

ELETRODOS METÁLICOS PARA VOLTAMETRIA EM HALETOS CLORADOS FUNDIDOS¹

Maria José Panichi Vieira²
Mirna Tamiozzo da Costa Rupp³
Hélio Marques Kohler⁴

Resumo

Neste trabalho é realizada a avaliação do comportamento e da performance de eletrodos de referência em uma mistura de haletos clorados fundidos. O estudo de eletrólitos de sais fundidos tem sido de relevância especialmente nas áreas de pilhas e baterias de alta densidade de energia. As principais propriedades desses eletrólitos são: boa condutividade elétrica e térmica, ponto de fusão relativamente baixo (até 723 K), alta estabilidade química e compatibilidade com diversos eletrodos. O eletrólito de sais fundidos comumente utilizado em sistemas eletroquímicos é a mistura com composição eutética dos cloretos de lítio e potássio, que apresenta a melhor relação de condutividade elétrica e térmica. A estabilidade de diversos eletrodos de referência de primeira espécie foi avaliada em testes voltamétricos, em temperaturas superiores a 700 K, com o circuito aberto e de longa duração. Os ensaios desta pesquisa foram realizados em uma célula de teste num forno vertical com leitura digital em tempo real da temperatura e dos dados eletroquímicos, sendo analisados os seguintes materiais: prata, platina, níquel, molibdênio. Complementando os resultados voltamétricos foi avaliada a integridade estrutural dos eletrodos por meio da microscopia eletrônica de varredura. Dentre os eletrodos avaliados a prata apresentou os melhores resultados devido ao menor tempo de estabilização, boa sensibilidade voltamétrica, reprodutibilidade e maior resistência mecânica nas condições operacionais.

Palavras-chave: Eletrodos de referência; Sais fundidos; Pilhas de alta densidade de energia.

ELECTRODE MATERIALS FOR VOLTAMMETRY IN MOLTEN CHLORIDES HALIDES

Abstract

In this work the evaluation of reference electrodes performance and behaviour in molten chloride halides mixture was made. Molten salts have received great attention nowadays, especially in high energy density primary and secondary batteries. Molten electrolytes are generally characterized by very high ionic conductance, low melt point (until 723 K), high chemical stability and compatibility with many electrodes. The most commonly used molten electrolyte in electrochemical systems is the lithium and potassium chlorides eutectic, with the ionic and thermal conductivity best rate. The stability of many first kind reference electrodes was evaluated in long duration open circuit voltammetry, in temperatures up to 700 K. The experiments in this research were carried in a test cell placed inside a vertical furnace having a real time data acquisition system for temperature and electrochemical data. The following materials were selected: silver, platinum, nickel and molybdenum. Besides the voltammetric results the electrode structural integrity was made by scanning electronic microscopy. The performance of silver was superior due to its shorter stabilization time, good sensitivity, reproducibility and high thermal mechanical resistance.

Key words: Reference electrodes; Molten salts; High energy density battery.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Pesq. do Centro Tecnológico do Exército – D. Sc. - pmaria@ctex.eb.br

³ Pesq. do Centro Tecnológico do Exército - D. Sc. – rmirna@ctex.eb.br

⁴ Consultor Independente - Ph. D. – hkohler@terra.com.br

1 INTRODUÇÃO

Os eletrólitos de sais fundidos revelam grande interesse tecnológico, especialmente nas áreas onde as soluções aquosas possuem restrições eletroquímicas. A ampla faixa de potencial entre os limites de decomposição dos líquidos iônicos permite a eletrodeposição dos metais mais eletropositivos ou a preparação dos elementos mais eletronegativos, tais como os fluoretos. A estabilidade térmica aliada à baixa pressão de vapor é adequada aos processos eletroquímicos em alta temperatura, permitindo rápidas taxas de reação e elevada condutividade elétrica. Além disso, estes eletrólitos são capazes de solubilizar diversos compostos inorgânicos, tais como: óxidos, nitretos, carbetos e outros sais. Deste modo possuem diversas áreas de aplicação na eletrometalurgia, no recobrimento metálico e na conversão de energia.

As misturas dos haletos dos metais alcalinos são um dos sistemas de sais fundidos mais relevantes e largamente empregados na extração de metais, em pilhas e baterias e no processamento de combustível nuclear. As misturas eutéicas dos nitretos destes metais também possuem diversas aplicações em tratamentos metálicos, nitretações orgânicas e armazenamento de energia.

As misturas de sais de haletos de metais alcalinos são caracterizadas por possuírem elevada condutividade iônica ($> 100 \text{ Sm}^{-1}$),⁽¹⁾ embora necessitem de temperaturas operacionais mais elevadas, em comparação aos nitratos, são mais estáveis termicamente. Estas propriedades são importantes, visto que permitem gerar altas densidades de corrente com baixos valores de resistência interna, sem maiores problemas de dissipação de calor. Devido à extrema corrosividade e higroscopicidade destes materiais, os processos envolvem uma série de dificuldades técnicas, sendo necessário o desenvolvimento de materiais específicos para os substratos, coletores de corrente, separadores, invólucros de acondicionamento, isolamentos térmicos e cerâmicas refratárias.

Atualmente com a pesquisa de novas fontes energéticas mais eficientes e com tecnologia limpa, existe um crescente interesse na aplicação de eletrólitos de sais fundidos em sistemas de geração e armazenamento de energia, incluindo baterias para veículos e dispositivos de emergência, células a combustível, pilhas térmicas, células solares e plantas nucleares.⁽²⁾

Dentre os sais de metais alcalinos, um dos eletrólitos mais comumente utilizado é o eutéico LiCl - KCl. Comparativamente aos demais haletos é o que apresenta melhor relação de condutividade e ponto de fusão com custo mais acessível. Além disso, possui um elevado potencial de decomposição permitindo a utilização de uma série de metais alcalinos ou alcalinos terrosos como materiais anódicos, especialmente cálcio e lítio.^(1,3)

O sistema de medidas voltamétricas em sais fundidos, devido à 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 e reações eletródicas extremamente rápidas envolvendo impurezas. Especialmente cita-se a água, que pode provocar sérios efeitos deletérios, como por exemplo, os sais de cloretos contendo íons lítio, são facilmente hidrolisados com a formação de óxidos e ácido clorídrico. Potenciais de difusão térmica e migração presentes no sistema afetam o grau de certeza das medidas, tornando-as menos precisas e reprodutíveis, em comparação às soluções

aquosas. Além disso, gradientes de temperatura permitem a redistribuição dos componentes metálicos do sistema.⁽⁴⁾

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-eletródo, simetria, posicionamento, resistência e custo dos materiais; são igualmente relevantes. Diversos critérios adicionais, em função das limitações citadas anteriormente, também são impostos.⁽⁵⁾ Estes fatores fazem com que não exista na literatura uma padronização e tornaram necessária a avaliação criteriosa de diversos eletrodos metálicos.

Uma grande variedade de materiais, em diversas combinações, é citada como eletrodos em células de sais de haletos fundidos.⁽⁶⁾ Estes podem variar desde eletrodos líquidos de ferro, prata ou chumbo até metais preciosos sólidos como paládio, platina, ouro, prata, bem como tungstênio, grafite ou carbono vítreo.⁽⁷⁾ O eletródo mais referenciado na literatura é o Ag/AgCl. Os eletrodos desta natureza disponibilizados no mercado, além de um custo na faixa de dez mil euros, não possuem vida útil suficiente para utilização nesta pesquisa, sendo o limite máximo de temperatura indicado de 573 K, para uma durabilidade média de um ano.⁽⁸⁾

Dentre os metais citados na literatura e as opções disponíveis, foram selecionados para o referido estudo os seguintes materiais: prata, platina, níquel e molibdênio. A estabilidade destes eletrodos foi analisada através de medidas voltamétricas em circuito aberto com longa duração. Complementando os resultados voltamétricos foi avaliada a integridade estrutural dos eletrodos por meio da microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de espectroscopia por dispersão de raios-X.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação dos eletrodos foi realizada através de medidas voltamétricas no eletrólito de haletos clorados fundidos. Os ensaios foram realizados em uma célula de teste num forno vertical com leitura digital em tempo real da temperatura e dos dados eletroquímicos, conforme apresentado no diagrama experimental da Figura 1.

O corpo principal da célula é um cadinho de alumina de alta pureza e baixa porosidade, com volume aproximado de 38 cm³, revestido com isolamento térmico. A alumina foi selecionada como o material mais adequado a fusão do eletrólito, já que exibe excelentes propriedades refratárias na faixa da temperatura operacional, estabelecida entre 723 K e 873 K. Além disso, a alumina praticamente sem poros exibe uma inércia química adequada aliada a um custo acessível. A tampa do cadinho, também em alumina, foi posicionada para a distribuição funcional dos eletrodos, de forma a manter a atmosfera do sistema estável por pressão positiva e minimizar a evaporação do eletrólito. A alumina moldada na forma tubular é utilizada no isolamento térmico e elétrico dos eletrodos, permitindo uma área específica constante dos eletrodos em contato com o meio eletrolítico.

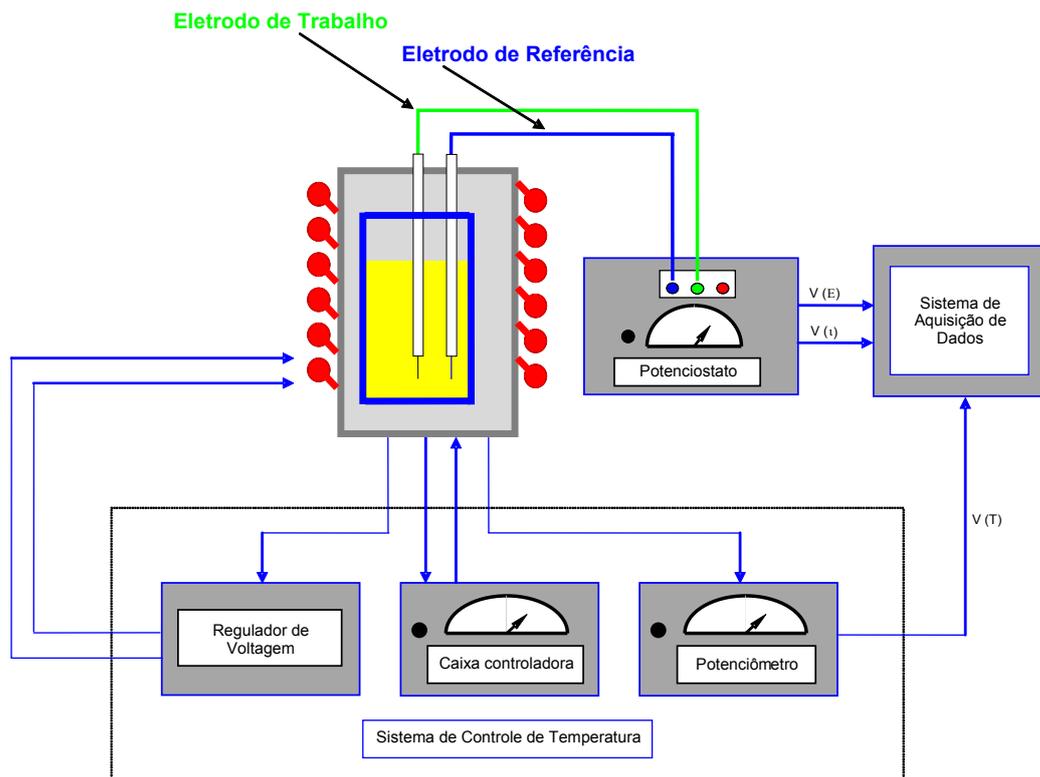


Figura 1. Diagrama do esquema experimental para estudos voltamétricos em altas temperaturas.

O eletrólito é composto pelos sais de cloretos de lítio e potássio. As matérias-primas empregadas possuem grau de pureza pró-análise, ou seja, superior a 99%. Os componentes na proporção especificada do ponto eutético, no diagrama de fase⁽⁶⁾, com 45% pp de LiCl e 55% pp de KCl, são misturados e levados ao forno a 723 K para a fusão. A mistura fundida é vazada e moída em moinho de pratos. Devido à elevada higroscopicidade dos materiais, especialmente do LiCl, todo este processo foi realizado em ambiente de atmosfera controlada, sendo a temperatura mantida na faixa de 288 K e a umidade relativa do ar inferior a 5 % UR.

Os ensaios voltamétricos foram realizados em testes em branco, isto é, no eletrólito puro e com o circuito aberto, sem drenagem de corrente. O estudo comparativo da estabilidade dos metais escolhidos, prata, platina, molibdênio e níquel, foi realizado em relação a um eletrodo de referência em teste de longa duração. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl, constituído por um fio de prata de alta pureza normalizado e imerso no próprio eletrólito de LiCl-KCl contaminado na vizinhança pelo cloreto de prata.

A cronopotenciometria foi conduzida em potenciostato da marca *EG & G Instruments – Princeton Applied Research* modelo 362. O controle operacional, bem como a aquisição dos dados eletroquímicos e da temperatura, foram realizados através do *software Labtech Notebook* (versão 9.02) instalado em um microcomputador Pentium 133 com uma placa de aquisição de dados *PC-LabCard* (modelo PCL-812PG).

Complementando os resultados voltamétricos foi avaliada a integridade estrutural dos eletrodos por meio da microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de Espectroscopia por Dispersão de Raios-X, da marca Jeol JSM 5800.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento dos eletrodos selecionados: prata, platina, níquel e molibdênio foi analisado através de medidas voltamétricas em relação ao eletrodo de prata.

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 Linardi,⁽⁹⁾ para avaliação da pureza química do eletrólito de LiCl-KCl, considerou o molibdênio com melhor perfil eletroquímico comparativamente aos eletrodos de trabalho de aço inox 316, platina e cobre. Neste sistema o eletrólito foi aquecido sob vácuo, seguido de fluxo de Ar até 773 K, garantindo a desidratação do eletrólito.

No presente estudo 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. Na fase inicial do processo as leituras realizadas, em relação ao eletrodo de prata, foram extremamente instáveis. A observação visual do eletrodo constatou uma rápida e intensa oxidação, que escureceu a superfície metálica exposta. Na Figura 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.

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 leituras realizadas, em relação ao eletrodo de prata, apresentaram uma boa estabilidade logo após 4 ks de ensaio. A Figura 3 apresenta um exemplo típico das curvas voltamográficas obtidas com um potencial médio, após a estabilização, de -0,110 V. Na verificação visual após o teste, 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 em relação à prata, o material utilizado pode apresentar flutuações composicionais entre amostras o que não garante uma homogeneidade e sistematicidade nas medidas.



Figura 2. Voltamograma em branco do eletrodo de Mo vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (730 K).

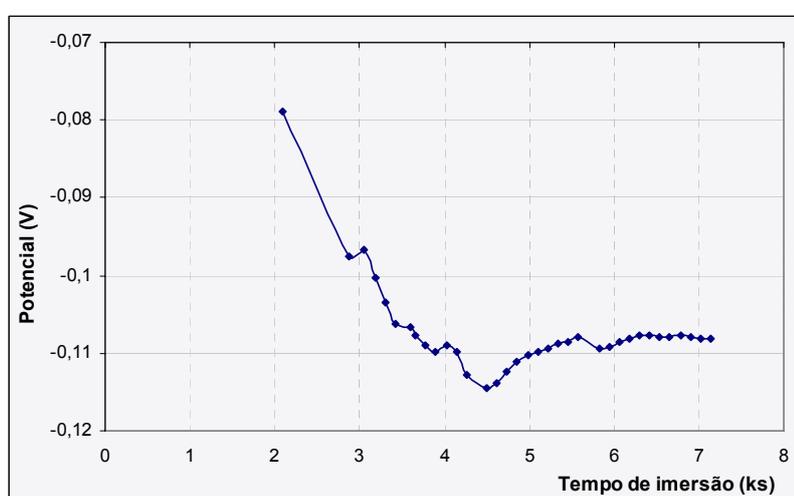


Figura 3. Voltamograma em branco do eletrodo de Ni vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (778 K).

A grande vantagem dos eletrodos de prata e platina 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. 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 4, onde se observa que o eletrodo de prata exibe um menor tempo de estabilização — praticamente quatro vezes mais rápido que a platina.

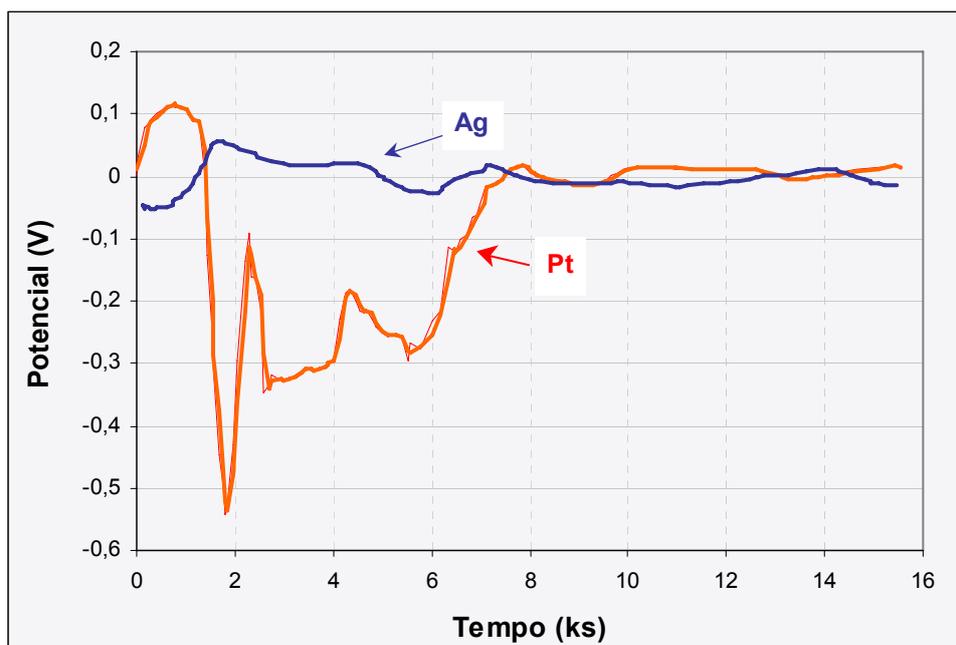


Figura 4. Voltamograma em branco dos eletrodos de Ag e Pt vs Ag no eletrólito LiCl-KCl (730 K).

Além disso, para vários ensaios com o mesmo fio, os eletrodos 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 eletrodica. Além desta desvantagem, em relação à formação de haletos, o cloreto de platina apresenta uma estabilidade térmica menor do que o cloreto de prata. Por outro lado, como o óxido de prata se decompõe a temperaturas menores, isto permite que a superfície do fio de prata exposta seja mais reprodutiva na temperatura operacional.

A integridade estrutural dos eletrodos de prata e platina foi analisada por meio da observação microscópica após os testes. A Figura 5 apresenta a superfície do eletrodo de prata após a utilização contínua em diversos ensaios voltamétricos no eletrólito puro. Nesta região do eletrodo foi encontrada uma incrustação de cristais, onde a análise pontual por EDS revelou a presença de prata, cloro e potássio. Cabe ressaltar que, apesar do eletrodo de prata apresentar maior número de ciclos de utilização em relação à platina, após o prolongado uso ficou evidenciada a redução da resistência mecânica do fio de prata. As análises das micrografias demonstraram que os compostos formados proporcionam um ataque químico do metal com a formação de poros e a posterior perda de integridade mecânica do material.

A avaliação dos diversos metais empregados como eletrodos de referência estabeleceu como melhor opção à prata. Especialmente em comparação a platina, a prata demonstrou melhores resultados tanto em termos econômicos, devido ao menor custo e maior durabilidade, como em relação à performance, devido ao menor tempo de estabilização; boa sensibilidade voltamétrica, reprodutibilidade e maior resistência mecânica nas condições operacionais.

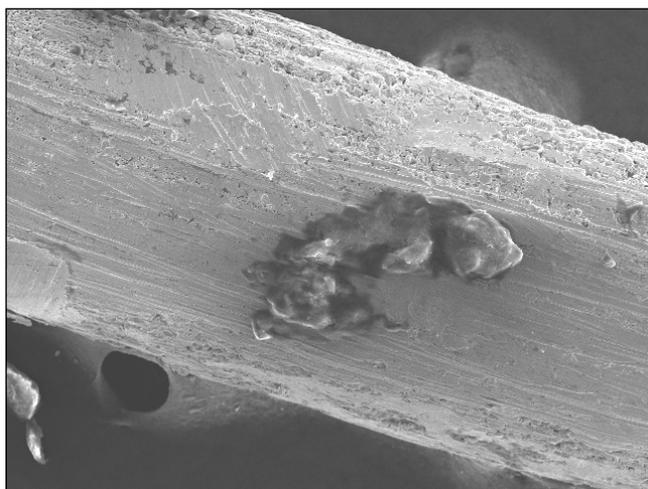


Figura 5. Verificação do crescimento de cristais na superfície do eletrodo de prata após ensaios voltamétricos em sais fundidos. 150 X.

4 CONCLUSÕES

A avaliação dos diversos metais empregados como eletrodos de referência, molibdênio, níquel, prata e platina em eletrólitos de haletos clorados fundidos foi realizada por voltametria em temperaturas superiores a 700 K. O eletrodo de molibdênio apresentou um elevado tempo de estabilização, devido à passivação do metal pela formação de óxidos superficiais. O eletrodo de níquel, embora tenha apresentado uma boa estabilização, evidenciou um ataque químico, além de demonstrar flutuações composicionais entre as amostras, o que não garantiu uma homogeneidade e sistematicidade nas medidas.

Os melhores resultados foram relativos à utilização dos eletrodos de prata e platina. Em termos econômicos, para metais de grau de pureza idêntico, a prata possui aproximadamente um quarto do custo em comparação à platina. Com relação à performance, a prata foi superior em relação ao menor tempo de estabilização, boa sensibilidade voltamétrica, reprodutibilidade e maior resistência mecânica nas condições operacionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Tecnológico do Exército, ao Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio e a FINEP através do projeto CT INFRA 01.03.0056.00 pela oportunidade e suporte no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 VINCENT, C.A.; BONINO, F.; LAZZARI, M.; SCROSATI, B. Modern Batteries – An introduction to electrochemical power sources. Edward Arnold Ltd, 1984.
- 2 GEORGI, D. Molten salt thermal batteries. Proc. 40th Power Sources Conf., 2002. Disponível em: http://www.batteriesdigest.com/id134_m.htm. Acesso em: 14 fev. 2005.
- 3 VIEIRA, M.J.P.; RUPP, M.T.C.; KOHLER, H.M. Cathodic behaviour of pyrite with molten salts electrolyte. Portugaliae Electrochimica Acta, v. 21, p. 7-14, 2003. Disponível em: www.peacta.Qui.uc.pt/page_4_2003_1.htm. Acesso em: 16 jan. 2006.
- 4 MARTINEZ, A.M.; CASTRILLEJO, Y.; BARRADO, E.; HAARBERG, G. M.; PICARD, G. A chemical and electrochemical study of titanium ions in the molten equimolar CaCl₂/NaCl mixture at 550 °C. J. of Electroanalytical Chemistry, v. 449, p. 67-80, 1998.
- 5 AU, M. Nanostructured thermal batteries with high power density. J. of Power Sources, v. 115, p. 360-366, 2003.
- 6 LOVERING, D.G.; GALE, R.J. Molten salts techniques, v. 1. Plenum Press, 1983.
- 7 DUSHEIKO, V.A. Degradation of cathodic sulphide materials in melted electrolytes. J. Power Sources, v.97, p. 555– 556, 2001.
- 8 High temperature electrodes, reference electrodes, Cormet. Disponível em: <http://www.cormet.fi/trend/hightemp.html> Acesso em: 14 fev. 2005
- 9 LINARDI, M.; FERNANDES, D. Avaliação da mistura eutética por voltametria cíclica após processo de desidratação. Anais do LIX Congresso Brasileiro de Química, 1998.