

# INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS ANÓDICOS COM LÍTIO ELETROQUIMICAMENTE ATIVO EM PILHAS DE ALTAS TEMPERATURAS <sup>1</sup>

*Maria José Panichi Vieira<sup>2</sup>*

*Mirna Tamiozzo da Costa Rupp<sup>3</sup>*

*Luis Felipe Martins Valverde<sup>4</sup>*

*Bruno Vinicius da Fonseca Lima Amorim<sup>5</sup>*

## **Resumo**

A escolha do material anódico em pilhas de alta densidade de energia recai nos metais alcalinos e alcalinos terrosos mais eletropositivos, principalmente: lítio, magnésio e cálcio. O lítio é mais ativo eletroquimicamente e propicia consideráveis avanços na performance eletroquímica, especialmente em pilhas térmicas, além de outras pilhas e baterias de uso cada vez mais difundido. O objetivo deste trabalho é investigar as tecnologias de materiais anódicos com lítio eletroquimicamente ativo em pilhas de altas temperaturas, em particular a síntese pirometalúrgica de ligas lítio-alumínio.

**Palavras-chave:** Lítio; Síntese pirometalúrgica; Ligas metálicas; Pilha térmica.

## INVESTIGATIONS OF ANODIC MATERIALS WITH ACTIVE ELECTROCHEMISTRY LITHIUM FOR HIGH TEMPERATURE BATTERIES

## **Abstract**

The choice of the anodic material in high density energy batteries is related with more electropositive alkaline and earth alkaline metals, mainly: lithium, magnesium and calcium. The lithium is electrochemically more active and propitiates considerable advances in the electrochemical performance, especially in thermal batteries, beyond other primary and secondary batteries of currently used. The objective of this work is to investigate the technologies of anodic materials with electrochemically active lithium in high temperatures batteries, especially the pyrometallurgical synthesis of lithium-aluminum alloy.

**Key words:** Lithium; Pyrometallurgical synthesis; Metal alloys; Thermal battery.

---

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *Pesq. do Centro Tecnológico do Exército - D. Sc pelo DCMM/PUC-RJ - pmaria@ctex.eb.br*

<sup>3</sup> *Pesq. do Centro Tecnológico do Exército - D. Sc pela COPPE/UFRJ-RJ - mirna@ctex.eb.br*

<sup>4</sup> *Pesq. do Centro Tecnológico do Exército - M.Sc pela UFSCar-SP- lfmv35@uol.com.br*

<sup>5</sup> *Pesq. do Centro Tecnológico do Exército - M.Sc pelo DCMM/PUC-RJ - bamorim@ctex.eb.br*

## 1 INTRODUÇÃO

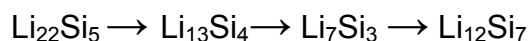
A cada dia cresce a demanda por sistemas energéticos primários que permitam elevada drenagem de energia. Os sistemas eletroquímicos primários utilizando o lítio, ou suas ligas como eletrodo negativo, oferecem elevados valores de potencial e alta densidade de energia. Estas características fazem dos sistemas com lítio uma fonte de energia ideal para um espectro operacional cada vez mais diversificado, como por exemplo: relógios, calculadoras, marcapassos cardíacos e veículos elétricos. O alto desempenho energético propicia aplicações específicas em sistemas de elevado teor tecnológico, tais como: operações emergenciais, satélites, missões espaciais e artefatos militares. Dentre estes sistemas, as pilhas térmicas com anodos de lítio propiciam consideráveis avanços na performance eletroquímica.<sup>[1]</sup> Pilhas térmicas são sistemas eletroquímicos primários capazes de fornecer uma grande quantidade de energia durante certo período de tempo, tendo como principal requisito operacional o seu funcionamento a altas temperaturas.

O lítio possui baixo ponto de fusão (180°C) e elevada taxa de oxidação ao ar, deste modo é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de utilizar o anodo de lítio na temperatura operacional da pilha. Os primeiros relatos deste material anódico, na década de setenta, descreviam a obtenção do anodo por imersão de uma matriz metálica no lítio fundido, mas devido à sua alta reatividade e reações com o material de suporte houve a necessidade da pesquisa de novas tecnologias. Outro método se baseia na utilização de uma mistura física do lítio e do ferro metálico ultra fino, consistindo de 75 a 80 % m/m de ferro e de 20 a 25 % m/m de lítio, sendo este incorporado coersivamente a partir da fusão ao pó de ferro por intermédio da tensão superficial.<sup>[2]</sup>

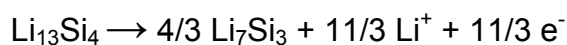
Visando a obtenção de anodos menos reativos, a maioria dos estudos foi direcionada para a utilização do lítio em ligas binárias como: lítio-alumínio (LiAl), lítio-boro (LiB) ou lítio-silício (LiSi); que embora apresentem menores valores de potencial, são sólidas na temperatura operacional; possuem menor reatividade, facilitando o manuseio e simplificando o projeto técnico.<sup>[3]</sup>

A liga LiB é constituída de lítio elementar em uma estrutura de LiB, contendo de 55 a 85 % m/m de lítio. Este material pode ser processado em forma de lâminas, mas o procedimento de síntese é bastante complexo e não reprodutivo.<sup>[4]</sup>

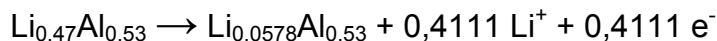
As reações de descarga da liga lítio-silício podem ser representadas pelas seguintes transformações de fase:



A etapa  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4 \rightarrow \text{Li}_7\text{Si}_3$  é a mais conhecida onde a liga tem 44 % de lítio em massa, apresentando um potencial 157 mV mais positivo que o lítio puro a 415°C. Embora a liga com uma maior quantidade de lítio ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) apresente um maior potencial, esta é muito reativa para ser processada com segurança em uma sala seca ou em uma câmara de luvas, conforme descrito por Baranski et al.<sup>[5]</sup> A reação de descarga para o composto  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  é a seguinte:



A seqüência dos processos de descarga para a liga lítio-alumínio é consideravelmente diferente, uma vez que as únicas fases presentes no sistema são as soluções sólidas e o composto LiAl que contém 20 % em massa de lítio. Apenas uma simples transição anódica é possível: LiAl ( $\beta$ -Al) para Al ( $\alpha$ -Al). A reação de descarga para o LiAl não estequiométrico é representada pelo processo:



Atualmente a liga LiAl é a liga de lítio mais estudada como material anódico.<sup>[2]</sup> Tal fato encontra justificativa na manipulação mais favorável da liga LiAl em relação às outras ligas, devido a menor porcentagem de material ativo presente. Considerando a taxa de reatividade frente aos compostos atmosféricos, principalmente oxigênio, nitrogênio e água, a liga LiB é a mais reativa, enquanto a LiAl apresenta a menor reatividade. O desempenho eletroquímico não é função direta dos valores de potencial e da quantidade de material ativo, sendo também influenciado pelo design do anodo, níveis de impurezas e área superficial específica. Para tempos operacionais da ordem de 30 minutos as performances de potencial são equivalentes.

O presente estudo tem por finalidade a síntese pirometalúrgica de ligas lítio-alumínio e sua respectiva avaliação por intermédio da difração de raios X, absorção atômica e voltametria cíclica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O processamento do material foi realizado em uma câmara de luvas VAC/ Nexus System com atmosfera de argônio ultra puro, com umidade inferior a 50 ppm e teor de oxigênio menor que 60 ppm. O lítio foi utilizado na forma de grãos de granulometria entre 1 e 6 mm com pureza superior a 99 % e o alumínio na forma de pó com granulometria de 325 mesh e pureza de 99, 96 %; ambos de procedência da Alfa Aesar®.

A liga LiAl foi preparada em reatores de aço inox fechados hermeticamente, em um forno de resistência tipo tubular modelo FET-1000/H, com atmosfera controlada de argônio ultra puro, a 850° C por 180 minutos, com taxa de aquecimento de 20° C/min - coeficiente de temperatura ideal para a obtenção da fase beta da liga LiAl. A extração e a moagem da liga sintetizada foram realizadas em uma sala seca com umidade relativa inferior 4 % e temperatura da ordem de 20° C.

Os resultados da análise qualitativa por difração de raios X, no aparelho SIEMENS- modelo D5000, por meio da técnica Bragg-Bretano, permitiu identificar as principais fases da liga formada. Os difratogramas foram obtidos com radiação  $\kappa_{\alpha}$  do Cu ( $\lambda=1,406 \text{ \AA}$ ), sob tensão de 40 kV e corrente de 30mA, com passo de 0,05° a cada 3s, varredura de 10° a 70°. A análise quantitativa foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica de chama, marca Perkin-Elmer modelo 1100B.

Para as voltametrias cíclicas foi utilizado o potenciostato / galvanostato EG&G / PARC modelo 273 acoplado a um microcomputador através da interface IEEE-488. Nas medidas eletroquímicas foram empregados como eletrodo de trabalho o pó sintetizado impregnado em eletrodo de vidro e como eletrodos de referência e contra eletrodo o lítio metálico, em solução eletrolítica de carbonato de propileno e perclorato de lítio.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma para a liga LiAl, sintetizada por rota pirometalúrgica, é apresentado na Figura 1. Foram identificados como picos principais os referentes à liga LiAl na fase beta e em menor proporção identificou-se a presença do alumínio não reagido e do  $\text{AlLiO}_2$ . Possivelmente deve ter ocorrido uma reação entre o lítio e o óxido de alumínio formando um composto intermetálico e a liga de LiAl com baixo teor de Li.<sup>[6]</sup> Esse processo é representado pela reação esquematizada abaixo:

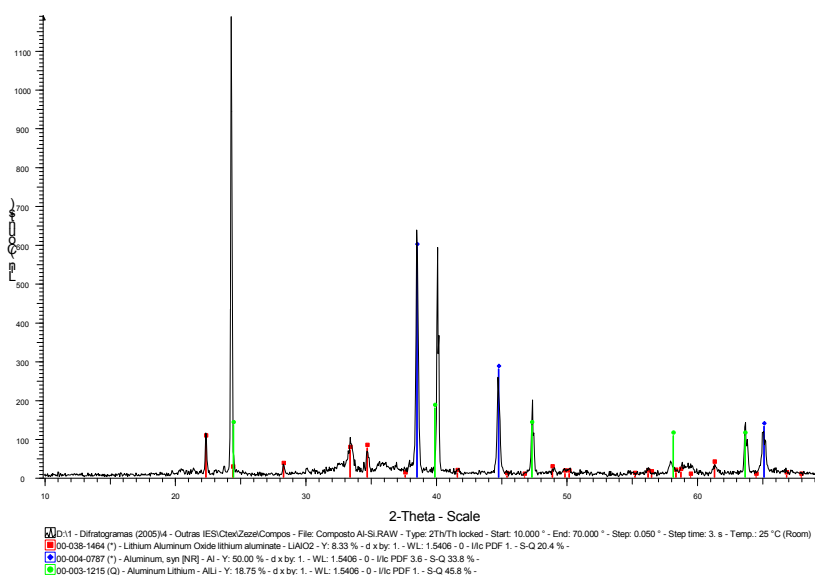
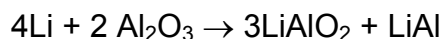
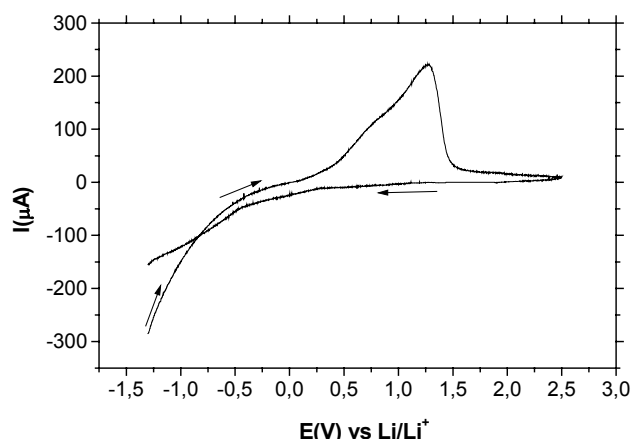


Figura 1: Difratograma da liga LiAl obtida por reação pirometalúrgica.

No difratograma, utilizando as informações do banco de dados JPDS, foram identificados os seguintes picos correspondentes à liga LiAl (fase  $\beta$  com 50% em átomos), respectivamente em  $2\theta$ :  $24,386^\circ$ ;  $39,889^\circ$ ;  $47,345^\circ$ ;  $58,205^\circ$ ;  $63,743^\circ$ ;  $72,740^\circ$ ;  $78,379^\circ$  e  $86,510^\circ$ ; por meio da ficha catalográfica 03-1215. O pico correspondente no difratograma em  $2\theta$  igual a  $38,472^\circ$  corresponde ao Al não reagido. Outros picos associados ao Al estão localizados em  $44,738^\circ$ ;  $65,133^\circ$ ;  $78,227^\circ$  e  $82,435^\circ$  determinados por meio da ficha catalográfica 04-0787. A presença do composto intermetálico,  $\text{AlLiO}_2$ , está comprovada pela presença dos picos em  $22,247^\circ$ ;  $24,332^\circ$ ;  $28,215^\circ$ ;  $33,322^\circ$  e  $34,646^\circ$  identificados na ficha catalográfica 38-1464.

O produto obtido foi analisado por espectrometria de absorção atômica e a quantidade de lítio total na amostra foi de  $19,82 \pm 0,01$  % m/m, confirmando a presença majoritária da fase beta da liga LiAl.

A resposta voltamétrica do eletrodo de trabalho contendo o pó obtido está apresentada na Figura 2. A varredura foi iniciada em -1,2 V com direção para potenciais mais positivos, finalizando em 2,5 V. Observa-se um único processo de dissolução próximo de 1,25 V na mesma região de potenciais em que se observa a dissolução da liga sintetizada eletroquimicamente, conforme apresentado por Valverde.<sup>[7]</sup>



**Figura 2:** Voltametria de dissolução da liga de LiAl produzida por processo pirometalúrgico em CP com  $\text{LiClO}_4$   $0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$  a  $20 \text{ mV/s}$ .

#### 4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos pode-se desenvolver um método de síntese de ligas lítio-alumínio segundo a rota pirometalúrgica. A caracterização do material foi realizada através da difração de raios X, espectrometria de absorção atômica e voltametria cíclica.

No difratograma da liga LiAl foram identificados como picos principais os referentes à liga LiAl na fase beta e em menor proporção alumínio não reagido e  $\text{AlLiO}_2$ . A presença majoritária da fase beta da liga LiAl foi confirmada por meio da análise de lítio total por espectrometria de absorção atômica. Os resultados voltamétricos determinaram um único processo de dissolução na mesma região de potenciais da dissolução da liga sintetizada eletroquimicamente.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Doughty, D. H.; Butler, P. C.; Jungst, R. G.; Roth, E. P. Lithium battery thermal models. **Journal of Power Sources**, v. 110, p. 357-363, 2002.
- 2 Guidotti, R. A.; Masset, P. Thermally activated battery technology. **Journal of Power Surces**, V. 161, n.2, p. 1443-1449, 2006.
- 3 Kaun, T. D.; Nelson, P. A.; Redey, L.; Vissers, D. R. Henriksen, G. L. High temperature lithium/sulfide batteries. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 9, p 1269-1287, 1993.
- 4 Meden, A.; Janez, M.; Marjan B. Dissolution of boron en lithium melt. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 4252-4260, 1995.
- 5 Baranski, A.S.; Fawcett, W.R.; Krogulec, T.; Drogowska, M. The cycling efficiency of lithium-aluminum electrodes in nonaqueous media. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 131, n.8, p. 1750-1755, 1984.
- 6 Lewandowska, M.; Mizera, J.; Wyrzkowski, J. W. Cyclic behaviour of model Al-Li alloys: effect of the precipitate state, **Materials Characterization**; v. 45, p. 195-202, 2000.
- 7 Valverde, L.F.M.; Rupp, M. T. C.; Vieira, M.J.P.; Ferreira, R. P.; Carvalho, V.M.; Bulhões, L.O.S. Síntese Eletroquímica de Ligas de Alumínio Lítio. In: 59º Congresso anual da ABM, 2003, São Paulo.