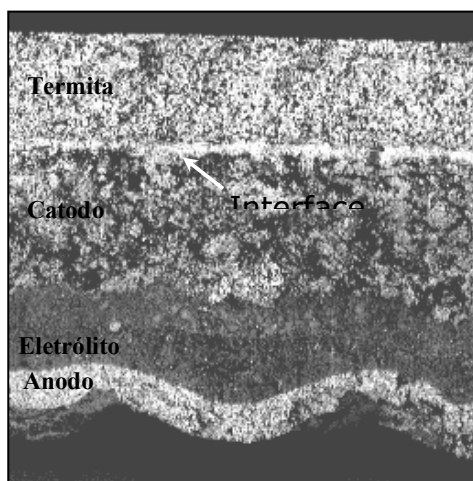
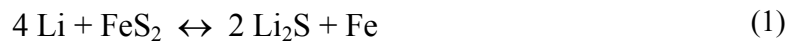
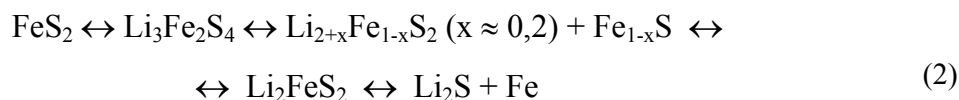


Figura 1: Micrografia da seção transversal da célula eletroquímica do sistema Li/KCl-LiCl/FeS₂ após operação com a identificação dos componentes eletródicos e da interface catódica (50 x).

O mecanismo global da célula Li/FeS₂ pode ser descrito como demonstrado na eq. (1).



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, é multi-etapas envolvendo reações químicas e eletroquímicas com a formação de polissulfetos e a redução do ferro a ferro metálico. Estudos voltamétricos realizados por Kam e Johnson [5] revelam que além do ferro, também o enxofre reage eletroquimicamente originando diversos polissulfetos intermediários. Cabe ressaltar que no dissulfeto de ferro o estado de oxidação apresentado pelo ferro é (II), com o enxofre na forma do polissulfeto S_2^{-2} . Com base na identificação das fases do sistema Li-Fe-S para a temperatura operacional de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tomczuk et al. [6] propuseram o mecanismo mais provável, conforme descrito na eq. (2).



Análises por difração de raios X e com microscopia eletrônica de varredura de células do sistema eletroquímico Li/KCl-LiCl/FeS₂ totalmente descarregadas, identificaram a formação de uma camada na interface do material catódico. A micrografia desta interface com aumento de 2000x identificou cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li₂FeS₂ (Figura 2). Cabe ressaltar que o mapeamento elementar nesta interface comprovou a ausência de compostos envolvendo os elementos potássio e cloro. O desproporcionamento do Li₂FeS₂ com a formação do produto final Li₂S e Fe é bastante provável eletroquimicamente. A formação desse composto é aceita pela maioria dos autores pois em geral ocorre em quantidades identificáveis por diversos métodos analíticos. O Li₃Fe₂S₄ não foi detectado nos ensaios, visto que foi realizada a drenagem integral da energia livre da célula. Este composto, dependendo das condições, pode continuar reagindo com a formação de Li₂FeS₂ seguida da geração dos produtos eletródicos finais (Li₂S e Fe).

A validade desse mecanismo restringe-se a ausência da formação de compostos envolvendo KCl do eletrólito, tais como LiK₆Fe₂₄S₂₆Cl e KFeS₂, o que evita a construção de diagramas quinários. Segundo Battles e Mrazek [7] a composição

química e a morfologia do composto pouco conhecido $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ é análogo ao mineral *djerfisherite*, identificado pela primeira vez em 1966 em alguns meteoritos. A caracterização deste composto, sintetizado por Tomczuk et al. [6], permitiu a confirmação da similaridade das estruturas. A formação do composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ observado experimentalmente na camada catódica, conforme proposto na eq. (3), dificulta a difusão iônica podendo ser então um dos fatores limitantes no tempo de vida útil da célula [8].

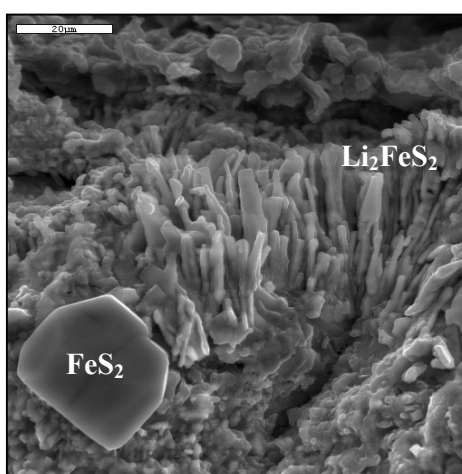


Figura 2. Micrografia ampliada da interface catódica da Fig. 1 com a identificação de um grão de FeS_2 e de cristais com morfologia acicular, característicos do composto Li_2FeS_2 (2000x).

No mecanismo catódico diversas reações têm sido identificadas com a formação de compostos que podem contribuir para o aumento da resistência interna da célula e a perda da capacidade energética. Estudos eletroquímicos têm sido realizados visando elucidar os mecanismos da interface eletrocátódica e a contribuição de cada reação em relação ao mecanismo global.

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 como uma alternativa

bastante promissora para atender a esses requisitos em aplicações específicas. Atualmente a pirita constitui um dos materiais catódicos mais empregados em sistemas eletroquímicos de sais fundidos.

A análise de células do sistema eletroquímico Li/FeS₂ demonstra que o mecanismo catódico não é tão trivial quando o previsto teoricamente. A identificação e caracterização morfológica de diversos compostos, especialmente, Li₂FeS₂ e LiK₆Fe₂₄S₂₆Cl, permitem o levantamento dos mecanismos reacionais relevantes e a ocorrência de várias etapas intermediárias.

Agradecimentos

Este estudo integra o projeto de Fontes Eletroquímicas do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento em convênio com o Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, com apoio do Ministério da Defesa e da FAPERJ.

Referências

1. P.P. Altermatt, T. Kiewewetter, K. Ellmer, H. Tributsch, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 71 (2002) 181-195.
 2. E. Strauss, D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1519-1525.
 3. E. Strauss, D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2/3 (1999) 115-117.
 4. C.H.W. Jones, P.E. Kovacs, R.D. Sharma, R.S. McMillan, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4325-4329.
 5. K.W. Kam, K.E. Johnson, *J. Electroanal. Chem.* 15 (1980) 53-57.
 6. Z. Tomczuk, B. Tani, N.C. Otto, M.F. Roche, D.R. Vissers, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 925-931.
 7. J.E. Battles, F.C. Mrazek, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1556-1558.
- K. Ameszawa, N. Yamamoto, Y. Tomii, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1069-1074.