

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudos Físico-Químicos do sistema Na | Na-β/β''-Al₂O₃ | NaAlCl₄ | Al de uma bateria Na-Al”

Giovani Luiz Grespan*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Coorientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

***bolsista CNPq (26 meses)**

**São Carlos – SP
2024**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Giovani Luiz Grespan, realizada em 28/05/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Patrício Rodolfo Impinnisi (UFPR)

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito (UFU)

Prof. Dr. Heverson Renan de Freitas (SENAI)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“... soy lo que sostiene mi bandera, la espina dorsal del planeta es mi cordillera.
Soy lo que me enseñó mi padre, el que no quiere a su patria no quiere a su
madre. Soy América latina, un pueblo sin piernas pero que camina ...”
Latinoamérica - Calle 13.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho e agradeço o amor incondicional da minha família.

Dedico também a todas as pessoas que nascem com pouco ou nenhum privilégio e que, mesmo diante dos tantos descaminhos para uma vida fútil, decidem pagar o alto preço do crescimento na vida pelo caminho do estudo, trabalho coletivo e, principalmente, sem nunca esquecer suas origens e sempre pensando no todo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela orientação, ensinamentos, paciência, disponibilidade e pela confiança em me orientar no difícil processo de doutoramento, principalmente devido às condições nada convencionais em que ocorreram. Obrigado, Professor, por enfrentar comigo este desafio.

Agradeço à Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales por me coorientar e me receber em seu grupo de pesquisa oferecendo suporte físico e motivacional para a realização dos trabalhos, e sempre pensando na continuidade da formação da carreira de seus alunos.

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino e Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha Filho por terem me recebido no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE), pelo apoio, conversas, discussões e ensinamentos.

Agradeço a todos os colegas do GEP, LaPE, LANES e NanoFaEl diante de todo apoio e principalmente por compartilharmos momentos de trabalho, descontração e boas conversas.

Ao Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV - DEMa) e seus colaboradores pela ajuda que recebi, em especial ao colega Vinicius Martins Zallocco e a Profa. Dr. Ana Candida Martins Rodrigues.

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

A todo o corpo técnico do Departamento de Química UFSCar, DQ-UFSCar. Em particular ao Sr. Ademir, Sra. Luciana, Dra. Doraí e ao Sr. Edilson pela prontidão e suporte nos trabalhos experimentais.

Às secretárias do PPGQ-UFSCar, Luciani, Thainá e em especial à Cristina, por toda a ajuda e suporte que ela oferece para toda a comunidade acadêmica da UFSCar-São Carlos, até mesmos os não humanos.

A todos aqueles que me ajudaram na realização desse trabalho e não mencionei aqui.

Agradeço às agências de fomento pelo financiamento concedido: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado (165119/2021-7) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, código 001).

Agradeço ao Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP-UFSCar) que me ofereceu um inesquecível e intenso ambiente de formação, formando excelentes profissionais por mais de 50 anos. Agradeço ao Prof. Emérito Dr.

Carlos Ventura D'Alkaine, que me apresentou o caminho acadêmico, apoiando-me para uma formação científica sólida até seus últimos dias.

Por fim agradeço à minha família por me apoiarem e entenderem minha distância em busca de meu crescimento profissional, e à minha companheira Marina por toda sua paciência, carinho e suporte nos momentos difíceis.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Constantes de equilíbrio de solvente para o sistema fundido NaAlCl ₄ . Dados retirados de BOXALL et al. (1973).....	23
TABELA 2.2 Valores de densidade e viscosidade do eletrólito NaAlCl ₄ fundido. Dados retirados de BERG et al. (1983) e CLEAVER e KORONAIOS (1994).....	25
TABELA 2.3 Alguns resultados descritos na literatura da molhabilidade do Na(f) na superfície da Na-β"-alumina com e sem tratamentos. Tabela adaptada de WEN et al. (2013).....	45
TABELA 2.4 Características das células de Down e com Na-β"-alumina. “a” são dados reportados e “b” calculados. Tabela retirada de MOHANDAS et al. (2002).....	52
TABELA 4.1 Reagentes utilizados na produção de zeta aluminato de lítio (LiAl ₅ O ₈) e dos discos de Na-β/β"-Al ₂ O ₃	61
TABELA 4.2 Atribuições propostas por IRVINE et al., 1990 para diferentes valores de capacitância obtidos por EIS em temperatura ambiente.....	71
TABELA 4.3 Reagentes, materiais de eletrodos e precursores dos eletrólitos utilizados nas diferentes células eletroquímicas.....	83
TABELA 5.1 Taxa de conversão dos reagentes nos produtos Na-β/β"-Al ₂ O ₃ e teor das fases Na-β-Al ₂ O ₃ e Na-β"-Al ₂ O ₃ nos pós calcinados nas duas bateladas realizadas.....	117
TABELA 5.2 Resultados obtidos de densidade aparente e grau de compactação para os discos sinterizados de Na-β/β"-alumina; A refere-se à primeira batelada e B à segunda batelada.....	120
TABELA 5.3 Taxa de conversão dos reagentes nos produtos Na-β/β"-Al ₂ O ₃ e teor das fases Na-β-Al ₂ O ₃ e Na-β"-Al ₂ O ₃ nos pós calcinados nas duas bateladas realizadas e nos pós dos discos sinterizados e triturados.....	123
TABELA 5.4 Composição e ordem de adição dos componentes da camada condutora de negro de acetileno com o aditivo de hexametáfosfato de sódio.	139

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Representação esquemática de uma célula eletroquímica de uma bateria em que EN é o Eletrodo Negativo e EP o Eletrodo Positivo. (Fonte: O próprio autor).....	6
FIGURA 2.2 <i>Designs</i> típicos de baterias de sódio beta-alumina (BSB). A esquerda a bateria de Na-S e a direita a bateria de Na-Ni. Figura adaptada de LU et al. (2010) e SUDWORTH e GALLOWAY (2009).	10
FIGURA 2.3 Diagrama de fases do sistema NaCl-AlCl ₃ , modificado para mostrar a mudança de composição do catolito (NaAl ₂ Cl ₇ ↔ NaAlCl ₄) durante os processos de carregamento e descarregamento a 200 °C da bateria de Na-Al. Figura adaptada de XUE et al. (2017).....	13
FIGURA 2.4 Voltametrias cíclicas obtidas a 20 mV s ⁻¹ e a 170 °C para o EP de Al em tetracloroaluminato de sódio fundido neutro (NaAlCl ₄ , em azul) e parcialmente ácido (NaAlCl ₄ e NaAl ₂ Cl ₇ 1:1 em mol, em vermelho); fração molar de NaCl de 0,4 no diagrama de fases da Figura 2.3). Eletrodo de referência (ER) de Al ⁰ NaAlCl ₄ . Figura adaptada de WELLER et al. (2023). .	14
FIGURA 2.5 (A) Voltametrias cíclicas obtidas a 20 mV s ⁻¹ e a 170 °C para o EP de Al em tetracloroaluminato de sódio fundido parcialmente ácido (mesma composição que a da Figura 2.4). Eletrodo de referência (ER) de Al ⁰ NaAlCl ₄ . (B) Eficiência coulômbica em função do número de ciclos voltamétricos. Figura adaptada de WELLER et al. (2023).	15
FIGURA 2.6 Diagrama esquemático ilustrando o desarranjo de um cristal iônico pela ação de solventes ou calor. Figura retirada de BOCKRIS et al., (2000).....	17
FIGURA 2.7 Diagrama de fases do sistema NaCl-AlCl ₃ . Adaptado de MENICTAS et al. (2015).	20
FIGURA 2.8 Escala de pCl – no fundido de tetracloroaluminato de sódio a 300 °C. As espécies aniônicas dominantes na região básica e ácida do fundido são os ânions Cl – e Al ₂ Cl ₇ –, respectivamente. Figura adaptada de LANTELME e GROULT, (2013).	22
FIGURA 2.9 Condutividade iônica do sistema NaCl-AlCl ₃ em função da temperatura para fundidos neutro (linha contínua) e ácido (linha tracejada). Dados de JANZ et al. (1975).....	24
FIGURA 2.10 A esquerda: dependência da pressão de vapor do sistema NaCl-AlCl ₃ a 300 °C com a acidez do fundido; A direita: pressão de vapor em função da temperatura para fundidos básico (linha contínua) e ácido (linha tracejada). Figura adaptada de ROBELIN et al. (2004) e LINGA et al. (1978).....	24

FIGURA 2.11 Representação do empacotamento atômico da (a) Na- β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e (b) Na- β'' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). Corte longitudinal das células unitárias idealizadas ao longo do plano cristalográfico (11 2 0) paralelo ao eixo cristalográfico c. Figura adaptada de SUDWORTH e TILLEY, 1985..	27
FIGURA 2.12 Representação das células unitárias idealizadas da: (a) Na- β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e (b) Na- β'' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). Figura adaptadas de CHI et al., 2017.....	27
FIGURA 2.13 Diagrama parcial de fases do sistema binário Na_2O - Al_2O_3 . A área hachurada corresponde à coexistência das fases Na- β - Al_2O_3 e Na- β'' - Al_2O_3 . Figura adaptada de LE CARS et al., 1972 e SUDWORTH e TILLEY, 1985....	29
FIGURA 2.14 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de Na- β e Na- β'' - Al_2O_3 sinterizada e após ataque térmico. A figura mostra a presença de grãos grandes de Na- β'' - Al_2O_3 (forma de bastões mais compactos) em uma matriz de Na- β - Al_2O_3 . Figura retirada de LU et al., 2010.	33
FIGURA 2.15 Valores de resistividade iônica ($\Omega \text{ cm}$) em função do inverso da temperatura para amostras de Na- β e Na- β'' - Al_2O_3 monocristalina e policristalina. Os dados da amostra policristalina foram obtidos com eletrodos de Na com corrente contínua (CC), enquanto os da monocristalina com corrente alternada a 10^6 Hz usando eletrodos de Pt. Figura retirada de KUMMER, 1972.	35
FIGURA 2.16 Valores de resistividade iônica ($\Omega \text{ cm}$) para diferentes percentagens de Na- β'' - Al_2O_3 na mistura de Na- β - Al_2O_3 e Na- β'' - Al_2O_3 a 350°C . Figura retirada de HEAVENS, 1988.....	36
FIGURA 2.17 Valores de condutividade iônica em função do inverso da temperatura (representação tipo Arrhenius) para diferentes eletrólitos sólidos de Na- β - Al_2O_3 e/ou Na- β'' - Al_2O_3 estabilizados com diferentes dopantes. Figura adaptada de MA e TIETZ, 2020.....	37
FIGURA 2.18 Desenho esquemático para três diferentes eletrodos negativos de Na(f) em células tubulares. Em a) e c) o compartimento de sódio fundido está no interior do tubo do ESBA; em b) o compartimento do sódio está fora do tubo do ESBA. Figura adaptada de MENICTAS et al., 2015.....	39
FIGURA 2.19 Representação esquemática de gotas de sódio fundido sobre uma superfície, ilustrando três diferentes ângulos de contato (θ) para avaliação do molhamento da superfície. Figura adaptada de CHANG et al., 2018.....	42
FIGURA 2.20 - (a) Representação esquemática de uma bateria de Na-Ni com um ESBA de bicamada. (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ESBA de bicamada. Figura adaptada de JUNG et al., 2018.	43

FIGURA 2.21 Perfis voltamétricos obtidos a 300 °C para a célula Na Na-β"-alumina NaNO ₃ Pt em distintas velocidades de varredura (a) 0,001; (b) 0,01; (c) 0,1; (d) 1; (e) 10 e (f) 100 V/s. Figura adaptada de BREITER e DUNN, 1981.	47
FIGURA 2.22 (a) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da Na-β"-alumina recoberta com uma camada porosa de carbono (CCP); (b) Curvas de potencial versus número de ciclos obtidas a corrente constante e 350 °C em uma célula de Na Na-β"-alumina Na com e sem a CCP de ambos os lados da Na-β"-alumina e; (c) e (d) Micrografias ópticas de uma gota estática de sódio fundido sobre a Na-β"-alumina sem (c) e com (d) a CCP a 300 °C e atmosfera de argônio. Figura adaptada de HU et al. 2012.....	48
FIGURA 2.23 (a) e (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de tubos de carbono desordenados (TCD) com diferentes ampliações e; (c) Micrografia óptica de gota estática de Na(f) sobre o ESBA recoberto com TCD a 300 °C. Figura adaptada de WU et al., 2018.....	49
FIGURA 2.24 Representação esquemática ilustrando os processos de redução e oxidação do Na(f) sobre um ESBA recoberto com uma camada de negro de acetileno e hexametáfosfato de sódio. Figura adaptada de LANDMANN et al. (2020).	50
FIGURA 4.1 Representação esquemática do sistema eletroquímico estudado com suas fases e interfaces.....	55
FIGURA 4.2 Representação esquemática do reator para síntese do NaAlCl ₄	57
FIGURA 4.3 Representação esquemática do tubo de vidro usado para obtenção das curvas de resfriamento do NaAlCl ₄	59
FIGURA 4.4 Difratograma de raios X obtido para uma amostra de NaAlCl ₄ recoberta com fita de poliamida Kapton.	60
FIGURA 4.5 Diagrama de blocos do procedimento de obtenção do zeta aluminato de lítio (LiAl ₅ O ₈).	62
FIGURA 4.6 Diagrama de blocos do processamento dos discos sinterizados de Na-β/β"-alumina.	64
FIGURA 4.7 Programação de temperaturas utilizadas na sinterização dos discos de Na-β/β"-alumina.	66
FIGURA 4.8 Diagrama de Nyquist com um único semicírculo. <i>R</i> é a resistência, <i>C</i> a capacitância e <i>ω</i> a frequência angular.	70
FIGURA 4.9 Diagrama de Nyquist com dois semicírculos em que <i>R</i> , <i>C</i> e <i>ω</i> têm os mesmos significados que os da Figura 4.8.	71

FIGURA 4.10 A) Ilustração do arranjo de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos para uma cerâmica, conforme o modelo BLM. Também são indicados os dois caminhos possíveis para condução elétrica neste modelo: através dos contornos de grão (caminho 1) e através dos contornos de grãos (caminho 2); B) Representação real da microestrutura de cerâmicas policristalinas.....	73
FIGURA 4.11 Desenho em corte transversal da célula eletroquímica $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ vs. Al . ET, CE e ER de Al . Eletrodos de Al e termopar imersos a 2 cm no fundido.....	75
FIGURA 4.12 Desenho da tampa da célula eletroquímica, mostrando a posição dos diferentes eletrodos e a conexão em curto dos contra eletrodos (CE).	77
FIGURA 4.13 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal da célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL).	78
FIGURA 4.14 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do PEL na região da selagem entre os tubos de vidro e o disco cerâmico de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$, mostrando detalhes dos flanges e dos anéis de Teflon®.....	78
FIGURA 4.15 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do PEL com detalhes dos contatos elétricos no EN e EP.	79
FIGURA 4.16 Figura esquemática em corte longitudinal e visão superior do PEL com detalhes dos eletrodos.....	80
FIGURA 4.17 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do PEL, mostrando detalhes dos eletrodos e da interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$.81	
FIGURA 4.18 Figura esquemática do Mini PEL especificamente confeccionado para as medidas de EIS.....	82
FIGURA 4.19 Forno tubular vertical para a célula de 3 eletrodos, tendo uma altura total de 30 cm e largura de 25 cm. O diâmetro interno do tubo de alumina (câmara de aquecimento) é de 5 ou 9 cm.....	84
FIGURA 4.20 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do forno e do PEL em que todas as unidades de medida estão em mm. Resistência Kanthal construída com fio de 1 mm em forma de espiral de 8 mm com ~1,5 mm de espaçamento. Resistência elétrica total de 14 Ω . Para manter a temperatura em 250 °C é necessário ~30 V, consumindo ~70 W.	86
FIGURA 4.21 Figura esquemática em corte transversal com visão lateral do forno e do PEL (flange) em que todas as unidades de medida estão em mm. Visão lateral da Figura 4.20.	87
FIGURA 4.22 Figura esquemática em corte do forno vertical tubular transparente.	88
FIGURA 4.23 Representação esquemática do ESBA planar para medição da sua condutividade com eletrodos bloqueantes de ouro.	92

FIGURA 5.1 Representação esquemática da célula Na-Al e sua equação global.	95
FIGURA 5.2 Frascos reatores para obtenção do NaAlCl_4 via sublimação. a) Frasco reator com tampa de Teflon; b) Frasco reator fechado com os reagentes; c) Frasco reator a 185 °C com o produto $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$	98
FIGURA 5.3 Cronopotenciograma obtido em circuito aberto (OCP) e a uma corrente constante de 120 mA para o EP de Al no sistema: $\text{Na}(\text{f}) \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C. $A_{\beta/\beta''} = 1,75 \text{ cm}^2$; $A_{\text{EP}(\text{Al})} = 12,0 \text{ cm}^2$	99
FIGURA 5.4 Curvas de resfriamento obtidas para o NaAlCl_4 produzido via reação química seguida de etapa de sublimação e via eletroquímica (anolito).	100
FIGURA 5.5 Espectros Raman do NaAlCl_4 com diferentes concentrações dos ânions Al_2Cl_7^- e AlCl_4^- . Figura retirada de WELLER et al., 2023.	101
FIGURA 5.6 Espectros micro Raman obtidos para os cristais de NaAlCl_4 comercial (Sigma-Aldrich, 99,99%) e para os obtidos pelas vias química (e etapa de sublimação) e eletroquímica (anolito).	102
FIGURA 5.7 Dois exemplos de medidas de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo obtidas na célula $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C. Antes da imersão, os eletrodos foram mantidos logo acima do fundido por 10 min para seu preaquecimento. Área dos eletrodos imersos de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$	104
FIGURA 5.8 (a) Cronopotenciograma obtido para um dos eletrodos de Al da célula $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C submetido a uma polarização anódica (10 mA cm^{-2} ; $0,55 \text{ C cm}^{-2}$). (b) Potencial de circuito aberto (OCP) medido na célula $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C após um dos eletrodos de Al ter sido submetido a uma polarização anódica. Área dos eletrodos imersos de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$	105
FIGURA 5.9 Cronopotenciogramas obtidos em diferentes densidades de corrente para a célula $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C; ER de $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Área dos eletrodos de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$	106
FIGURA 5.10 Curvas i vs. E estacionárias para a célula $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C; ER de $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Área dos eletrodos de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$. Dados retirados da Figura 5.9.	107
FIGURA 5.11 Imagens obtidas por microscopia óptica do depósito formado sobre o catodo de Al após as medidas galvanostáticas da Figura 5.9. Esquerda: imagem vista por luz transmitida. Direita: imagem com luz refletida.	108
FIGURA 5.12 Voltamogramas cíclicos obtidos a 10 mV s^{-1} em diferentes potenciais negativos de inversão da varredura ($E_{\lambda-}$) para a célula $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$ a 250 °C. $t_{\text{trat}} = 10 \text{ min}$ em OCP; $E_i = E_f = 0 \text{ V vs. Al}/\text{AlCl}_4^-$; Área do ET de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$	109

FIGURA 5.13 Voltamogramas cíclicos (5 ciclos) obtidos a 10 mV s^{-1} no intervalo de potenciais de -80 mV a 500 mV vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ para a célula $\text{Al(s)} \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \text{Al(s)}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$; $E_i = 0 \text{ V}$ vs. Al/AlCl_4 ; Área do ET de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$	110
FIGURA 5.14 Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura de potenciais para a célula $\text{Al(s)} \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \text{Al(s)}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. $t_{\text{trat}} = 10 \text{ min}$ em OCP; $E_i = E_f = 0 \text{ V}$ vs. Al/AlCl_4 ; Área do ET de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$	111
FIGURA 5.15 Densidade de corrente do pico catódico c_2 em função da: (a) velocidade de varredura e (b) raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais. Dados retirados da Figura 5.15.	112
FIGURA 5.16 Difrátogramas de pó do zeta aluminato de lítio obtido após calcinação a $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (parte superior) e do arquivo PDF 87-1278 da base de dados do ICDD (parte inferior).	115
FIGURA 5.17 Representação esquemática das compactações dos pós precursores no interior de cadinhos fechados empregadas no processo de calcinação para a obtenção do pó de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$	116
FIGURA 5.18 Difrátogramas de pó obtidos para o produto formado em duas bateladas após calcinação a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h da mistura de Na_2CO_3 , Al_2O_3 e LiAl_5O_8 . 1ª batelada: reagentes compactados até densidade de $\sim 0,5 \text{ g cm}^{-3}$; 2ª batelada: reagentes não compactados com densidade de $\sim 0,2 \text{ g cm}^{-3}$. β = fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; β'' = fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$; c = fase Na_2CO_3 ; α = fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a = fase NaAlO_2	117
FIGURA 5.19 Imagem de um disco sinterizado de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ apoiado sobre a borda de uma mesa plana de mármore.	119
FIGURA 5.20 Imagem superior: Difrátogramas de pó obtidos para o produto formado em duas bateladas após calcinação a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h da mistura de Na_2CO_3 , Al_2O_3 e LiAl_5O_8 . 1ª batelada: reagentes compactados até densidade de $\sim 0,5 \text{ g cm}^{-3}$; 2ª batelada: reagentes não compactados com densidade de $\sim 0,2 \text{ g cm}^{-3}$. Imagem Inferior: Difrátogramas de pó obtidos para as amostras dos discos triturados após sinterização a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. β = fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; β'' = fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$; c = fase Na_2CO_3 ; α = fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a = fase NaAlO_2	121
FIGURA 5.21 Difrátogramas da Figura 5.20 no intervalo do ângulo 2θ de 30° a 50° . β = fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; β'' = fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$; c = fase Na_2CO_3 ; α = fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a = fase NaAlO_2	122
FIGURA 5.22 Imagens de MEV obtidas para amostras da $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ da primeira e segunda bateladas calcinadas ($1200 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$) e sinterizadas ($1600 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ min} + 1475 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$).	124

FIGURA 5.23 Representação de Nyquist de medidas de EIS de um ESBA realizada na temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Figura adaptada de WENZEL et al., 2016.	126
FIGURA 5.24 Mecanismos de polarização em eletrólitos sólidos cerâmicos. Figura adaptada de RAIHAN et al., 2015.	126
FIGURA 5.25 Diagramas esquemáticos da representação de Nyquist e os circuitos equivalentes usados para ajustar as medidas de EIS para um ESBA em diferentes temperaturas; C é a capacitância, R a resistência e ω a frequência angular em Hz. Os subscritos g, cg e dc significam grão, contorno de grão e dupla camada elétrica, respectivamente. A flecha indica a direção de aumento da frequência.	128
FIGURA 5.26 Representações de Nyquist das medidas de EIS obtidas, em diferentes temperaturas, para discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados (ESBA) em duas bateladas. Frequências de 10 MHz até 5 Hz e um sinal alternado (CA) com amplitude de 300 mV pico a pico sobreposto a ao potencial de circuito aberto (CC) igual a zero.	129
FIGURA 5.27 Representação de Arrhenius obtida a partir dos valores de resistência calculados dos espectros de EIS da Figura 5.26. Os valores de coeficiente angular calculados correspondem à energia de ativação, E_a	131
FIGURA 5.28 Representação de Arrhenius da Figura 5.27 juntamente com a representação da microestrutura de cerâmicas policristalinas. As flechas indicam as regiões em que o grão e o contorno de grão determinam a condutividade dos íons Na^+ na Na- β/β'' -alumina.	132
FIGURA 5.29 Representação de Arrhenius de diferentes amostras de Na- β/β'' -aluminas puras ou estabilizadas (dopadas) com diferentes elementos. A região delimitada por linhas pontilhadas destaca a região de desvio da linearidade observada para alguns ESBA. Figura adaptada de MA e TIETZ, 2020.	132
FIGURA 5.30 Representação de Arrhenius para os discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados nas duas bateladas e para o disco comercial de Na- β/β'' -alumina.	134
FIGURA 5.31 Imagens de MEV das superfícies fraturadas dos discos de Na- β/β'' -alumina produzidos e comercial.	136
FIGURA 5.32 Fórmula estrutural do hexametafosfato de sódio (HMFS).	138
FIGURA 5.33 Imagens de um tudo de ensaio contendo a mistura de HMFS, água e isopropanol em repouso após agitação.	140
FIGURA 5.34 Imagem de MEV do pó de negro de acetileno utilizado.	140
FIGURA 5.35 Grupos funcionais mais frequentes encontrados na superfície de partículas de negro de acetileno em meios aquosos ácido ou básico. Adaptado de Kharisov e Kharissova, 2019.	141

FIGURA 5.36 Medidas simultâneas de DSC e TGA do negro de acetileno em atmosfera inerte de N ₂ (acima) e em atmosfera de ar (abaixo).....	142
FIGURA 5.37 (A) Imagem da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com pincel sobre a Na-β/β"-alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h; (B) Imagem de MEV da mesma camada em (A).	143
FIGURA 5.38 (a) e (b) Imagens de MEV com diferentes ampliações da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com um aerógrafo sobre a Na-β/β"-alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h; (c) Imagem de MEV de um pequeno pedaço da camada desprendida propositalmente com uma espátula para medida de sua espessura.....	144
FIGURA 5.39 Imagens de MEV e mapeamento por EDS da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com um aerógrafo sobre a Na-β/β"-alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h.	144
FIGURA 5.40 Imagem de MEV com maior aumento da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com um aerógrafo sobre a Na-β/β"-alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h.	145
FIGURA 5.41 Imagem de um disco plano de Na-β/β"-alumina com aplicação da camada porosa de carbono.	146
FIGURA 5.42 Imagens obtidas a 250 °C durante os ensaios de ângulo de contato para uma gota de Na(f) sobre discos planos de Na-β/β"-alumina com (direita) e sem (esquerda) a camada condutora porosa de negro de acetileno.	146
FIGURA 5.43 Medidas simultâneas do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo obtidas na célula PEL a 250 °C para o EN após adição e fusão do NaAlCl ₄ (s) e para o EP após sua introdução na célula. ER de Al/AlCl ₄ ⁻ ; A _{EP(Al)} = 12 cm ² , A _{β/β"} = 1,75 cm ² , espessura do disco de ESBA (l _{β/β"}) = 3 mm.	149
FIGURA 5.44 Cronopotenciograma obtido inicialmente em circuito aberto e, em seguida, a uma corrente constante de 120 mA a 250 °C na célula PEL. EP e ER de Al; A _{EP} = 12 cm ² ; i _a = 10 mA cm ⁻² ; A _{β/β"} = 1,75 cm ² ; i _c = -68,5 mA cm ⁻² e l _{β/β"} = 3 mm.....	150
FIGURA 5.45 Cronopotenciograma obtido inicialmente a uma corrente constante de 120 mA e, em seguida, em circuito aberto na célula PEL a 250 °. EP e ER de Al; A _{EP} = 12 cm ² ; i _a = 10 mA cm ⁻² ; A _{β/β"} = 1,75 cm ² ; i _c = -68,5 mA cm ⁻² e l _{β/β"} = 3 mm.....	151
FIGURA 5.46 Curva de polarização estacionária obtida para o EN de Na(f) na célula PEL a 250 °C. EP e ER de Al; A _{EP} = 12 cm ² ; A _{β/β"} = 3,7 cm ² e l _{β/β"} = 3 mm. Tempo de estabilização do potencial de 5 min para cada corrente aplicada. ...	152
FIGURA 5.47 Voltametrias cíclicas obtidas em diferentes velocidades de varredura para o EN de Na(f) na célula PEL a 250 °C. EP e ER de Al; E _i = E _f = -1,6 V vs. Al/AlCl ₄ ⁻ ; A _{EP} = 12 cm ² ; A _{β/β"} = 3,7 cm ² e l _{β/β"} = 3 mm.....	154

FIGURA 5.48 Voltametria cíclica obtida a 50 mV s^{-1} e até altos valores de potencial do EN de Na(f) na célula PEL a 250°C . EP e ER de Al; $A_{EP}= 12 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''}= 3,7 \text{ cm}^2$ e $l_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$	154
FIGURA 5.49 (a) Voltametrias cíclicas obtidas a 20 mV s^{-1} e em diferentes temperaturas para o EN de Na(f) em um Mini PEL a 250°C . EP e ER de Al; $E_i = E_f = \text{OCP}$; $A_{EP}= 1 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''}= 0,36 \text{ cm}^2$ e $l_{\beta/\beta''} = 2 \text{ mm}$. EP e ER de Al; $E_i = E_f = \text{OCP}$. (b) Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) em função temperatura. $t_{\text{trat.}} = 5 \text{ h}$ tanto em (a) quanto em (b).	155
FIGURA 5.50 Valores de R_T em função da temperatura obtidos a partir das voltametrias da Figura 5.49.	156
FIGURA 5.51 (a) Representação de Nyquist da medida de EIS de um disco de ESBA comercial com eletrodos bloqueantes de ouro. (b) Representação de Nyquist das medidas de EIS no Mini PEL com o mesmo disco de ESBA utilizado em (a). $= 160^\circ\text{C}$; $l_{\beta/\beta''} = 2 \text{ mm}$	158
FIGURA 5.52 Representações de Nyquist das medidas de EIS no Mini PEL em diferentes temperaturas. $A_{EP}= 1 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''}= 0,36 \text{ cm}^2$; $l_{\beta/\beta''} = 2 \text{ mm}$; DC = OCP; AC = 10 mV ; f de 100 kHz a $0,1 \text{ Hz}$	160
FIGURA 5.53 (a) Valores de R_T e R_{TC} em função da temperatura; dados retirados da Figura 5.52. (b) Valores de R_T em função da temperatura (ampliação da Figura 5.53a).	160
FIGURA 5.54 Representação de Arrhenius do processo de transferência de carga na interface Na(f) Na- β/β'' -alumina. Dados obtidos a partir da Figura 5.53b.	161

RESUMO

ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SISTEMA Na | Na- β/β'' -Al₂O₃ | NaAlCl₄ | Al DE UMA BATERIA Na-Al. O objetivo deste trabalho foi compreender a cinética dos processos de transferência de carga da interface Na | Na- β/β'' -Al₂O₃. Para tal, foi necessária uma investigação completa do sistema, desde a confecção dos aparatos experimentais específicos para este tipo de bateria, a produção e caracterização do sal fundido de tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl₄) e do eletrólito sólido de Na- β/β'' -alumina, até a compreensão dos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do sistema: Na(f) | Na- β/β'' -alumina(s) | NaAlCl₄(f) | Al(s). Para as investigações, foram projetados e desenvolvidos uma célula eletroquímica em forma de U e fornos específicos para operar em temperaturas entre 160 e 320 °C dentro de uma caixa seca. O sal NaAlCl₄ foi sintetizado no laboratório a partir da sublimação do AlCl₃ seguida de reação com NaCl a 185 °C, obtendo-se um rendimento de 92 %. O sal NaAlCl₄ também foi obtido a partir da oxidação de um eletrodo de Al numa célula eletroquímica contendo NaCl. Ambos os sais foram caracterizados por ponto de fusão, difratometria de raios X e espectroscopia Raman. Estudos voltamétricos de um eletrodo de trabalho de Al em NaAlCl₄ fundido a 250 °C foram realizados usando um eletrodo de referência de Al(s)/AlCl₄⁻(f). Observaram-se processos associados à semi-reação reversível $\text{Al(s)} + 4\text{Cl}^-(\text{f}) \leftrightarrow \text{AlCl}_4^-(\text{f}) + 3\text{e}^-$ e também à semi-reação $\text{Al(s)} + 7\text{AlCl}_4^-(\text{f}) \leftrightarrow 4\text{Al}_2\text{Cl}_7^-(\text{f}) + 3\text{e}^-$ para valores de potencial 300 mV mais positivos. Discos sólidos planos de Na- β/β'' -alumina(s) foram preparados e caracterizados em diferentes temperaturas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Estes discos apresentaram ~80 % da fase Na- β'' -alumina com uma condutividade iônica de $1,7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para os íons Na⁺ a 300 °C. A representação de Arrhenius obtida para estes discos mostrou uma mudança de coeficiente angular, sugerindo uma mudança no mecanismo de transporte dos íons Na⁺ acima e abaixo de 188 °C, com valores de energia de ativação, *E_a* de 0,39 e 0,67 eV, respectivamente. Os discos de Na- β/β'' -alumina apresentaram uma porosidade de ~19 % devido a alguns problemas encontrados no processo de sinterização. Para melhorar a molhabilidade do Na(f) na superfície da Na- β/β'' -alumina, foi desenvolvida uma tinta condutora porosa de negro de acetileno com aditivos. Esta tinta foi aplicada sobre a superfície da Na- β/β'' -alumina com auxílio de um aerógrafo, a fim de ser obter boa aderência. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstraram homogeneidade topológica e de composição além de uma espessura de ~50 μm . Utilizando o método de gota séssil de sódio a 250 °C, determinaram-se os ângulos de contato do Na(f) sobre superfícies de Na- β/β'' -

alumina sem e com o recobrimento de tinta, obtendo-se 145° e 38°, respectivamente. Estes resultados demonstram a boa molhabilidade causada pelo recobrimento à base de negro de acetileno. Por fim, realizaram-se estudos dos processos redox na interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ por meio de medidas galvanostáticas e voltamétricas. Os resultados obtidos mostraram um comportamento ôhmico devido à resistividade da $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$. Medidas de EIS realizadas no potencial de circuito aberto e entre 160 e 320 °C para a interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ permitiram determinar os valores de resistência à transferência de carga e de energia de ativação nesta interface, resultando em $1,37 \, \Omega \, \text{cm}^{-2}$ (a 250 °C) e 0,11 eV, respectivamente. A partir destes resultados, foi possível entender a contribuição resistiva de cada interface durante os processos de carregamento e descarregamento da célula $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina(s)} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f)} \mid \text{Al(s)}$.

ABSTRACT

PHYSICAL-CHEMICAL STUDIES OF THE SYSTEM Na | Na- β/β'' -Al₂O₃ | NaAlCl₄ | Al OF A Na-Al BATTERY. The objective of this work was to understand the kinetics of the charge transfer processes at the interface Na | Na- β/β'' -Al₂O₃. For this, a complete investigation of the system was necessary, from the manufacture of specific experimental devices for this type of battery, the production and characterization of the fused salt of sodium tetrachloride (NaAlCl₄) and the solid electrolyte of Na- β/β'' -alumina until the understanding of the electrochemical processes that occur at the interfaces of the system: Na(f) | Na- β/β'' -alumina(s) | NaAlCl₄(f) | Al. For the investigations, U-shaped electrochemical cells and specific ovens were designed and developed to operate at temperatures between 160 and 320 °C inside a dry box. The NaAlCl₄ salt was synthesized in the laboratory from the sublimation of AlCl₃ followed by reaction with NaCl at 185 °C, obtaining a yield of 92 %. The NaAlCl₄ salt was also obtained from the oxidation of an Al electrode in an electrochemical cell. Both salts were characterized by melting point, X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. Voltammetric studies of an Al working electrode in molten NaAlCl₄ at 250 °C were carried out, using an Al(s)/AlCl₄⁻(f) reference electrode. Processes associated with the reversible half-reaction $\text{Al(s)} + 4\text{Cl}^-(\text{f}) \leftrightarrow \text{AlCl}_4^-(\text{f}) + 3\text{e}^-$ and also the half-reaction at 300 mV more positive potentials $\text{Al(s)} + 7\text{AlCl}_4^-(\text{f}) \leftrightarrow 4\text{Al}_2\text{Cl}_7^-(\text{f}) + 3\text{e}^-$ were observed. Flat solid disks of Na- β/β'' -alumina(s) were prepared and characterized at different temperatures by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). These discs prepared presented ~80% of the Na- β'' -alumina phase with an ionic conductivity of $1.7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ for Na⁺ ions at 300 °C. The Arrhenius plot obtained for these discs showed a change in slope, indicating a change in the transport mechanism of Na⁺ ions above and below 188 °C, with values of activation energies, *E_a* of 0.39 and 0.67 eV, respectively. The Na- β/β'' -alumina(s) discs showed a porosity of ~19 % due to some problems observed in the sintering process. To improve the wettability of Na(f) on the surface of Na- β/β'' -alumina(s), a porous carbon black conductive paint with additives was developed. This paint was applied on the surface of Na- β/β'' -alumina(s) with aid of an airbrush, in order to obtain good adhesion. Analysis by scanning electron microscopy (SEM) demonstrated topological and compositional homogeneity beyond a thickness of ~50 μm. Using the sodium sessile drop method at 250 °C, contact angles of Na(f) on the surfaces of Na- β/β'' -alumina without and with the paint coating were determined, obtaining 145° and 38°, respectively. These results demonstrate the good wettability caused by the carbon black-based coating. Finally, studies of the redox

processes at the Na(f) | Na- β/β'' -alumina interface were carried out using galvanostatic and voltammetric measurements. The obtained results showed an ohmic behavior due to the resistivity of Na- β/β'' -alumina. EIS measurements carried out at open circuit potential and between 160 and 320 °C for the interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina allowed determining the values of charge-transfer resistance and activation energy at this interface, resulting in 1.37 Ω cm⁻² (at 250 °C) and 0.11 eV, respectively. From these results, it was possible to understand the resistive contribution of each interface during the charging and discharging processes of the cell Na(f) | Na- β/β'' -alumina(s) | NaAlCl₄(f) | Al.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 - Aspectos Gerais Sobre Baterias.....	4
2.2 - Baterias de Sais Fundidos que Utilizam Eletrodo Negativo de Na(f) .	7
2.2.1 - As Baterias de Na-S e Na-Ni	9
2.2.2 - A Bateria de Na-Al.....	12
2.3 - Sais Fundidos.....	16
2.3.1 - Síntese do NaAlCl ₄	19
2.3.2 - Propriedades Ácido-Base do NaAlCl ₄ (f)	20
2.3.3 - Propriedades Físico-Químicas do NaAlCl ₄ (f).....	23
2.4 - Eletrólito Sólido de Na-β e Na-β''-alumina.....	26
2.4.1 - Produção da Na-β e Na-β''- alumina	30
2.4.2 - Sinterização da Na-β e Na-β''- alumina.....	31
2.4.3 - Condutividade Iônica da Na-β e Na-β''-alumina.....	34
2.5 - Eletrodo Negativo de Na(f).....	38
2.5.1 - Projetos dos Reservatórios de Na(f).....	39
2.5.2 - Mechas/Pavios Capilares de Na(f)	40
2.5.3 - Polarização Interfacial do Na(f) na Na-β e/ou Na-β''-Al ₂ O ₃	44
2.6 - Produção de Na via Na-β''-alumina	51
3 - OBJETIVOS.....	53
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 - O Sistema Eletroquímico Estudado	55
4.2 - Síntese e Caracterização do NaAlCl₄	56
4.2.1 - Síntese do NaAlCl ₄ via Sublimação.....	56
4.2.2 - Síntese Eletroquímica do NaAlCl ₄	58
4.2.3 - Caracterização do NaAlCl ₄	58
4.3 - Síntese e Caracterização do Eletrólito Sólido de Na-β e Na-β''-alumina	60
4.3.1 - Etapas para Obtenção do Zeta Aluminato de Lítio (LiAl ₅ O ₈)	62
4.3.2 - Etapas para Obtenção dos Discos do Eletrólito Sólido de Na-β/β''-alumina	63
4.3.3 - Cálculo do Teor das Fases Na-β-alumina e Na-β''-alumina	66

4.3.4 - Determinação da Condutividade dos Discos de Na- β/β'' -alumina.....	68
4.4 - Síntese e Caracterização do Na metálico	73
4.5 - Montagens Experimentais.....	74
4.5.1 - Células Eletroquímicas.....	74
4.5.1.1 - Célula Eletroquímica de 3 Eletrodos para Sais Fundidos	74
4.5.1.2 - Célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL)	77
4.5.2 - Fornos.....	84
4.5.2.1 - Forno Vertical Tubular para a Célula Eletroquímica de 3 Eletrodos	84
4.5.2.2 - Forno para Célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL).....	86
4.5.2.3 - Forno Vertical Tubular Transparente.....	87
4.5.3 - Caixa Seca.....	88
4.6 - Preparação e Caracterização do Eletrodo Negativo.....	89
4.7 - Técnicas Eletroquímicas.....	90
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1 - O Eletrodo Positivo de Al em NaAlCl₄.....	95
5.1.1 - Síntese do NaAlCl ₄ por Sublimação	96
5.1.2 - Síntese Eletroquímica do NaAlCl ₄	98
5.1.3 - Oxidação e Redução do Al em NaAlCl ₄ (f).....	102
5.1.3.1 - Eletrodo de referência de Al em NaAlCl ₄ (f).....	103
5.1.3.2 - Medidas Galvanostáticas do Al em NaAlCl ₄ (f).....	105
5.1.3.3 - Medidas Voltamétricas do Al em NaAlCl ₄ (f).....	108
5.1.4 - Conclusões Parciais.....	113
5.2 - Obtenção do Eletrólito Sólido Planar de Na-β/β''-alumina	114
5.2.1 - Síntese de Zeta Aluminato de Lítio (LiAl ₅ O ₈).....	114
5.2.2 - Síntese do Pó de Na- β/β'' -alumina	115
5.2.3 - Obtenção dos Discos Sinterizados de Na- β/β'' -alumina	119
5.2.4 - Determinação das Fases Na- β e β'' -alumina via DRX	121
5.2.5 - Caracterização Morfológica da Na- β/β'' -alumina via MEV	124
5.2.6 - Determinação da Condutividade da Na- β/β'' -alumina via EIS	125
5.2.7 - Caracterização da Na- β/β'' -alumina Comercial.....	133
5.1.8 - Conclusões Parciais.....	136

5.3 - Molhabilidade do Na(f) sobre a Na-β/β''-alumina	138
5.3.1 - Caracterização do Negro de Acetileno.....	140
5.3.2 - Obtenção e Caracterização da Tinta Condutora Porosa de Negro de Acetileno.....	142
5.3.3 - Ensaio de Ângulo de Contato (Gota Sessil).....	145
5.3.4 - Conclusões Parciais.....	147
5.4 - Processos Redox na Interface Na(f) Na-β/β''-alumina.....	148
5.4.1- Medidas de OCP e Galvanostáticas da Célula de Na-Al	148
5.4.2 - Medidas Voltamétricas na Interface Na(f) Na- β/β'' -alumina	153
5.4.3 - Medidas de EIS na Interface Na(f) Na- β/β'' -alumina.....	157
5.4.4 - Determinação da Resistência à Transferência de Carga e da Energia de Ativação na Interface Na(f) Na- β/β'' -alumina	159
5.4.5 - Conclusões Parciais.....	164
6 - CONCLUSÕES	165
7 - REFERÊNCIAS	166
8 - APÊNDICE	178

1 - INTRODUÇÃO

Nunca na história da humanidade a demanda por armazenamento de energia foi tão premente como nos dias atuais. À medida que são enfrentados os desafios impostos pelas mudanças climáticas e realizados esforços para a transição energética rumo a fontes mais limpas e renováveis, surge uma necessidade urgente por armazenadores de energia que sejam não apenas eficientes, mas também ambientalmente sustentáveis.

A crescente conscientização sobre os impactos ambientais decorrentes do uso indiscriminado de combustíveis fósseis e da geração de energia por meio de métodos não renováveis impulsionou a busca por soluções que não apenas atendam às demandas energéticas da sociedade moderna, mas também contribuam para a mitigação das causas das mudanças climáticas. Neste contexto, as baterias despontam como uma peça fundamental no quebra-cabeça da transição energética, oferecendo a possibilidade de armazenamento de energia eficiente, economicamente viável e seguro.

Usualmente, as baterias recarregáveis de sais fundidos são utilizadas em sistemas estacionários, apresentando vantagens em aplicações relacionadas à geração de energia elétrica renovável, como a solar e a eólica, pois reduzem suas intermitências. Suas principais vantagens incluem materiais ativos abundantes e de baixo custo, ciclo de vida longo e escalabilidade. No entanto, desafios relacionados à gestão térmica, segurança, estabilidade e durabilidade dos materiais ainda permanecem (WANG e PENG, 2023).

Um exemplo conhecido é a bateria de sódio-metal, Na-M em que M pode ser Ni, Fe, Co, Cu, Zn, entre outros. Em geral, estas baterias são constituídas de sódio metálico fundido, Na(f), como eletrodo negativo (anodo), um eletrólito sólido cerâmico, Na- β/β'' -alumina e uma mistura de NaCl, NaAlCl₄ e pó de metal como catodo (LEONARDI et al., 2023). Trabalhos recentes propondo alumínio como catodo tornam essas baterias mais viáveis, totalmente recicláveis e menos tóxicas, sendo denominadas baterias de Na-Al (ZHAN et al., 2020 e WELLER et al., 2023). Um dos seus desafios tecnológicos está associado à interface entre o Na(f) e o eletrólito sólido cerâmico, isto é, a interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina. Este eletrólito apresenta alta condutividade iônica, excelente estabilidade química e eletroquímica, alta dureza e baixa condutividade eletrônica, porém sua preparação é um desafio, pois requer manipulação em atmosfera isenta de água e sinterização a 1600 °C. Além disso,

a Na- β/β'' -alumina é sódiofóbica, resultando em um contato físico inadequado com o Na(f) e uma alta resistência à polarização. Para superar esse problema, tintas à base de materiais carbonáceos foram desenvolvidas, a fim de melhorar a molhabilidade da Na- β/β'' -alumina (FERTIG et al., 2022).

Tendo em conta a sodiofobicidade da Na- β/β'' -alumina, **o presente trabalho teve como objetivo geral compreender fundamentalmente os mecanismos cinéticos envolvidos no funcionamento da interface entre o eletrodo negativo de Na fundido e o eletrólito sólido cerâmico de Na- β/β'' -alumina, isto é, na interface: Na(f) | Na- β/β'' -Al₂O₃(s).**

Para isto, foi necessária a construção de um aparato experimental completo e específico para que uma bateria de Na-Al pudesse operar em temperaturas entre 160 e 320 °C. Além disso, foi preciso sintetizar e caracterizar o sal fundido de tetracloroaluminato de sódio, NaAlCl₄, e o eletrólito sólido cerâmico de Na- β/β'' -alumina para, só então, realizar as investigações dos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do sistema Na(f) | Na- β/β'' -Al₂O₃(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s).

Além da introdução, a presente tese está dividida em mais seis capítulos. A seguir está descrito o conteúdo de cada um deles.

No **Capítulo 2 – Revisão da Literatura** uma revisão profunda sobre as baterias de Na-Al e seus constituintes é apresentada. Também se discutiram as propriedades e síntese do sal fundido de NaAlCl₄, do eletrólito sólido cerâmico de Na- β/β'' -Al₂O₃ e o atual estado da arte sobre a interface Na(f)|Na- β/β'' -Al₂O₃(s) nas baterias Na-M.

No **Capítulo 3 – Objetivos** são apresentados os objetivos gerais e específicos desta tese.

No **Capítulo 4 – Materiais e Métodos** estão descritas as técnicas e as metodologias utilizadas para obtenção dos resultados deste trabalho. Neste capítulo são apresentados detalhadamente os equipamentos, as células eletroquímicas e os fornos especialmente confeccionados para a realização das medidas experimentais com os sais fundidos e uma bateria de sais fundidos. Também são apresentados os procedimentos para a obtenção do sal fundido de NaAlCl₄, da Na- β/β'' -Al₂O₃ e da tinta de carbono poroso. Por fim, são apresentadas as técnicas e modelos eletroquímicos utilizados neste estudo.

No **Capítulo 5 – Resultados e Discussão** são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Este capítulo está dividido em quatro partes: i) o comportamento do eletrodo positivo de Al em NaAlCl₄(f); ii) a obtenção e caracterização do eletrólito sólido cerâmico planar de Na-β/β"-alumina e; iii) a molhabilidade do Na metálico sobre a Na-β/β"-alumina e iv) os processos redox na interface Na(f) | Na-β/β"-alumina.

No **Capítulo 6 – Conclusões** estão listadas as principais conclusões formuladas a partir dos resultados obtidos neste trabalho.

No **Capítulo – Referências Bibliográficas** estão relacionadas as referências utilizadas durante a realização e escrita do presente trabalho.

Ao final, encontram-se **Apêndices**, onde estão detalhados alguns aspectos citados no texto da presente tese.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo aborda tópicos relacionados às baterias de sais fundidos que utilizam um eletrodo negativo (anodo) de sódio metálico fundido (Na(f)) e eletrólito sólido de sódio-beta-alumina e/ou sódio-beta-dois-alumina (Na- β -alumina e/ou Na- β'' -alumina). Inicia-se com uma descrição dos aspectos gerais sobre baterias, seguido por uma análise mais específica das baterias de Na-S e Na-Ni, bem como da bateria de Na-Al. Em seguida, são explorados os sais fundidos, incluindo o eletrólito tetracloroaluminato de sódio fundido (NaAlCl₄(f)), com ênfase na sua síntese e nas suas propriedades físico-químicas, incluindo acidez e basicidade. Além disso, é discutido o eletrólito sólido de Na- β e Na- β'' -alumina, desde sua produção até a magnitude de sua condutividade iônica. Por fim, são abordados aspectos relacionados ao eletrodo negativo (EN) de Na(f), como os projetos de reservatórios, mechas/pavios capilares e a polarização interfacial da interface Na(f) | Na- β e/ou Na- β'' -alumina, culminando na produção de Na via Na- β'' -alumina. Este capítulo busca fornecer uma base sólida de conhecimento para embasar a pesquisa desenvolvida nesta tese.

2.1 - Aspectos Gerais Sobre Baterias

Baterias são dispositivos que permitem a interconversão entre energia química e energia elétrica. Esta interconversão é viabilizada por meio de reações eletroquímicas de oxidação-redução envolvendo os materiais ativos contidos na bateria, estando os eletrodos positivos (catodos) e negativos (anodos) em contato com um eletrólito condutor de íons (ROSEN e FARSI, 2023).

Historicamente, as baterias têm sido classificadas em duas categorias principais: primárias e secundárias, com base na carga elétrica armazenada ser ou não restaurada (recarregada). As baterias primárias, uma vez descarregadas, não podem ser recarregadas e a conversão de energia elétrica em energia química é considerada irreversível. Nesse sentido, tais dispositivos são descartados e substituídos após o esgotamento da energia química contida em seus materiais ativos (BOCCHI et al., 2000).

Por outro lado, as baterias secundárias, também conhecidas como baterias recarregáveis, possuem a capacidade de serem recarregadas após o esgotamento de sua carga elétrica, mediante a aplicação de corrente/potencial elétrico em direção oposta. Tal processo restaura a carga elétrica da bateria ao seu estado original, por meio de reações eletroquímicas de oxidação-redução inversas nos dois eletrodos. As baterias secundárias são amplamente reconhecidas e utilizadas como dispositivos de armazenamento de energia, uma vez que a energia elétrica pode ser convertida em energia química e armazenada dentro da bateria (BOCCHI et al., 2000).

Nas últimas décadas, e ainda mais nos últimos anos, as baterias secundárias têm sido objeto de inúmeros trabalhos de pesquisa e desenvolvimento, impulsionado pela crescente demanda por fontes avançadas de energia para uso em aparelhos eletroeletrônicos de consumo, veículos elétricos (VEs) e serviços de rede elétrica. Estes dispositivos apresentam uma ampla diversidade de formas, configurações e dimensões, abrangendo desde pequenas baterias (células tipo botão) até baterias de grandes dimensões (baterias industriais), do tamanho de edifícios, que regulam a rede elétrica ou abastecem indústrias (REDDY, 2011; BRESSER e PASSERINI, 2013; MENICTAS et al., 2015; ROSEN e FARSI, 2023).

Entretanto, independentemente do tamanho e formato da bateria, sua unidade básica repetitiva é comumente referida como célula eletroquímica (Figura 2.1). A característica fundamental de uma célula eletroquímica consiste em dispor de um meio (eletrólito) para a passagem de portadores de carga (íons), que são gerados ou recebidos através dos processos eletroquímicos de oxidação e redução nos dois eletrodos denominados anodo e catodo (CONWAY e BOCKRIS, 1982; BOCKRIS et al., 2000; BARD e FAULKNER, 2001; OLDHAM et al., 2013). Durante o descarregamento da célula, termodinamicamente espontânea, ocorre uma reação de oxidação no anodo, liberando elétrons para fluir por um circuito externo e recombinar, no catodo, por meio de uma reação de redução. Isto resulta na liberação de portadores de carga que passam pelo eletrólito e pela membrana/separador em direção ao anodo. Já no processo de carregamento, termodinamicamente forçado, os elétrons e os íons são compelidos a mover-se na direção inversa pela aplicação de uma corrente/tensão elétrica externa, convertendo a energia elétrica em energia química. No processo de descarregamento, o potencial da célula é a diferença de potencial eletroquímico entre o catodo e o anodo, fazendo com que os portadores de carga se movam espontaneamente. Consequentemente, os

elétrons fluem para gerar uma corrente elétrica que balanceia a corrente iônica dentro da célula. A corrente elétrica gerada pela célula é igual a corrente iônica no interior da célula (CONWAY e BOCKRIS, 1982; BOCKRIS et al., 2000; BARD e FAULKNER, 2001; OLDHAM et al., 2013).

Por definição os eletrodos das baterias são nomeados no regime de descarregamento (termodinamicamente espontâneo); deste modo, nos anodos ocorre o processo de oxidação do seu material ativo, enquanto nos catodos ocorre o processo de redução do seu material ativo. Para evitar ambiguidades, os eletrodos das baterias são nomeados como Eletrodo Negativo (EN) e Eletrodo Positivo (EP) em vez de anodo e catodo, respectivamente. Assim, não importa se a bateria está no regime de carregamento ou descarregamento, o EN sempre estará mais eletronegativo que o EP e o EP mais eletropositivo que o EN (Figura 2.1) (BOCCHI et al., 2000).

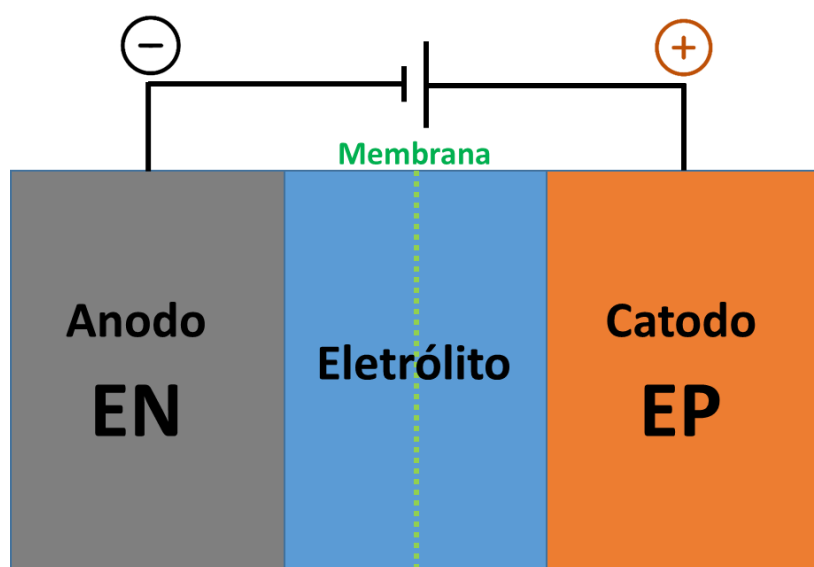


FIGURA 2.1 Representação esquemática de uma célula eletroquímica de uma bateria em que EN é o Eletrodo Negativo e EP o Eletrodo Positivo. (Fonte: O próprio autor).

Tipicamente, uma célula eletroquímica é constituída dos seguintes três componentes: eletrodos, eletrólito e membrana/separador (Figura 2.1). O eletrólito é um material condutor de íons e isolante de elétrons, evitando curto-circuito (passagem direta de elétrons) entre os dois eletrodos. A membrana/separador também permite os fluxos de íons no eletrólito e garante que não ocorra curto-circuito entre os eletrodos, já que normalmente são

dispostos muito próximos um do outro na bateria (CONWAY e BOCKRIS, 1982; BOCKRIS et al., 2000; BARD e FAULKNER, 2001; OLDHAM et al., 2013). O eletrólito é, geralmente, uma solução, formada por sais, ácidos ou bases dissolvidos/ionizados em um solvente apropriado (muito frequentemente água). Em algumas baterias, utilizam-se eletrólitos sólidos, enquanto em outras baterias de alta temperatura são utilizados sais fundidos como eletrólito; em alguns poucos casos como o do presente trabalho – que será discutido adiante – as baterias são formadas por eletrólitos sólidos e sais fundidos. Em geral, a condutividade iônica e a estabilidade eletroquímica são dois parâmetros-chave dos eletrólitos usados nas baterias modernas (REDDY, 2011; BRESSER e PASSERINI, 2013; MENICTAS et al., 2015).

A partir da descrição feita até aqui, pode-se perceber que as baterias modernas são confeccionadas com muitos constituintes diferentes. De fato, a pesquisa e o desenvolvimento das tecnologias de baterias é um assunto multidisciplinar, que abrange diversas áreas da ciência e com grandes desafios de engenharia, abordando processos complexos nos eletrólitos e materiais de eletrodos, como por exemplo: transformação de fases, dissolução, precipitação, formação de filmes de passivação, intercalação, mudanças na estrutura dos materiais e nas interfaces dos eletrodos, química dos eletrólitos, transporte de massa nos materiais das membranas/separadores e eletrólitos sólidos, envenenamento dos materiais, efeito memória, corrosão dos eletrodos, formação de produtos secundários, degradação do eletrólito, formação de dendritas dentre outros.

Na sequência serão abordadas em mais detalhes as baterias de sais fundidos que utilizam sódio metálico fundido como EN, das quais a bateria investigada neste trabalho faz parte.

2.2 - Baterias de Sais Fundidos que Utilizam Eletrodo Negativo de Na(f)

Neste trabalho será discutida uma das classes de baterias de sais fundidos que utiliza o sódio metálico fundido (Na(f)) no EN e cloretos metálicos no EP; por isso, é também conhecida como bateria de sódio-cloretos metálicos ou Na-MeCl_x, sendo que o metal do EP pode ser Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Al, entre outros (MENICTAS et al., 2015). Estas baterias são dispositivos de

armazenamento de energia eletroquímica que utilizam materiais fundidos como eletrodos e/ou eletrólitos (REDDY, 2011; LOVERING e GALE, 1983). Com sais fundidos altamente condutores, podem potencialmente oferecer elevados valores de densidade de energia e densidade de potência, que são desejáveis para aplicações estacionárias de acumulação de energia e para veículos elétricos (COETZER, 1986; GÜR, 2018; LEONARDI et al., 2023).

As baterias convencionais que operam em temperatura ambiente como, por exemplo, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico, chumbo-ácido e de íons lítio possuem configurações de montagem com eletrodos sólidos e eletrólitos líquidos e utilizam separadores porosos. As baterias de sais fundidos possuem eletrodos e eletrólitos líquidos fundidos e um eletrólito sólido como separador e condutor íon-seletivo de Na^+ (REDDY, 2011).

Os requisitos para um dado eletrólito sólido incluem elevada condutividade iônica, condução eletrônica desprezível, excelente estabilidade química com relação aos fundidos e boa resistência mecânica nas temperaturas de operação. Até agora, os eletrólitos sólidos existentes que podem satisfazer estes requisitos são a Na- β -alumina e a Na- β'' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente), que já vem sendo utilizadas e o NASICON (do inglês *Sodium-NA Super Ionic CONductor*), que possui excelentes propriedades e é um forte candidato para aplicações em baterias de estado sólido e de sais fundidos (MENICTAS et al., 2015; DONG et al., 2024).

A mobilidade iônica na β ou β'' -alumina pode ser dos íons Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e outros, dependendo dos processos de fabricação na produção do separador cerâmico. A maior condutividade iônica é alcançada na condução de Na^+ , sendo denominada como Na- β -alumina ou Na- β'' -alumina (Na- β - Al_2O_3 ou Na- β'' - Al_2O_3 ; lê-se: sódio-beta-alumina e sódio-beta-dois-alumina, respectivamente).

Com baixo potencial de redução, abundância e baixo custo, o sódio é um elemento favorável para o EN. Este grupo de baterias de sal fundido é frequentemente referido como baterias de sódio beta-alumina (BSB ou NBBs - do inglês *Sodium-N Beta-alumina Batteries*) (MENICTAS et al., 2015; FERTIG et al., 2022).

2.2.1 - As Baterias de Na-S e Na-Ni

Existem dois tipos principais de BSB (baterias com EN de Na(f) e eletrólito sólido de Na- β -alumina e/ou Na- β'' -alumina) que têm sido extensivamente pesquisadas e empregadas, e que possuem aplicações comerciais: a bateria de sódio-enxofre (Na-S) e a bateria de sódio-níquel (Na-Ni ou Na-NiCl₂) (ou ZEBRA - do inglês **Zeolite Battery Research Africa Project**). Estas duas baterias utilizam Na(f) como EN e diferentes materiais como EP (USISKIN et al., 2021; DELMAS, 2018).

A bateria Na-S possui enxofre (S) fundido no EP (NIKIFORIDIS et al., 2019), enquanto a bateria Na-Ni utiliza partículas de níquel revestidas por cloreto de níquel (Ni(s,p)|NiCl₂(s)) e por partículas de cloreto de sódio (NaCl(s)) imersas em tetracloroaluminato de sódio fundido (NaAlCl₄(f)), que é uma mistura eutética de tricloreto de alumínio (AlCl₃) e cloreto de sódio (NaCl). No Ni|NiCl₂ ocorre a formação e redução de cloreto de níquel durante o carregamento e o descarregamento, respectivamente. Uma temperatura de funcionamento entre 160 °C e 350 °C é necessária para manter o Na e o NaAlCl₄ ou S no estado líquido (fundidos) e favorecer a cinética das reações que ocorrem nestas baterias, já que o ponto de fusão (PF) do Na é de 98 °C, do NaAlCl₄ de 157 °C e do S de 113 °C (SUDWORTH, 1984; SUDWORTH, 2001; WANG e PENG, 2023).

Dependendo do *design* da célula, o eletrólito sólido de Na- β e/ou Na- β'' -alumina pode ser planar, tubular cilíndrico ou tubular ondulado para aumentar a área de condução iônica de Na⁺ (LAN et al., 2023). O *design* tubular é o mais utilizado desde sua invenção e o EN de Na(f) pode estar contido dentro ou fora do tubo cerâmico (SUDWORTH, 2001), como ilustrado na Figura 2.2.

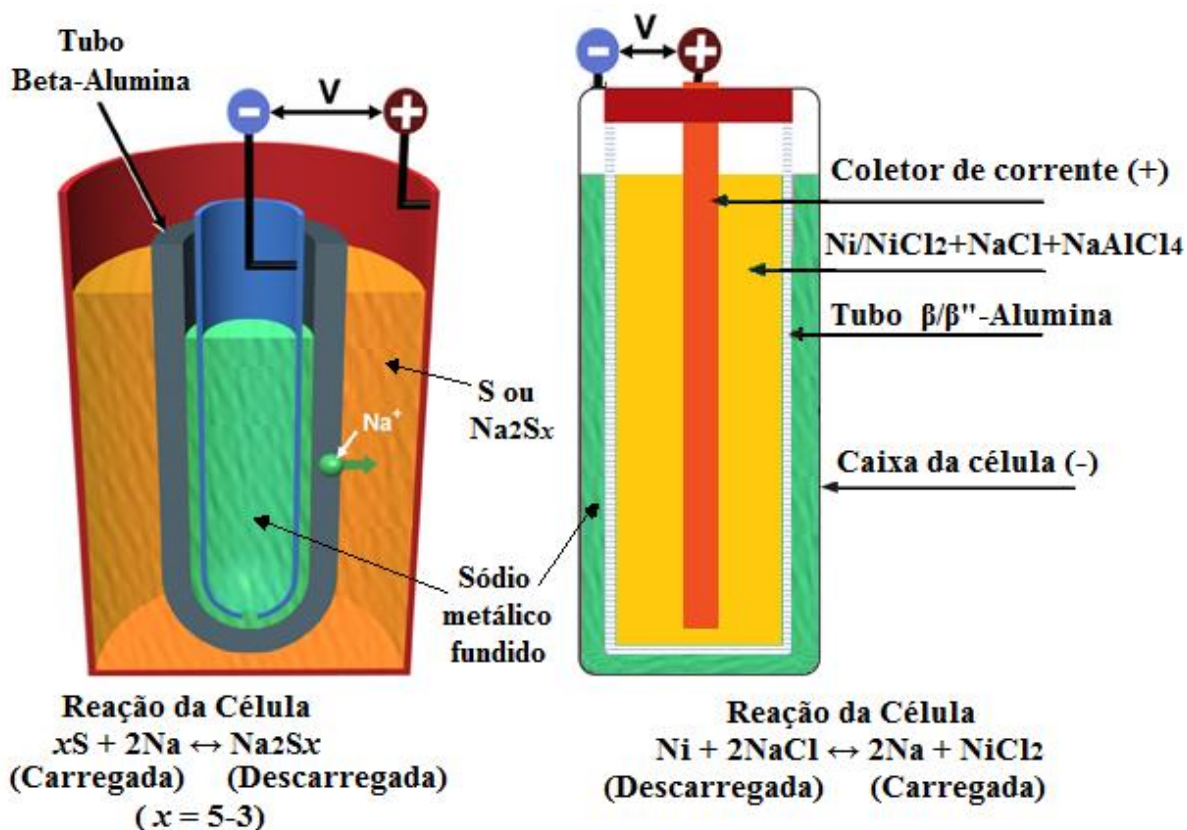
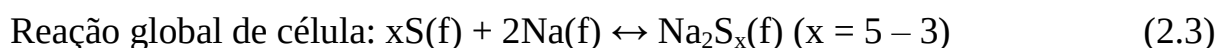
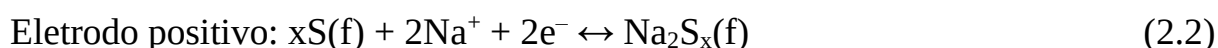
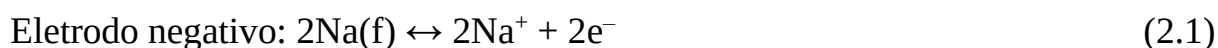


FIGURA 2.2 *Designs* típicos de baterias de sódio beta-alumina (BSB). A esquerda a bateria de Na-S e a direita a bateria de Na-Ni. Figura adaptada de LU et al. (2010) e SUDWORTH e GALLOWAY (2009).

Apesar das BSB possuírem os mesmos eletrodos negativos de Na(f) e o eletrólito sólido de Na- β e/ou Na- β'' -alumina, as baterias de Na-S e Na-Ni apresentam reações no EP totalmente diferentes. A bateria de Na-S apresenta as seguintes reações de descarregamento (reações diretas) e carregamento (reações inversas) (OSHIMA et al., 2004; MENICTAS et al., 2015):

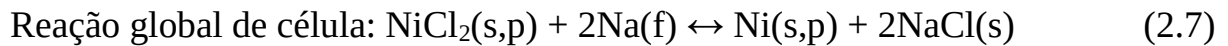


$$E_{\text{célula}} = 2,08 \text{ V} - 1,78 \text{ V a } 350 \text{ }^\circ\text{C} \quad (2.4)$$

Esta bateria oferece uma alta energia específica teórica (~760 W h/kg), alta eficiência energética, baixo custo e um número razoável de ciclos de vida (~1000). Suas desvantagens são: comportamento corrosivo dos polissulfetos (Na_2S_x) fundidos sobre os materiais do coletor de corrente e do invólucro da bateria e questões de segurança: se a Na- β ou Na- β'' -alumina romper, os fundidos sódio, enxofre e polissulfetos se misturam em uma reação bastante exotérmica que pode provocar explosões e incêndio (SUDWORTH, 1984; WANG et al., 2020).

As baterias de Na-Ni são comumente compostas por um EP de natureza mista líquido-sólido. Este eletrodo é constituído por partículas de níquel metálico revestidas por um filme de cloreto de níquel ($\text{Ni(s)} \mid \text{NiCl}_2\text{(s)}$) e por partículas de cloreto de sódio (NaCl(s)) imersas em um sal fundido altamente condutor iônico, o $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$, cujo ponto de fusão na região do eutético é de 157 °C (GRAEBER et al., 2021).

O NaAlCl_4 fundido desempenha um papel crucial ao possibilitar tanto o transporte iônico do Na^+ entre o eletrólito de Na- β e/ou Na- β'' -alumina e as partículas do EP de $\text{Ni} \mid \text{NiCl}_2$ como o transporte das espécies iônicas que contêm cloretos (Cl^-) para dentro do compartimento do EP. As reações eletroquímicas associadas a esta bateria são apresentadas a seguir; as reações direta e inversa têm o mesmo significado que as das equações anteriores (SUDWORTH, 2001):



$$E_{\text{célula}} = 2,58 \text{ V a } 300 \text{ °C} \quad (2.8)$$

Durante o descarregamento, o Na(f) é oxidado a íons Na^+ que são transportados através da Na- β e/ou Na- β'' -alumina do EN para o EP, migrando para o NaAlCl_4 fundido, onde podem precipitar como NaCl . A semi-reação catódica envolve a redução do NiCl_2 para Ni(s) . O processo de carregamento é o inverso, produzindo sódio metálico no compartimento do EN pela redução dos

íons Na^+ sobre a $\text{Na-}\beta$ e/ou $\text{Na-}\beta''$ -alumina e oxidando as partículas de Ni para NiCl_2 no EP (SUDWORTH, 2001).

Considerando que tanto o Na(f) quanto o NiCl_2 são anidros e de difícil manuseio, devido à reatividade com a umidade e o oxigênio da atmosfera, a célula é comumente montada no estado descarregado, ou seja, sem Na(f) e NiCl_2 , mas com excesso Ni e NaCl no EP (NaAlCl_4 + Ni em pó em excesso + NaCl em excesso). Com isso, o primeiro carregamento corresponde à formação de sódio metálico no compartimento do EN e formação de NiCl_2 sobre o pó de Ni do EP, consumindo o excesso de NaCl . Uma desvantagem da bateria Na-Ni em relação à de Na-S é seu baixo valor de energia específica ($\sim 260 \text{ W h/kg}$) (LU et al., 2010; DUSTMANN, 2004).

2.2.2 - A Bateria de Na-Al

Recentemente foram relatados trabalhos propondo a utilização de alumínio (Al) como EP para estas classes de BSB, que também utilizam o Na(f) como EN e que contém NaAlCl_4 . Essas propostas de baterias são denominadas de baterias de sódio-alumínio (Na-Al) (WANG et al., 2020; WELLER et al., 2023; XUE et al., 2017; ZHAN et al., 2020). A exploração de haletos metálicos alternativos para as BSB, como o cloreto de alumínio (AlCl_3), representa uma abordagem promissora devido à abundância e ao custo acessível do alumínio.

XUE et al. (2017) introduziram uma configuração de bateria Na-Al, operando a 200°C , incorporando um EP de alumínio com grande área superficial, e um católito formado pelas fases NaAl_2Cl_7 ou NaAlCl_4 em função da escassez ou excesso de NaCl , respectivamente (vide diagrama de fases do sistema NaCl-AlCl_3 na Figura 2.3) e um eletrólito sólido de $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSICON). Em regiões deste diagrama com excesso de AlCl_3 , a fase predominante é a NaAl_2Cl_7 , que apresenta um caráter ácido; essas regiões são chamadas de regiões ácidas. Por outro lado, nas regiões com excesso de NaCl , a fase predominante é a NaAlCl_4 e são chamadas de regiões neutras ou básicas.

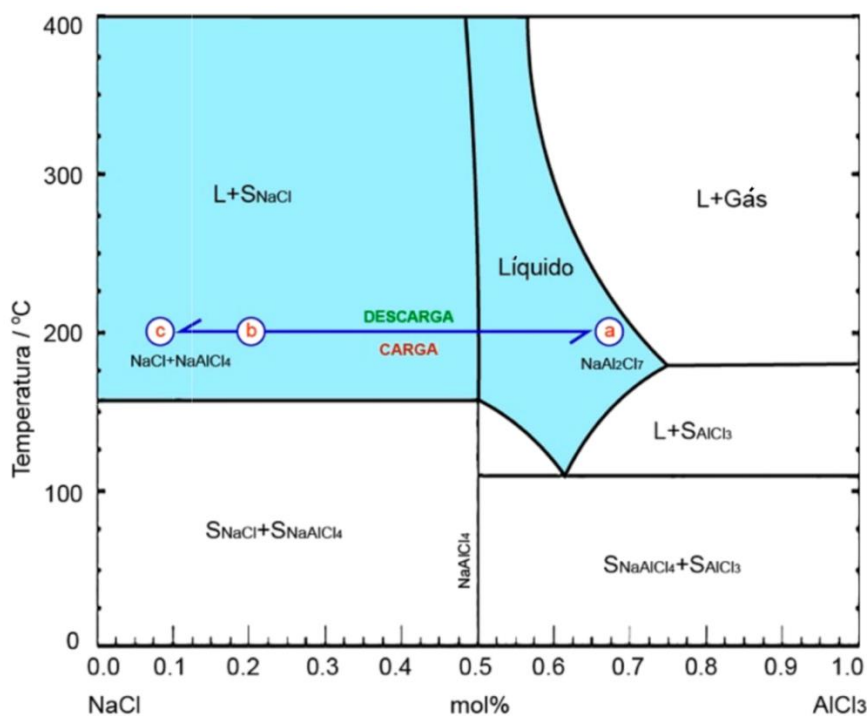


FIGURA 2.3 Diagrama de fases do sistema NaCl-AlCl₃, modificado para mostrar a mudança de composição do catolito ($\text{NaAl}_2\text{Cl}_7 \leftrightarrow \text{NaAlCl}_4$) durante os processos de carregamento e descarregamento a 200 °C da bateria de Na-Al. Figura adaptada de XUE et al. (2017).

No trabalho de XUE et al. (2017) a bateria de Na-Al apresentou um elevado valor de energia específica de 366 Wh/kg, com um potencial de célula de 1,55 V. Os autores observaram que a reação do EP é governada pela deposição e dissolução de Al, destacando a importância de um eletrodo de alta área superficial para alcançar a capacidade total. Além disso, demonstraram a montagem da célula no estado descarregado, sem a necessidade de manusear sódio metálico.

WELLER et al. (2023) enfatizaram ainda mais as mudança de fases do sistema fundido NaCl-AlCl₃, elucidando as reações eletroquímicas que ocorrem no EP de Al nas diferentes fases fundidas NaAl_2Cl_7 ou NaAlCl_4 em regiões com escassez e excesso de NaCl, respectivamente, como ilustrado na Figura 2.4, que apresenta voltametrias cíclicas de um eletrodo de Al em NaAlCl_4 e em $\text{NaAlCl}_4 + \text{NaAl}_2\text{Cl}_7$ fundidos a 170 °C. Nesta figura observam-se os processos de oxidação e redução do eletrodo de Al, além de um significativo deslocamento do potencial de corrente zero para o fundido ácido, indicando que a reação redox entre Al e o fundido ácido ocorre em valores de potenciais mais positivos.

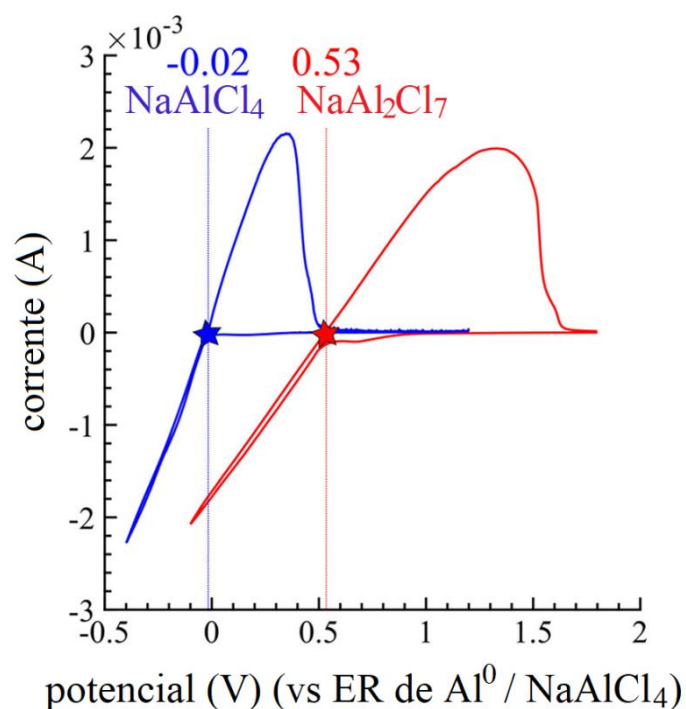


FIGURA 2.4 Voltametrias cíclicas obtidas a 20 mV s^{-1} e a 170°C para o EP de Al em tetracloroaluminato de sódio fundido neutro (NaAlCl_4 , em azul) e parcialmente ácido (NaAlCl_4 e NaAl_2Cl_7 1:1 em mol, em vermelho); fração molar de NaCl de 0,4 no diagrama de fases da Figura 2.3). Eletrodo de referência (ER) de $\text{Al}^0 | \text{NaAlCl}_4$. Figura adaptada de WELLER et al. (2023).

Outro aspecto interessante apontado no trabalho de WELLER et al. (2023) é a alta estabilidade e reversibilidade dos processos de deposição e dissolução do Al no fundido, conforme demonstrado na Figura 2.5A, onde se observam perfis voltamétricos praticamente coincidentes para o primeiro e o centésimo voltamograma cíclico. Além disso, a representação da eficiência coulômbica em função do número de ciclos voltamétricos (Figura 2.5B) revela uma eficiência coulômbica estável maior que 99 %, mesmo após 100 ciclos de oxidação e redução.

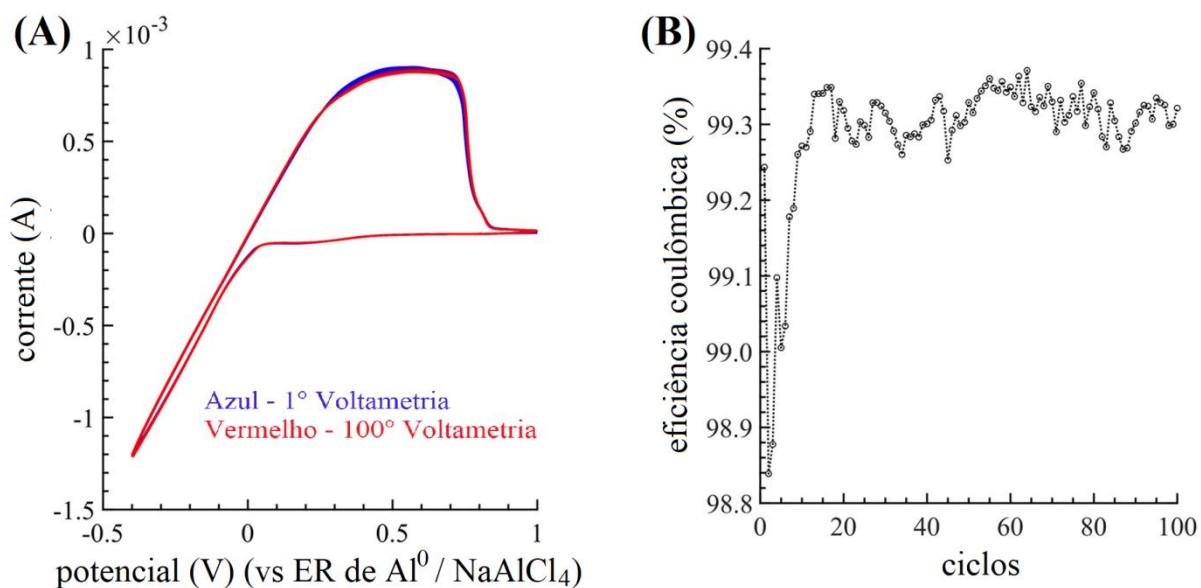


FIGURA 2.5 (A) Voltametrias cíclicas obtidas a 20 mV s^{-1} e a 170°C para o EP de Al em tetracloroaluminato de sódio fundido parcialmente ácido (mesma composição que a da Figura 2.4). Eletrodo de referência (ER) de $\text{Al}^0 | \text{NaAlCl}_4$. (B) Eficiência coulômbica em função do número de ciclos voltamétricos. Figura adaptada de WELLER et al. (2023).

ZHAN et al. (2020) também propuseram uma bateria de Na-Al com um católito de NaAlCl_4 e $\text{Na-}\beta''$ -alumina como eletrólito sólido. Tal bateria apresentou uma eficiência coulômbica estável de aproximadamente 100 % e uma eficiência energética de cerca de 95 %. Os autores relatam ter obtido uma excelente retenção de capacidade de 97,6 % após 200 ciclos de carregamento/descarregamento a uma taxa $C/3$, indicando estabilidade e bom desempenho.

Os estudos descritos anteriormente destacam a viabilidade dos haletos à base de Al em BSB, oferecendo valores de densidade de energia competitivos, eficiência e vida útil ao longo de vários ciclos de carregamento/descarregamento. Certamente, tais avanços contribuem para o desenvolvimento de soluções de armazenamento de energia mais sustentáveis e eficientes.

2.3 - Sais Fundidos

Na Físico-Química, um sal fundido é um composto químico que consiste em um conjunto de cátions e ânions, que podem encontrar-se associados na forma de ligações covalentes ou iônicas, parcial ou totalmente ionizados/dissociados (LOVERING e GALE, 1983). Os sais contêm quantidades equivalentes de cátions e ânions, segundo suas cargas, para que o produto seja eletricamente neutro. Seus ânions podem ser inorgânicos, como o cloreto (Cl^-), ou orgânicos, como o acetato (CH_3CO_2^-); podem também ser monoatômicos, como o fluoreto (F^-), ou poliatômicos, como o sulfato (SO_4^{2-}) (BOCKRIS et al., 2000).

Os sais fundidos compõem uma vasta classe de líquidos que apresentam condutividade iônica normalmente maior que os eletrólitos aquosos, dependendo de seu grau de dissociação e da temperatura. Sua principal unidade estrutural são os íons quando dissociados; daí se dá o emprego dos termos sais fundidos (SF) ou líquidos iônicos (LI). Este último nome é dado aos sais fundidos com baixo ponto de fusão ($\text{PF} < 100^\circ\text{C}$) (BOCKRIS et al., 2000).

Um cristal iônico pode ser desarranjado pela ação de um solvente (solvatação) ou pela ação do calor (fusão). Quando um cristal iônico é aquecido, há uma temperatura em que a energia térmica supera as forças coesivas do sólido e destrói o arranjo dos íons na rede cristalina gerando o fundido. O processo de fusão resulta em um eletrólito líquido sem presença de solvente (BOCKRIS et al., 2000). O diagrama esquemático da Figura 2.6 ilustra o desarranjo de um cristal iônico pela ação de solventes ou do calor.

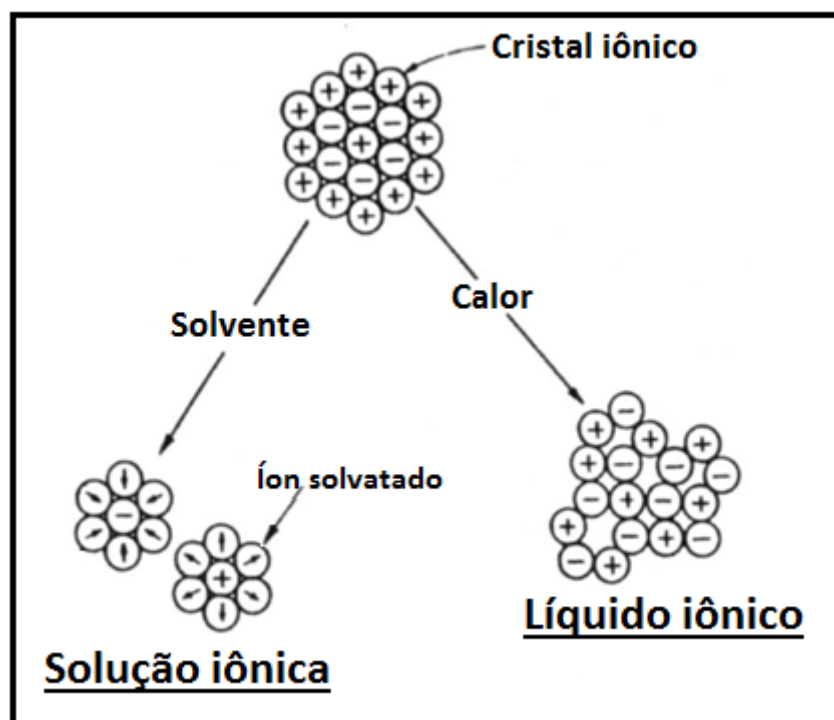


FIGURA 2.6 Diagrama esquemático ilustrando o desarranjo de um cristal iônico pela ação de solventes ou calor. Figura adaptada de BOCKRIS et al., (2000).

Em geral, os sais inorgânicos possuem elevados valores de ponto de fusão devido a suas ligações iônicas. Por exemplo, o cloreto de sódio tem ponto de fusão (PF) de 801 °C. Alguns sais, no entanto, apresentam baixas energias de rede e/ou com algum caráter de ligação covalente. Por isso, são líquidos à temperatura ambiente ou próximo dela. Estes são chamados de líquidos iônicos, que geralmente contêm cátions ou ânions orgânicos poliatômicos de grande tamanho.

Os líquidos iônicos exibem propriedades incomuns quando aplicados como solventes e não são objeto de estudo deste trabalho, apesar de terem sido abordados para exemplificar as diferenças ou as semelhanças com os sais fundidos convencionais, ou quando utilizados em alguns tipos de baterias (FREEMANTLE, 2009 e YIZHAK, 2016).

Sais fundidos e líquidos iônicos compartilham muitas características em comum; ambos são constituídos de íons no estado líquido sem a presença de qualquer solvente. Esses líquidos podem atuar como meio para reações químicas e eletroquímicas. De fato, como existe uma alta concentração iônica, esses líquidos são considerados eletrólitos em reações eletroquímicas (YIZHAK, 2016). No entanto, existem diferenças significativas entre eles que se

devem principalmente à natureza dos íons e, como consequência, diferenças nas temperaturas de fusão e nas faixas de temperatura de utilização. Os sais fundidos são normalmente compostos de sais mais simples à base de haletos de metal alcalino e ânions monoatômicos ou pequenos ânions poliatômicos, enquanto os líquidos iônicos são geralmente compostos de cátions e/ou ânions inorgânicos ou orgânicos com grande diferença de tamanho molecular relativo com um alto grau de ligação covalente (FREEMANTLE, 2009 e YIZHAK, 2016).

Os sais fundidos têm sido extensivamente utilizados para reações eletroquímicas desde o início do século XIX. Por outro lado, estudos em líquidos iônicos são relativamente novos no campo da eletroquímica e foram realizados principalmente nas últimas três décadas, sendo hoje de grande interesse nas pesquisas e em suas aplicações (YIZHAK, 2016; GAUNE-ESCARD et al., 2010; CONWAY e BOCKRIS, 1982).

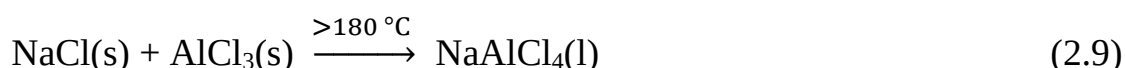
As faixas de temperatura de operação dos líquidos iônicos e sais fundidos abrangem desde baixas temperaturas (próximo à temperatura ambiente) até altos valores de pontos de fusão. Isto é devido à imensa variedade deles e de suas misturas (FREEMANTLE, 2009; YIZHAK, 2016; GAUNE-ESCARD et al., 2010; INZELT et al., 2013).

O tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl_4) é uma das fases do diagrama de fases da mistura NaCl-AlCl_3 (Figura 2.7) e apresenta um ponto de fusão de 157 °C. Este sal é extensivamente estudado, sendo o principal eletrólito fundido utilizado nas BSB (INZELT et al., 2013; LEONARDI et al., 2023).

O fundido de NaAlCl_4 é fundamental para o funcionamento das BSB, já que atua como um meio de transporte seletivo de íons de sódio entre o eletrólito sólido de $\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''$ -alumina e as zonas de reação dos íons cloreto (Cl^-) para cloretos metálicos no EP (COETZER, 1986; LANTELME e GROULT, 2013).

2.3.1 - Síntese do NaAlCl₄

O sal NaAlCl₄ pode ser preparado a partir da reação ácido-base de Lewis entre cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de alumínio (AlCl₃), de acordo com a seguinte equação química (LOVERING e GALE, 1983; GREENWOOD, 2012).



Os pontos de fusão do NaCl e de sublimação do AlCl₃ são 801 °C e 180 °C, respectivamente (GREENWOOD, 2012). Ao aquecer ambos os reagentes em um reator fechado acima do ponto de sublimação do AlCl₃ (>180°C), ocorre a formação irreversível do tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl₄), que possui ponto de fusão de 157 °C. Este sal fundido também pode ser descrito pelo diagrama de fases do sistema NaCl-AlCl₃, conforme ilustrado na Figura 2.7. Nesta, a fração molar de AlCl₃ no sistema NaCl-AlCl₃ (*x*) é dada pela equação 2.10 a seguir. A fase NaAlCl₄ corresponde ao intermediário caracterizado por *x*(AlCl₃) = 0,5 (fusão estequiométrica ou equimolar). Essa composição de fusão é comumente denominada "cloro-neutro" (ou fundido neutro), enquanto as composições caracterizadas por *x*(AlCl₃) < 0,5 ou *x*(AlCl₃) > 0,5 são referidas como cloro-básico (fundido básico) ou cloro-ácido (fundido ácido), respectivamente (TORSI e MAMANTOV, 1971; WELCH e OSTERYOUNG, 1981; LOVERING e GALE, 1983; PRAKASH et al., 1999).

$$x(\text{AlCl}_3) = \frac{n(\text{AlCl}_3)}{n(\text{AlCl}_3) + n(\text{NaCl})} \quad (2.10)$$

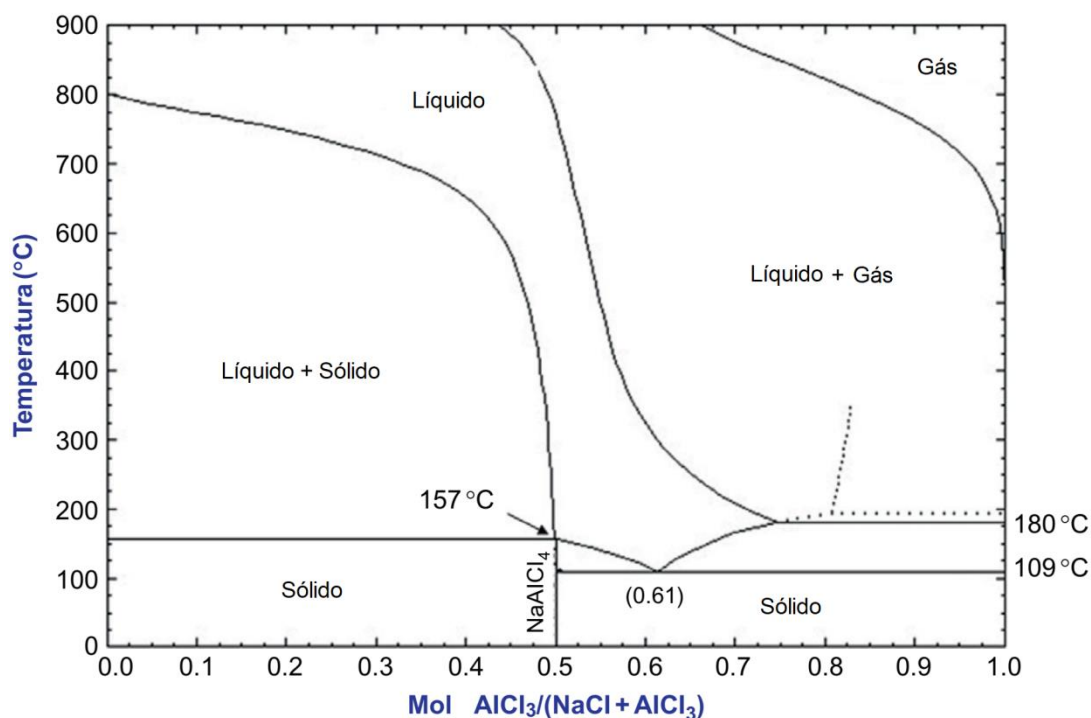


FIGURA 2.7 Diagrama de fases do sistema NaCl-AlCl₃. Adaptado de MENICTAS et al. (2015).

No EP das baterias de Na-Ni, o NaAlCl₄ está presente juntamente com NaCl em excesso, reduzindo o valor de $x(\text{AlCl}_3)$. Dada a baixa solubilidade de NaCl nesse meio, o eletrólito fundido de NaAlCl₄ permanece saturado com NaCl durante a maior parte da operação da célula (região de líquido + sólido no diagrama de fases da Figura 2.7). O excesso de NaCl sólido deposita-se no fundo da célula por ser mais denso que o NaAlCl₄ fundido.

A Figura 2.7 também mostra a existência de um ponto eutético (NaAlCl₄-AlCl₃) em $x(\text{AlCl}_3) = 0,61$. Apesar da sua temperatura de fusão mais baixa (109 °C), as baterias de Na-Ni são sempre operadas na região básica do fundido para valores de $x(\text{AlCl}_3)$ entre 0 e 0,5 (GRAEBER et al., 2021).

2.3.2 - Propriedades Ácido-Base do NaAlCl₄(f)

Compreender o conceito de acidez e basicidade dos ânions tetracloroaluminato (AlCl_4^-) no estado líquido é essencial, pois determina as propriedades físico-químicas do eletrólito NaAlCl₄(f), bem como a estabilidade química das baterias que utilizam este eletrólito fundido.

Analogamente à teoria ácido-base de Brønsted-Lowry em sistemas aquosos (equação 2.11), as espécies trocadas entre ácido e base no fundido de AlCl_4^- resultam da reação de dissociação do solvente como demonstrado na equação 2.12.



De acordo com esta teoria, os ânions Cl^- , Al_2Cl_7^- e AlCl_4^- representam a fração básica, ácida e neutra do sistema NaCl-AlCl_3 fundido, respectivamente (BLANDER et al., 1983; LANTELME e GROULT, 2013). Um fundido cloro-básico é definido como um doador de ânions Cl^- (por exemplo, NaCl) e um cloro-ácido como um receptor de ânions Cl^- (por exemplo, Al_2Cl_7^- ou AlCl_3).

Para o equilíbrio representado pela equação 2.12, a constante de dissociação ($K_{\text{D}(2.12)}$) dependente da temperatura e é dada pela equação 2.13 ou 2.14.

$$K_{\text{D}(2.12)} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]}{[\text{AlCl}_4^-]^2} \approx [\text{Cl}^-][\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]; \quad [\text{AlCl}_4^-] = \text{cte.} \quad (2.13)$$

$$\text{p}K_{\text{D}(2.12)} = \text{pCl}^- + \text{pAl}_2\text{Cl}_7^- \quad (2.14)$$

Assim como a escala de pH em sistemas aquosos, a equação (2.14) mostra que a variação cloro-básica no solvente AlCl_4^- pode ser quantificada em termos de um valor de pCl^- . A neutralidade do fundido expressa anteriormente para a composição equimolar [$x(\text{AlCl}_3) = 0,5$] pode agora ser definida em termos da concentração dos ânions Cl^- , conforme a equação 2.15.

$$\text{Fundido neutro} \equiv [\text{Cl}^-] = [\text{Al}_2\text{Cl}_7^-] \text{ ou } p\text{Cl}^- = p\text{Al}_2\text{Cl}_7^- = 0,5pK_{D(2.12)} \quad (2.15)$$

A Figura 2.8 mostra uma representação esquemática da escala de $p\text{Cl}^-$ no fundido de NaAlCl_4 a 300 °C, a temperatura de operação convencional das baterias que utilizam esse eletrólito fundido. O valor de $p\text{Cl}^-$ mais baixo é determinado pela solubilidade do NaCl no NaAlCl_4 fundido a essa temperatura (0,24 mol L⁻¹ ou $p\text{Cl}^- = 0,62$ a 300 °C), enquanto o valor de $p\text{Cl}^-$ superior é geralmente estabelecido para $p\text{Cl}^- = pK_{D(2.12)}$, ou seja, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $p\text{Al}_2\text{Cl}_7^- = 0$.

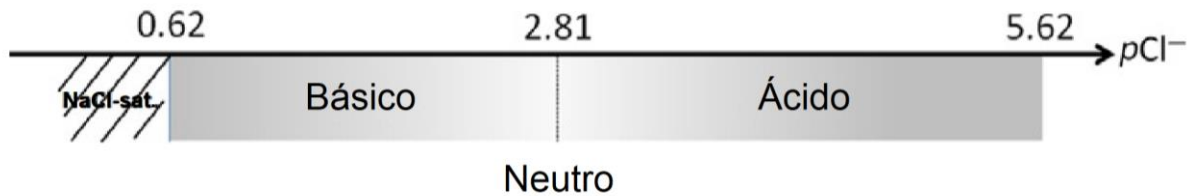


FIGURA 2.8 Escala de $p\text{Cl}^-$ no fundido de tetracloroaluminato de sódio a 300 °C. As espécies aniônicas dominantes na região básica e ácida do fundido são os ânions Cl^- e Al_2Cl_7^- , respectivamente. Figura adaptada de LANTELME e GROULT, (2013).

Além disso, a fração ácida do NaAlCl_4 fundido é caracterizada pelas seguintes reações de equilíbrio dos solventes adicionais:



A Tabela 2.1 apresenta os valores das constantes de equilíbrio $K_{D(2.12)}$, $K_{(2.16)}$ e $K_{(2.17)}$ do NaAlCl_4 fundido em diferentes temperaturas. A equação (2.16) pode ser considerada como a representação da reação de solvatação do AlCl_3 por NaAlCl_4 . Já a equação 2.17 representa a reação de

dimerização da espécie AlCl_3 ; os dímeros Al_2Cl_6 correspondem a forma gasosa do AlCl_3 e representam a fração mais volátil do fundido de tetracloreto de aluminato de sódio (JAVADI e PETRIC, 2011).

TABELA 2.1 Constantes de equilíbrio de solvente para o sistema fundido NaAlCl_4 . Dados retirados de BOXALL et al. (1973).

Temperatura (°C)	200	250	300	355
$K_{D(2.12)}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$8,6 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-6}$
$K_{2.16}$	$1,3 \times 10^4$	$3,4 \times 10^3$	$1,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^2$
$K_{2.17}$	$9,4 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$	$3,9 \times 10^5$	$2,7 \times 10^5$

2.3.3 - Propriedades Físico-Químicas do $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$

As propriedades físico-químicas do eletrólito NaAlCl_4 fundido dependem da sua acidez/basicidade e da temperatura. Conforme ilustrado nas Figuras 2.9 e 2.10, fundidos neutros e básicos são caracterizados por apresentarem elevados valores de condutividade iônica (HOWIE e MACMILLAN, 1971; JANZ et al., 1975), comparável a dos eletrólitos ácidos aquosos concentrados, pressão de vapor negligenciável (<1 bar até 700 °C) e baixa viscosidade (ROBELIN et al., 2004; LINGA et al., 1978; CLEAVER e KORONAIOS, 1994) (vide Tabela 2.2).

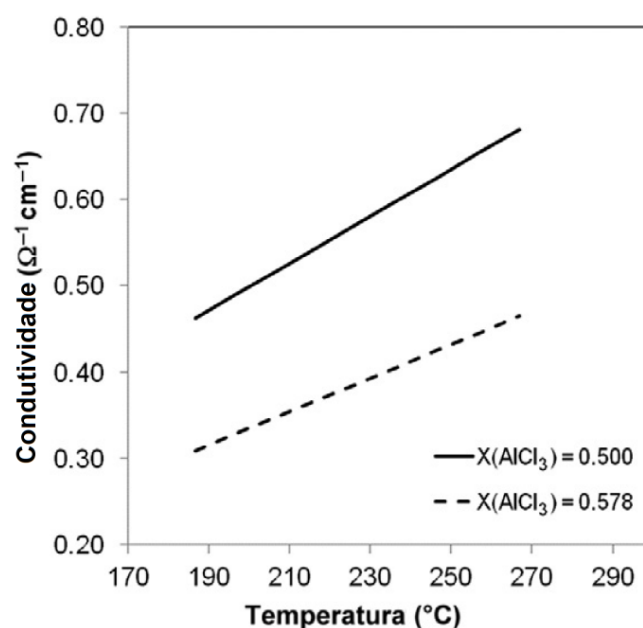


FIGURA 2.9 Condutividade iônica do sistema NaCl-AlCl₃ em função da temperatura para sistemas fundidos neutros (linha contínua) e ácidos (linha tracejada). Dados de JANZ et al. (1975).

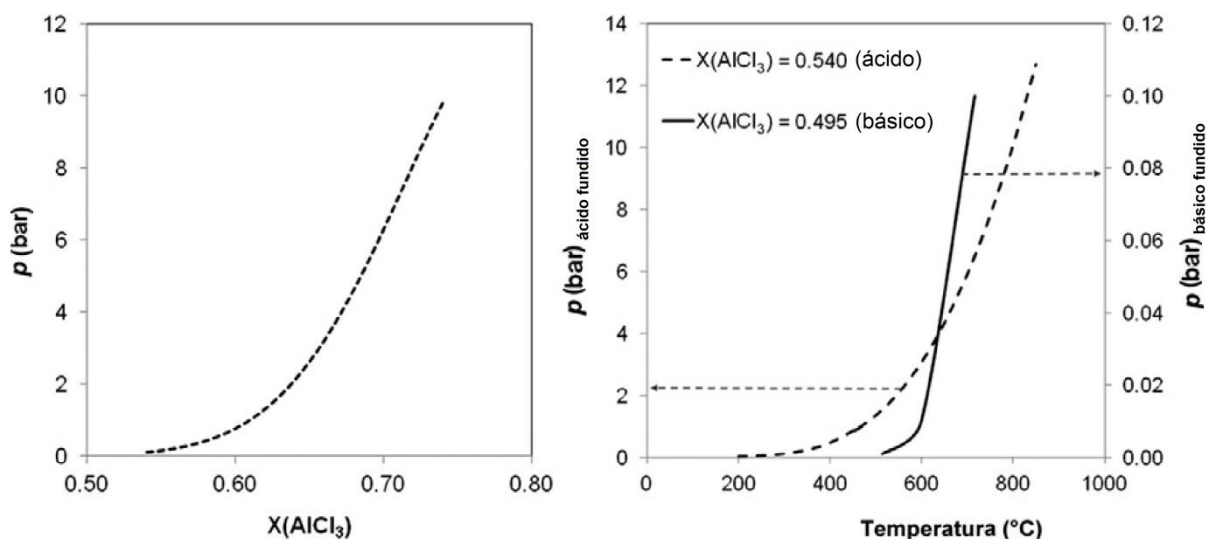


FIGURA 2.10 Esquerda: dependência da pressão de vapor do sistema NaCl-AlCl₃ a 300 $^{\circ}\text{C}$ com a acidez do fundido. Direita: pressão de vapor em função da temperatura para fundidos básico (linha contínua) e ácido (linha tracejada). Figura adaptada de ROBELIN et al. (2004) e LINGA et al. (1978).

TABELA 2.2 Valores de densidade e viscosidade do eletrólito NaAlCl₄ fundido. Dados retirados de BERG et al. (1983) e CLEAVER e KORONAIOS (1994).

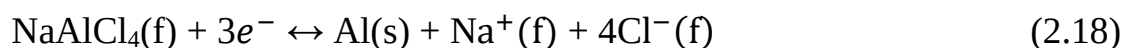
Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade, η (cP)
20	2,01	-
200	1,675	2,22
300	1,600	1,27
400	1,522	0,86

A alta condutividade iônica é particularmente importante para as baterias de sal fundido, já que a espessura do EP é tipicamente cerca de 1 cm. Dado que a condutividade iônica dos eletrólitos fundidos é maior que a dos eletrólitos sólidos de Na- β e/ou Na- β'' -alumina, isto garante um transporte rápido de íons entre a Na- β e/ou Na- β'' -alumina e o EP de Ni e, portanto, um baixo sobrepotencial durante a operação das células (LANTELME e GROULT, 2013).

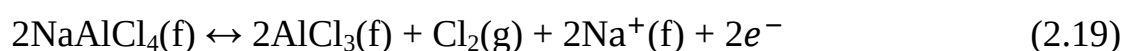
A variação significativa da densidade do eletrólito com a temperatura (Tabela 2.2) também deve ser levada em consideração ao se aquecer ou resfriar as células das baterias de sais fundidos, pois variações de volume podem comprometer a resistência mecânica dos componentes rígidos destes tipos de baterias (BERG et al., 1983).

Por outro lado, fundidos ácidos são caracterizados por apresentarem um aumento acentuado na pressão de vapor com o aumento de $x(\text{AlCl}_3)$ (Figura 2.10 a esquerda), menores valores de condutividade iônica (Figura 2.9, linha tracejada) e maiores valores de viscosidade (CLEAVER e KORONAIOS, 1994).

Por fim, o eletrólito NaAlCl₄ fundido apresenta uma ampla janela eletroquímica (2,59 V), conforme as semi-reações a seguir em eletrodos inertes.



$$E_{\text{calc}} = 1,58 \text{ V vs. Na} \mid \text{Na}^+ \text{ a } 300^\circ\text{C}$$



$$E_{\text{calc}} = 4,17 \text{ V vs. Na} \mid \text{Na}^+ \text{ a } 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

As equações (2.18) e (2.19) correspondem às reações de decomposição catódica e anódica do eletrólito NaAlCl_4 fundido, respectivamente. A reação de decomposição catódica não implica em preocupações de segurança, pois leva à formação de alumínio sólido e cloreto de sódio. Por outro lado, a reação de decomposição anódica deve ser evitada devido à acidificação do fundido (aumento da fração molar de AlCl_3) e ao aumento da pressão interna da célula fechada associada ao desprendimento de gás cloro corrosivo (LANTELME e GROULT, 2013).

2.4 - Eletrólito Sólido de Na- β e Na- β'' -alumina

Como já mencionando anteriormente, o componente fundamental das BSB é o material denominado Na- β -alumina e Na- β'' -alumina ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$), utilizado como separador e membrana condutora catiônica (eletrólito sólido). Neste tópico serão utilizados os termos $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois facilita a compreensão de suas estequiometrias. Estes materiais são fases cerâmicas similares, porém distintas; na prática aparecem juntas no eletrólito sólido das BSB, embora a fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ seja majoritária e preferencial, como será visto mais adiante.

O grupo de óxidos de β -alumina é caracterizado por estruturas alternadas entre planos empacotados (simples ou duplos) e camadas fracamente empacotadas condutoras iônicas, conforme mostram as Figuras 2.11 e 2.12.

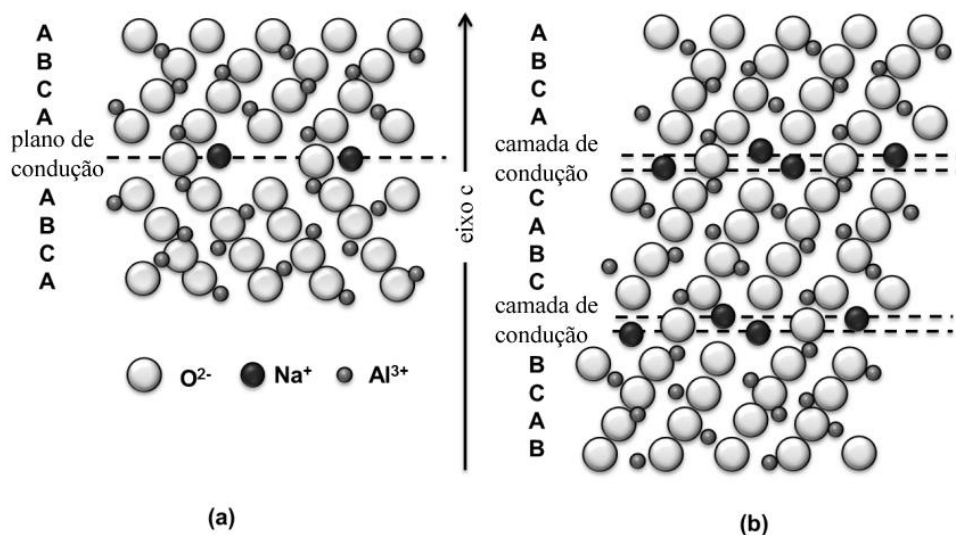


FIGURA 2.11 Representação do empacotamento atômico da (a) Na- β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e (b) Na- β'' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). Corte longitudinal das células unitárias idealizadas ao longo do plano cristalográfico (11 $\bar{2}$ 0) paralelo ao eixo cristalográfico c . Figura adaptada de SUDWORTH e TILLEY, 1985.

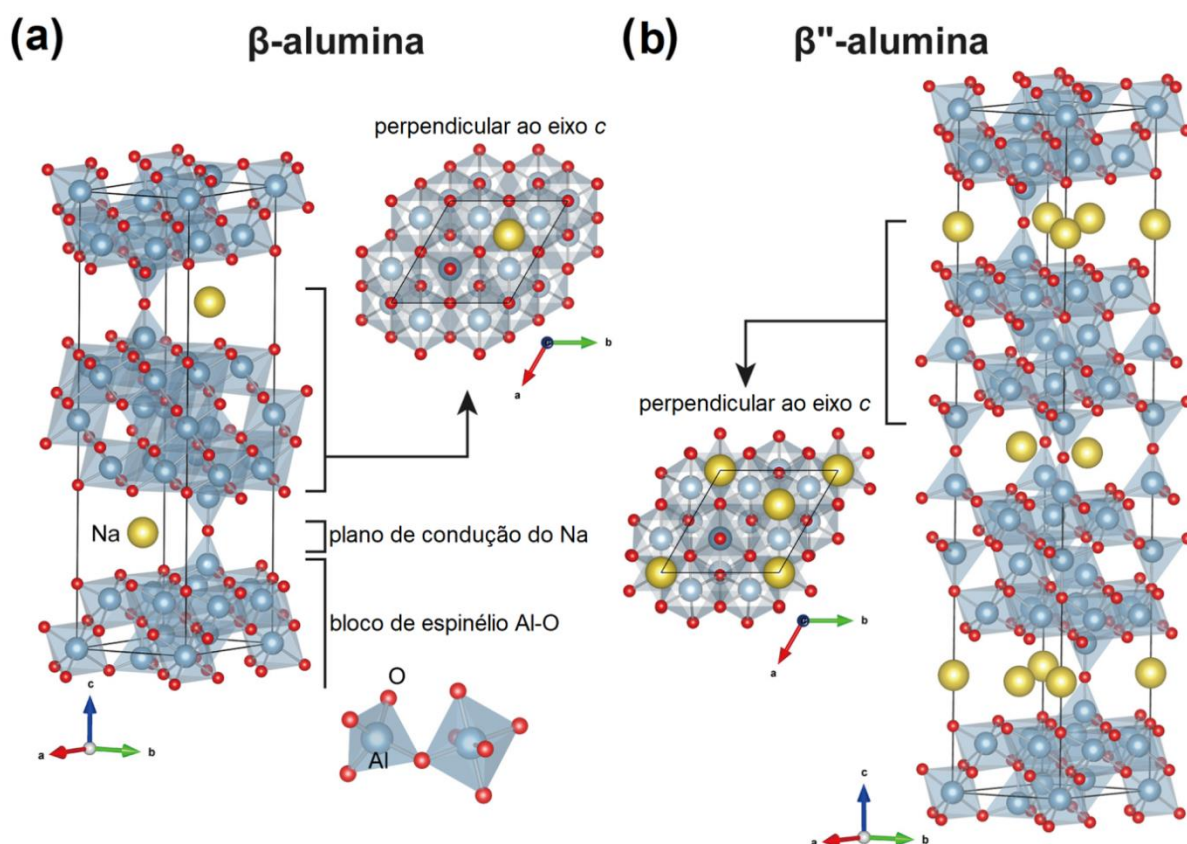


FIGURA 2.12 Representação das células unitárias idealizadas da: (a) Na- β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e (b) Na- β'' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). Figura adaptadas de CHI et al., 2017.

As placas de óxido compactadas são camadas de íons oxigênio com íons alumínio ocupando interstícios octaédricos ou tetraédricos. As camadas fracamente empacotadas contêm cátions Na^+ móveis chamados de planos de condução. Estes cátions Na^+ estão livres para se mover sob a ação de um campo elétrico. As placas compactadas são referidas como um bloco de espinélio ligado a outros dois blocos de espinélios adjacentes por meio dos planos de condução. Os cátions Na^+ se movem exclusivamente dentro das camadas de condução perpendiculares ao eixo c (vide Figuras 2.11 e 2.12).

Existem duas estruturas cristalinas distintas: a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hexagonal; $P6_3/mmc$; $a_0 = 0,59 \text{ nm}$, $c_0 = 2,261 \text{ nm}$) (BEEVERS e ROSS, 1937; BRAGG et al., 1931) e a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (romboédrica; $R3m$; $a_0 = 0,560 \text{ nm}$, $c_0 = 3,395 \text{ nm}$) (BETTMAN e PETERS, 1969; YAMAGUCHI e SUZUKI 1968) que se apresentam juntas ou não, para distintas composições totais do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, de acordo com o processo de produção.

As duas estruturas diferem na estequiometria e na sequência de empilhamento de íons oxigênio ao longo do plano de condução (Figuras 2.11 e 2.12). A $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui uma maior concentração de cátions Na^+ e exibe uma condutividade iônica maior (normalmente de 0,2 a 0,4 S/cm a 300 °C) que a $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (VIRKAR et al., 1978; YOUNGBLOOD et al., 1978). Por isso, a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase preferida para aplicações como eletrólito sólido (FERTIG et al., 2022).

$\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ são fases presentes no diagrama do sistema binário $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, como ilustrado na Figura 2.13. A fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem a fórmula $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. A acomodação de excesso de íons Na^+ nos sítios intersticiais da fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ não estequiométrica leva a uma condutividade maior dos íons Na^+ em relação à fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ estequiométrica (SUDWORTH e TILLEY, 1985).

Para aumentar ainda mais a concentração de íons Na^+ móveis, os íons alumínio nos blocos de espinélios podem ser substituídos por íons mono ou bivalentes (por exemplo, Li^+ , Co^{2+} e Mg^{2+}), gerando vacâncias (MA e TIETZ, 2020). Esta substituição ou dopagem permite um afastamento significativo da estequiometria da $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos planos de condução e, ao mesmo tempo, uma mudança nos planos de condução da estrutura cristalina de $\text{Na-}\beta$ para $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando em maior teor de sódio, maior fração molar da fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, conseqüentemente, uma maior condutividade iônica do eletrólito sólido (BIRNIE, 2012).

$\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ é uma fase metaestável que se forma entre 1100 e 1550 °C na faixa de composição entre $2,06\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, conforme mostra a Figura 2.13. Os dopantes monos ou bivalentes ajudam a estabilizar a estrutura $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ até uma temperatura de 1700 °C. Os dois elementos de dopagem principais e mais utilizados são Li^+ e Mg^{2+} . Portanto, as composições ideais (teor máximo de Na^+) são $\text{Na}_{1,67}\text{Al}_{10,33}\text{Mg}_{0,67}\text{O}_{17}$ (dopado com Mg^{2+}) e $\text{Na}_{1,77}\text{Al}_{10,67}\text{Li}_{0,33}\text{O}_{17}$ (dopado com Li^+) (LEE et al., 2011; SUDWORTH e TILLEY, 1985).

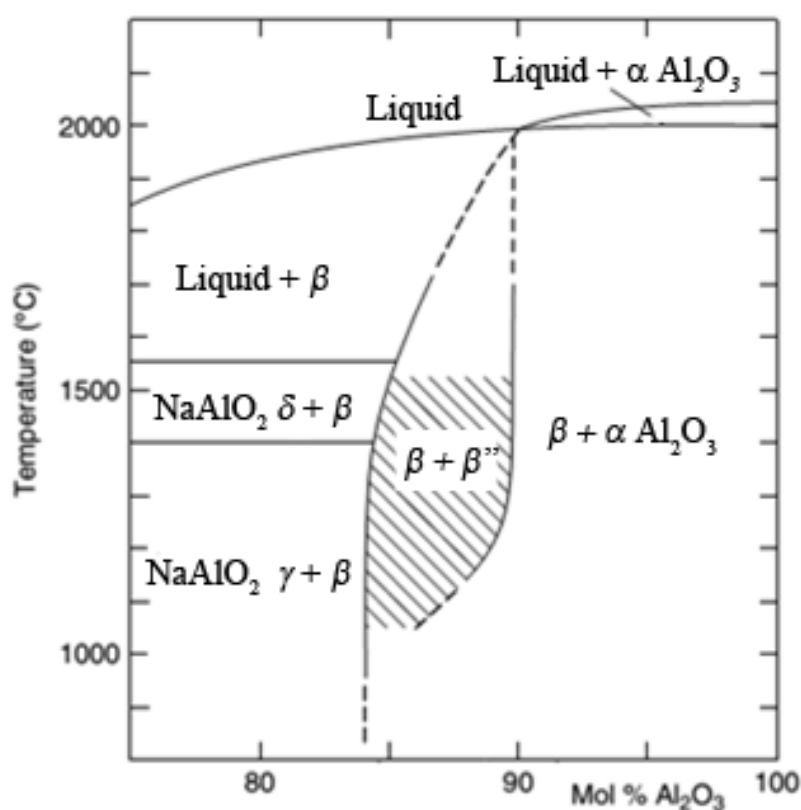


FIGURA 2.13 Diagrama parcial de fases do sistema binário $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$. A área hachurada corresponde à coexistência das fases $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Figura adaptada de LE CARS et al., 1972 e SUDWORTH e TILLEY, 1985.

2.4.1 - Produção da Na-β e Na-β"-alumina

Como mostra a Figura 2.13, as fases Na-β e Na-β"-Al₂O₃ se formam em pequenas regiões do diagrama de fases do sistema binário Na₂O-Al₂O₃. Uma das formas de obter o componente Na₂O é a partir de adição inicial de Na₂CO₃ finamente dividido, que quando aquecido acima de 850 °C forma Na₂O conforme a equação a seguir.



Os pós de Na-β e Na-β"-Al₂O₃ podem ser produzidos por meio de uma variedade de métodos ou técnicas (FERTIG et al., 2022) já estudadas há muito tempo, tais como: reações em estado sólido convencionais (OSHIMA et al., 2004; RAY e SUBBARAO, 1975; SHENG et al., 1988; VIRKAR et al., 1978), processo sol-gel (HODGE, 1983; JAYARAMAN et al., 1997; MORGAN, 1976; YAMAGUCHI et al., 1987; YOLDAS e PARTLOW, 1980; ZAHARESCU et al., 1985), coprecipitação (HODGE, 1983; TAKAHASHI e KUWABARA, 1980) e *spray-freeze/freeze-drying* (GREEN e HUTCHISON, 1980; PEKARSKY e NICHOLSON, 1980).

A reação em estado sólido, que será utilizada e discutida mais adiante neste trabalho, inicia com a mistura de alfa-alumina (α-Al₂O₃) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) finamente particulados, podendo conter pequenas quantidades de MgO ou Li₂CO₃ como dopantes. Esta abordagem envolve múltiplas etapas de moagem em moinho de bolas para reduzir, se necessário, o tamanho original das partículas e calcinação com sinterização final em temperaturas acima de 1600 °C. O processo enfrenta uma série de problemas, tais como: (1) A evaporação de óxido de sódio durante a sinterização em alta temperatura (acima de 1250 °C) que causaria diminuição da condutividade iônica do produto final pela perda do Na₂O; (2) baixo rendimento na obtenção de Na-β"-Al₂O₃, com o pó final sendo uma mistura das fases com maior concentração da fase Na-β do que da fase Na-β"-Al₂O₃, dependendo da temperatura e do tempo empregados; (3) possibilidade de formação da fase aluminato de sódio (NaAlO₂) remanescente, que é distribuído ao longo dos contornos dos grãos, causando maior sensibilidade à umidade e redução da

condutividade iônica do produto, uma vez que o aluminato de sódio é muito higroscópico e não condutor de íons Na^+ , respectivamente (MENICTAS et al., 2015).

Para maximizar a quantidade de $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação em estado sólido, várias técnicas foram desenvolvidas, incluindo recozimento e pós-sinterização (JATKAR et al., 1976), rampa de temperatura na queima contendo dois estágios (DUNCAN e BUGDEN, 1981), processo Zeta de produção (YOUNGBLOOD et al., 1977) e nucleação (por semeadura) da mistura reacional para se obter a fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ pré-reagida (JATKAR et al., 1976).

Como exemplo de processo de produção de $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ via mistura de óxidos tem-se o processo Zeta, que será reproduzido experimentalmente neste trabalho. Neste processo, inicialmente se adiciona, como constituinte em menor proporção, o óxido de lítio (Li_2O) que é pré-misturado e reage com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar o espinélio de zeta alumina ($\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$ com Li) a 1250 °C. Em uma segunda mistura, o Na_2CO_3 e a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são misturados e calcinados na mesma temperatura para formar a $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os dois pós ($\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$) são finalmente misturados para dar uma composição geral correspondente à $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada com lítio. Esta abordagem no processo garante uma melhor distribuição do Li_2O no pó, o que leva a um produto mais homogêneo. A desvantagem é que várias etapas de mistura e calcinação estão envolvidas, tornando o processo mais custoso do ponto de vista produtivo, porém com mais controle das propriedades desejadas, sendo assim mais adequado para estudos teóricos e experimentais como o desta tese (NONEMACHER, 2014; YOUNGBLOOD et al., 1977).

2.4.2 - Sinterização da $\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''$ -alumina

Os pós de $\text{Na-}\beta$ e/ou $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ produzidos são moídos em moinho de bolas até o tamanho médio de partículas desejado (normalmente da ordem de 1 μm), que é conveniente para a sinterização e, em seguida, conformados nos formatos necessários por diferentes técnicas, dependendo da geometria final desejada, como por exemplo: prensagem uniaxial (no caso de discos planos), prensagem isostática, deposição eletroforética, colagem de barbotina (*slipcasting*) ou técnicas de extrusão (SUDWORTH e TILLEY, 1985; FERTIG et al., 2022).

A prensagem isostática é um método relativamente simples, bastante utilizado, bem estabelecido e de baixo custo, no qual os pós são introduzidos em um molde de poliuretano e compactados pela aplicação de pressão hidráulica (200-400 MPa) no molde. Os pós são pressionados isostaticamente até uma densidade relativamente alta e com boa tolerância dimensional, gerando um corpo verde com grau de compactação homogênea (MENICTAS et al., 2015).

Após a remoção do molde, o corpo verde é sinterizado em temperaturas próximas a 1600 °C para se obter alta densidade, resistência mecânica adequada e boa condutividade. A sinterização de alta temperatura requer que as amostras de Na- β e/ou Na- β'' -Al₂O₃ sejam inseridas em um recipiente (cadinho) fechado de platina, magnésia ou zircônia para minimizar a sublimação do Na₂O (SUDWORTH e TILLEY, 1985). Recipientes feitos de magnésia ou zircônia têm baixa resistência ao choque térmico, o que leva a uma vida útil limitada.

Embora quimicamente inerte, o uso de platina como dispositivo de encapsulamento tem as desvantagens de alto custo inicial e vida útil curta devido à deterioração mecânica do sistema de fechamento, por conta das aberturas e fechamentos repetidos. Um cadinho de α -Al₂O₃ revestido de platina mostrou uma melhora significativa em custo e vida útil. Para um propósito semelhante, uma técnica de interligação de zonas de temperaturas, foi usada para encurtar o tempo de permanência na zona de alta temperatura e reduzir, assim, a perda de sódio (JATKAR et al., 1976; JONES e MILES, 1971). Nesta técnica, o corpo verde é passado rapidamente através da zona quente sem encapsulamento e o produto resultante exibe uma densidade e resistência mecânica satisfatória.

Outro problema durante a sinterização é a tendência de formação de uma microestrutura dupla com grãos grandes na forma de bastões (50-500 μ m) em uma matriz de granulação fina, como pode ser visto na Figura 2.14 (DUNCAN e BUGDEN, 1981; VIRKAR et al., 1978; YOUNGBLOOD et al., 1978). O tamanho do grão é dependente da temperatura máxima e do tempo de sinterização. Para suprimir esse crescimento de grãos, a temperatura na produção é normalmente limitada a cerca de 1600 °C, com um tempo de sinterização limitado a 30 min, seguido de uma redução para aproximadamente 1450 °C para finalizar a sinterização (LU et al., 2010).

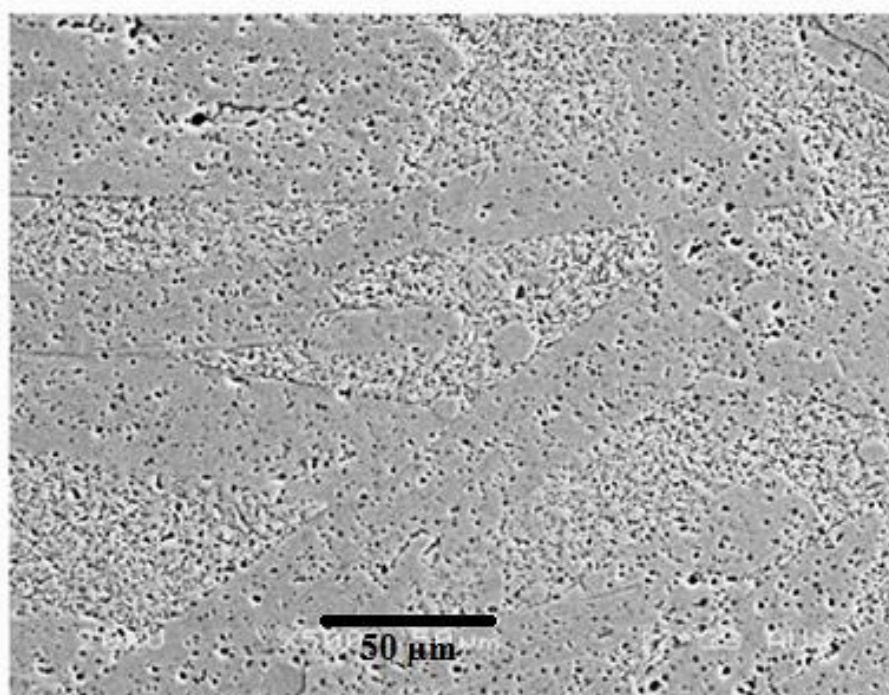


FIGURA 2.14 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de Na- β e Na- β'' -Al₂O₃ sinterizada e após ataque térmico. A figura mostra a presença de grãos grandes de Na- β'' -Al₂O₃ (forma de bastões mais compactos) em uma matriz de Na- β -Al₂O₃. Figura retirada de LU et al., 2010.

As propriedades mecânicas da Na- β'' -Al₂O₃ são significativamente afetadas pelas características da microestrutura, tais como: porosidade, tamanho de grãos e defeitos. A densidade de um monocrystal de Na- β'' -Al₂O₃ é de 3,26 g/cm³.

Amostras densas (>98 %) e com um tamanho médio de grãos inferior a 10 μ m exibem resistência à fratura muito maior, normalmente >200 MPa, enquanto amostras com tamanho de grãos maiores que 200 μ m apresentam resistências menores que 120 MPa. A resistência à fratura de uma estrutura dupla (mista) varia de 120 a 170 MPa, dependendo do tamanho, da quantidade e da distribuição dos grãos nas grades da matriz. Além dos grãos anormalmente grandes, defeitos como poros, rachaduras e impurezas também podem afetar a resistência mecânica da Na- β'' -Al₂O₃ (MENICTAS et al., 2015).

Outra abordagem para se obter a microestrutura da Na- β'' -Al₂O₃ com boa condutividade iônica e resistência à fratura, evitando o crescimento excessivo de grãos, é a dopagem com óxido de zircônia (ZrO₂) (KIM et al.,

2015; CANFIELD et al., 2015 e JUNG et al., 2018). Outros óxidos de metais de transição como TiO_2 , Mn_3O_4 e NiO , também demonstraram aumentar a resistência à fratura e a condutividade iônica (WEN et al., 2008 e DIRKSEN et al., 2021).

Outros aditivos com diferentes cátions (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ta^{5+} e Ti^{2+}) introduzidos na estrutura também foram empregados com sucesso para melhorar o desempenho eletrolítico da $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ZHU et al., 2016; SHI et al., 2020; LEE et al., 2017; LU et al., 2015; LEE et al., 2021 e DIRKSEN et al., 2019).

2.4.3 - Condutividade Iônica da $\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''$ -alumina

Das propriedades da $\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ citadas até aqui, a condutividade iônica de íons Na^+ é a mais fundamental para o funcionamento das BSB.

$\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalinas apresentam condutividade de íons Na^+ maior do que as policristalinas por serem anisotrópicas (Figura 2.15). É relatado que a $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalina possui uma condutividade máxima de Na^+ de aproximadamente 1 S/cm a 300 °C (BATES et al., 1981 e ENGSTROM et al., 1981), sendo que a $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina apresenta valores de condutividade entre 0,20 e 0,36 S/cm a 300 °C (VIRKAR et al., 1978; WHALEN et al., 1974 e YOUNGBLOOD et al., 1978). Esta maior condutividade é atribuída à ausência de contornos de grãos no monocristal e à condução anisotrópica de Na^+ em cristais individuais da estrutura policristalina (MENICTAS et al., 2015). A Figura 2.15 mostra a resistividade iônica para $\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalina e policristalina em função da temperatura.

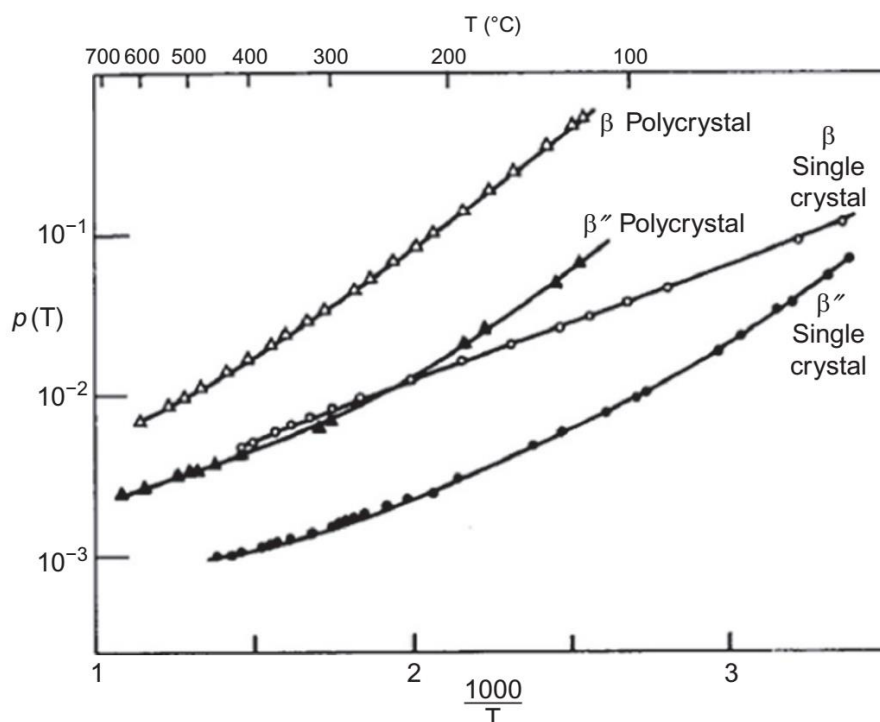


FIGURA 2.15 Valores de resistividade iônica, ρ (Ω cm), em função do inverso da temperatura para amostras de Na- β e Na- β'' -Al₂O₃ monocristalina e policristalina. Os dados da amostra policristalina foram obtidos com eletrodos de Na com corrente contínua (CC), enquanto os da monocristalina com corrente alternada a 1 MHz usando eletrodos de Pt. Figura retirada de KUMMER, 1972.

Os valores de condutividade iônica das fases policristalinas da mistura de Na- β -Al₂O₃ e Na- β'' -Al₂O₃ dependem muito da proporção destas fases e das suas microestruturas. O efeito do teor de Na- β'' -Al₂O₃ nos valores de condutividade iônica é diretamente proporcional (Figura 2.16). Como mencionado anteriormente, a acomodação de íons Na⁺ em excesso em locais intersticiais melhora significativamente a condutividade. Com a dopagem de Li⁺ ou Mg²⁺, a transição de fase de Na- β para Na- β'' permite a acomodação de mais íons Na⁺ (portadores de carga) móveis, o que aumenta ainda mais a condutividade, dada a formação dos planos de condução (MENICTAS et al., 2015).

A Figura 2.16 mostra uma relação aproximadamente linear entre os valores de resistividade iônica e a percentagem de Na- β'' -Al₂O₃ na mistura a 350 °C (HEAVENS, 1988). A fase Na- β'' -Al₂O₃ pura é a mais desejável. No entanto, sua resistência mecânica relativamente baixa e sensibilidade à umidade dificultam seu uso como um material de eletrólito único. Em alguns casos de aplicações práticas, é preferível uma mistura bifásica de Na- β -Al₂O₃ e Na- β'' -

Al_2O_3 ou a fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ com dopagem de óxido de zircônia (ZrO_2) para se obter uma boa condutividade iônica e propriedades mecânicas satisfatórias. Ainda assim, é importante sempre manusear a mistura de $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ em atmosfera seca (MENICTAS et al., 2015).

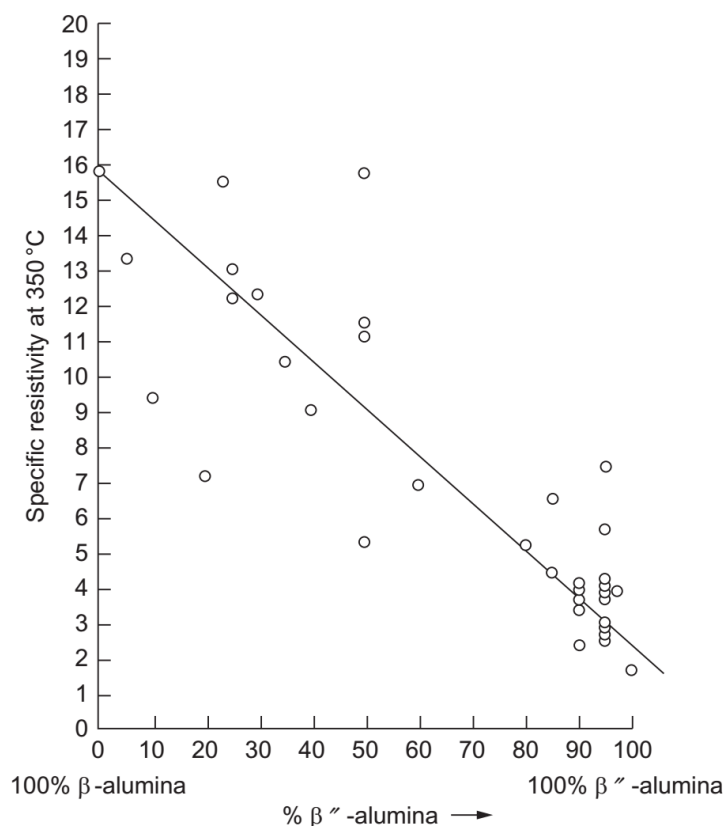


FIGURA 2.16 Valores de resistividade iônica ($\Omega \text{ cm}$) para diferentes percentagens de $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ na mistura de $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 350 °C. Figura retirada de HEAVENS, 1988.

Outra característica interessante na Figura 2.16 é a grande distribuição de pontos experimentais. Isto se deve à dificuldade de reproduzir experimentalmente as várias etapas do processamento destes materiais cerâmicos, gerando baixa reprodutibilidade na composição e microestrutura dos produtos sinterizados ao final do processo. A Figura 2.17 apresenta um compilado de valores de condutividade iônica obtidos por distintos autores para diferentes eletrólitos sólidos de $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e/ou $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizadas com diferentes dopantes.

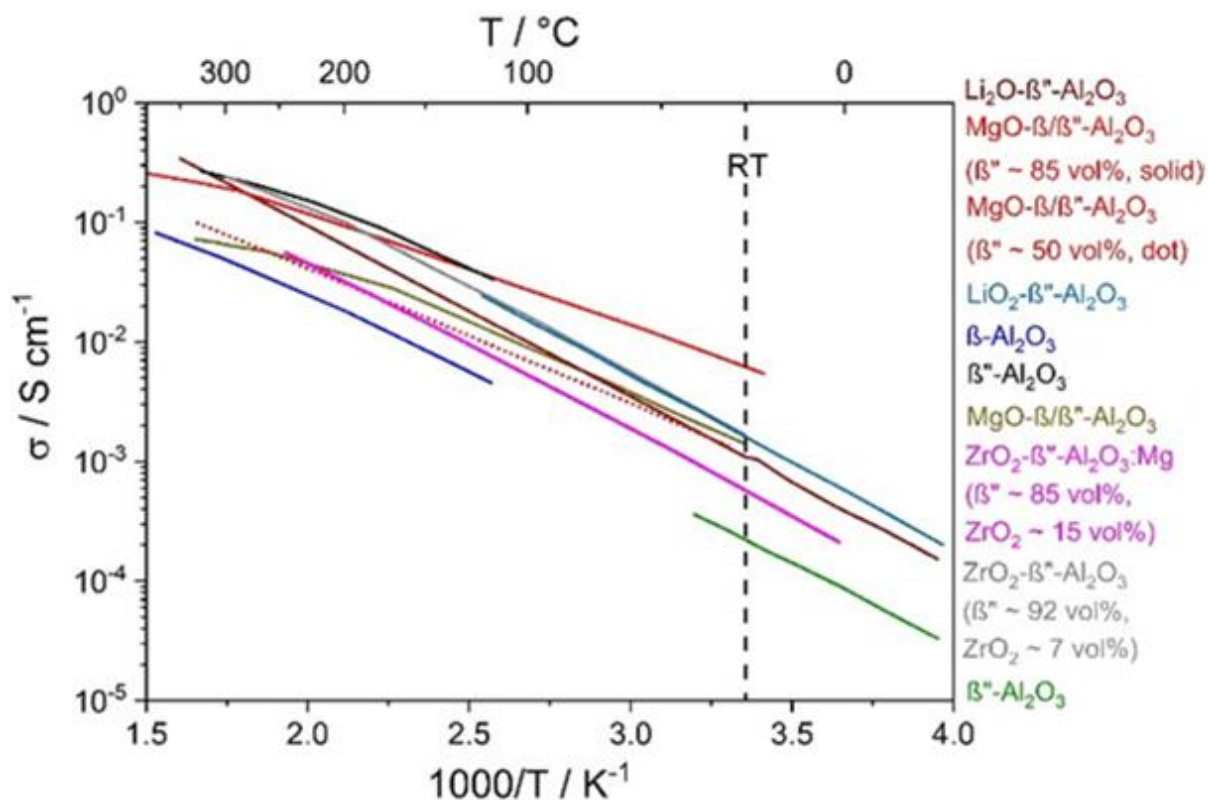


FIGURA 2.17 Valores de condutividade iônica em função do inverso da temperatura (representação tipo Arrhenius) para diferentes eletrólitos sólidos de $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ e/ou $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ estabilizados com diferentes dopantes. Figura adaptada de MA e TIETZ, 2020.

Assim como a resistência mecânica, a condutividade iônica da $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ policristalina é afetada pela sua microestrutura; quanto menor o tamanho médio de grãos, maior a resistência à fratura e menor a condutividade (VIRKAR e GORDON, 1977; VIRKAR et al., 1974 e WHALEN et al., 1974). Portanto, é necessário encontrar um equilíbrio entre estas duas propriedades, para se ter um desempenho geral apropriado do eletrólito sólido.

A resistividade iônica e a resistência mecânica da $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ policristalina foram estudadas em função do tempo de sinterização por WHALEN et al., 1974. Estes autores encontraram um tempo de sinterização do corpo verde entre 15 e 20 min a 1585°C para se obter uma microestrutura equilibrada em resistência mecânica e condutividade.

A presença de impurezas também influencia a condutividade da $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$; cálcio e silício são os contaminantes típicos em eletrólitos sólidos cerâmicos. A presença de cálcio na $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ pode levar à formação de fases

de aluminato de cálcio intergranular, que provavelmente bloqueiam o transporte de íons Na^+ e causam um aumento exponencial na resistência (BUECHELE e DE JONGHE, 1979). A presença de impurezas de cálcio no sistema também pode causar problemas no molhamento incompleto da $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo Na(f) , o que será discutido posteriormente. A presença de pequenas quantidades de sílica resulta em um aumento semelhante na resistência devido à formação de fases de aluminossilicato de sódio vítreo em junções de grãos (HSIEH e DE JONGHE, 1978).

2.5 - Eletrodo Negativo de Na(f)

O uso de sódio metálico fundido (Na(f)) como material ativo do eletrodo negativo (EN) tem as vantagens de baixo custo, disponibilidade abundante e alta atividade eletroquímica nas temperaturas de operação (DUNN et al., 2011). No entanto, o principal desafio é o contato interfacial entre o Na(f) e o eletrólito sólido de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ (MENICTAS et al., 2015).

É importante ressaltar que a partir de agora no texto será utilizado o acrônimo ESBA (Eletrólito Sólido de Beta-Alumina) para a discussão de questões operacionais e de desempenho das baterias e do eletrólito sólido e separador, independentemente da proporção das fases $\text{Na-}\beta\text{-alumina}$ e $\text{Na-}\beta''\text{-alumina}$, tipos de microestrutura e presença ou não de dopantes.

Como visto no item 2.2.1, as baterias de Na-S e Na-Ni são comercialmente montadas em recipientes (células) que comportam o eletrodo positivo (EP), o ESBA tubular com a parte inferior fechada e o Na(f) no compartimento do EN (dentro ou fora do tubo de ESBA, Figuras 2.2 e 2.18).

Como o Na(f) é formado durante a carregamento e consumido durante o descarregamento da bateria, o volume de Na(f) aumenta e diminui durante os ciclos, respectivamente. Portanto, ocorre um aumento e uma redução do contato físico entre o Na(f) e o ESBA (área ativa). Isto impõe um problema fundamental para o funcionamento destes sistemas, já que tal variação de área tem como consequência uma variação na capacidade de transporte de íons Na^+ no ESBA. A redução da interface eletroquimicamente ativa, principalmente ao final do descarregamento, quando o volume de Na(f) é mínimo, gera um

aumento na resistência interna da bateria e um consequente aumento do sobrepotencial ôhmico da célula (MENICTAS et al, 2015).

2.5.1 - Projetos dos Reservatórios de Na(f)

Para células tubulares, existem três maneiras convencionais de se obter um bom contato físico entre o sódio fundido e o ESBA tubular (LU et al., 2010):

a) Alimentando o Na(f) por gravidade a partir de um reservatório superior (Figura 2.18a);

b) Forçando o Na(f) contido num reservatório inferior pela pressurização com gás inerte (Figura 2.18b);

c) Mantendo um bom molhamento entre o Na(f) e a superfície do ESBA tubular por capilaridade com a utilização de mechas/pavios metálicos (chapas ou grades finas de aço) associados a tintas porosas aplicadas sobre o ESBA (Figura 2.18c).

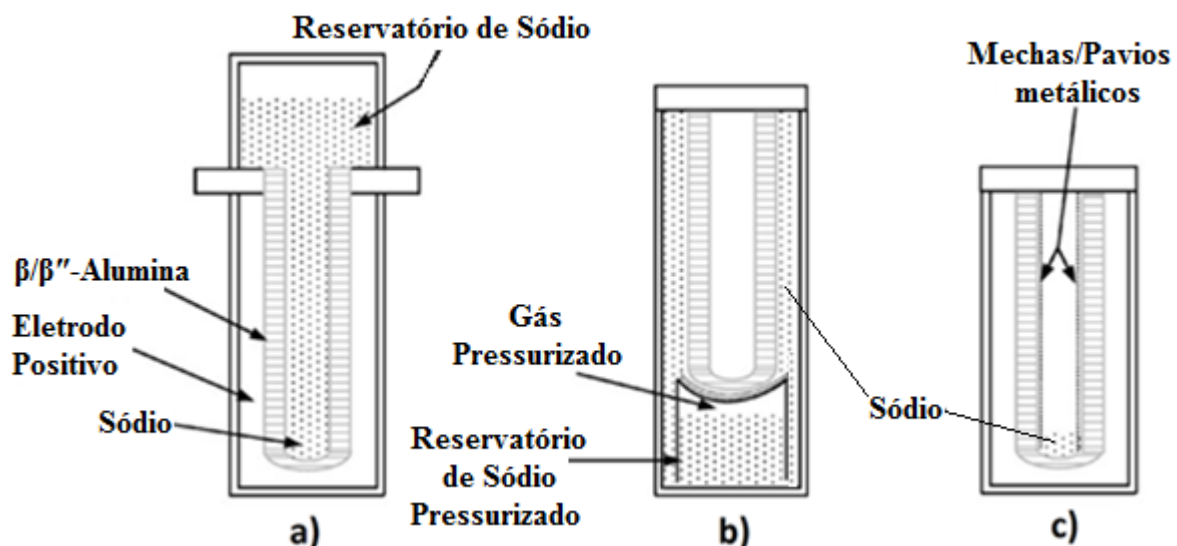


FIGURA 2.18 Desenho esquemático para três diferentes eletrodos negativos de Na(f) em células tubulares. Em a) e c) o compartimento de sódio fundido está no interior do tubo do ESBA; em b) o compartimento do sódio está fora do tubo do ESBA. Figura adaptada de MENICTAS et al., 2015.

Na Figura 2.18a o Na(f) é mantido em contato com o tubo de ESBA por gravidade a partir de um reservatório superior. É uma forma mais direta e prática de manter um bom contato entre o Na(f) e o ESBA tubular, porém induz a problemas na célula devido ao contato entre o Na(f) e as vedações (normalmente feitas de vidros especiais), que são atacadas e degradadas pelo Na(f). Outro problema é a maior quantidade necessária de Na(f), já que Na(f) em excesso deve ser mantido, mesmo quando a célula está totalmente descarregada, aumentando assim o volume e peso total da bateria (LU et al., 2010).

O segundo método para aumentar o contato de Na(f) com o ESBA (Figura 2.18b) consiste em pressurizar o Na(f) com um gás inerte em um sistema de reservatório de pressão invertida abaixo do tubo de ESBA. Esse *design* é mais adequado para extensas células verticais que possuem o EN de Na(f) externo ao ESBA tubular, porém gera outros problemas, como por exemplo, a produção de longos tubos cerâmicos de ESBA, que é custosa e provoca fraturas por dilatação térmica durante o aquecimento e resfriamento das baterias (LU et al., 2010).

A análise da terceira metodologia (Figura 2.18c) é detalhada no próximo item por apresentar melhores resultados para o desempenho da célula. Esta abordagem ainda é intensamente pesquisada, explorando a utilização de métodos e materiais focados na ação capilar para melhorar o contato físico e interfacial do Na(f) com o ESBA (LEONARDI et al., 2023 e FERTIG et al., 2022).

2.5.2 - Mechas/Pavios Capilares de Na(f)

Os projetos com reservatórios de Na(f) podem ser substituídos pelo uso de mechas/pavios feitas de aço ou cobre ou outro metal que não forme liga metálica com o Na(f). Essas mechas/pavios podem ser utilizadas como calços próximos da superfície do ESBA tubular, do lado contendo o Na(f), para criar assim interstícios por onde o Na(f) permeie por capilaridade (Figura 2.19c). Estes calços metálicos podem ser fabricados a partir de chapas finas ou telas de malha fina, espumas porosas ou até esponjas confeccionadas a partir de fios finos. Sob a força capilar entre as mechas/pavios, o Na(f) é mantido sempre em contato com toda a superfície do ESBA, independentemente da quantidade de

Na(f) na câmara do EN (dependendo da altura da célula), contanto que o Na(f) não seja todo consumido (LU et al., 2010).

Metais porosos e pós-metálicos que não formem ligas com o Na(f), podem ser alternativas para uso como mechas/pavios. Foi investigado o comportamento eletroquímico de um eletrodo de Na(f) contendo feltro de aço inoxidável poroso (KNOEDLER et al., 1977). Foi sugerido que, para o contínuo molhamento do ESBA pelo Na(f), o tamanho ideal de poros é de 80 μm com uma porosidade de aproximadamente 90 %.

Outra questão fundamental para aumentar o efeito de capilaridade do Na(f) entre as mechas/pavios porosos e o tubo do ESBA é mantê-las a uma distância muito próxima do ESBA (<1 mm). Por outro lado, recobrimentos finos porosos de níquel e alumínio sobre o ESBA tubular, preparados por pulverização por chama ou pulverização por plasma, foram patenteados em 1978 (WEN et al., 2013), mas se mostraram economicamente inviáveis para aplicações comerciais. Portanto, a fabricação de revestimentos como mechas/pavios de metais porosos em grandes escalas com morfologia de superfície, porosidade e espessura controláveis na superfície do ESBA ainda é um dos grandes desafios de produção industrial.

O sistema de mechas/pavios exibe algumas vantagens sobre os projetos de reservatórios de sódio: (i) redução de custos; (ii) simplificação na vedação, uma vez que não há contato entre o Na(f) e as vedações na parte superior da célula, se operada verticalmente; (iii) alta utilização do Na(f), pois não há necessidade de excesso; (iv) desenhos de células mais compactos e leves. Dentre os métodos citados, o de mechas/pavios é o mais amplamente utilizado em projetos tubulares (LU et al., 2010).

Em geral, os metais são mais facilmente molhados do que os não metais devido ao maior valor relativo de tensão superficial dos metais (BONI e DERGE, 1956), que melhora a capacidade de molhamento do Na(f) por capilaridade entre as mechas/pavios (KUMAR e PRABHU, 2007). Para que o efeito de ação capilar do Na(f) seja maximizado nas BSB é necessário tanto um bom molhamento entre o Na(f) e as mechas/pavios quanto entre o Na(f) e o ESBA.

Um desafio importante é a relação diretamente proporcional entre a tensão superficial do Na(f) e a temperatura. É conhecido que abaixo de 300 °C o Na(f) não apresenta boa molhabilidade nos ESBA e há bastante dificuldade de

se obter um ângulo de contato menor que 90° do Na(f) sobre os recobrimentos do ESBA (WEN et al., 2013).

O efeito dos tratamentos de superfície na molhabilidade do Na(f) sobre o ESBA é investigado monitorando-se o ângulo de contato entre uma gota de sódio líquido (fundido) sobre a superfície de um ESBA planar ou sobre o recobrimento aplicado na superfície do ESBA em atmosfera inerte (Figura 2.19). Quanto menor o ângulo de contato, melhor o molhamento do Na(f); considera-se que o molhamento é bom sempre que o valor do ângulo de contato é menor que 90° (CHANG et al., 2018).

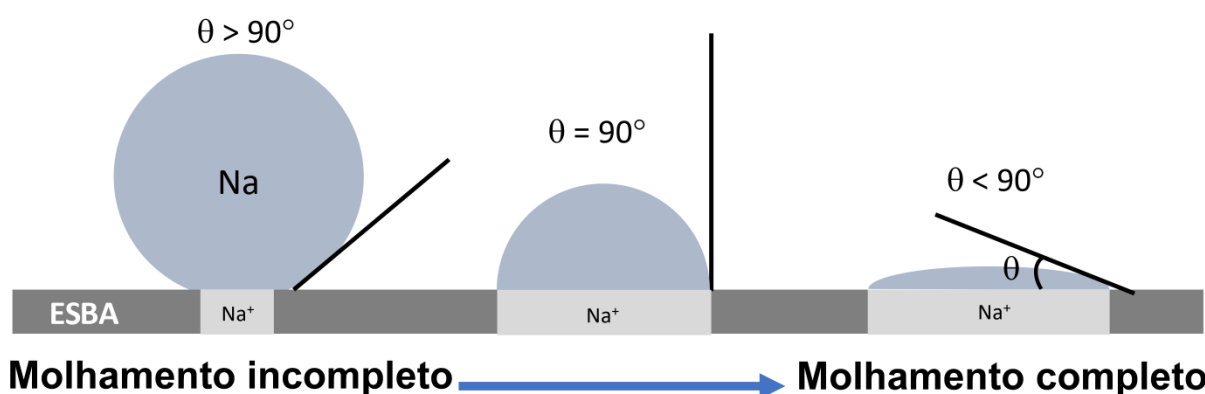


FIGURA 2.19 Representação esquemática de gotas de sódio fundido sobre uma superfície, ilustrando três diferentes ângulos de contato (θ) para avaliação do molhamento da superfície. Figura adaptada de CHANG et al., 2018.

Um bom contato interfacial entre o Na(f) e a superfície do ESBA resulta em uma baixa polarização e um melhor desempenho da célula eletroquímica. SUDWORTH e TILLEY (1985) propuseram pela primeira vez a modificação de uma superfície do ESBA com Pb/PbO em uma bateria de Na-S, sendo também utilizada por outros autores mais recentemente (LI et al., 2022 e CHANG et al., 2018). Outros métodos de modificação superficial também já foram estudados e demonstraram melhorar significativamente a molhabilidade do Na(f) no ESBA. Tais modificações incluem: revestimentos com nanofios de Ni (HU et al., 2014) ou ilhas de Bi (JIM et al., 2018); revestimentos de ligas de Na (Na-Bi, Na-Sn, Na-In, Na-K, Na-Rb e Na-Cs) (AHLBRECHT et al., 2017 e LU et al., 2014); e grades de Pt serigrafada (LI et al., 2014). Estas abordagens com recobrimentos (tintas/camadas porosas) sobre o ESBA serão mais bem

discutidas no próximo tópico por serem as metodologias mais utilizadas para solucionar/minimizar o problema da molhabilidade.

Uma abordagem diferente para diminuir a resistência à polarização do ESBA, mantendo uma boa resistência mecânica, foi proposta por JUNG et al. (2018) e KIM et al. (2015). Estes autores apresentaram uma bateria de Na-Ni de alta eficiência energética operando a 190 °C, usando um ESBA planar de duas camadas (bicamada), sendo formado por uma camada fina unida a uma camada densa. De acordo com a representação esquemática da Figura 2.20, o transporte de íons Na^+ ocorre através da camada densa via um caminho curto e de menor sobrepotencial, sendo que a parte porosa fornece resistência mecânica extra e permite a passagem do Na(f) sem oferecer resistência significativa ao transporte dos íons Na^+ . Esse sistema bicamada demonstrou uma maior condutividade de íons Na^+ resultando em uma célula de Na-Ni com melhor eficiência energética do que uma similar com um eletrólito cerâmico denso convencional. O problema desta abordagem é a dificuldade de se aumentar a escala de produção do ESBA com controle preciso das fases e das propriedades superficiais.

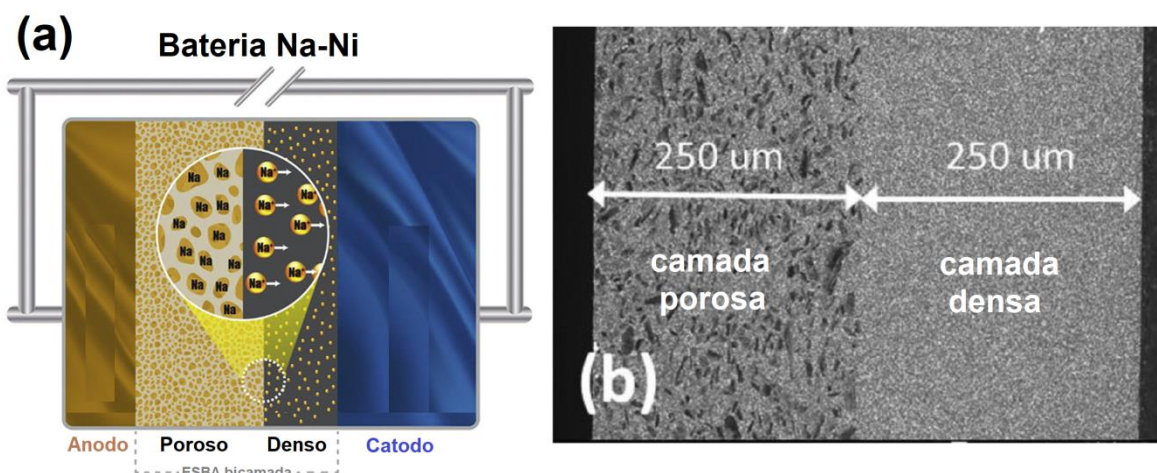


FIGURA 2.20 - (a) Representação esquemática de uma bateria de Na-Ni com um ESBA de bicamada. (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ESBA de bicamada. Figura adaptada de JUNG et al., 2018.

2.5.3 - Polarização Interfacial do Na(f) na Na- β e/ou Na- β'' -Al₂O₃

Além do bom contato físico entre o Na(f) e o ESBA discutido no tópico anterior, a resistência interfacial eletroquímica deve permanecer baixa e estável durante toda a vida útil da célula (DEMOTT, 1980; SUDWORTH et al., 1973; YUAN et al., 2022 e WANG et al., 2024). Algumas anormalidades surgem e estão relacionadas a fatores que levam ao molhamento incompleto do ESBA pelo Na(f) e se manifestam de várias maneiras, incluindo curvas de corrente-potencial incompreensíveis, assimetria da resistência e aumento da resistência da célula durante sua operação.

A molhabilidade do Na(f) no ESBA pode ser afetada por impurezas ou a presença de água na interface entre o sódio e o ESBA. Uma das impurezas que prejudicam o desempenho eletroquímico do ESBA é o cálcio (Ca). Conforme relatado por vários pesquisadores, a adição de pequenas quantidades de cálcio nos pós-precursores para fabricação do ESBA leva a um aumento significativo na resistividade do produto final (BUECHELE e DE JONGHE, 1979; DEMOTT et al., 1981 e LEE et al., 2016).

A mobilidade e acúmulo de cálcio sobre a interface Na(f) | Na- β'' -alumina foram observadas por DEMOTT et al. (1981) através da adição e rastreamento de ⁴⁵Ca radioativo no EP de enxofre para uma bateria de Na-S. Após a ciclagem da célula, um alto nível de cálcio foi observado na superfície do ESBA adjacente ao eletrodo de sódio.

Postula-se que o cálcio possa ser oxidado e formar um filme na superfície do ESBA, o que impediria a dissolução de sódio, bem como o transporte de íons Na⁺ (DEMOTT et al., 1981). Foi observado que esse comportamento de resistência assimétrica ocorreu em sistemas Na | Na- β'' -alumina | Na, mesmo sem passagem de corrente, devido à formação de uma camada de Ca(OH)₂ e CaO sobre a superfície da Na- β'' -alumina (LEHNERT e HARTMANN, 1982).

Problemas de contato interfacial do Na(f) com o ESBA são atualmente solucionados através da modificação do processamento do ESBA, aplicando-se uma camada/recobrimento (porosa), a fim de melhorar a molhabilidade do Na(f). Como mencionado no tópico anterior, os efeitos dos tratamentos de superfície foram investigados, monitorando-se o valor do ângulo

de contato entre uma gota de sódio líquido e a superfície de uma das faces modificada de um disco de ESBA em atmosfera inerte (Figura 2.19).

Distintos tratamentos e materiais foram empregados para revestir a superfície do ESBA e melhorar seu molhamento pelo Na(f), incluindo metais (Pb, Bi, Ni, Pt, Ti, Al, entre outros), ligas metálicas (Na-Bi, Na-Sn, Na-In, Na-K, Na-Rb e Na-Cs) (citadas anteriormente), óxidos de metais de transição (WEN et al., 2013) e até mesmo um recobrimento de amida de sódio (NaNH_2) líquida e condutora de íons Na^+ (WEN et al., 2013). A Tabela 2.3 lista alguns exemplos destes tratamentos superficiais e suas respectivas propriedades.

TABELA 2.3 Alguns resultados descritos na literatura da molhabilidade do Na(f) na superfície da Na- β'' -alumina com e sem tratamentos. Tabela adaptada de WEN et al., 2013.

Nº	Tipo de tratamento sobre o ESBA	Temperatura da medida (°C)	Técnica empregada	Molhabilidade (ângulo de contato)
1	Sem tratamento	<300 e >350	Radiografia de raios X	Não molhado (>90°) e molhado (<90°)
2	Sem tratamento	260	Gota séssil	Não molhado (160°)
3	Pressão reduzida a 425 °C por 60 h	360	Gota séssil	Totalmente molhado (0°)
4	Exposição a 100 % de umidade relativa por 24 h	360	Gota séssil	Molhamento incompleto (103°)
5	Recobrimento com Pb ou Bi	250	Teste de imersão	Molhado
6	Recobrimento com óxidos de metais de transição (Fe, Ni, Cu, Mn, Co, Cr, Mo)	250	Teste de imersão	Molhado
7	Recobrimento com NaNH_2 líquida	210	Gota séssil	Totalmente molhado (0°)

Foi demonstrado que um bom tratamento para evitar o contato do ESBA com a umidade do ar é a utilização de revestimentos da superfície do ESBA com uma fina camada porosa, pois melhora significativamente a molhabilidade do sódio fundido. Um dos primeiros revestimentos ainda usado é um à base de chumbo (DEMOTT et al., 1981 e CHANG et al., 2018). Para este tratamento, a superfície do ESBA é recoberto com acetato de chumbo por imersão em uma solução saturada deste sal. Após, o acetato de chumbo é decomposto a chumbo metálico por meio de um tratamento térmico. Foi

sugerido que o tratamento com chumbo resulta na dispersão do óxido de cálcio na superfície do ESBA, diminuindo assim sua interferência no transporte de íons Na^+ .

Outro tratamento para solucionar o problema da contaminação com cálcio é a adição de titânio ou alumínio ao sódio líquido, que atuam como capturador de oxigênio remanescente e minimizam a quantidade de cálcio oxidado na interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta''\text{-alumina}$. Com este tratamento, houve uma redução significativa na taxa de aumento da resistência de polarização (DEMOTT et al., 1981).

Além do problema de molhamento incompleto da superfície do ESBA pelo Na(f) , BREITER et al. (1980) e BREITER e DUNN (1981) relataram um comportamento assimétrico da resistência de polarização em medidas voltamétricas obtidas em diferentes velocidades de varredura a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para uma célula $\text{Na} \mid \text{Na-}\beta''\text{-alumina} \mid \text{NaNO}_3 \mid \text{Pt}$ (Figura 2.21). Segundo os autores, este comportamento está associado a uma resistência efetiva maior durante a dissolução anódica de sódio (oxidação) do que durante a deposição catódica de sódio (redução), sugerindo a formação de um fino filme passivo de Na_2O na interface, aumentando, assim, o sobrepotencial durante a varredura anódica (oxidação). Os perfis voltamétricos da Figura 2.21 mostram uma dependência com o aumento da velocidade de varredura anódica via o aparecimento de um pico nas mais altas velocidades. Deve-se ressaltar que as voltametrias deste trabalho foram obtidas em uma célula de dois eletrodos (sem o uso de um terceiro eletrodo de referência), o que pode colocar em dúvida algumas interpretações dos autores.

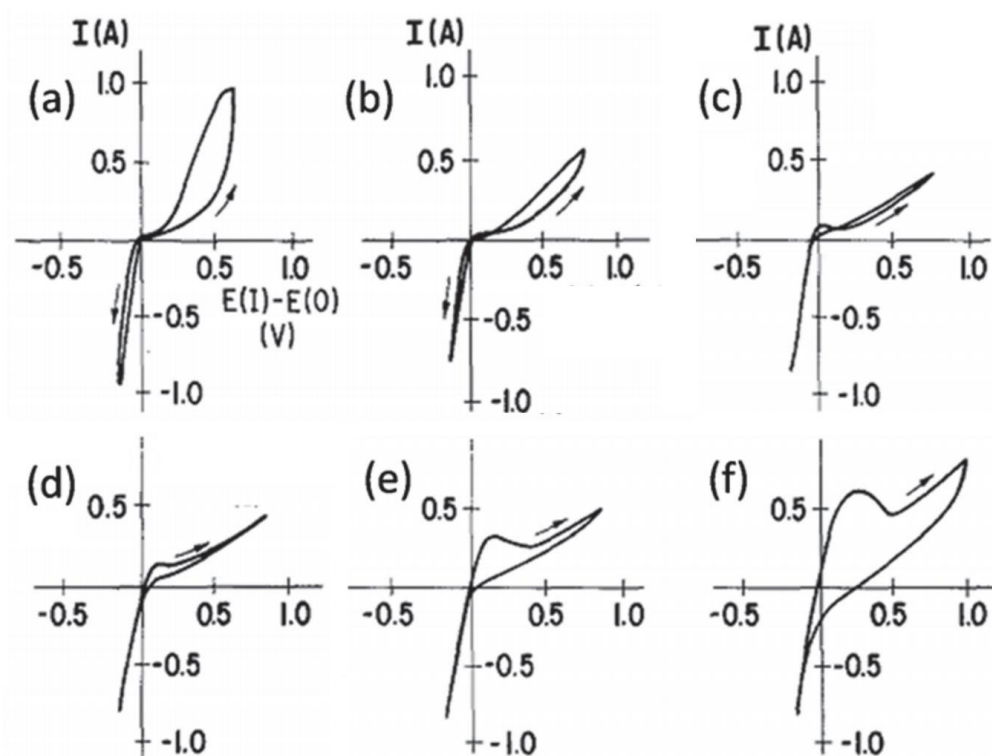


FIGURA 2.21 Perfis voltamétricos obtidos a 300 °C para a célula Na | Na-β''-alumina | NaNO₃ | Pt em distintas velocidades de varredura: (a) 0,001; (b) 0,01; (c) 0,1; (d) 1; (e) 10 e (f) 100 V/s. Figura adaptada de BREITER e DUNN, 1981.

Portanto, um rigoroso procedimento para eliminar a umidade do ESBA é essencial para suprimir a formação de óxido de sódio e, assim, não só melhorar o molhamento do Na(f) no ESBA, mas também inibir reações indesejadas. O tratamento do ESBA em alto vácuo (10^{-6} atm) a 300 °C reduz significativamente o ângulo de contato do Na(f) no ESBA e melhora a molhabilidade, como demonstrado por REED et al, (2013).

Outro possível e promissor tratamento para melhorar a molhabilidade do Na(f) no ESBA é a aplicação de camadas porosas de carbono sobre o ESBA. O carbono é um material abundante, ambientalmente correto, de mais fácil aplicação do ponto de vista tecnológico e que não gera problemas ao final da vida útil da bateria por não conter metais pesados e/ou de alto valor de mercado. Há diferentes métodos para aplicar e formar camadas porosas de carbono sobre o ESBA com tamanhos de poros variáveis (HU et al., 2012; KIM S.M. et al., 2015; WU et al., 2018; JIN et al., 2019; LU et al., 2020 e LANDMANN et al., 2020).

HU et al., 2012 obtiveram uma camada porosa de carbono sobre ambos os lados da Na-β''-alumina pela aplicação de uma solução de glucose e

poli(metacrilato de metila acrílico) dissolvidos em dimetilformamida ((CH₃)₂NCH), seguida de uma calcinação a 550 °C. Como ilustrado na Figura 2.22a, um filme poroso de carbono foi formado sobre uma das superfícies do substrato, levando a uma diminuição do ângulo de contato (Figuras 2.22c e d) e melhorando, conseqüentemente, a molhabilidade do Na(f). Isto foi demonstrado por meio de curvas de potencial versus número de ciclos obtidas a corrente constante em uma célula de Na | Na-β"-alumina | Na, com e sem a camada porosa de carbono (CCP) de ambos os lados da Na-β"-alumina (Figura 2.22b).

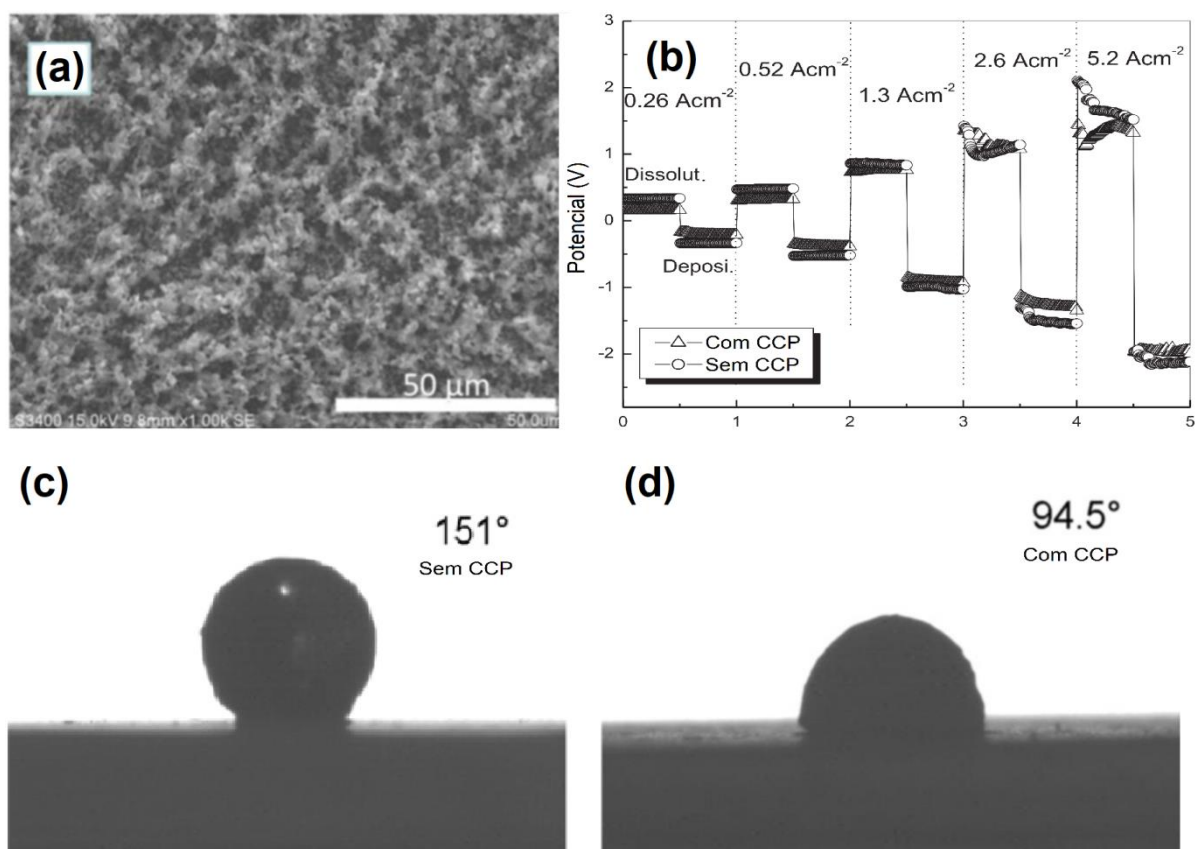


FIGURA 2.22 (a) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da Na-β"-alumina recoberta com uma camada porosa de carbono (CCP); (b) Curvas de potencial versus número de ciclos obtidas a corrente constante e 350 °C em uma célula de Na | Na-β"-alumina | Na, com e sem a CCP de ambos os lados da Na-β"-alumina; (c) e (d) Micrografias ópticas de uma gota estática de sódio fundido sobre a Na-β"-alumina sem (c) e com (d) a CCP a 300 °C e atmosfera de argônio. Figura adaptada de HU et al. 2012.

Outro método para reduzir a polarização interfacial é recobrir a superfície do ESBA com uma camada de tubos de carbono desordenados (TCD) microdimensionados e derivados de algodão (WU et al., 2018). Esta

metodologia utiliza tecido de algodão que é calcinado a 1100 °C por 2 h em atmosfera de argônio. O pó resultante (TCD) é misturado com 5 % (m/m) de fluoreto de polivinilideno (PVDF), disperso em N-metil-2-pirrolidona (NMP) e agitado durante 12 h para se obter uma pasta uniforme, que é então aplicada sobre o ESBA e calcinada a 550 °C por 2 h em atmosfera de nitrogênio (Figuras 2.23a e b). De acordo com os autores, o ESBA recoberto com TCD apresentou um melhor molhamento (Figura 2.23c), resultando em um transporte uniforme e rápido de íons Na^+ através da interface. Além disso, a resistência interfacial foi reduzida de $750 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ para $150 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ e o perfil de oxidação e redução do Na(f) permaneceu estável durante ciclagens.

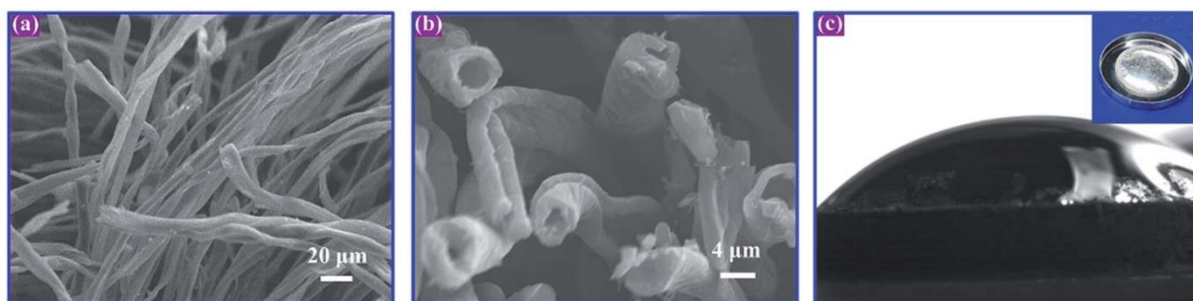


FIGURA 2.23 (a) e (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de tubos de carbono desordenados com diferentes ampliações e; (c) Micrografia óptica de gota estática de Na(f) sobre o ESBA recoberto com TCD a 300 °C. Figura adaptada de WU et al., 2018.

A utilização de óxido de grafeno reduzido também melhorou o molhamento do Na(f) no ESBA, permitindo operar a célula em temperaturas inferiores a 175 °C (JIN et al., 2019). O emprego deste óxido proporcionou quase 100 % de eficiência coulômbica após o ciclo inicial, sendo uma estratégia promissora para o desenvolvimento de BSB de baixa temperatura.

Uma abordagem interessante para melhorar a molhabilidade do Na(f) no ESBA e diminuir a resistência de polarização utilizando carbono foi proposta por LANDMANN et al. (2020). Estes autores utilizaram negro de acetileno e hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$) como agente sodiofílico, já que ambos são de baixo custo, fácil manuseio e acessíveis no mercado. O hexametáfosfato de sódio é conhecido na indústria alimentícia, sendo utilizado como agente de firmeza, estabilizante, tamponante, regulador de acidez e emulsificante. Para fazer o recobrimento poroso de um ESBA planar, estes

autores aplicaram por pulverização uma dispersão constituída de 7 % (m/m) de partículas de negro de acetileno e 11 % (m/m) de hexametáfosfato em uma mistura de 55 % (m/m) de isopropanol e 27 % (m/m) de água, seguida de secagem ao ar a 280 °C. A espessura do revestimento poroso variou entre 50 e 200 μm . Com isso, foi obtido um excelente molhamento do Na(f) sobre o ESBA e densidades correntes de oxidação e redução do sódio sobre o ESBA de mais de 1 A/cm^2 , em temperaturas de 140 a 250 °C, com eficiência coulômbica próxima de 100 % (Figura 2.24).

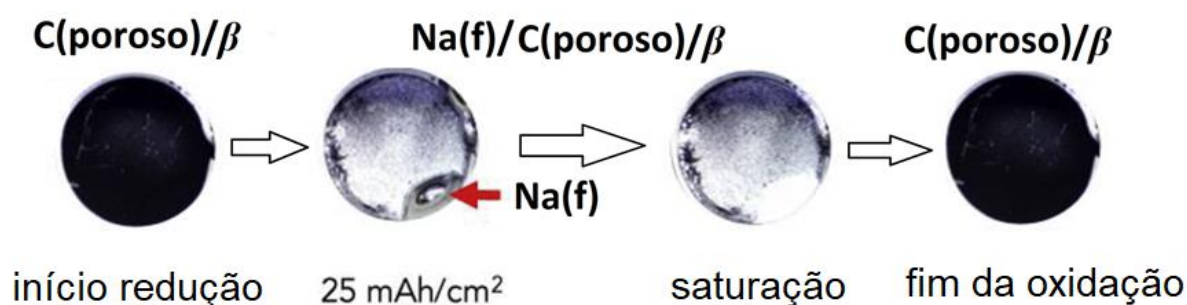


FIGURA 2.24 Representação esquemática ilustrando os processos de redução e oxidação do Na(f) sobre um ESBA recoberto com uma camada de negro de acetileno e hexametáfosfato de sódio. Figura adaptada de LANDMANN et al. (2020).

Algumas questões experimentais sobre a preparação, aplicação e mecanismos cinéticos envolvidos no recobrimento poroso com negro de acetileno e hexametáfosfato de sódio sobre o ESBA não foram esclarecidas por LANDMANN et al. (2020), porém a abordagem parece ser promissora e foi investigada na presente tese.

Por fim, as estratégias de se utilizar ESBA fabricados a partir de reagentes puros (principalmente livres de cálcio) e sem a presença de água e recobri-los com materiais porosos (como o carbono) para melhorar o molhamento do Na(f) sobre a superfície do ESBA são necessárias e eficientes. Estes procedimentos foram sugeridos e parecem ser os mais adequados para diminuir a resistência de polarização interfacial. Portanto, novos materiais de recobrimentos e os mecanismos envolvidos precisam ser investigado principalmente em relação à vida útil e desempenho, para ampliar o entendimento e solucionar os problemas operacionais das BSBs.

2.6 - Produção de Na via Na-β"-alumina

O sódio metálico é usado em larga escala na produção e armazenamento de energia, além de seu uso convencional nas indústrias químicas e farmacêuticas (KALE e RAJAN, 2004). A disponibilidade de sódio de alta pureza e com baixo custo é, portanto, importante para a operação dos respectivos setores econômicos.

Industrialmente, o sódio metálico é produzido pelo processo Downs (KUHN, 1971), em que o cloreto de sódio é eletrolisado entre 600 e 800 °C em uma mistura eletrolítica de NaCl e CaCl₂. O processo consome muita energia devido à alta temperatura do eletrólito e às características inerentes da célula eletroquímica.

Os compostos e sais de sódio de baixo ponto de fusão como os polissulfetos de sódio (Na₂S_x), tetraaluminato de sódio (NaAlCl₄), hidróxido de sódio (NaOH) ou misturas de cloretos de sódio e zinco (NaCl-ZnCl₂) reagem com o sódio metálico e, portanto, não podem ser usados como eletrólito nas células de Downs (MOHANDAS et al., 2002). No entanto, tais eletrólitos podem ser usados para produção de sódio metálico quando uma membrana de eletrólito sólido condutora de íons Na⁺ (como o ESBA) é empregada como diafragma entre o sódio metálico e o eletrólito fundido da célula.

Trabalhos na literatura reportam avanços que podem ser importantes para a produção em escala industrial de sódio metálico via ESBA quando comparada com a produção convencional feita em células de Downs (MOHANDAS et al., 2002; DOUGHTY e FRAY, 1997). Como apontado anteriormente, em uma célula de Downs a temperatura varia de 600 a 800 °C. Já nas células tipo ESBA | NaAlCl₄, bem como nas baterias Na-Al, a temperatura de operação varia entre 160 e 350 °C (SUDWORTH e GALLOWAY, 2009). Essa redução de temperatura implica em uma economia no consumo de energia e, conseqüentemente, redução no custo de produção.

Outra vantagem da produção de sódio via ESBA é a alta pureza do sódio metálico obtido, tendo sido relatada a produção do sódio com até cinco noves (5N) de pureza (MOHANDAS et al., 2002). Na Tabela 2.4 são comparados alguns aspectos da produção de Na convencional por célula de Downs, com um processo em escala laboratorial em uma célula de Na | Na-β"-alumina | NaAlCl₄+NaCl | C.

TABELA 2.4 Características das células de Downs e com Na-β"-alumina. “a” dados reportados e “b” calculados. Tabela retirada de MOHANDAS et al., 2002.

Particularidades	Processo com célula de Down	Processo utilizando ESBA
Eletrólito	NaCl 41-42 % (m/m) + CaCl ₂ 58- 59 % (m/m)	NaCl 30 % (m/m) + AlCl ₃ 70 % (m/m)
Anodo	Grafite	Grafite ou Al
Catodo	Aço fundido	Na(f)
Espaçamento entre eletrodos (cm)	3,7	0,5
Temperatura do eletrólito (K)	863 ± 5	573
Potencial de célula (V)	6-7 ^a / 7,05 ^b	5,12 ^b
Densidade de corrente catódica (A/cm ²)	0,98 ^a	0,5
Eficiência de corrente (%)	78-80 ^a	>95 ^a
Eficiência energética (%)	38-45 ^a	60 ^b

Outra possível aplicação utilizando o ESBA é a produção de outros metais (além do sódio) a partir do transporte seletivo de seus respectivos íons, pois, como já mencionado anteriormente, a Na-β-alumina e a Na-β"-alumina também permitem condutividade iônica seletiva de outros metais alcalinos e alcalinoterrosos (Li⁺, K⁺, Mg²⁺, Ag⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺) e até metais de transição.

3 - OBJETIVOS

Com a filosofia de se produzir todos os materiais necessários para os estudos a partir de insumos nacionais, a fim de se ter independência tecnológica das condições experimentais, esta tese de doutorado teve como objetivo geral alcançar a compreensão da produção de sódio metálico por meio da redução de íons sódio via eletrólitos sólidos de Na- β -alumina e/ou Na- β'' -alumina e entender fundamentalmente a cinética dos distintos processos envolvidos no funcionamento do eletrodo negativo (EN) de sódio metálico fundido (Na(f)).

Este projeto de pesquisa é uma parceria entre o Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP), o Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) e o Laboratório de Nanomateriais para Energia Sustentável (LANES), todos do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, DQ – UFSCar, campus de São Carlos.

Este projeto na área de eletroquímica de sais fundidos é focado fundamentalmente na compreensão físico-química do transporte, polarização interfacial e redução/oxidação de sódio em um EN de Na(f) do ponto de vista do transporte de íons Na^+ , tanto nos processos de redução como nos de oxidação.

Objetivos específicos:

- Projetar e desenvolver os aparatos experimentais específicos para os estudos eletroquímicos de sais fundidos e baterias de sais fundidos;
- Produzir com uma visão prática os discos sólidos de Na- β -alumina e/ou Na- β'' -alumina para o transporte iônico dos íons Na^+ ;
- Sintetizar com uma visão prática o sal fundido de tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl_4) para ser usado como eletrólito;
- Projetar e desenvolver protótipos de células eletroquímicas de baterias de Na-Al: $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f)} \mid \text{Al(s)}$;
- Obter sódio metálico via redução eletroquímica e;
- Compreender a cinética dos distintos processos envolvidos no funcionamento do EN de Na(f).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento desta tese, tendo como objetivo facilitar o entendimento e permitir a reprodução dos experimentos.

Esta parte é importante, pois este é um trabalho desenvolvido dentro de uma área pouco explorada no Brasil e América Latina, por trabalhar com eletroquímica de sais fundidos e baterias de sais fundidos. Por isso, grande parte das configurações experimentais necessitaram ser desenvolvidas especialmente para este trabalho ou adaptadas para os experimentos realizados.

Com a filosofia de trabalho centrada na independência tecnológica, buscou-se dar prioridade à utilização de materiais encontrados no mercado nacional e preferencialmente com baixo custo, ou o melhor custo-benefício, desde que não implicasse em limitações nas medidas experimentais. Este foi um grande desafio, uma vez que todas as montagens experimentais (eletrodos, células e fornos) utilizadas para as medidas eletroquímicas foram construídas/montadas e desenvolvidas no próprio laboratório. Também foi necessária a construção de vidrarias específicas, sendo este um trabalho realizado na unidade multidisciplinar de apoio – Oficina de Vidraria do CCET – UFSCar, localizada no DQ.

Serão apresentados detalhadamente neste capítulo os materiais e equipamentos desenvolvidos para os experimentos e as adaptações necessárias para a solução dos problemas experimentais encontrados como, por exemplo: construção de fornos e células eletroquímicas para temperaturas de até 350 °C, síntese do sal fundido, preparação de eletrodos, obtenção de eletrólitos sólidos sinterizados e a seleção dos parâmetros das medidas, entre outros.

Junto com a descrição dos materiais estão descritos os métodos utilizados. Neles se enfatizam essencialmente a metodologia utilizada para a resolução dos problemas experimentais e a obtenção de reprodutibilidade nas medidas físico-químicas e principalmente eletroquímicas. Por isso, neste capítulo já são apresentados alguns resultados referentes ao desenvolvimento das montagens experimentais do sistema em estudo.

4.1 - O Sistema Eletroquímico Estudado

Como mencionado por GLASSTONE (1972), “*na eletroquímica todas as manifestações ocorrem nas interfaces*”; assim, neste trabalho serão investigados e discutidos os fenômenos cinéticos e as características físico-químicas observadas nas interfaces de uma célula completa das baterias de Na-Al, ainda não comerciais, mas atualmente em fase de pesquisa e desenvolvimento, como mencionado no capítulo de revisão da literatura no item 2.2.2 (Bateria de Na-Al).

O sistema eletroquímico estudado pode ser descrito da seguinte forma:



Como definido no “livro verde” da IUPAC (BRETT et al., 2023), as barras verticais (|) indicam uma interface eletroquímica onde podem ocorrer as reações eletroquímicas de oxirredução. A barra inclinada (/) indica uma mistura heterogênea de fases (uma razão molar) entre as fases sólidas Na- β -Al₂O₃(s) e Na- β'' -Al₂O₃(s) com grãos e contornos de grãos no eletrólito sólido cerâmico, composto por ~80 % ou mais da fase Na- β'' -Al₂O₃.

Durante todos os experimentos eletroquímicos realizados, o NaAlCl₄(f) foi mantido com saturação de NaCl, que se deposita no fundo da célula, para manter o equilíbrio iônico discutido no item 2.3.3 (Propriedades Ácido-Base do NaAlCl₄(f)). A Figura 4.1 mostra um esquema do sistema eletroquímico estudado.

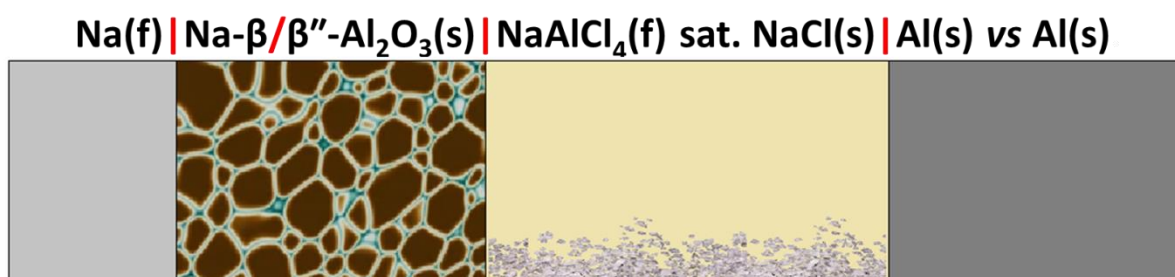


FIGURA 4.1 Representação esquemática do sistema eletroquímico estudado com suas fases e interfaces.

A interface de interesse principal é a $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$, onde ocorrem as reações eletroquímicas do EN das BSB. Porém para se estudar esta interface foi desenvolvido um sistema eletroquímico completo, com eletrodo positivo (EP) de alumínio (Al) e eletrodo de referência (ER) também de Al (Figura 4.1). Este sistema pode ser operado como uma bateria de Na-Al e foi utilizado para a produção de sódio metálico e NaAlCl_4 , produtos fundidos que se formam durante o carregamento desta bateria e que serão discutidos ao longo desta tese. Como esta célula possui um ER, foi possível realizar os estudos cinéticos com informações eletroquímicas do eletrólito sólido e de sua interface com o Na(f).

Na sequência serão apresentados os detalhes experimentais de cada um dos componentes do sistema eletroquímico desenvolvido, bem como as principais técnicas utilizadas para caracterização e determinação dos parâmetros físico-químicos.

.

4.2 - Síntese e Caracterização do NaAlCl_4

Foram utilizadas duas técnicas para obtenção de NaAlCl_4 . Uma via reação química gás-sólido entre $\text{AlCl}_3\text{(g)}$ e NaCl(s) em um frasco reator mantido fechado e a $185\text{ }^\circ\text{C}$, seguida por uma etapa de sublimação para purificação do AlCl_3 . A outra foi via síntese eletroquímica anódica do EP de Al em $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$ na presença de NaCl, que tem como produto o próprio $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$.

4.2.1 - Síntese do NaAlCl_4 via Sublimação

Para obtenção do NaAlCl_4 via sublimação, foi adaptado um frasco reator de vidro borossilicato de 100 ml de capacidade com tampa de Teflon[®], conforme Figura 4.2. No interior do frasco foi adicionado $\text{AlCl}_3\text{(s)}$ anidro PA da marca Êxodo Científica e um pequeno béquer de 10 ml de capacidade com NaCl anidro PA da marca Sigma-Aldrich, previamente seco em estufa por 24 h a $140\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar qualquer contaminação com água.

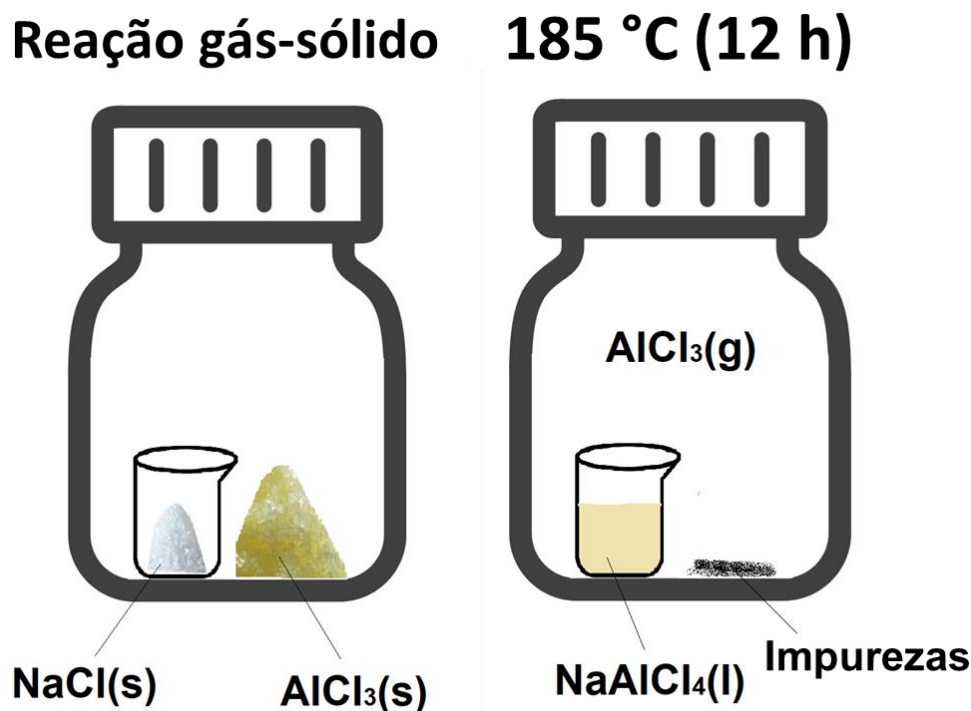
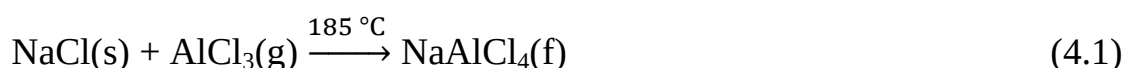


FIGURA 4.2 Representação esquemática do reator para síntese do NaAlCl_4 .

Os reagentes foram pesados em quantidades equimolares dentro de uma caixa seca e inseridos no reator para a obtenção do NaAlCl_4 , de acordo a Equação 4.1.



Para que a reação ocorra, o frasco contendo os reagentes foi levado a uma estufa e aquecido lentamente ($2\text{ }^\circ\text{C/min}$) até $185\text{ }^\circ\text{C}$ para homogeneização da temperatura dos reagentes. Como o ponto de sublimação do AlCl_3 é de $180\text{ }^\circ\text{C}$ (vide Figura 2.7 do diagrama de fases do sistema binário NaCl-AlCl_3), o AlCl_3 vaporiza e entra em contato com o NaCl contido no béquer menor, dando início a reação representada pela Equação 4.1 com formação do $\text{NaAlCl}_4\text{(l)}$ dentro do mesmo béquer no interior do frasco reator. Após 12 h, a estufa foi desligada para solidificação do produto ($\text{NaAlCl}_4\text{(s)}$). Depois do resfriamento, o frasco reator foi removido e imediatamente inserido dentro de uma caixa seca com atmosfera isenta de água. Então, o $\text{NaAlCl}_4\text{(s)}$ foi removido do frasco reator

e armazenado dentro de outro frasco reator limpo e mantido no interior da caixa seca para posterior caracterização e uso.

Este processo via sublimação do AlCl_3 garante que impurezas não sejam carregadas para o produto, obtendo-se um NaAlCl_4 mais puro.

4.2.2 - Síntese Eletroquímica do NaAlCl_4

Para a obtenção do NaAlCl_4 via síntese eletroquímica, foi explorada a semi-reação de oxidação que ocorre durante o carregamento do EP da célula $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f)}, \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ em temperatura de 250 °C. Neste processo, o Al(s) que está no compartimento do EP e imerso no anólito (mistura de NaAlCl_4 saturado com NaCl) se oxida, produzindo mais $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$ no compartimento do EP e Na(f) no compartimento do EN, conforme a Equação 4.2.



O NaAlCl_4 obtido na célula é removido, ainda fundido, com auxílio de uma pipeta e inserido em um frasco reator mantido dentro da caixa seca para posterior caracterização e uso.

O NaAlCl_4 obtido via sublimação foi utilizado para produzir mais NaAlCl_4 via síntese eletroquímica. Este processo forneceu uma via de produção do NaAlCl_4 relativamente mais simples, que foi empregada para suprir este sal nos experimentos desta tese. Mais detalhes sobre a célula, o EP e eletrodo de referência (ER) de Al serão abordados adiante no item 4.5.1 (Células Eletroquímicas).

4.2.3 - Caracterização do NaAlCl_4

Devido à alta reatividade do NaAlCl_4 com a umidade do ar, diferentes técnicas foram abordadas para análise deste produto, tais como:

curvas de resfriamento, difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Os dados serão apresentados e discutidos nos itens 5.1.1 (Síntese do NaAlCl_4 por Sublimação) e 5.1.2 (Síntese Eletroquímica do NaAlCl_4).

As curvas de resfriamento foram realizadas num forno tubular dentro da caixa seca, onde um tubo de ensaio contendo uma alíquota de NaAlCl_4 foi aquecido até $250\text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, removido para o resfriamento e registro da curva temperatura versus tempo. A temperatura foi medida com um termopar tipo “K” protegido por um capilar de vidro inserido no fundido, conforme ilustrado na Figura 4.3. Essa medida preliminar simples permite uma rápida análise do fundido.

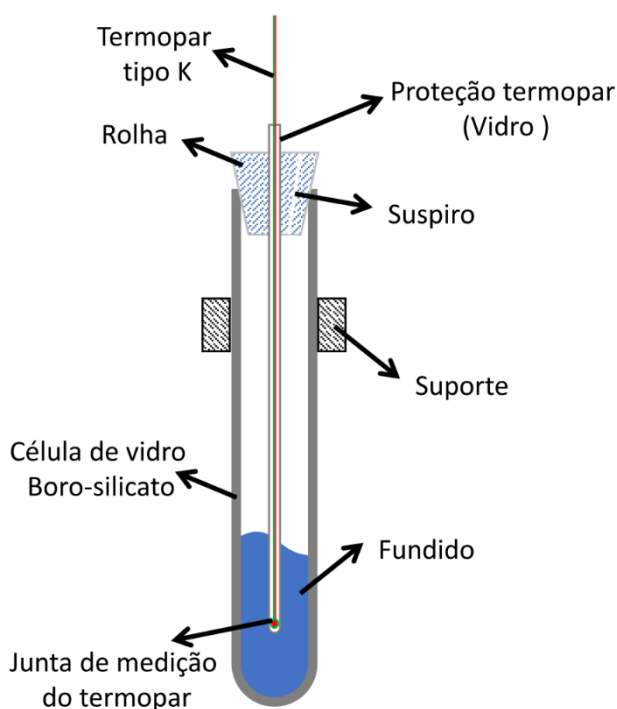


FIGURA 4.3 Representação esquemática do tubo de vidro usado para obtenção das curvas de resfriamento do NaAlCl_4 .

As medidas de DRX não apresentaram resultados satisfatórios devido à rápida absorção de água da umidade do ar durante o ensaio e à consequente degradação do NaAlCl_4 em atmosfera ambiente. Também foi realizada uma análise teste de DRX com o NaAlCl_4 recoberto com fita de poliamida Kapton de $50\text{ }\mu\text{m}$ de espessura para evitar sua degradação pela absorção de água, porém o resultado apresentou halos (ondas) amorfos que se sobrepõem aos picos característicos do NaAlCl_4 , limitando a análise do

difratograma na região do ângulo 2θ de zero até cerca de 30° , como pode ser visto na Figura 4.4.

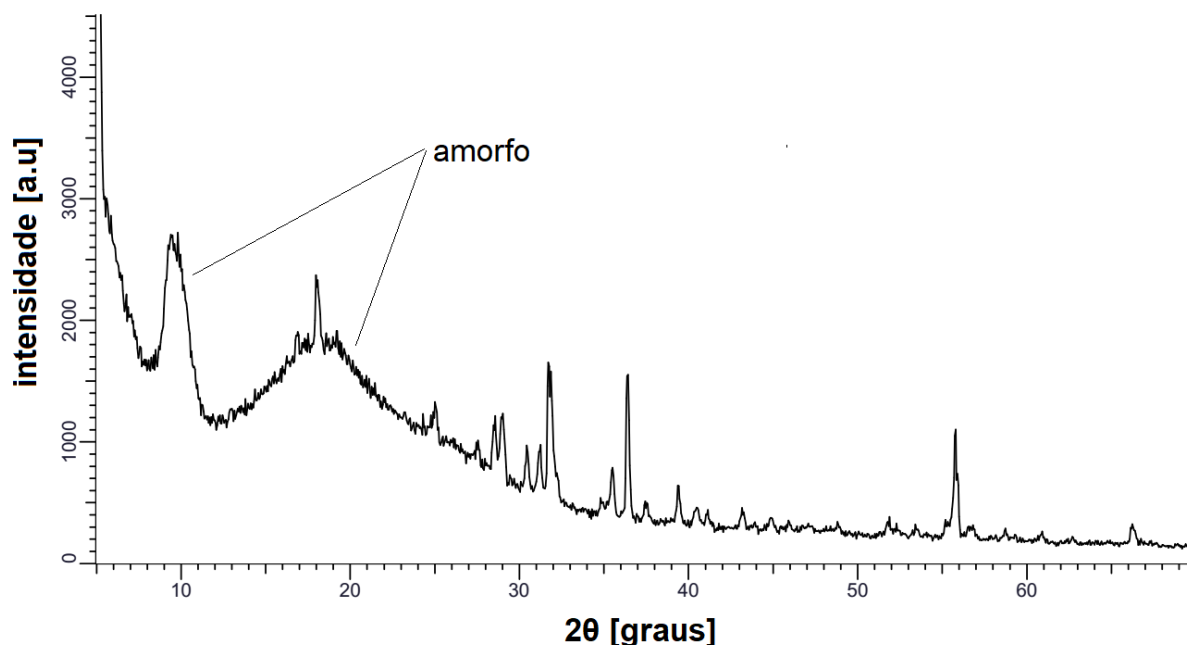


FIGURA 4.4 Difratograma de raios X obtido para uma amostra de NaAlCl_4 recoberta com fita de poliamida Kapton.

A técnica que apresentou os melhores resultados na caracterização do NaAlCl_4 foi a espectroscopia Raman, que é muito utilizada para este sal (WELLER et al., 2023). Os resultados estão apresentados e discutidos nos itens 5.1.1 e 5.1.2 do capítulo 5 desta tese. O equipamento utilizado para as medidas de micro-Raman (MR) foi um espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon) acoplado a um detector CCD de silício e um laser de íons argônio (Melles Griot, laser verde de 532 nm, 10 mW). Os espectros foram obtidos com resolução de $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ e tempo de integração de 5 s.

4.3 - Síntese e Caracterização do Eletrólito Sólido de $\text{Na-}\beta$ e $\text{Na-}\beta''$ -alumina

Para obtenção do eletrólito sólido de $\text{Na-}\beta/\beta''$ -alumina (ESBA) foi seguida a rota de processamento clássica pela mistura e moagem de óxidos

(MO). Os corpos de prova foram conformados, sinterizados e analisados quanto à densificação aparente, teor das fases e condutividade; os detalhes destas etapas serão apresentados adiante.

A obtenção de pequenos discos planos do ESBA estabilizado com lítio foi feita seguindo a metodologia desenvolvida por NONEMACHER, 2014 no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Os trabalhos experimentais para a obtenção do ESBA utilizado nesta tese foram realizados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) também do DEMa.

Pós de fração mássica percentual nominal contendo Na₂O 8,85 %, Li₂O 0,75 % e Al₂O₃ 90,4 % ou de proporção molar 1 Na₂O : 0,1758 Li₂O : 6,2092 Al₂O₃ ou ainda de fórmula nominal Na_{1,72}Li_{0,302}Al_{10,66}O₁₇ foram obtidos por mistura de carbonato de sódio (Na₂CO₃), zeta aluminato de lítio (LiAl₅O₈) e óxido de alumínio (α -Al₂O₃). Esta composição foi selecionada de acordo com NONEMACHER (2014) e PEKARSKY e NICHOLSON (1980) por fornecerem discos sinterizados com as melhores propriedades desejadas. Para o cálculo das quantidades de reagentes usados para a obtenção dos produtos foi utilizado o *software* livre GLASSPANCEA (2021). A Tabela 4.1 lista os materiais precursores utilizados na produção de zeta aluminato de lítio (LiAl₅O₈) e Na- β/β'' -Al₂O₃.

TABELA 4.1 Reagentes utilizados na produção de zeta aluminato de lítio (LiAl₅O₈) e dos discos de Na- β/β'' -Al₂O₃.

Matéria-Prima	Sigla/fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Alfa Alumina	α -Al ₂ O ₃	Almatis USA	99,8
Carbonato de Sódio Anidro	Na ₂ CO ₃	Synth	99,5
Carbonato de Lítio Anidro	Li ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	99
Polivinil Butiral	PVB	Sigma-Aldrich	N/C

A alumina (α -Al₂O₃) empregada para a produção de LiAl₅O₈ e Na- β/β'' -Al₂O₃ foi a Almatis A 1000 SG, que apresenta distribuição de tamanho de partículas 90 % menores que 3,5 μ m e 50 % menores que 0,7 μ m. É muito importante que a α -Al₂O₃ utilizada possua alta pureza e seja do menor tamanho de partículas possível para uma melhor conversão em Na- β/β'' -Al₂O₃ durante a calcinação e uma melhor sinterização (grau de compactação). A caracterização fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela A.1 do Apêndice A.

Na sequência são apresentadas em detalhes as rotas para obtenção das fases LiAl_5O_8 e $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizadas com lítio pela mistura e moagem de óxidos e a obtenção de discos sinterizados. Por fim, é apresentada a metodologia para o cálculo do teor das fases $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas amostras calcinadas e sinterizadas.

4.3.1 - Etapas para Obtenção do Zeta Aluminato de Lítio (LiAl_5O_8)

Para a obtenção do pó de zeta aluminato de lítio (LiAl_5O_8) foi seguido o fluxograma exibido na Figura 4.5.

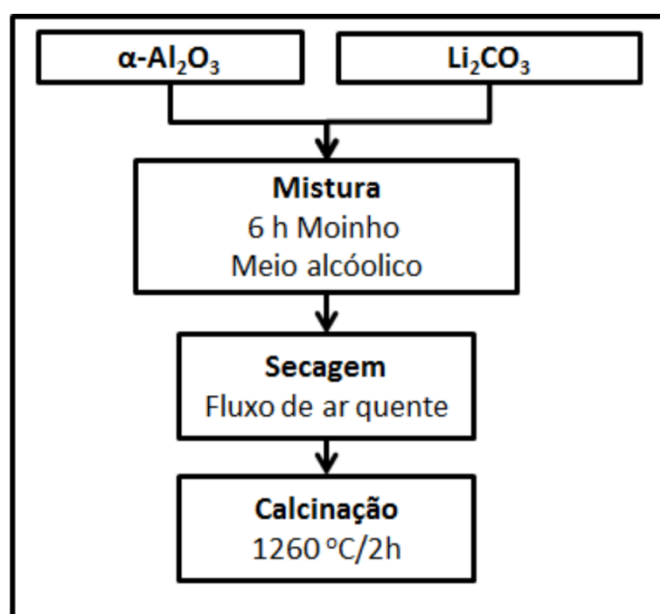


FIGURA 4.5 Diagrama de blocos do procedimento de obtenção do zeta aluminato de lítio (LiAl_5O_8).

A descrição das etapas para obtenção do LiAl_5O_8 é detalhada a seguir.

- Li_2CO_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente secos por 12 h a 140 °C, foram misturados na proporção em mol de 1 : 5 em meio alcoólico num recipiente Nalgene[®] de 250 ml contendo esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 8 ± 1 mm de diâmetro como elemento de moagem e álcool isopropílico (isopropanol) para melhorar a

homogeneização e evitar aglomeração dos pós; este procedimento tem como objetivo a homogeneização dos reagentes.

- A mistura mecânica dos óxidos foi feita em moinho de bolas durante 6 h com rotação de 220 rpm.
- A suspensão obtida foi seca sob fluxo de ar quente a uma temperatura de aproximadamente 70 °C e o pó desaglomerado em malha de Nylon® de 150 µm (100 mesh).
- O pó homogeneizado foi calcinado a 1260 °C por 2 h dentro de um cadinho de alumina com tampa, sendo a taxa de aquecimento e resfriamento do forno de 10 °C/min.
- O pó de LiAl_5O_8 obtido foi armazenado em um frasco fechado dentro de um dessecador para evitar a absorção da umidade do ar.

4.3.2 - Etapas para Obtenção dos Discos do Eletrólito Sólido de Na- β/β'' -alumina

Para produção dos discos sinterizados de Na- β/β'' -alumina foi seguido o fluxograma exibido na Figura 4.6.

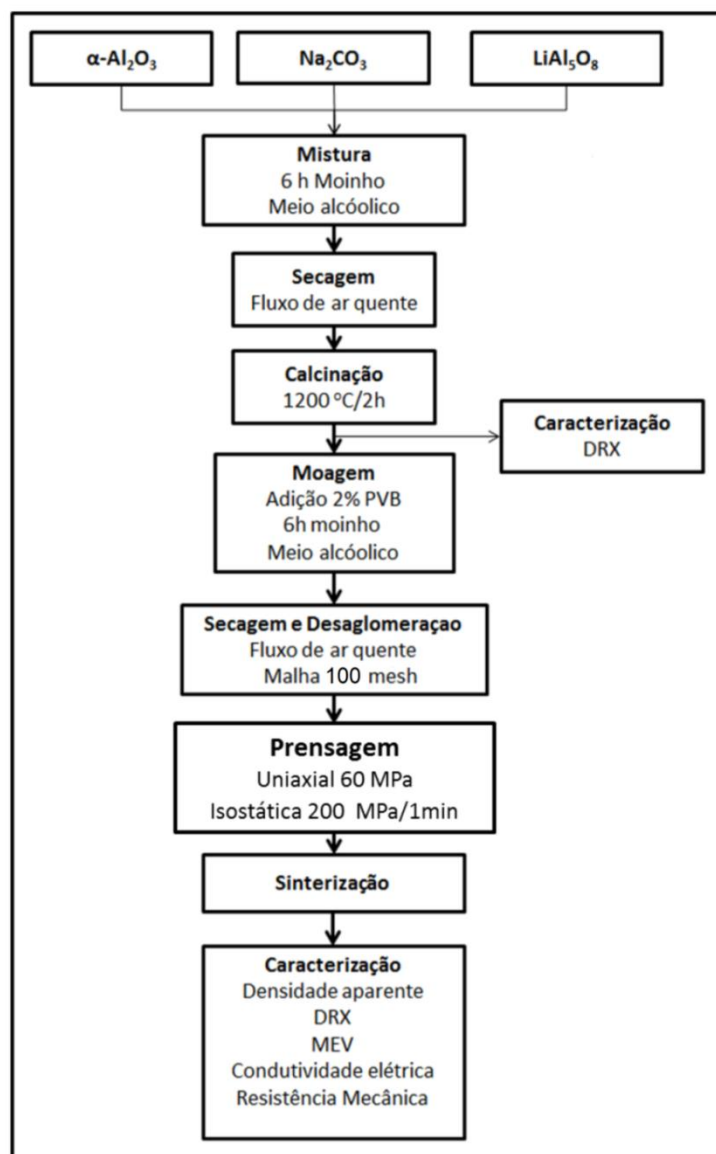


FIGURA 4.6 Diagrama de blocos do processamento dos discos sinterizados de Na-β/β''-alumina.

A descrição detalhada das etapas de produção dos discos de Na-β/β''-alumina é apresentada a seguir.

- Primeiramente, foram pesadas as respectivas massas dos reagentes precursores necessárias para se obter uma mistura final de fração mássica percentual nominal contendo Na₂O 8,85 %, Li₂O 0,75 % e Al₂O₃ 90,4 % ou de proporção em mol de 1 Na₂O : 0,1758 Li₂O : 6,2092 Al₂O₃ ou ainda de fórmula nominal Na_{1,72}Li_{0,302}Al_{10,66}O₁₇.
- Os reagentes foram misturados em isopropanol em jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene[®]), contendo esferas de alumina de 8 ± 1 mm de

diâmetro utilizadas como elemento de moagem (~47 g de esferas e ~24 g de isopropanol).

- A mistura mecânica foi realizada em moinho rotativo de bolas durante 6 h com rotação de 220 rpm.
- A suspensão foi seca sob fluxo de ar (~60 °C).
- O pó resultante foi desaglomerado em malha de Nylon® de 150 µm (100 mesh).
- O pó resultante foi acondicionado em cadinho com tampa de alumina e calcinado a 1200 °C por 2 h.
- Após a calcinação, o pó foi moído, seguindo o mesmo procedimento da mistura mecânica com a adição de 2 % em massa do ligante polivinil butiral (PVB).
- A suspensão obtida foi seca novamente sob fluxo de ar a uma temperatura de aproximadamente 60 °C e o pó desaglomerado em malha de Nylon® de 150 µm (100 mesh).
- O pó seco obtido após calcinação foi conformado uniaxialmente em molde metálico de 12 mm de diâmetro, lubrificado com ácido oleico; para cada disco foram utilizadas em média 0,288 g de pó.
- Aplicou-se uma pressão uniaxial de 60 MPa no molde, utilizando-se uma prensa hidráulica.
- As pastilhas foram então encapsuladas sob vácuo em embalagem plástica adequada (preservativos sem lubrificantes) e prensadas isostaticamente a 200 MPa durante 1 min, utilizando uma prensa isostática.
- As pastilhas foram sinterizadas em cadinho fechado e recobertas com pó base de Na-β/β"-alumina. O pó base utilizado foi uma mistura de Na₂CO₃ e Al₂O₃ na proporção em mol de 1 : 6 misturados em moinho vibratório por 6 h em meio alcoólico, secos com fluxo de ar e calcinados a 1200 °C por 2 h.
- As amostras foram sinterizadas com uma rampa de aquecimento com taxa inicial de 300 °C/h e um primeiro patamar a 400 °C por 0,5 h para a eliminação dos constituintes voláteis (ligantes orgânicos). Após este primeiro patamar a taxa de aquecimento utilizada foi de 800 °C/h até 1600 °C, permanecendo nesta temperatura de sinterização por 20 min, seguido por um tratamento térmico a 1475 °C durante 2 h e uma taxa de resfriamento de 800 °C/h; a Figura 4.7 mostra a programação de temperaturas utilizadas.
- Os discos sinterizados foram armazenados em dessecador.

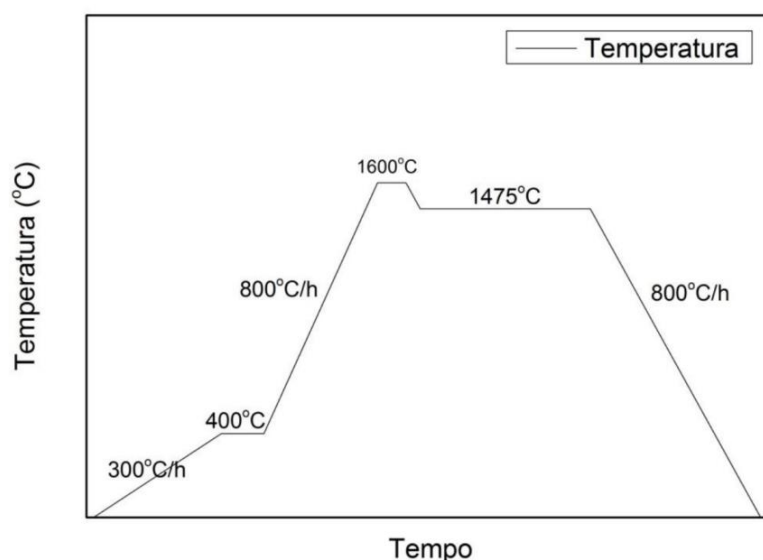


FIGURA 4.7 Programação de temperaturas utilizadas na sinterização dos discos de Na- β / β'' -alumina.

Para a caracterização morfológica dos pós precursores e dos discos sinterizados obtidos, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEI modelo Inspect F50, operando com um feixe de elétrons de 10 kV acoplado a um espectrômetro EDX da marca EDAX, operando com feixe de elétrons de 30 kV. Para as análises de MEV dos discos sinterizados, as amostras foram polidas com lixas de carbetto de silício até granulação 1200 em isopropanol e recobertas com um depósito fino de ouro pela técnica de *sputtering*, utilizando um equipamento Quorum Q150R ES.

4.3.3 - Cálculo do Teor das Fases Na- β -alumina e Na- β'' -alumina

O teor das fases Na- β -Alumina e Na- β'' -Alumina, tanto no pó obtido após calcinação quanto nos discos sinterizados, pode ser calculado a partir de um difratograma de raios X destas amostras, conforme demonstrado por PEKARSKY e NICHOLSON, 1980. O difratograma típico revela dois picos característicos da fase Na- β -alumina e dois da fase Na- β'' -alumina que não se superpõem; tais picos estão localizados nos seguintes ângulos 2θ :

- 33,4° e 44,4° para a fase Na- β -alumina e;
- 34,3° e 45,9° para a fase Na- β'' -alumina.

Com a intensidade destes picos, pode-se determinar o fator beta $[f(\beta)]$ que é proporcional à concentração da fase Na- β -alumina presente nas amostras e, assim, também determinar a concentração da fase Na- β'' -alumina. Os fatores β e as percentagens das fases β e β'' são dadas pelas relações mostradas nas Equações 4.3 a 4.7.

$$f(\beta)_{1-2} = \frac{I_{\beta(33,4)}}{I_{\beta(33,4)} + 1,37I_{\beta''(34,3)}} \quad (4.3)$$

$$f(\beta)_{1-4} = \frac{1,45 I_{\beta(33,4)}}{1,45I_{\beta(33,4)} + 1,37I_{\beta''(45,9)}} \quad (4.4)$$

$$f(\beta)_{3-2} = \frac{1,14I_{\beta(44,4)}}{1,14 I_{\beta(44,4)} + 1,37I_{\beta''(34,3)}} \quad (4.5)$$

$$\% \beta = \left(\frac{f(\beta)_{1-2} + f(\beta)_{1-4} + f(\beta)_{3-2}}{3} \right) \times 100\% \quad (4.6)$$

$$\% \beta'' = 100\% - \% \beta \quad (4.7)$$

em que I é a intensidade de um dado pico no difratograma e os fatores de correção correspondem às intensidades relativas dos picos. A percentagem da fase β é dada pela Equação 4.6 e corresponde à média dos fatores β calculados pelas Equações 4.3 a 4.5; a percentagem da fase β'' é dada pela Equação 4.7 e corresponde ao restante, de maneira que a soma das fases resulte em 100 %.

De acordo com ZHU e VIRKAR (2022), a taxa de conversão dos reagentes (Na_2CO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiAl_5O_8) ou do intermediário aluminato de sódio (NaAlO_2) em produtos (Na- β/β'' - Al_2O_3) pode ser calculada, usando a Equação 4.10, na qual as percentagens de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e NaAlO_2 são calculadas a partir das intensidades dos picos localizados nos ângulos 2θ de $25,6^\circ$ e $30,4^\circ$ do difratograma, de acordo com as Equações 4.8 e 4.9, respectivamente.

$$\% \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = I(25,6^\circ)/150 \quad (4.8)$$

$$\% \text{NaAlO}_2 = I(30,4^\circ)/100 \quad (4.9)$$

$$\% \text{convers\~ao} = 100 - (\% \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \% \text{NaAlO}_2) \quad (4.10)$$

Em todos os casos, os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente e a varredura adotada foi entre $10 \leq 2\theta \leq 80$ com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de 0,03 s por passo. A indexação dos picos foi realizada utilizando como ferramenta a base de dados do programa Crystallographica Search-Match (CRYOSYSTEMS, 1999). O difratômetro de raios X utilizado foi o Rigaku, modelo Ultima IV com radiação K-alfa de Cu, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA.

4.3.4 - Determinação da Condutividade dos Discos de Na- β/β'' -alumina

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica ou EIS (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é amplamente aplicada na caracterização elétrica de materiais com propriedades de condução iônica sem causar mudanças ou destruição da amostra (método não destrutivo). Durante a realização das medidas de EIS, o material em estudo é posicionado entre dois eletrodos (método de duas pontas) e então um sinal senoidal é aplicado de acordo com a Equação 4.11 a seguir.

$$V(\omega) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4.11)$$

em que V_0 é a amplitude máxima do sinal aplicado, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência linear). A resposta medida é uma corrente alternada $I(\omega)$, com amplitude I_0 , que exibe uma diferença de fase (θ) em relação ao sinal aplicado, conforme mostrado na Equação 4.12.

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (4.12)$$

A impedância complexa $[Z(\omega)]$, definida de forma análoga à resistência elétrica em um circuito de corrente contínua, pode ser calculada pela razão entre o sinal aplicado e a corrente alternada, conforme expresso na Equação 4.13.

$$Z(\omega) = V(t)/I(t) \quad (4.13)$$

Em notação complexa, a impedância pode ser escrita como:

$$Z = Z_0(\cos \theta + i \sin \theta) \quad (4.14)$$

sendo Z_0 o módulo de Z ou ainda como:

$$Z = Z' - iZ'' \quad (4.15)$$

sendo $i = \sqrt{-1}$, Z' a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância.

O gráfico que representa a parte imaginária em função da parte real da impedância ($-Z''$ versus Z') é chamado de diagrama de Nyquist. Como mostrado na Figura 4.8, espectros de impedância permitem determinar a resistência (R) do material pela interseção do semicírculo com o eixo Z' na região de baixas frequências.

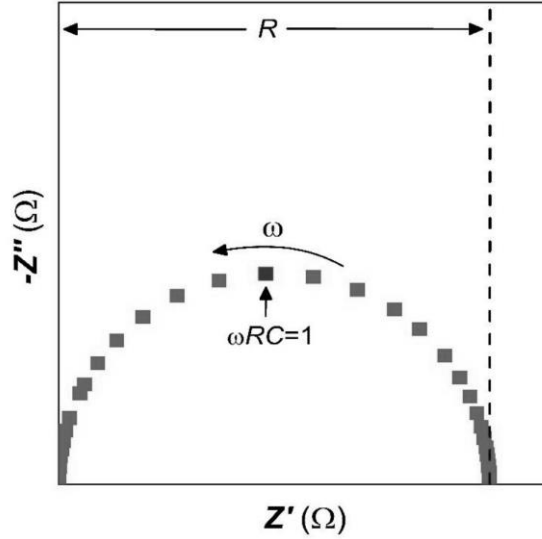


FIGURA 4.8 Diagrama de Nyquist com um único semicírculo. R é a resistência, C a capacitância e ω a frequência angular.

Em razão das diferentes regiões ou fases presentes em uma amostra cerâmica, é possível observar, em alguns casos, a presença de mais de um semicírculo no diagrama de Nyquist como ilustrado na Figura 4.9. Neste caso, a resistência total do material é a soma das resistências associadas a cada semicírculo. Tanto o semicírculo ilustrado na Figura 4.8 quanto os da Figura 4.9 possuem uma capacitância (C_i) associada, que pode ser calculada por meio da frequência (ω) observada no máximo do semicírculo (valor máximo de Z'') e da resistência (R_i) pela seguinte Equação 4.16.

$$\omega R_i C_i = 1 \quad (4.16)$$

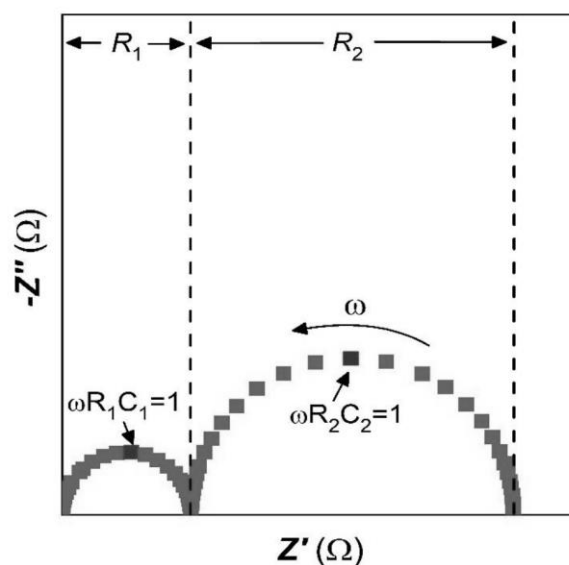


FIGURA 4.9 Diagrama de Nyquist com dois semicírculos em que R , C e ω têm os mesmos significados que os da Figura 4.8.

A frequência observada no máximo (ápice) do semicírculo é chamada de frequência de relaxação e é uma característica intrínseca do material, variando conforme a temperatura e sendo independente das dimensões da amostra (MACDONALD e JOHNSON, 2018). A determinação da capacitância no máximo de cada semicírculo (valor máximo de Z'') permite associar cada um dos valores a uma região diferente da amostra como, por exemplo, grãos, contornos de grãos etc. IRVINE et al., 1990 propuseram associar distintos valores de capacitância obtidos por EIS a diferentes regiões/fenômenos, conforme mostra a Tabela 4.2.

TABELA 4.2 Atribuições propostas por IRVINE et al., 1990 para diferentes valores de capacitância obtidos por EIS em temperatura ambiente.

Faixa de capacitância (F)	Contribuição atribuída
10^{-12}	Grão
10^{-11}	Fase secundária
10^{-11} - 10^{-8}	Contorno de grão
10^{-10} - 10^{-9}	Amostra ferroelétrica
10^{-9} - 10^{-7}	Camada Superficial
10^{-7} - 10^{-5}	Interface amostra-eletrodo
10^{-5}	Reações eletroquímicas

Por outro lado, com os valores determinados da resistência total ou de cada contribuição no diagrama de Nyquist pode-se calcular a condutividade correspondente pelo inverso da resistência pela Equação 4.17.

$$\sigma = l/RA \quad (4.17)$$

em que l/A é o fator geométrico (FG) da amostra; A é sua área e l sua espessura.

É importante ressaltar que a condutividade calculada por essa última equação reflete a contribuição intergranular, denominada condutividade macroscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{mac} ; Equação 4.18). No entanto, ela não representa a condutividade verdadeira dessa região, pois não são considerados os valores reais da área e espessura do contorno de grão. Apesar disso, σ_{cg}^{mac} é frequentemente mencionada na literatura e referida por alguns autores como condutividade "total" ou "aparente" do contorno de grão.

$$\sigma_{cg}^{mac} = \frac{l}{R_{cg}A} \quad (4.18)$$

Para amostras que apresentam mais de um semicírculo no diagrama de Nyquist, utiliza-se o *Brick Layer Model* (BLM) para a análise dos espectros de impedância (KIDNER et al., 2008). O BLM é empregado para descrever as propriedades elétricas de materiais policristalinos, permitindo separar as respostas elétricas dos grãos e contornos de grão por meio de um modelo de circuitos equivalentes. A Figura 4.10 mostra o modelo microestrutural (teórico e real) do material assumido no BLM, que consiste em um arranjo de grãos com formato cúbico de tamanho D separados por contornos de grão planos com espessura d . O modelo também assume que o fluxo de corrente é unidimensional e que $d \ll D$, comparados com um modelo de um material policristalino real.

A Figura 4.10 mostra os dois possíveis caminhos de condução considerados no modelo BLM: através dos contornos de grãos (caminho 1) e ao longo dos grãos e dos contornos de grãos (caminho 2). Dependendo dos valores de condutividade do grão (σ_g) e do contorno de grãos (σ_{cg}) um caminho de

condução irá predominar sobre o outro. Nesse sentido pode-se ter os seguintes casos:

- Caso 1: $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$ neste, considera-se a condução pelos contornos de grãos desprezível e, portanto, irá dominar a condução pelo caminho 2, ou seja, ao longo dos grãos e dos contornos de grãos;
- Caso 2: $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ neste, a condução ao longo dos contornos de grão é dominante. O diagrama de Nyquist associado à resposta elétrica destes materiais apresenta um único semicírculo, impossibilitando a análise individual das contribuições dos grãos e do contorno de grãos à condutividade total do material;
- Existe um terceiro caso no BLM, no qual se assume que os caminhos de condução 1 e 2 podem ocorrer dentro de um mesmo material.

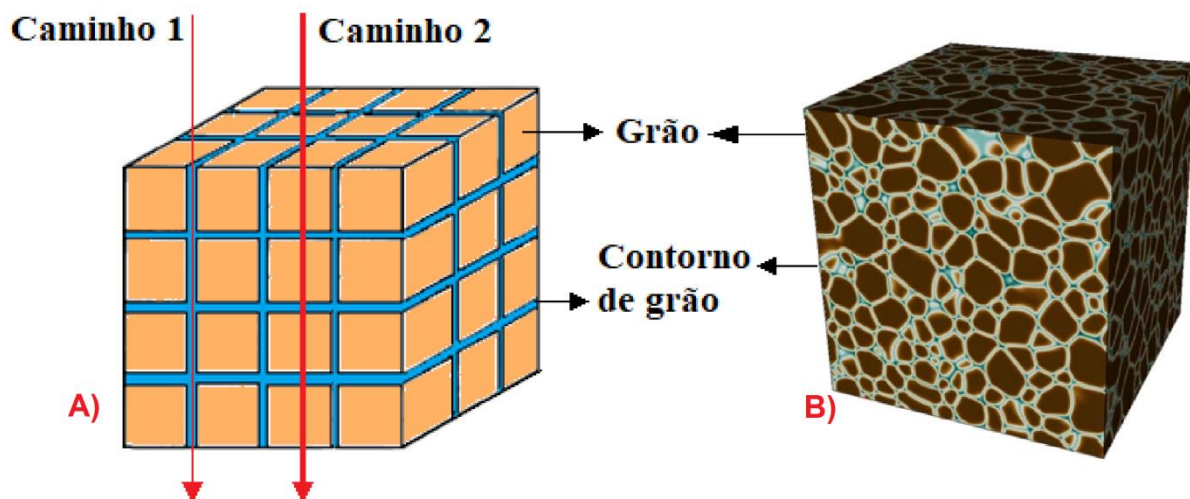


FIGURA 4.10 A) Ilustração do arranjo de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos para uma cerâmica, conforme o modelo BLM. Também são indicados os dois caminhos possíveis para condução elétrica neste modelo: através dos contornos de grão (caminho 1) e através dos contornos de grãos (caminho 2); B) Representação real da microestrutura de cerâmicas policristalinas.

4.4 - Síntese e Caracterização do Na metálico

Assim como o NaAlCl_4 , o Na metálico é altamente reativo com a umidade do ar e com o oxigênio atmosférico. Como os experimentos de

obtenção do Na(f) na célula eletroquímica de Na-Al foram conduzidos em caixa seca e com reagentes puros, não se esperava obter contaminações como, por exemplo, de outros metais. Por isso, foram utilizadas as técnicas de curvas de resfriamento, DRX e MEV para análise do Na obtido no EN. Os dados serão apresentados no item 5.4.1 (Medidas de OCP e Galvanostáticas na Célula de Na-Al).

Para as medidas de ângulo de contato do Na(f) sobre uma camada de carbono aplicada no ESBA e de determinação da molhabilidade do Na metálico sobre a Na- β/β'' -alumina (item 5.3) foi utilizado sódio metálico comercial da Sigma-Aldrich com pureza maior que 99,8 %.

4.5 - Montagens Experimentais

Diferentes equipamentos e materiais foram empregados para a realização das medidas eletroquímicas. Foram desenvolvidos três tipos de células eletroquímicas, sendo utilizadas para os estudos cinéticos das semi-reações de Al em NaAlCl₄ e Na(f) sobre a Na- β/β'' -alumina e também para as medidas simultâneas de ambos os eletrodos na célula de Na-Al. Foram projetados e construídos fornos específicos para cada célula, bem como diferentes caixas secas. Os detalhes de cada célula, incluindo os materiais e equipamentos usados são apresentados a seguir.

4.5.1 - Células Eletroquímicas

4.5.1.1 - Célula Eletroquímica de 3 Eletrodos para Sais Fundidos

A célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada para os estudos do EP de Al em NaAlCl₄(f) contendo NaCl saturado é constituída de duas partes (Figura 4.11): (1) recipiente externo construído com tubo de vidro borossilicato que acomoda o NaAlCl₄(f) e; (2) parte interna que atua como suporte para os eletrodos e o termopar e também serve como tampa. O recipiente externo é um tubo fechado com fundo reto e tem aproximadamente 20 cm de altura e 4 cm de

diâmetro com parede de 2,5 mm (Figura 4.11). Somente cerca de 8 cm da altura do tubo ficam aquecidos dentro do forno, o que garante que as partes mais altas da célula estejam em temperaturas mais baixas (menores que 40 °C), facilitando o manuseio e a visualização dos eletrodos e do fundido durante os experimentos. Com uma rápida remoção da célula de dentro do forno pode-se observar o sistema aquecido sem comprometer a homogeneidade da temperatura no fundido, permitindo uma rápida inspeção ou registro de imagens.

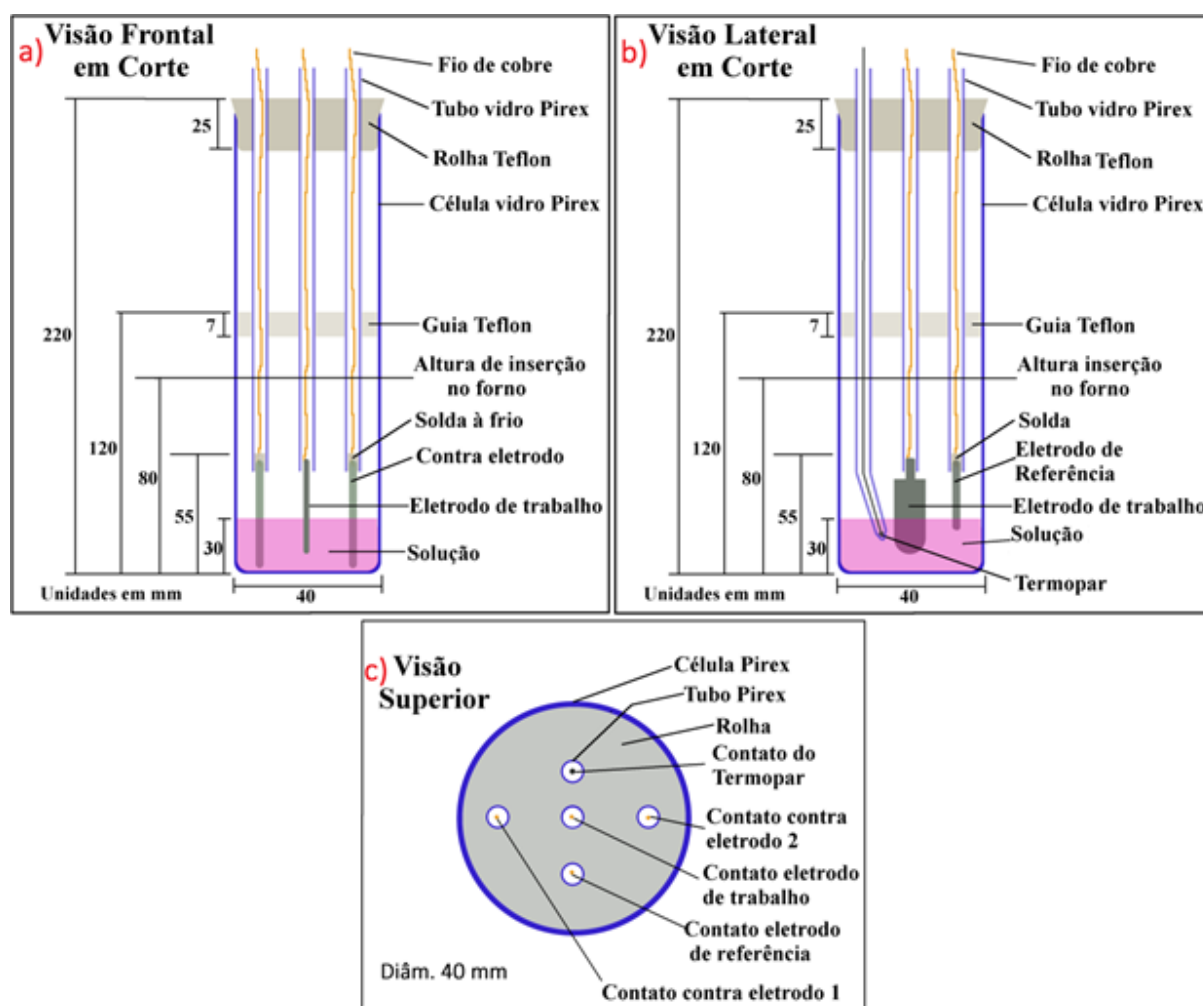


FIGURA 4.11 Desenho em corte transversal da célula eletroquímica $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ vs. Al . ET, CE e ER de Al . Eletrodos de Al e termopar imersos a 2 cm no fundido.

A parte interna da célula é montada com tubos de vidro borossilicato (tubos guias) de 3 a 5 mm de diâmetro. Esses tubos são introduzidos em uma rolha de borracha antiácida, previamente furada, que se prende a abertura superior da célula. É utilizado um disco guia de Teflon[®]

previamente perfurado para introduzir e prender os tubos, mantendo-os fixos e paralelos. O Teflon[®] é utilizado por ser mais resistente à temperatura e às atmosferas corrosivas.

A utilização de tubos de vidro no interior da célula se faz necessária devido a necessidade de usar fios finos de Cu ou fitas finas de Ni para conectar os eletrodos aos conectores (garras) do potenciostato. Caso não sejam utilizados fios ou fitas finas de Cu ou Ni como contatos elétricos, fluxos de calor ascendentes partindo do fundido até a atmosfera ocorrem através dos eletrodos. Estes fluxos de calor retiram calor do sal fundido, fazendo até mesmo com que o sal fundido se solidifique sobre a superfície dos eletrodos e impeça as reações eletroquímicas.

Cuidados especiais foram tomados para garantir um bom contato elétrico entre os fios de Cu ou as fitas de Ni conectados aos eletrodos, pois altas temperaturas e atmosfera com gás cloro podem levar à corrosão e mau contato e, conseqüentemente, aumento da resistência elétrica. Os contatos foram feitos sempre utilizando uma “solda ponto”, que funde e solda as superfícies metálicas dos contatos de Cu ou Ni nos eletrodos, formando uma liga que garante um bom contato elétrico e uma boa resistência mecânica.

Uma vez conectados os eletrodos aos fios de Cu ou fitas de Ni, estes foram então inseridos no interior da célula através dos tubos guias de vidro. Assim, os eletrodos ficaram suspensos e presos nos tubos de vidro, paralelos uns aos outros, impedindo contato físico entre eles (curto-circuito). As resistências elétricas dos contatos entre os eletrodos e os fios de Cu ou fitas de Ni, tanto para o ET, CE e ER, foram medidas com multímetro e nunca ultrapassaram valores de 0,1 Ω . Para garantir a homogeneidade das linhas de corrente sobre o ET, utilizaram-se contra eletrodos conectados (em curto), conforme mostra a Figura 4.12.

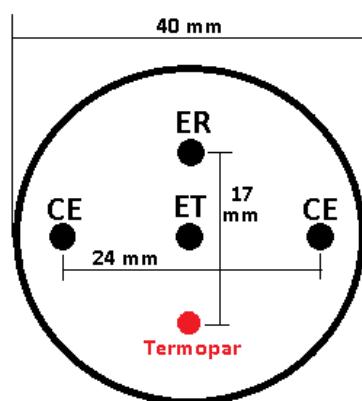


FIGURA 4.12 Desenho da tampa da célula eletroquímica, mostrando a posição dos diferentes eletrodos e a conexão em curto dos contra eletrodos (CE).

4.5.1.2 - Célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL)

Para os estudos eletroquímicos da célula Na-Al, descrita como: $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f), NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$, que permite tanto a produção eletroquímica de Na(f) pela redução de íons Na^+ sobre o eletrólito sólido planar de Na- β/β'' -alumina quanto a produção de NaAlCl_4 pela oxidação do EP de Al em $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$ contendo NaCl(s) , foi especialmente confeccionada a célula ilustrada nas Figuras 4.13 a 4.18. Esta foi denominada Protótipo Experimental de Laboratório (PEL), podendo operar em temperaturas até 350 °C.

O PEL, em forma de “U”, é montado a partir da união/junção de 2 tubos de vidro borossilicato em forma de “L” com bordas espessas, flanges metálicas, parafusos para fixação e anéis de Teflon[®] para proteger o vidro e garantir melhor a selagem e estanqueidade da célula. Entre os dois tubos de vidro (especificamente entre os anéis de Teflon[®]) foi inserido o disco plano de Na- β/β'' -alumina polido com lixas de carbetto de silício até granulação 2000 (Figuras 4.13 e 4.14). Em alguns casos como o da Figura 4.15 não foram utilizados anéis de Teflon[®] entre o tubo de vidro e o disco de Na- β/β'' -alumina; neste caso as faces dos tubos de vidro foram polidas com lixas de carbetto de silício até granulação 2000 e, após o fechamento da célula, foi aplicado silicone de alta temperatura assegurando assim a vedação e estanqueidade da célula.

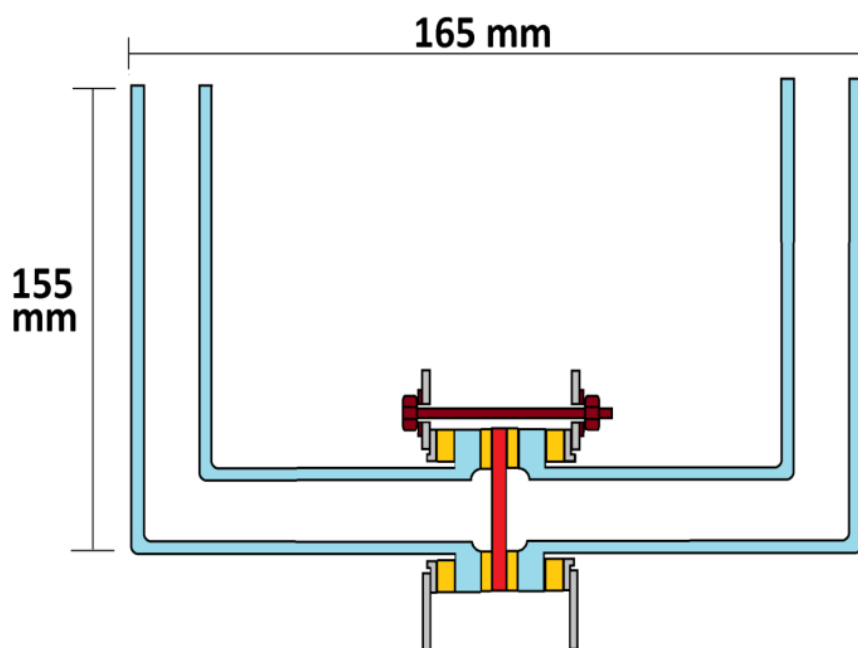


FIGURA 4.13 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal da célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL).

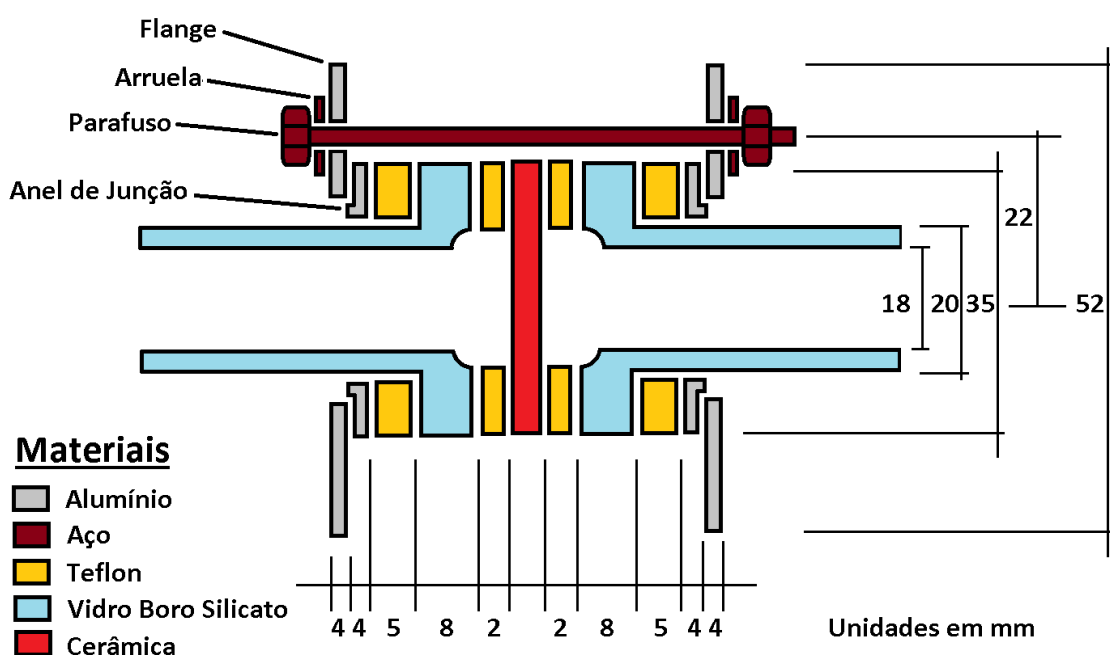


FIGURA 4.14 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do PEL na região da selagem entre os tubos de vidro e o disco cerâmico de Na- β/β' -alumina, mostrando detalhes dos flanges e dos anéis de Teflon®.

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam detalhes dos eletrodos e contatos elétricos do PEL. O contato do EN foi feito com um fio de Ni ou Cu conectado

(por solda ponto) a uma malha fina (300 μm de espessura) de aço inoxidável 304 (Figuras B.1, B.2 e Tabela B.2 do Apêndice B) que foi pressionado por uma mola de aço inoxidável 304 sobre a camada de carbono poroso, previamente aplicada sobre o disco plano de Na- β/β'' -alumina, garantindo assim um bom contato elétrico no EN. Essa configuração também garante uma boa molhabilidade do Na(f) sobre a área eletroquimicamente ativa da Na- β/β'' -alumina e o fluxo de Na(f) no compartimento do EN.

O EP e o ER de Al foram inseridos no fundido com ajuda de tubos finos de vidro borossilicado (tubos guias). O contato foi feito com um fio de Ni ou Cu conectados por solda ponto (Figuras 4.15 e 4.16). O compartimento do EP foi preenchido com NaAlCl₄ até a altura superior do tubo horizontal do cotovelo de vidro, garantindo assim que toda a área eletroquimicamente ativa da Na- β/β'' -alumina no lado do EP se mantivesse em contato com o NaAlCl₄(f).

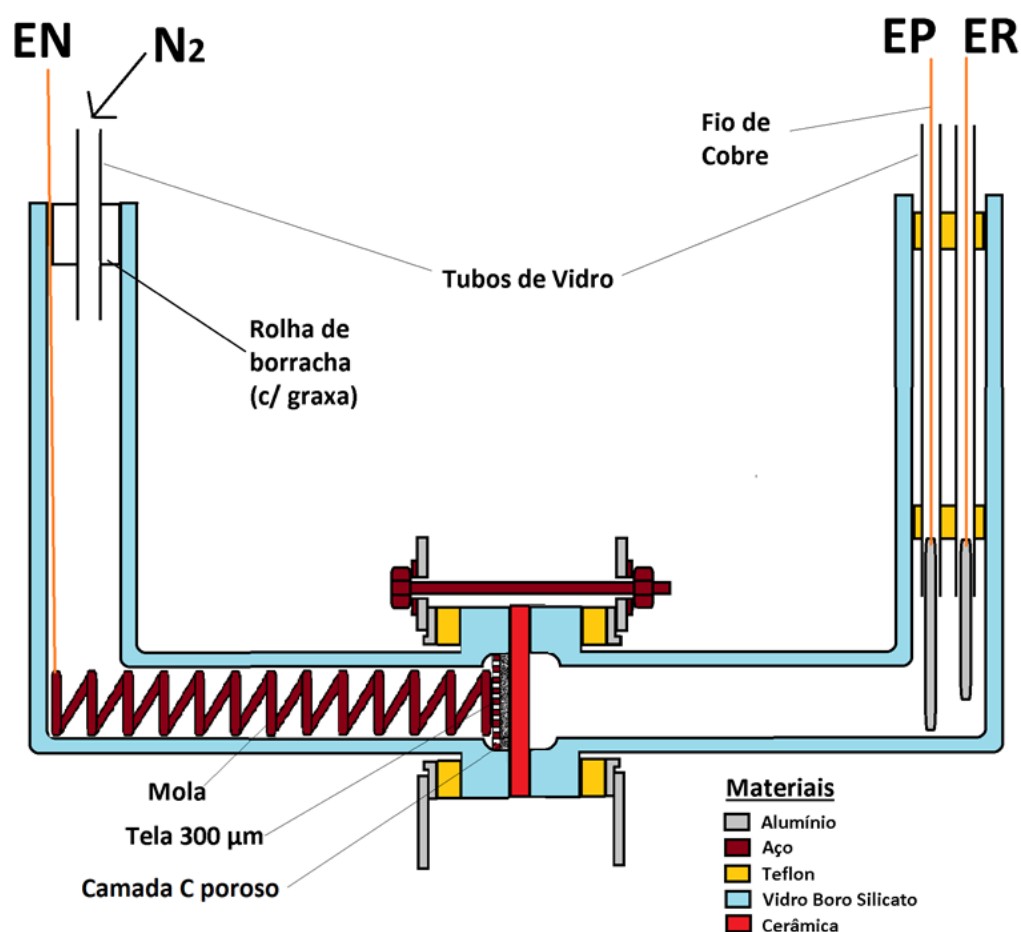


FIGURA 4.15 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do PEL com detalhes dos contatos elétricos no EN e EP.

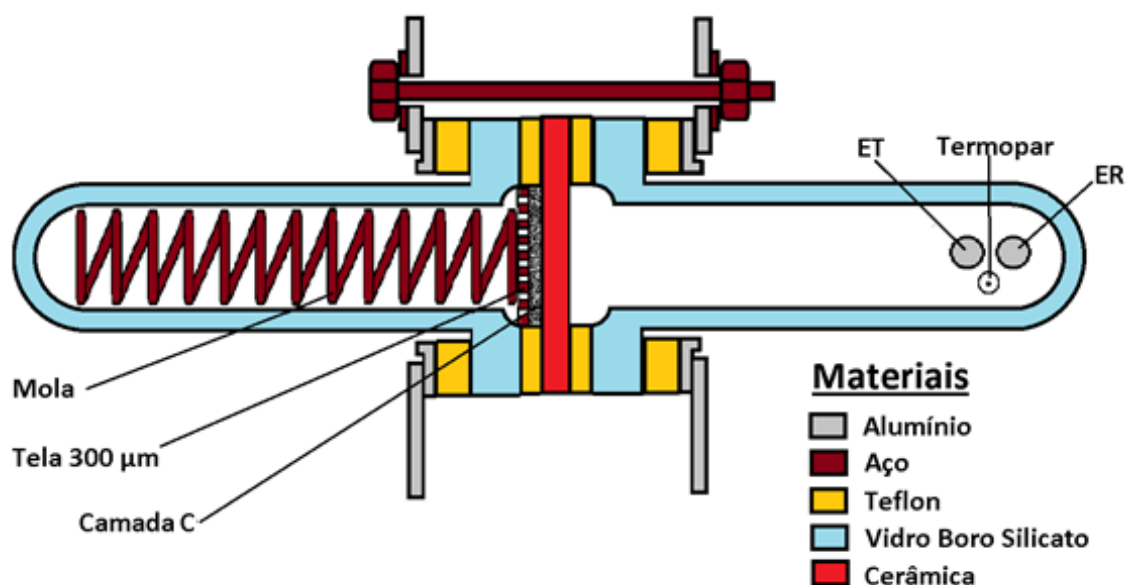


FIGURA 4.16 Figura esquemática em corte longitudinal e visão superior do PEL com detalhes dos eletrodos

A Figura 4.17 mostra detalhes do ER que, em alguns casos, foi adicionado entre dois anéis de Teflon® no compartimento do EP e próximo ao disco de Na- β/β'' -alumina para garantir boas medidas dos processos que ocorrem na interface Na(f) | ESBA. A Figura 4.17 também apresenta detalhes do EP de Al, que em alguns casos, foi conformado em forma helicoidal para aumentar a área superficial. Esta figura também mostra o contato elétrico do EN que, em algumas ocasiões, foi feito por uma conexão externa com um fio de Cu inserido entre os anéis de Teflon® e o disco do ESBA até a camada de carbono.

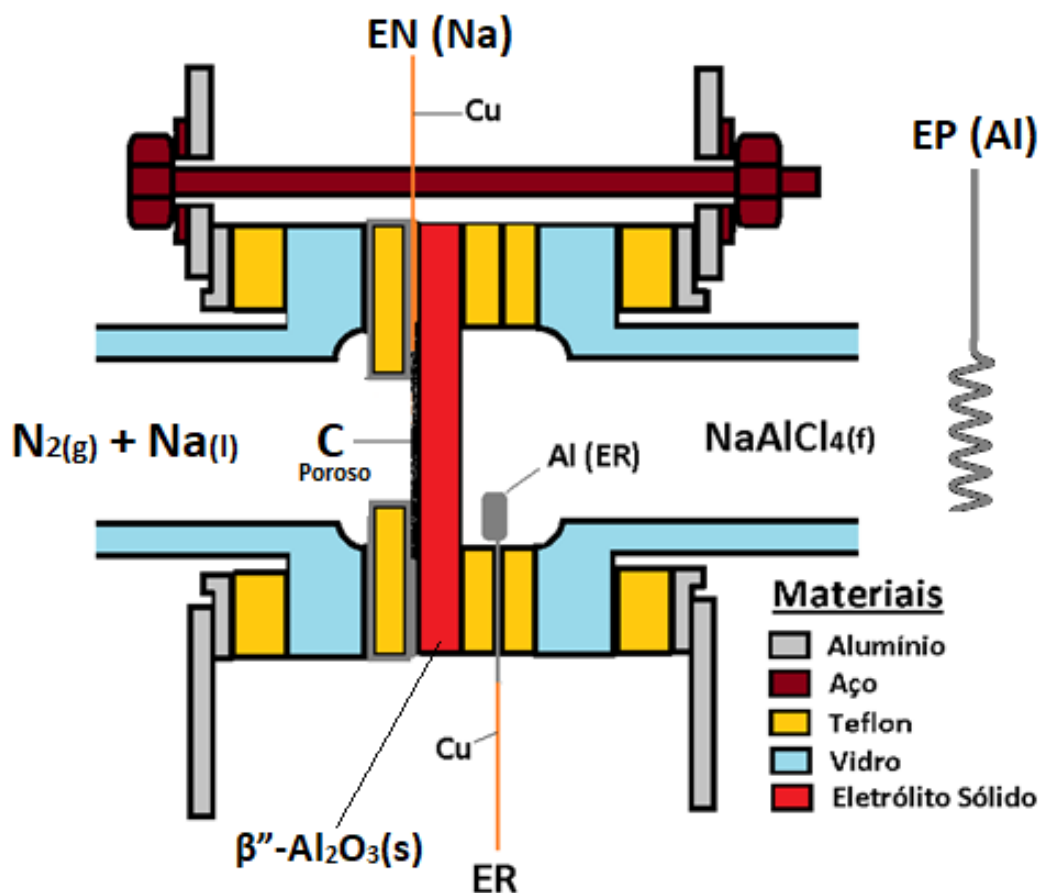


FIGURA 4.17 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do PEL, mostrando detalhes dos eletrodos e da interface Na(f) | Na-β/β''-alumina.

Também é possível observar na Figura 4.17 uma fina camada de Al sobre os anéis de Teflon® no compartimento do EN entre o tubo de vidro e o disco do ESBA. Essa camada é uma fita de Al com ~50 μm de espessura utilizada para evitar o contato do Na(f) com o Teflon®, pois foi observado que o contato físico do Na(f) com o Teflon® a 250 °C degrada muito rapidamente os anéis de Teflon®, gerando vazamento de Na(f). As características e composição desta fita de Al são apresentadas no Apêndice C.

Para as medidas de EIS foi desenvolvida uma célula específica e de menor tamanho, também em forma de “U”, chamada de Mini PEL (Figura 4.18), pois durante as medidas no PEL foram observadas limitações devido ao surgimento de indutância dos cabos e conexões; estas serão apresentadas no item 5.4.3 (Medidas de EIS na Interface Na(f) | Na-β/β''-alumina). Tais problemas ocorreram devido à grande extensão dos cabos dos eletrodos, que partiam inicialmente da célula, saíam do forno e passavam por dentro da caixa seca até atingir o potenciostato do lado de fora desta caixa a uma certa distância.

Optou-se em não inserir o potenciostato dentro da caixa seca por haver risco de contaminação e degradação dos componentes eletrônicos, dada a possibilidade de formação de gás Cl_2 ou AlCl_3 a partir do sal fundido.

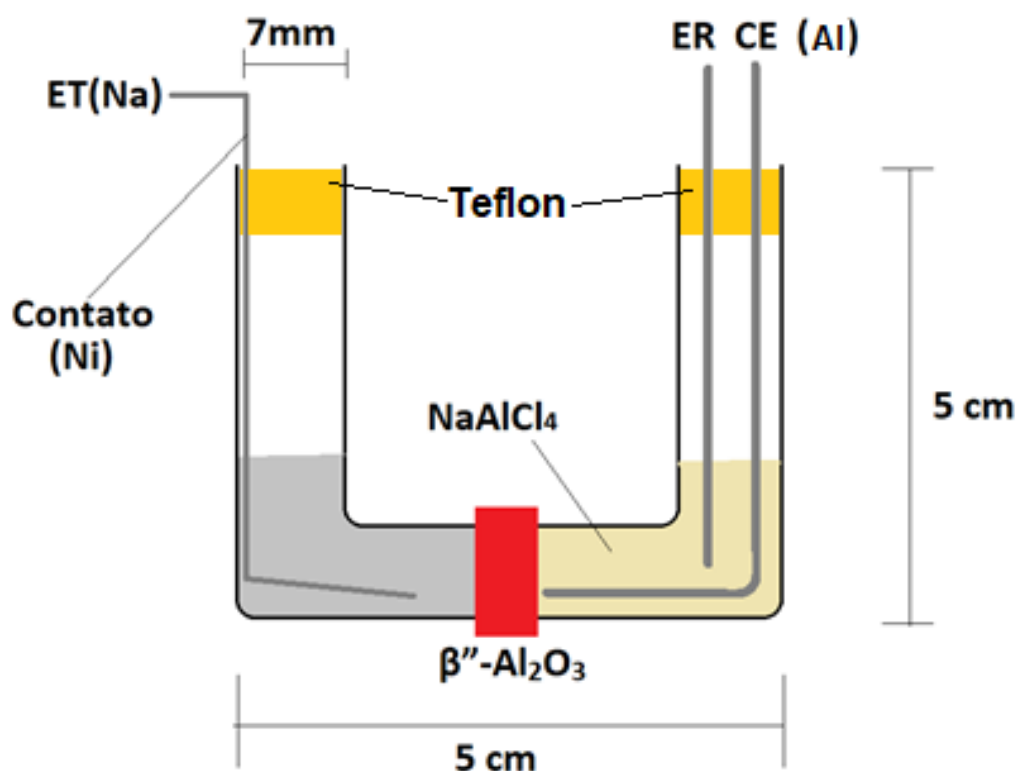


FIGURA 4.18 Figura esquemática do Mini PEL especificamente confeccionado para as medidas de EIS.

O Mini PEL, também em forma de “U”, foi montado a partir da união/junção de dois tubos de vidro borossilicato de 11 mm de diâmetro com parede de 2 mm em forma de “L”. Entre os dois tubos de vidro foi inserido o disco plano de Na- β/β'' -alumina polido com lixas de carbetto de silício com isopropanol até granulação 2000; a fixação foi feita com silicone de alta temperatura. O Mini PEL foi previamente montado dentro da caixa seca, sendo inserido NaAlCl_4 , NaCl , Na , eletrodos (EP e ER de Al), o contato do EN e, por fim, a selagem das aberturas da célula com Teflon®. Após, o Mini PEL foi colocado dentro de um forno, conectado ao potenciostato e aquecido lentamente até atingir a temperatura desejada para as medidas de EIS.

Dependendo de cada situação, diferentes equipamentos de medida e aquisição de dados foram empregados nas medidas eletroquímicas, sendo eles:

- Potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT302N) controlado pelo *software* Nova versão 2.1.7;
- Bipotenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 366A e uma rampa potenciostática analógica EG&G PARC modelo 175, acoplados a um módulo multifunção da National Instruments, modelo NI USB-6210 para aquisição de dados e controlado pelo *software* LabVIEW e;
- Fonte digital Minipa, modelo 3305M controlada por um comutador desenvolvido por FREITAS, 2017 acoplados a um módulo multifunção da National Instruments, modelo NI USB-6210 para aquisição de dados e controlado pelo *software* LabVIEW.

Os reagentes, materiais de eletrodos e precursores dos eletrólitos utilizados para as montagens experimentais das diferentes células eletroquímicas descritas anteriormente são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 Reagentes, materiais de eletrodos e precursores dos eletrólitos utilizados nas diferentes células eletroquímicas.

Materiais	Sigla/fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Alumínio (ER, ET e CE)	Al	Sigma-Aldrich	99,9
Fita Níquel (contato elétrico)	Ni	Eszkozok (China)	99,9
Fio Cobre (contato elétrico)	Cu	Sil	N/C
Tetracloroaluminato de Sódio	NaAlCl ₄	Sigma-Aldrich	99,99
Cloreto de Sódio	NaCl	Sigma-Aldrich	99,9
Sódio Metálico	Na	Sigma-Aldrich	99,9
Hexametáfosfato de Sódio	Na ₆ [(PO ₃) ₆]	Êxodo	99
Negro de Acetileno (Vulcan VXC72)	C	Cabot	N/C
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Synth	99,5

4.5.2 - Fornos

Parte fundamental do estudo em sais fundidos e baterias de sais fundidos, os fornos foram desenvolvidos e montados no próprio laboratório com materiais de baixo custo encontrados na região. Diferentes desenhos de fornos foram desenvolvidos e estão descritos a seguir.

4.5.2.1 - Forno Vertical Tubular para a Célula Eletroquímica de 3 Eletrodos

Para operar a célula eletroquímica de 3 eletrodos descrita anteriormente (Figura 4.11), um forno tubular vertical foi desenvolvido para facilitar a entrada e saída da célula e manuseio por parte do usuário, como pode ser visto na Figura 4.19.

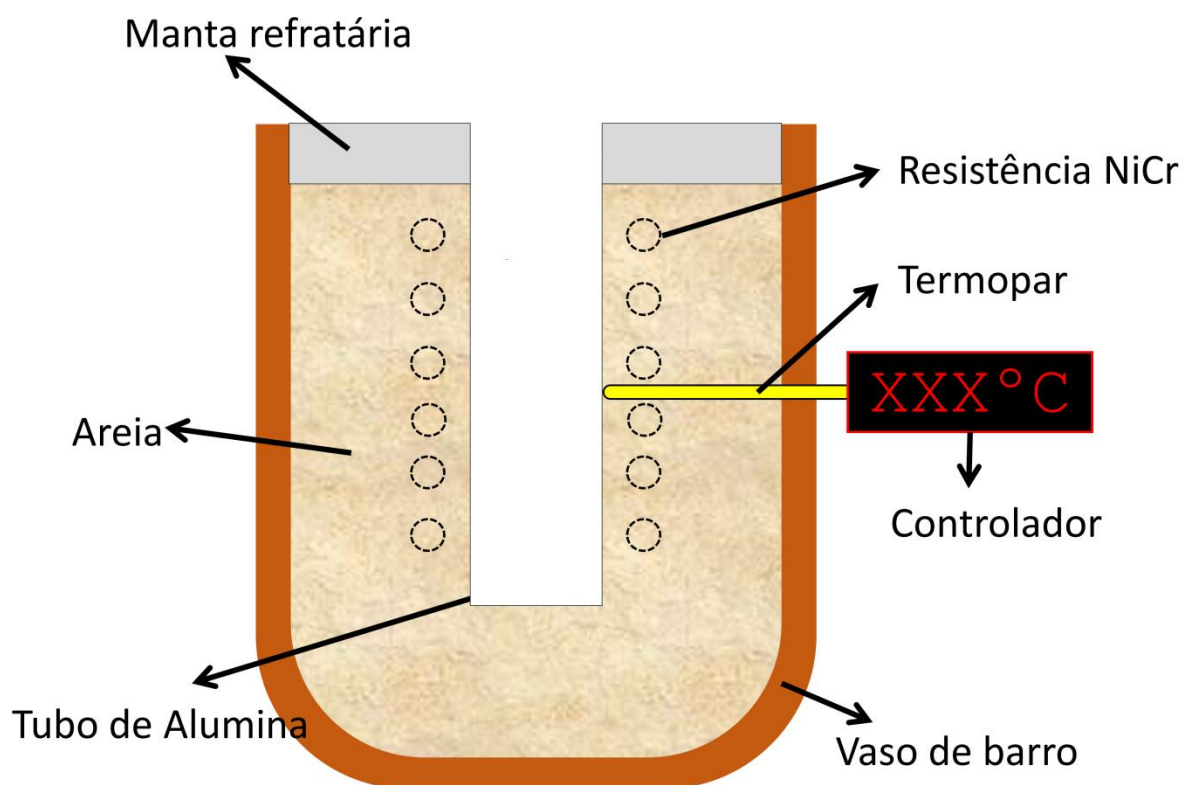


FIGURA 4.19 Forno tubular vertical para a célula de 3 eletrodos, tendo uma altura total de 30 cm e largura de 25 cm. O diâmetro interno do tubo de alumina (câmara de aquecimento) é de 5 ou 9 cm.

O forno vertical consiste em um vaso cerâmico (argila) cilíndrico com altura total de ~30 cm e diâmetro de ~25 cm. No centro do forno está contido um tubo de alumina de 5 ou 9 cm de diâmetro interno e parede de 0,5 cm. Entre o vaso e o tubo de alumina foi utilizado, como isolante térmico, fibra/manta de alumina Unifrax tipo Manta Thermofelt para até 850 °C. Como fonte de calor foi utilizada uma resistência elétrica Kanthal (liga FeCrAl). A resistência é um fio de 1 mm de diâmetro enrolado em espiral no diâmetro de 8 mm e com passos de 1 mm, assegurando maior carga térmica. A resistência em espiral é enrolada ao redor do tubo de alumina com passos de 1 cm e fixada com massa refratária (encontrada em lojas de materiais de construção). As extremidades da resistência elétrica são conectadas a fios de cobre de 3 mm de diâmetro, passando através do vaso de cerâmica até a parte lateral externa do forno para serem conectados ao controlador de potência e temperatura.

Para controle da temperatura foi utilizado um controlador proporcional integral derivativo (PID) da marca Novus, modelo 1040, conectado aos contatos de cobre na parte externa do forno, que conduzem a corrente elétrica até a resistência elétrica. O controlador é retroalimentado com um termopar tipo K que pode estar dentro da câmara do forno (Figura 4.19) ou dentro da célula e imerso no sal fundido como na Figura 4.11, garantindo uma aferição mais precisa durante as medidas eletroquímicas.

Na parte interior do tubo de alumina do forno foi utilizado areia para ajustar a altura da célula eletroquímica pela sua adição ou retirada (Figura 4.19). O forno pode atingir uma temperatura de até 850 °C sem degradar os materiais utilizados.

Dois fornos tubulares verticais foram construídos, sendo um com a câmara interna construída com um tubo de alumina de 5 cm de diâmetro interno para a célula da Figura 4.11 (célula eletroquímica de 3 eletrodos para sais fundidos) e outro com 9 cm de diâmetro interno para a célula da Figura 4.18 (Mini PEL).

4.5.2.2 - Forno para Célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL)

Para operar o PEL descrito anteriormente, um forno tubular vertical (Figuras 4.20 e 4.21) foi desenvolvido para acomodar a célula em forma de “U” das Figuras 4.13 a 4.16. Este forno foi construído com massa refratária, resistência elétrica Kanthal e manta térmica. A resistência é um fio de 1 mm de diâmetro enrolado em espiral no diâmetro de 8 mm e com passos de 1,5 mm. A resistência em espiral é conformada e acomodada dentro da massa refratária. Por fora da massa refratária foi fixada uma manta térmica para o isolamento térmico. Os contatos elétricos e os controladores de potência e temperatura são os mesmos do forno vertical tubular da seção anterior (item 4.5.2.1). Detalhes do forno estão apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21.

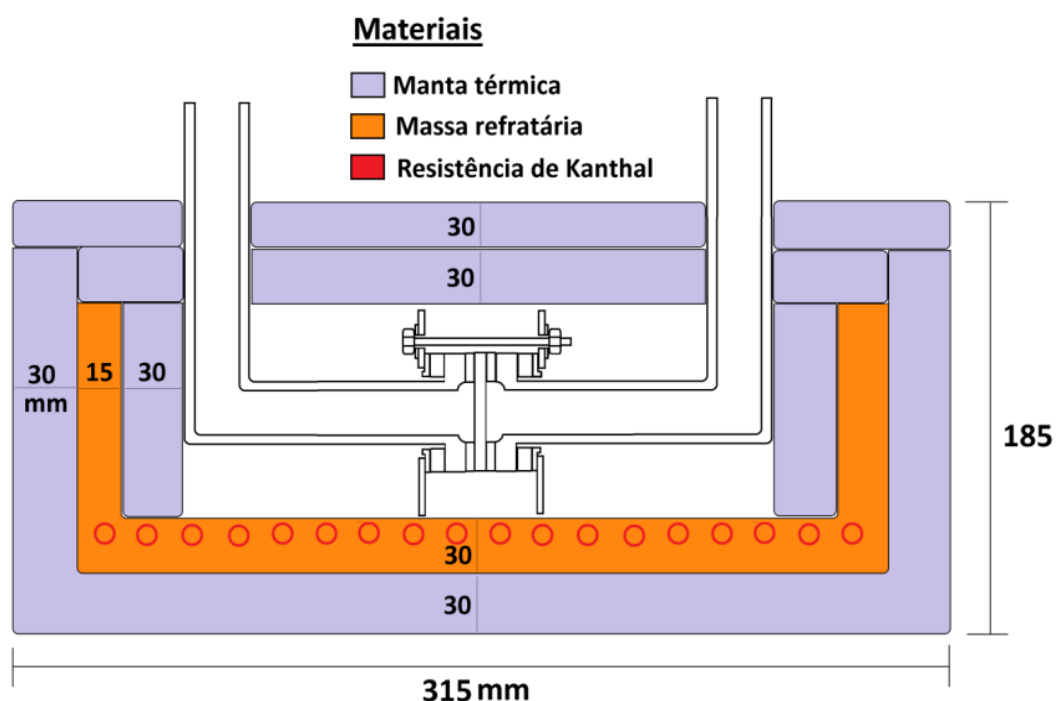


FIGURA 4.20 Figura esquemática em corte longitudinal com visão frontal do forno e do PEL em que todas as unidades de medida estão em mm. Resistência Kanthal construída com fio de 1 mm em forma de espiral de 8 mm com ~1,5 mm de espaçamento. Resistência elétrica total de 14 Ω . Para manter a temperatura em 250 °C é necessário ~30 V, consumindo ~70 W.

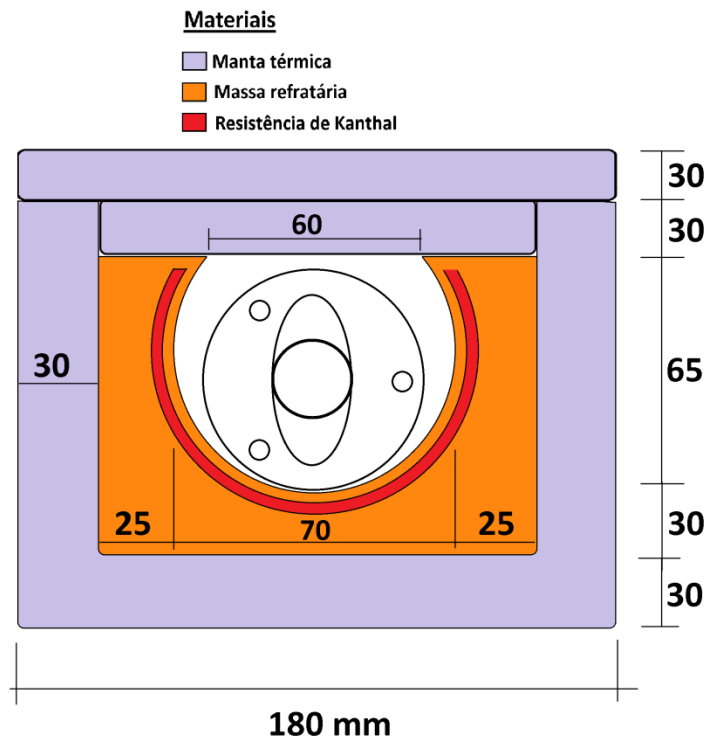


FIGURA 4.21 Figura esquemática em corte transversal com visão lateral do forno e do PEL (flange) em que todas as unidades de medida estão em mm. Visão lateral da Figura 4.20.

4.5.2.3 - Forno Vertical Tubular Transparente

Um forno auxiliar transparente foi desenvolvido para secagem e pré-aquecimento de alguns materiais, bem como para a realização de curvas de resfriamento como a da Figura 4.22. Este forno permite a observação dos fenômenos que ocorrem durante os experimentos realizados e facilita a manipulação dos materiais aquecidos.

Para construção deste forno foram utilizados tubos de vidro borossilicato polidos nas bordas com lixas de carvão de silício até granulação 400. Os tubos menores foram introduzidos nos tubos maiores para proporcionar isolamento térmico. Foram utilizados 3 tubos para isolamento térmico e um tubo menor e de parede mais fina para suportar a resistência elétrica (Kanthal) e homogeneizar a temperatura na câmara interna do forno. Os tubos foram fixados e acomodados com manta térmica na parte inferior e superior. A parte superior possui um orifício para entrada e saída de amostras. A altura da amostra pode ser regulada introduzindo pequenos pedaços de manta na parte inferior da

câmara do forno (Figura 2.22). O forno pode operar até $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mais detalhes da construção e operação do forno podem ser encontrados no Apêndice D.

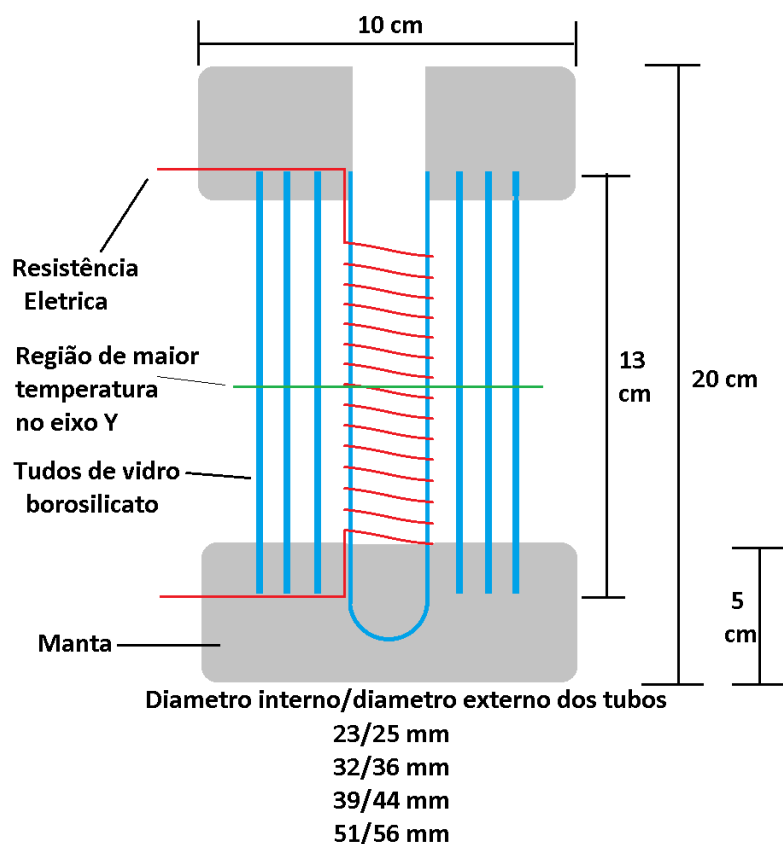


FIGURA 4.22 Figura esquemática em corte do forno vertical tubular transparente.

4.5.3 - Caixa Seca

Inicialmente, para os trabalhos com os materiais da bateria de Na-Al como o AlCl_3 , Na e NaAlCl_4 , que são reativos com a umidade e o oxigênio do ar, foi indispensável a compreensão detalhada do funcionamento de caixas secas; do contrário teria sido impossível realizar os trabalhos experimentais. Por isso, o grupo se propôs a construir no próprio laboratório uma caixa seca (*glovebox*) de acrílico, a fim de adquirir, na prática, as competências necessárias para o domínio do trabalho com as BSB. Esse processo trouxe experiência e segurança no controle e manipulação daqueles materiais e confiança nos trabalhos experimentais, assegurando a ausência de degradação ou contaminação dos reagentes e materiais. Detalhes da caixa seca de acrílico desenvolvida pelo grupo no laboratório estão descritas no Apêndice E.

Ao longo do desenvolvimento do projeto foram também utilizados outros dois modelos comerciais de caixas secas devido a necessidade de se ter uma atmosfera inerte (com menor concentração de H_2O e O_2), principalmente para a manipulação do Na metálico em atmosfera de nitrogênio com 4N e 6N de pureza. Os dois modelos de caixas secas empregadas foram:

- Caixa seca Terra Universal, modelo 1603, que foi adaptada para comportar o PEL e o forno, recebendo as devidas conexões elétricas para operação do forno e realização das medidas eletroquímicas no PEL; essa caixa seca operou com nitrogênio 4N de pureza e;
- Caixa seca Mbraun, modelo LABmaster SP usada para manipulação de sódio metálico, $NaAlCl_4$ comercial, teste de ângulo de contato do Na(f) e montagem do Mini PEL, utilizando nitrogênio com 6N de pureza; o teor de O_2 e água foi sempre mantido abaixo de 30 ppm.

4.6 - Preparação e Caracterização do Eletrodo Negativo

Para polarização de toda a superfície do ESBA, foi necessário aplicar uma camada condutora eletrônica, permitido que as reações de oxirredução pudessem ocorrer. Essa camada deve ser sodiofílica e necessariamente porosa para permitir uma boa molhabilidade do Na(f) no ESBA e o fluxo do Na(f) durante os processos de carregamento e descarregamento, como descritos anteriormente no item 2.5.3 (Polarização interfacial do Na(f) na Na- β e/ou Na- β'' - Al_2O_3), respectivamente. Para isso, este trabalho teve como base a metodologia descrita por LANDMANN et al., 2020, que utilizaram uma tinta formada por negro de acetileno e o aditivo hexametáfosfato de sódio dissolvidos em água e isopropanol; os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 4.3.

A aplicação da tinta sobre a superfície do ESBA foi realizada com um aerógrafo com mini compressor da marca Vonder, modelo AJ 008; detalhes da composição da tinta e dos parâmetros de aplicação serão discutidos no item 5.3 (Molhabilidade do Na Metálico sobre a Na- β e Na- β'' -alumina).

Para realizar a medida do ângulo de contato, também conhecido como goniometria de contato (gota séssil), entre o Na(f) e a tinta aplicada

previamente sobre a superfície do ESBA, proporcionando informações sobre a afinidade do Na(f) com a camada condutora (sodiofóbico ou sodiofílico), empregou-se uma placa de aquecimento com uma cúpula de vidro para manter o ESBA em uma temperatura constante de 250 °C. A imagem foi capturada utilizando uma câmera fotográfica marca Canon, modelo S120. Todo o conjunto placa aquecedora, ESBA e máquina fotográfica foram inseridos na caixa seca Mbraun, modelo LABmaster SP com atmosfera de nitrogênio 6N de pureza mantendo-se teor de O₂ e água abaixo de 10 ppm.

Para a análise e caracterização do negro de acetileno e da tinta sobre a superfície do ESBA foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um canhão de elétrons (FEG–SEM) FEG-Zeiss, modelo Supra 35 VP (Zeiss) equipado com detector secundário de elétrons de alta definição, operando a 6 kV e resolução 3,8 nm com porta amostra de silício;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada Hitachi, modelo TM4000II equipado com um detector de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) da Oxford, modelo Xplore compact e;
- Analisador Térmico Simultâneo DSC-TGA, TA Instruments, modelo SDT 650 com fluxo de ar sintético e argônio.

4.7 - Técnicas Eletroquímicas

Para os estudos das reações eletroquímicas nas interfaces do sistema: Na(f) | Na-β/β"-Al₂O₃(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) foram empregadas várias técnicas/medidas eletroquímicas, tais como: voltametria cíclica, cronopotenciometria, medidas de potencial de circuito de aberto (do inglês *Open Circuit Potential*, **OCP**) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Cabe aqui enfatizar e apresentar um pouco mais sobre a técnica de EIS utilizada para analisar a interface Na(f) | Na-β/β"-alumina e determinar, ao final, os valores de energia de ativação (E_a) envolvidos no transporte dos íons Na⁺ no interior do ESBA e a resistência à transferência de carga (R_{TC}) dos processos que ocorrem na sua superfície.

A condutividade de um material refere-se à sua capacidade de permitir a passagem de corrente quando submetido a um campo elétrico com a corrente elétrica sendo o movimento de cargas dentro ou na superfície de um material. Essas cargas podem ser íons ou elétrons.

Materiais que conduzem corrente por meio do deslocamento de elétrons são chamados de condutores eletrônicos, enquanto aqueles em que a corrente é devida a migração de íons são conhecidos como condutores iônicos; existe também a condutividade mista em alguns materiais.

A condutividade elétrica ou iônica (σ) de um material está definida pela Equação 4.19.

$$\sigma = nze\mu \quad (4.19)$$

em que n é a densidade de portadores de carga por unidade de volume (m^{-3}), ze a carga dos portadores ($e = 1,6202189 \times 10^{-19} \text{ C}$) e μ a mobilidade dos portadores de carga ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); quando for o caso, z é o estado de oxidação do íon (WEST, 2014).

A condutividade iônica é uma propriedade que se ativa termicamente e usualmente apresenta um comportamento linear com o inverso da temperatura, sendo descrita pela equação de Arrhenius (Equação 4.20).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{com} \quad \sigma_0 \sim \frac{n(ze)^2 \lambda^2 v_0}{kT} \quad (4.20)$$

em que E_a é a energia de ativação necessária para que os íons se movimentem através do material e T e k a temperatura absoluta e a constante de Boltzmann, respectivamente. O fator pré-exponencial (σ_0) está relacionado com a carga iônica (ze), a concentração dos íons móveis (n), a frequência de salto (v_0) e a distância de salto (λ).

É importante mencionar que a energia de ativação para o caso do transporte de íons Na^+ através da $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ é dada em elétron-volt por

íon (eV/íon); 1 eV/íon Na^+ é igual a 96,485 kJ/mol de íons Na^+ , já que o íon Na^+ possui somente uma carga positiva.

A condutividade dos íons Na^+ através da $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi determinada, utilizando-se eletrodos bloqueantes de ouro, conforme ilustrado na Figura 4.22. A condutividade obtida desta forma, por medidas de EIS, é expressa em $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que é igual a S cm^{-1} (Siemens por centímetro). Este parâmetro é unidirecional (cm^{-1}) devido a normalização que o fator geométrico (FG) da amostra do eletrólito sólido fornece, sendo $\text{FG} = l/A$ (em que A é a área e l a espessura da amostra), lembrando que a condutividade é expressa como $\sigma = l/RA$ ou $\sigma = \text{FG}/R$.

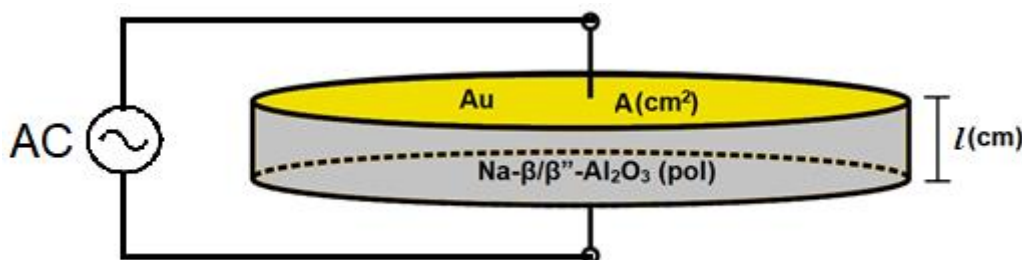


FIGURA 4.23 Representação esquemática do ESBA planar para medição da sua condutividade com eletrodos bloqueantes de ouro.

Como mencionado, a determinação da condutividade dos discos sinterizados policristalinos de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ foi feita por medidas de EIS em uma faixa de temperaturas entre 40 e 320 °C, frequências de 10 MHz até 5 Hz e um sinal AC com amplitude de 300 mV pico a pico e. O equipamento utilizado foi o Novo Control Concept 50. Foram usados eletrodos de ouro depositados em ambos os lados das amostras mediante a técnica de *sputtering* (Figura 4.22). O equipamento empregado para o recobrimento foi o Quorum Q150R ES. As amostras analisadas foram discos de ~10 mm de diâmetro e ~1mm de espessura. Para a análise dos espectros de impedância foi empregado o *software* Zview.

Já a determinação da resistência à transferência de carga (R_{TC}) dos processos que ocorrem na interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ também foi realizada por medidas de EIS, mas no Mini PEL (Figura 4.18) com o sistema eletroquímico completo: $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f)}, \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$. Neste caso, a condutividade calculada a partir de R_{TC} ($\sigma = 1/R_{\text{TC}}A$) é expressa em $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$, que é igual a S cm^{-2} , sendo função da área eletroquimicamente ativa (A) do disco de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ em contato com o Na(f) . As medidas de

EIS foram feitas em distintas temperaturas entre 160 °C e 320 °C, frequências de 100 kHz até 0,1 Hz e um sinal AC de amplitude de 10 mV pico a pico e sem aplicado sobre o potencial de circuito aberto (OCP) da célula de Na-Al. Nestas medidas utilizou-se o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N com módulo analisador de resposta em frequência controlado pelo *software* Nova versão 2.1.7.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta, em quatro seções, os principais resultados obtidos neste trabalho, analisando e discutindo os processos de obtenção dos materiais utilizados e os aspectos específicos de cada interface do sistema eletroquímico:



Na seção 5.1 explora-se o comportamento do EP de Al em $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$, inicialmente investigando a síntese do NaAlCl_4 por via química e eletroquímica de um posto de vista prático. Em seguida, investigam-se as reações redox do Al em $\text{NaAlCl}_4\text{(f)}$, usando-se um ER de Al, bem como o comportamento das espécies encontradas no diagrama de fases binário NaCl-AlCl_3 . Utilizando diferentes técnicas como a cronopotenciometria e a voltametria, buscou-se compreender melhor o comportamento da interface $\text{Al} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f)}$.

A seção 5.2 aborda detalhadamente a obtenção do eletrólito sólido cerâmico planar de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ (ESBA) desde a síntese dos pós precursores de LiAl_5O_8 e $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ até a sua caracterização morfológica e a determinação de sua condutividade. Além disso, a caracterização de um ESBA comercial é discutida, oferecendo informações importantes para o entendimento do comportamento eletroquímico deste material.

A seção 5.3 está concentrada no problema da molhabilidade do Na metálico sobre o ESBA, desenvolvendo-se e caracterizando-se uma tinta condutora porosa contendo negro de acetileno e aditivos e realizando ensaios de goniometria de contato para se avaliar a citada molhabilidade.

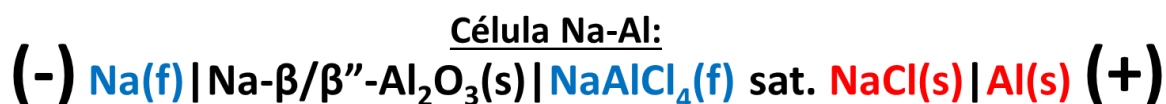
Por fim, na seção 5.4 investigam-se os processos redox na interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina(s)}$, analisando-se medidas de potencial de circuito aberto (OCP), galvanostáticas, voltamétricas e de EIS obtidas numa célula Na-Al, além da determinação dos seguintes parâmetros: resistência à transferência de carga e energia de ativação. Estes resultados são discutidos em profundidade, proporcionando uma compreensão mais abrangente dos fenômenos que ocorrem na interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina(s)}$.

5.1 - O Eletrodo Positivo de Al em NaAlCl₄

Nesta seção são apresentados os resultados que compreendem a obtenção e funcionamento do catolito e a investigação das reações redox do Al imerso neste catolito, usando-se um ER de Al/AlCl₄⁻. O catolito é o eletrólito composto de NaAlCl₄(f) saturado com NaCl; este nome é dado pelo fato de estar no compartimento do catodo, onde ocorre espontaneamente a reação catódica (reação de redução) do NaAlCl₄ para Al.

Entretanto, para a produção de NaAlCl₄, a célula é operada em modo eletrolítico com o objetivo de se produzir este eletrólito a partir da oxidação do Al na presença de um pouco de NaAlCl₄(f) saturado com NaCl. Neste caso, o NaAlCl₄(f) é o anólito por estar no compartimento do anodo, onde ocorre não espontaneamente a reação anódica (reação de oxidação) do Al para NaAlCl₄.

A Figura 5.1 mostra um esquema da célula Na-Al e a equação global que representa suas semi-reações. A seta no sentido da direita indica a célula operando em modo eletrolítico, o que corresponderia ao processo de carregamento da bateria de Na-Al.



Equação geral:

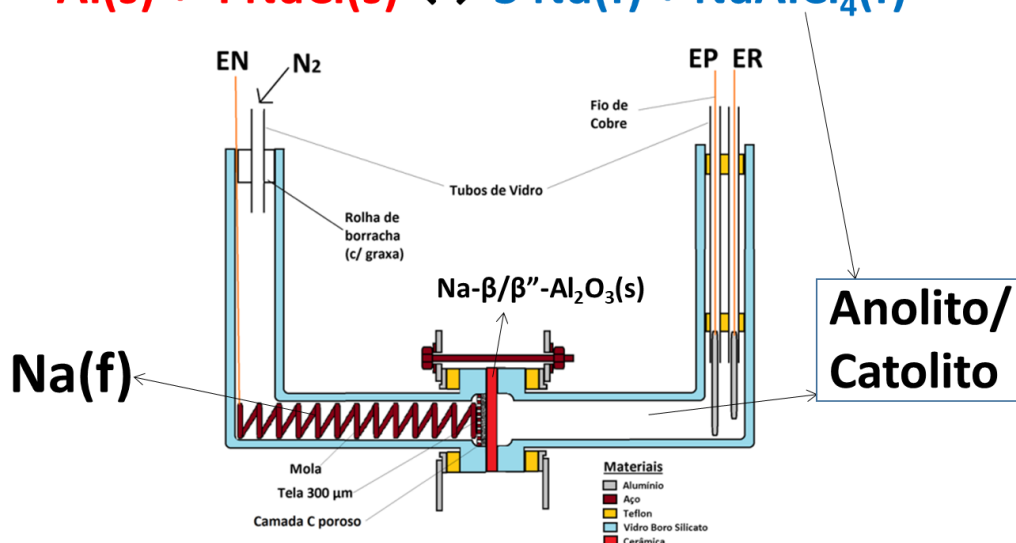
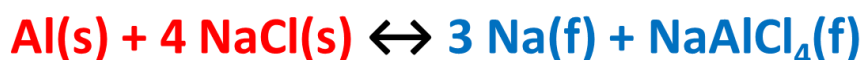


FIGURA 5.1 Representação esquemática da célula Na-Al e sua equação global.

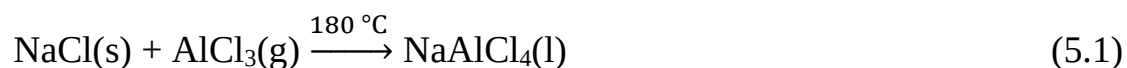
Dado que a nomenclatura usada pode gerar confusões, neste trabalho optou-se por nomear os eletrodos como EP e EN; somente no caso da produção eletrolítica de NaAlCl₄ este eletrólito será chamado de anólito para se distinguir do NaAlCl₄ obtido por reação química seguida por uma etapa de sublimação.

O estudo eletroquímico do Al em NaAlCl₄ é fundamental para o funcionamento da célula, uma vez que o ER está localizado no NaAlCl₄ e o EP de Al atua como contra eletrodo (CE) na investigação da interface Na(f) | Na-β/β"-Al₂O₃(s) (Figura 5.1).

Na primeira parte desta subseção são apresentados os resultados da obtenção e caracterização do NaAlCl₄ sintetizado no próprio laboratório em duas diferentes vias (química e eletroquímica) com uma visão prática para a obtenção do produto, sem se preocupar com os detalhes dos mecanismos reacionais. Por fim, o produto obtido é comparado com um NaAlCl₄ comercial de alta pureza.

5.1.1 - Síntese do NaAlCl₄ por Sublimação

De acordo com o diagrama de fases binário do sistema AlCl₃-NaCl ilustrado na Figura 2.7, o sal NaAlCl₄ é obtido a partir da reação entre NaCl e AlCl₃ a partir de uma temperatura de 180 °C, como representado pela seguinte equação química.

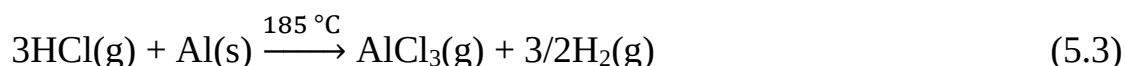


Dado que 180 °C corresponde ao ponto de sublimação do AlCl₃, este reage com o NaCl numa reação gás-sólido, formando o NaAlCl₄ fundido (LOVERING e GALE, 1983). Para este propósito foi projetado um reator (Figuras 4.2 e 5.2) com tampa de Teflon. Na sua sublimação o AlCl₃ é purificado e reage com o NaCl em um segundo frasco menor dentro do reator, formando o NaAlCl₄(f) isolado de possíveis impurezas.

O cloreto de alumínio comumente contém pequenas quantidades de impurezas como ferro e alguns outros metais e principalmente produtos de degradação do contato com a umidade do ar atmosférico. Estes são chamados hidratos de cloreto de alumínio (ou PAC-*Poly Aluminium Chloride*) de fórmula $Al_nCl_{3(n-m)}(OH)_m$, que, ao serem aquecidos, liberam cloreto de hidrogênio, conforme a Equação 5.2 não balanceada (GREENWOOD, 2012).



Para reaproveitar o $HCl(g)$ produzido na degradação térmica do PAC, foram adicionadas no interior do reator pequenas tiras de papel alumínio que fornece Al metálico. Este reage com o $HCl(g)$ em temperaturas maiores que $180^\circ C$, produzindo $AlCl_3(g)$ conforme a Equação 5.3.



O $AlCl_3(g)$ assim produzido juntamente com aquele sublimado reagem com o NaCl colocado no béquer dentro do reator, aumentando o rendimento percentual da reação de obtenção de $NaAlCl_4$.

A Figura 5.2a mostra o frasco reator com tampa de Teflon e um suporte metálico para fixar a tampa, já que ocorre aumento da pressão interna devido à formação dos gases $AlCl_3$, HCl e H_2 .

A Figura 5.2b apresenta o frasco reator lacrado, contendo $AlCl_3(s)$ comercial com impurezas (visíveis em amarelo) e um pequeno béquer contendo $NaCl(s)$. Os reagentes são previamente pesados em quantidades equimolares dentro de uma caixa seca, prevendo-se um excesso de NaCl, uma vez que nem todo o reagente $AlCl_3(s)$ reage por conter impurezas. Em seguida, o frasco com os reagentes é colocado em uma estufa e aquecido lentamente a uma taxa de $2^\circ C/min$ até atingir $185^\circ C$, a fim de garantir a homogeneização da temperatura dos reagentes. Como o ponto de sublimação do $AlCl_3(s)$ é de $180^\circ C$, o $AlCl_3$ sublima e atinge o béquer menor que contém o $NaCl(s)$, dando início à reação

representada pela Equação 5.1 e formando o $\text{NaAlCl}_4(\text{l})$ livre de impurezas, como ilustrado na Figura 5.2c.

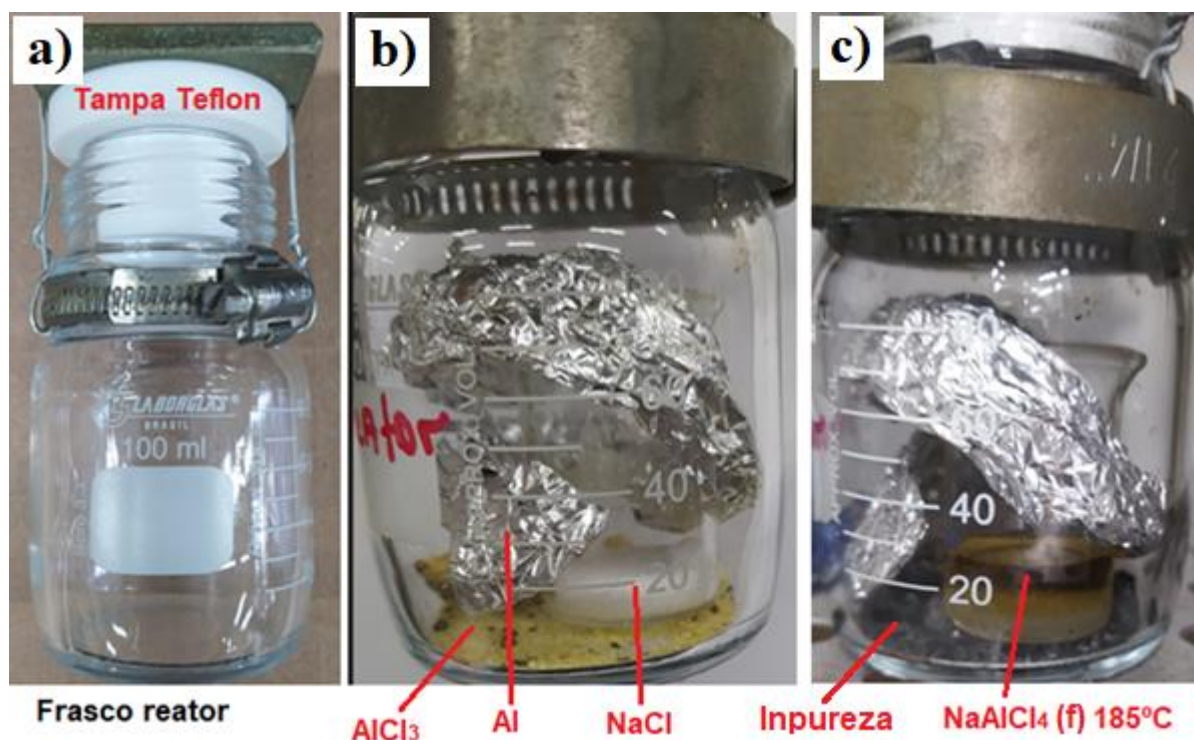


FIGURA 5.2 Frascos reatores para obtenção do NaAlCl_4 via sublimação. **a)** Frasco reator com tampa de Teflon; **b)** Frasco reator fechado com os reagentes; **c)** Frasco reator a 185 °C com o produto $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$.

Na Figura 5.2c observa-se o $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ obtido dentro do béquer e as impurezas do lado de fora com uma coloração escura. O rendimento percentual da reação a 185 °C foi de 91,9%, convertendo os reagentes em produtos numa batelada que durou 12 h. A caracterização do NaAlCl_4 obtido via sublimação e via eletroquímica serão mostradas juntas no próximo item.

5.1.2 - Síntese Eletroquímica do NaAlCl_4

Para a produção do $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ via eletroquímica, também chamado de anólito, foi utilizada a célula das Figuras 4.15 e 4.16 representada a seguir, operando em modo eletrolítico.



Inicialmente, esta célula continha o Na(f) no compartimento do EN e NaAlCl₄(f) saturado com NaCl no compartimento do EP. Após inserção do EP e ER de Al, foi aplicada no EP uma densidade de corrente constante de 10 mA cm⁻². Com isto, deu início à reação representada pela Equação 4.2, em que o Al do EP é oxidado a NaAlCl₄(f), consumindo o NaCl(s) além do Al. Para as condições de eletrólise da Figura 5.3 e, conforme a Equação 4.2, uma carga elétrica de 432 C circulou pelo sistema em uma hora de experimento, produzindo 0,286 g de NaAlCl₄(f) e 0,101 g de Na(f) e consumindo 0,0403 g do EP de Al e 0,349 g de NaCl(s). Com isto, foi necessária a reposição de NaCl e a troca do EP de Al, conforme eram consumidos durante as várias horas de eletrólise.

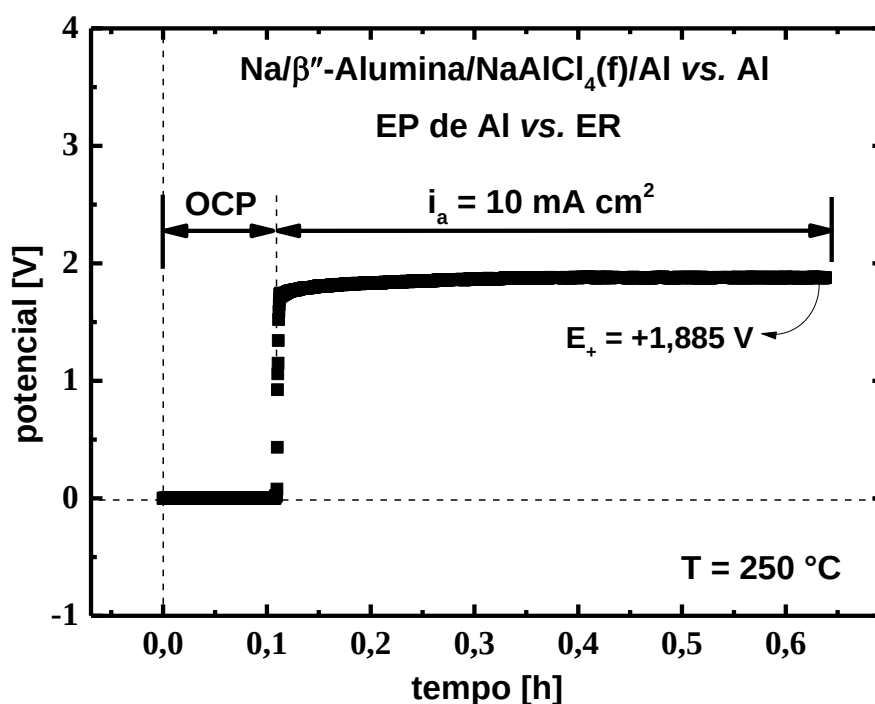


FIGURA 5.3 Cronopotenciograma obtido em circuito aberto (OCP) e a uma corrente constante de 120 mA para o EP de Al no sistema: Na(f) | Na-β/β''-Al₂O₃(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 °C. $A_{\beta/\beta''} = 1,75 \text{ cm}^2$; $A_{EP(Al)} = 12,0 \text{ cm}^2$.

Na Figura 5.3 é possível observar inicialmente o potencial de circuito aberto (OCP) do EP de Al com relação ao ER também de Al; como esperado o valor é praticamente zero. Neste caso, o EN de Na(f) | Na-β/β''-Al₂O₃(s) atua como CE e não é medido. Na sequência, quando o sistema está

polarizado, o potencial do EP atinge 1,885 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$, dependendo das atividades das espécies iônicas envolvidas na reação de oxidação do EP de Al como será explorada e discutida mais adiante.

Uma forma simples de caracterizar o eletrólito fundido de NaAlCl_4 produzido e empregado neste trabalho é realizar curvas de resfriamento (detalhadas no item 4.2.3 Caracterização do NaAlCl_4). Esta técnica não é conclusiva, porém permite uma rápida análise da composição do NaAlCl_4 e da possibilidade de contaminação ou degradação.

A Figura 5.4 compara curvas de resfriamento do NaAlCl_4 produzido tanto por meio de reação química seguida da etapa de sublimação quanto por via eletroquímica (anolito). Observa-se que o ponto de fusão, representado pelo patamar de temperatura, é de $154 \pm 3^\circ\text{C}$. De acordo com o diagrama de fases do sistema binário $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ (Figura 2.7), o NaAlCl_4 básico saturado com NaCl possui um ponto de fusão de 157°C . Como a margem de erro do termopar tipo K utilizado nas medidas de temperatura é de $\pm 3^\circ\text{C}$, o ponto de fusão do NaAlCl_4 produzido por ambas as rotas está dentro do esperado.

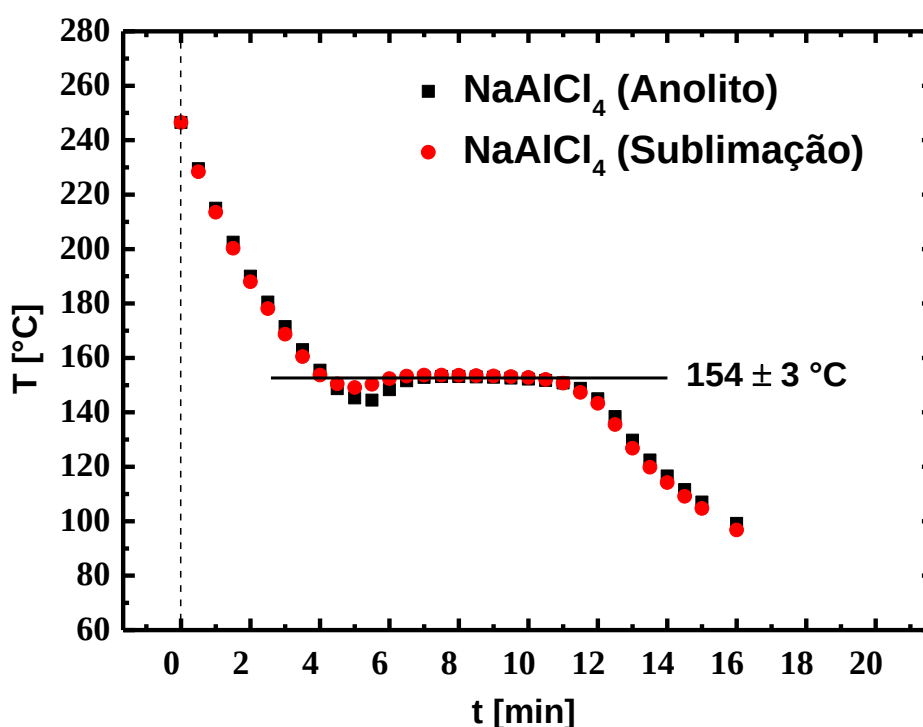


FIGURA 5.4 Curvas de resfriamento obtidas para o NaAlCl_4 produzido via reação química seguida de etapa de sublimação e via eletroquímica (anolito).

A técnica mais utilizada para caracterizar o NaAlCl_4 é a espectroscopia Raman (WELLER et al., 2023), que permite determinar a presença dos ânions complexos Al_2Cl_7^- e AlCl_4^- , que representam as espécies dominantes nas regiões ácida e básica do sistema binário NaCl-AlCl_3 fundido, respectivamente (Figura 5.5). Como a produção do NaAlCl_4 realizada no laboratório foi sempre na presença de NaCl saturado, não se espera obter a detecção dos ânions Al_2Cl_7^- .

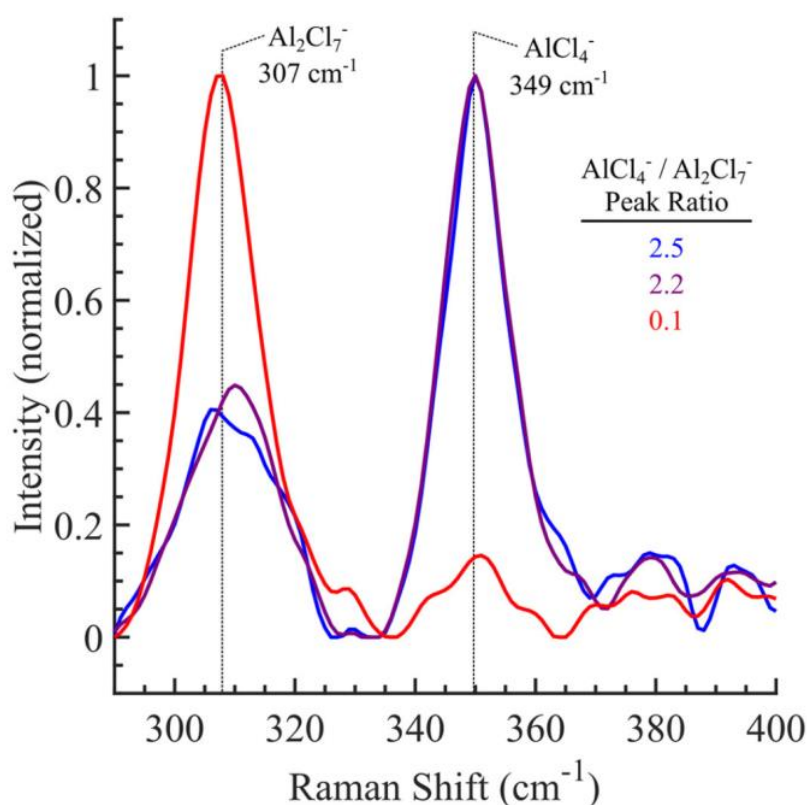


FIGURA 5.5 Espectros Raman do NaAlCl_4 com diferentes concentrações dos ânions Al_2Cl_7^- e AlCl_4^- . Figura retirada de WELLER et al., 2023.

A Figura 5.6 compara os espectros micro-Raman obtidos para os cristais de NaAlCl_4 comercial de alta pureza e para os obtidos pelas vias química (e etapa de sublimação) e eletroquímica (anolito). Como esperado, não há bandas relacionadas à presença do ânion Al_2Cl_7^- , já que foram produzidos na presença de NaCl saturado. Além disso, não foi encontrado nenhum outro sinal, indicando contaminação no fundido. Com isto, optou-se em utilizar o NaAlCl_4 produzido via eletroquímica em todos os experimentos realizados na sequência deste trabalho.

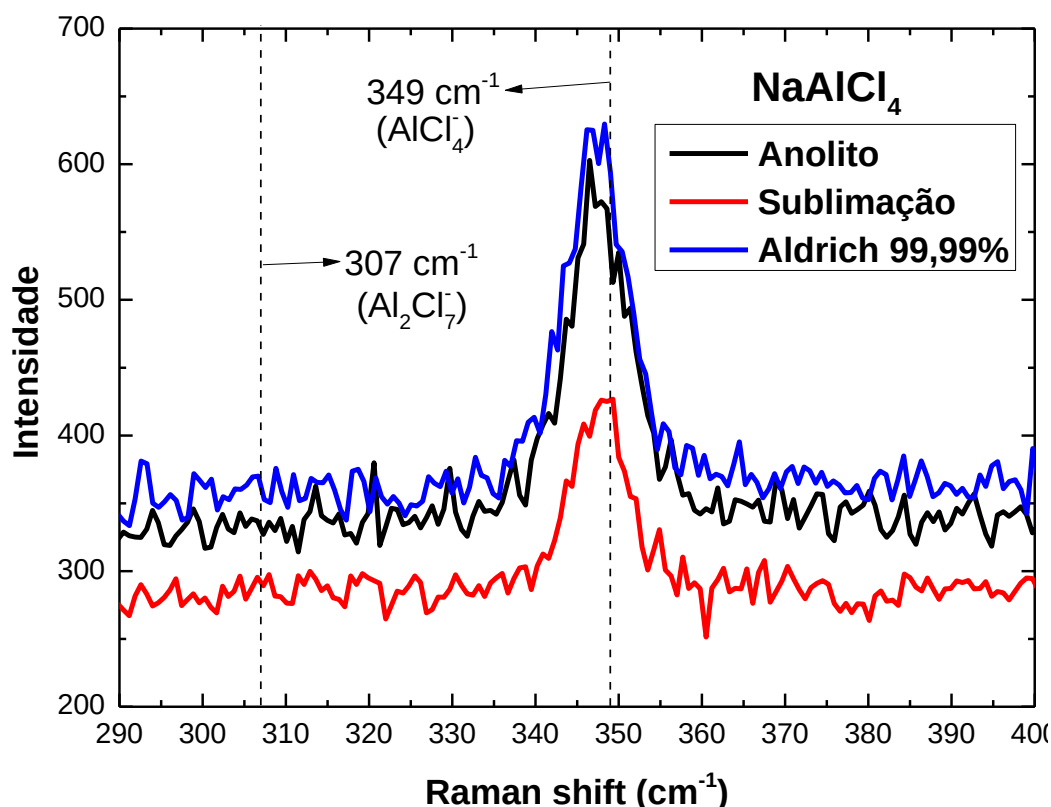


FIGURA 5.6 Espectros micro-Raman obtidos para os cristais de NaAlCl₄ comercial (Sigma-Aldrich, 99,99%) e para os obtidos pelas vias química (e etapa de sublimação) e eletroquímica (anolito).

5.1.3 - Oxidação e Redução do Al em NaAlCl₄(f)

Uma vez obtido e caracterizado o NaAlCl₄(f), na sequência investigou-se o comportamento do ER e do EP de Al em NaAlCl₄(f). Estes estudos foram conduzidos em uma célula de 3 eletrodos descrita anteriormente no item 4.5.1.1; detalhes desta célula e do forno utilizado são encontrados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.19.

Em todos os experimentos realizados, os 3 eletrodos da célula (ET, CE e ER) são barras cilíndricas de Al de alta pureza (99,9 %) de 3,3 mm de diâmetro e ~3 cm de altura com extremidade esférica, polidos com lixa de carbetto de silício até granulação 1200 e conectados com fios de cobre. A área eletroquimicamente ativa de todos os eletrodos após imersão no fundido é de ~1,5 cm².

Para os experimentos de medidas de circuito aberto (OCP) (item 5.1.3.1) e cronopotenciométricas (item 5.1.3.2) foi utilizado um único CE. Já para os experimentos voltamétricos (item 5.1.3.3) foram utilizados dois CE conectados entre si para melhorar a distribuição das linhas de corrente no ET localizado no centro da célula (Figura 4.12).

O eletrólito utilizado em todos os experimentos eletroquímicos desta seção foi ~32 g de NaAlCl₄(f) saturado com ~5 g de NaCl, formando um corpo de fundo por estar saturado no fundido a 250 °C. Os experimentos foram conduzidos em caixa seca com atmosfera de nitrogênio 4N.

5.1.3.1 - Eletrodo de referência de Al em NaAlCl₄(f)

Diversos trabalhos na literatura utilizam eletrodos de referência de Al não somente em NaAlCl₄ como também em outros eletrólitos que possuem AlCl₃ como um de seus constituintes (MINH e REDEY, 1987; PRAKASH et al., 2000; (RATNAKUMAR et al., 1993; LOVERING e GALE, 1983).

A semi-reação da Equação 5.4 a seguir representa o equilíbrio do ER de Al imerso no fundido de NaAlCl₄ (LOVERING e GALE, 1983).



O eletrodo de referência neste sistema funciona, portanto, como um eletrodo do tipo metal/ânion solúvel do cátion do metal. A diferença de potencial interno ($\Delta\phi_{\text{ER}}$) depende da atividade dos íons Cl⁻ e AlCl₄⁻ no fundido, conforme a Equação 5.5.

$$\Delta\phi_{\text{ER}} = \Delta\phi_{\text{ER}}^0 - \frac{RT}{3F} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})^4}{a_{\text{AlCl}_4^-}} \quad (5.5)$$

Para conhecer a estabilidade do ER de Al imerso no NaAlCl₄ fundido saturado com NaCl a 250 °C, dois eletrodos de Al foram imersos no

fundido, registrando-se o potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo como representado na Figura 5.7.

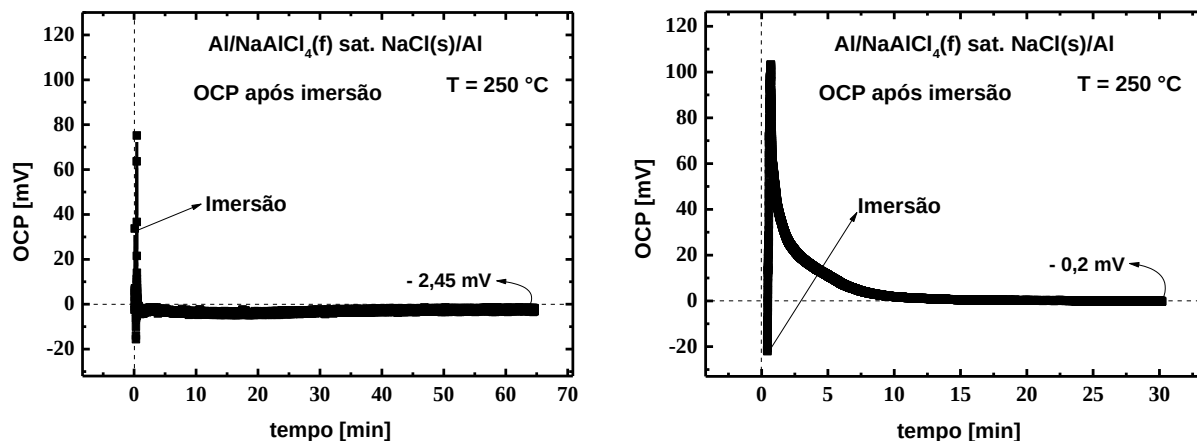


FIGURA 5.7 Dois exemplos de medidas de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo obtidas na célula Al(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 °C. Antes da imersão, os eletrodos foram mantidos logo acima do fundido por 10 min para seu preaquecimento. Área dos eletrodos imersos de ~1,5 cm².

Nota-se na Figura 5.7, para os dois exemplos, que o potencial de circuito aberto (OCP) da célula Al(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 ° oscila logo após a imersão e estabiliza após 30 min. Estas medidas demonstram que o eletrodo de Al em NaAlCl₄(f) saturado com NaCl é um bom ER, pois o potencial da célula foi mantido próximo de zero e com pouca oscilação ao longo do tempo.

Além disso, a Figura 5.8 da direita mostra a medida do potencial de circuito aberto (OCP) obtida na célula Al(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 °C após um dos eletrodos de Al ter sido submetido a uma polarização anódica (Figura 5.8 da esquerda). É possível observar que após 10 min o potencial de circuito aberto (OCP) da célula retorna a um valor de +3 mV, mostrando a reversibilidade do ER.

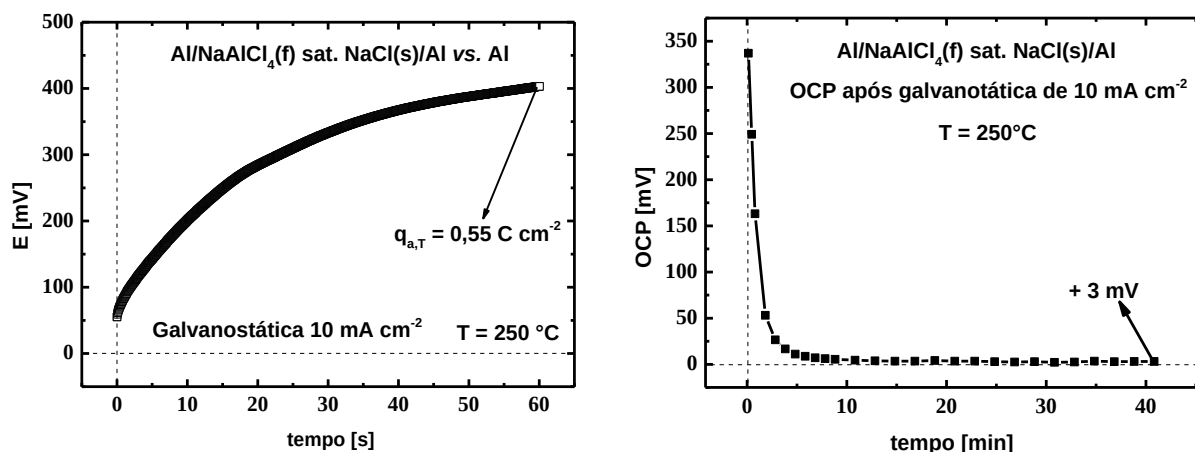


FIGURA 5.8 **(a)** Cronopotenciograma obtido para um dos eletrodos de Al da célula Al(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 °C submetido a uma polarização anódica (10 mA cm⁻²; 0,55 C cm⁻²). **(b)** Potencial de circuito aberto (OCP) medido na célula Al(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 °C após um dos eletrodos de Al ter sido submetido a uma polarização anódica. Área dos eletrodos imersos de ~1,5 cm².

5.1.3.2 - Medidas Galvanostáticas do Al em NaAlCl₄(f)

Uma vez selecionado o ER, iniciaram-se os estudos dos processos de oxirredução do Al no NaAlCl₄(f) saturado com NaCl a 250 °C. Para isto, foram inicialmente realizados experimentos galvanostáticos utilizando a célula de 3 eletrodos com ET, CE e ER de Al.

As medidas galvanostáticas na célula de 3 eletrodos foram realizadas aplicando-se pequenos saltos de corrente e registrando-se simultaneamente os valores de potencial dos dois eletrodos de Al polarizados em relação ao ER de Al/AlCl₄⁻ até sua estabilização, conforme ilustrado na Figura 5.9.

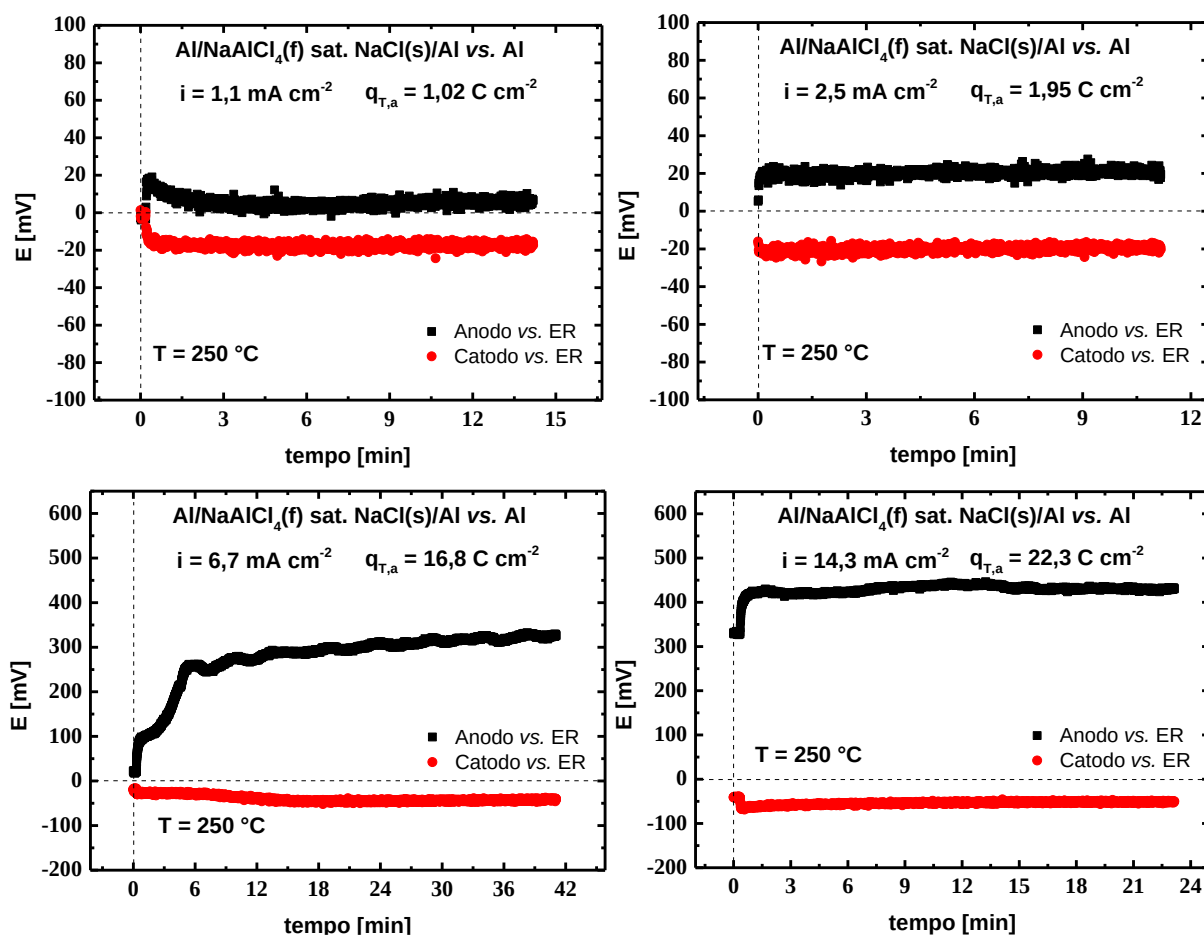


FIGURA 5.9 Cronopotenciogramas obtidos em diferentes densidades de corrente para a célula $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ a 250°C ; ER de $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Área dos eletrodos de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$.

Observa-se na Figura 5.9 que os valores de potencial de ambos os eletrodos aumentam em módulo à medida que os valores de densidade de corrente aumentam. Entretanto, este aumento é maior para o eletrodo polarizado positivamente (anodo) do que para o eletrodo polarizado negativamente (catodo). Isto é mais visível na Figura 5.10, que ilustra curvas i vs. E estacionárias com dados retirados da Figura 5.9.

As semi-reações que ocorrem no anodo e catodo de Al em $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ saturado com NaCl a 250°C são representadas pelas Equações 5.6 e 5.7, respectivamente.



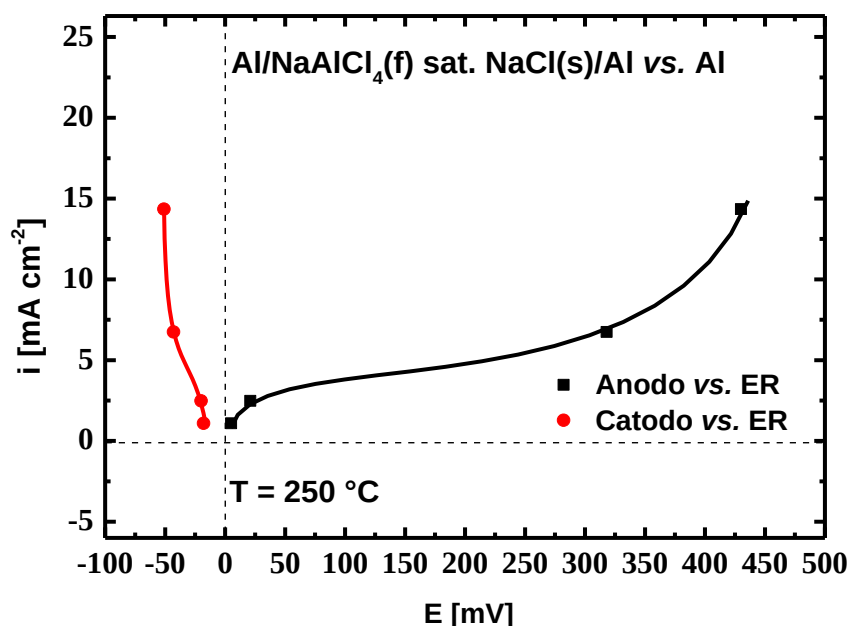


FIGURA 5.10 Curvas i vs. E estacionárias para a célula $\text{Al}(s) | \text{NaAlCl}_4(f), \text{NaCl}(s) | \text{Al}(s)$ a $250\text{ }^\circ\text{C}$; ER de $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Área dos eletrodos de $\sim 1,5\text{ cm}^2$. Dados retirados da Figura 5.9.

É bem conhecido que a eletrodeposição de Al a partir $\text{NaAlCl}_4(f)$ saturado com NaCl ocorre na forma de dendritas (QINGFENG et al., 1991; QINGFENG et al., 1990; WANG et al., 2008). Devido a isto, a área eletroquimicamente ativa do catodo aumenta rapidamente durante a redução dos ânions AlCl_4^- a Al, resultando menores valores de densidades de corrente catódica e, conseqüentemente, menores valores de potencial para o catodo.

Durante as medidas galvanostáticas da Figura 5.9 foi possível observar a formação de fios muito finos e brilhantes (dendritas) sobre o catodo. Após os experimentos, o catodo foi retirado da célula tendo apresentado um depósito sólido do material brilhante mais o sal $\text{NaAlCl}_4(s)$. Este depósito foi então lavado com jatos de água destilada por cerca de 2 min para dissolver o $\text{NaAlCl}_4(s)$, restando apenas o material brilhante, que foi levado ao microscópio óptico.

Na Figura 5.11 observa-se as formas dendríticas e com aspectos brilhantes do material depositado sobre o catodo de Al, tanto através da luz transmitida (imagem da esquerda) quanto da luz refletida (imagem da direita). Com isto, é possível concluir que, nas condições galvanostáticas com elevados

valores de corrente (Figura 5.9 e 5.10), ocorre a eletrodeposição dendrítica de Al sobre o catodo também de Al. Este depósito dendrítico é responsável pelo aumento de área do catodo de Al e a consequente diminuição do seu potencial.

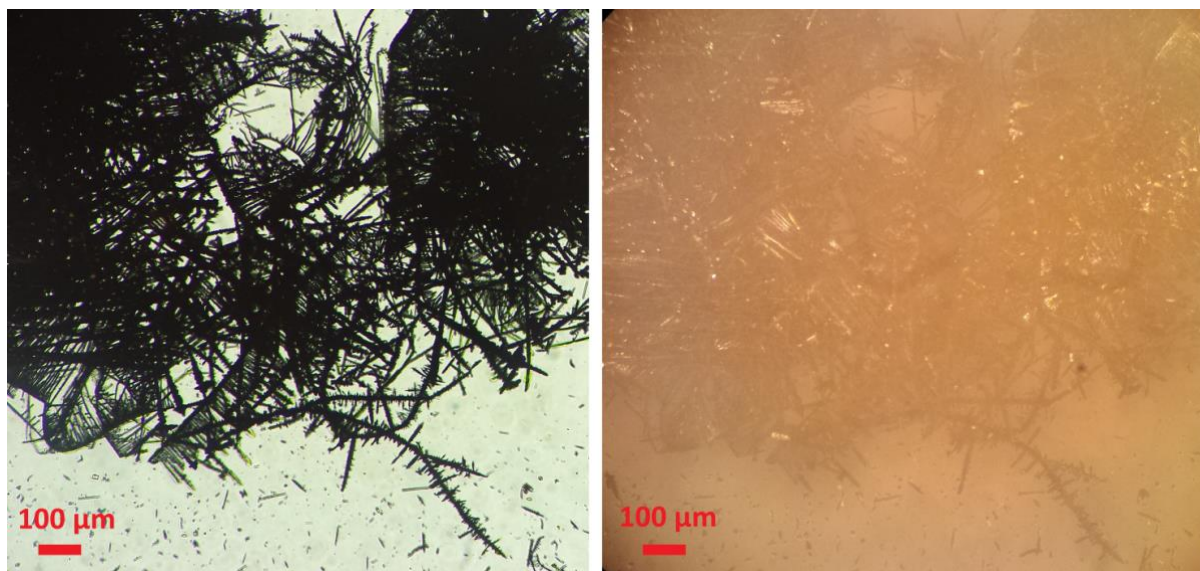


FIGURA 5.11 Imagens obtidas por microscopia óptica do depósito formado sobre o catodo de Al após as medidas galvanostáticas da Figura 5.9. Esquerda: imagem vista por luz transmitida. Direita: imagem com luz refletida.

5.1.3.3 - Medidas Voltamétricas do Al em $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$

As medidas voltamétricas do Al no $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ saturado com NaCl a 250 °C também foram realizadas na célula de 3 eletrodos com ET, CE e ER de Al. Neste estudo foram utilizados dois CE conectados entre si e posicionados um de cada lado do ET (Figura 4.12), totalizando uma área de 3 cm²; o ET permaneceu com a área de 1,5 cm². Estas medidas foram realizadas após a imersão dos eletrodos no fundido de $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ saturado NaCl a 250 °C e mantidos por uma hora para estabilização da temperatura e do potencial.

A primeira investigação foi feita varrendo-se o potencial para diferentes valores negativos de inversão ($E_{\lambda-}$) seguido de varreduras no sentido de potencial positivo, conforme ilustrado na Figura 5.12. É possível observar os picos catódicos (c_1) e anódicos (a_1) associados aos processos de eletrodeposição (Equação 5.7) e eletrodissolução (Equação 5.6) do Al.

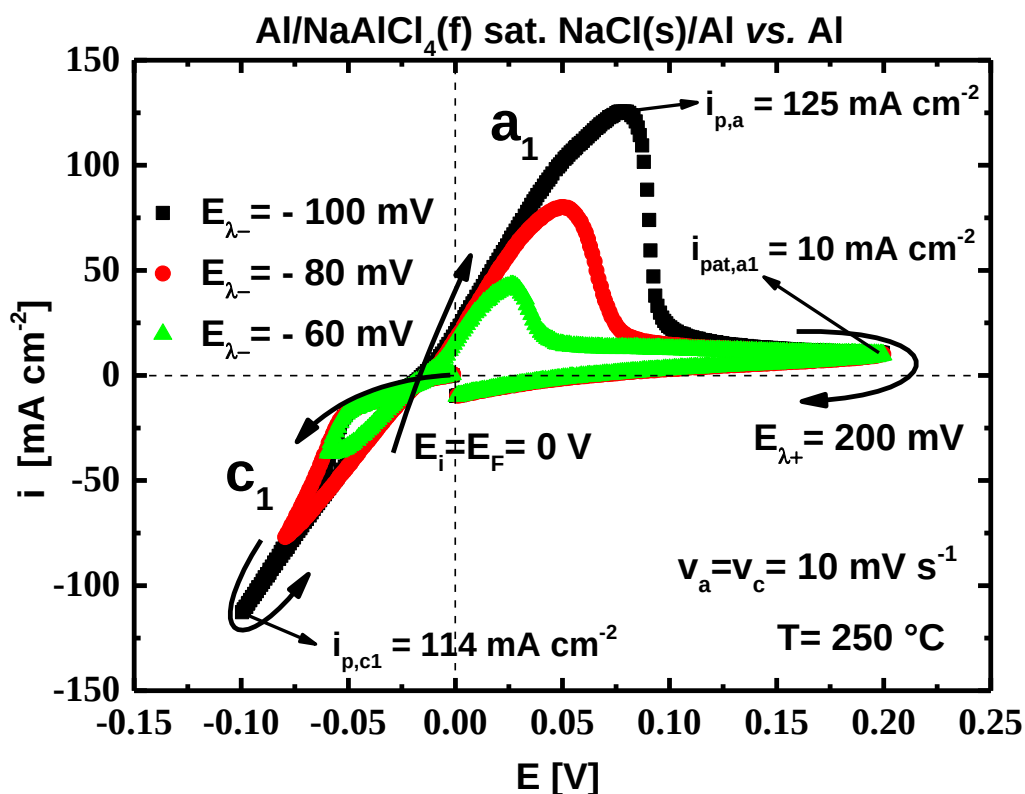


FIGURA 5.12 Voltamogramas cíclicos obtidos a 10 mV s^{-1} em diferentes potenciais negativos de inversão da varredura (E_{λ^-}) para a célula $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. $t_{\text{trat}} = 10 \text{ min}$ em OCP; $E_i = E_f = 0 \text{ V}$ vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$; Área do ET de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$.

Observa-se também na Figura 5.12 que os valores de densidade de corrente catódica são maiores após do que antes da inversão dos potenciais. Isto é característico de um aumento de área do eletrodo devido a formação de um depósito de Al dendrítico. Ainda nesta mesma figura, observa-se um patamar nos valores de densidade de corrente anódica após o pico de dissolução a_1 , atingindo um valor de 10 mA cm^{-2} no potencial de 200 mV vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Isso também demonstra que o pico anódico a_1 está associado à dissolução das dendritas de Al formadas nas regiões catódicas dos voltamogramas.

Se a varredura de potenciais é feita inicialmente no sentido de valores positivos (Figura 5.13), observa-se um aumento da corrente anódica (região a_2) a partir de $\sim 300 \text{ mV}$ vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ e um pico catódico c_2 na varredura inversa em aproximadamente 350 mV vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$.

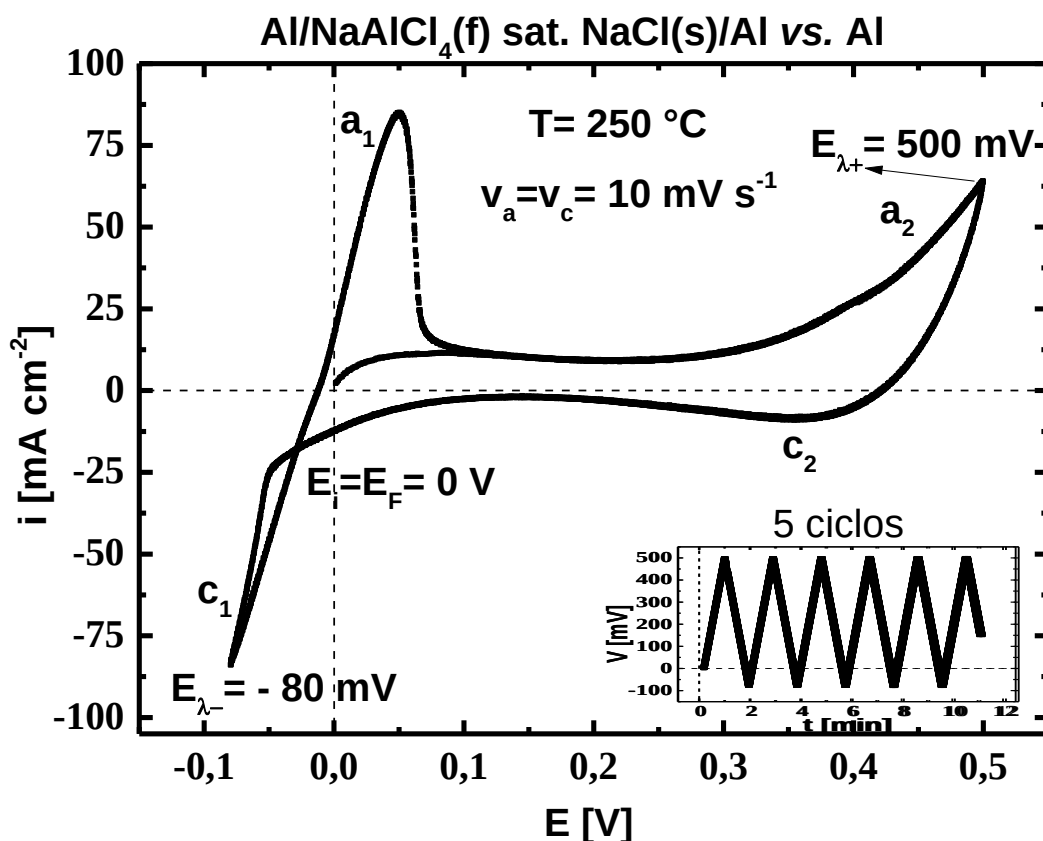


FIGURA 5.13 Voltamogramas cíclicos (5 ciclos) obtidos a 10 mV s^{-1} no intervalo de potenciais de -80 mV a 500 mV vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ para a célula $\text{Al(s)} | \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} | \text{Al(s)}$ a 250 °C ; $E_i = 0 \text{ V}$ vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$; Área do ET de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$.

Outro aspecto interessante na Figura 5.13 é a ausência do pico anódico a_1 na primeira varredura de potenciais no sentido positivo, partindo de um potencial inicial de 0 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Entretanto, este pico anódico aparece com grande amplitude a partir da segunda varredura após o pico catódico c_1 , evidenciando que a eletrodeposição em c_1 é dendrítica.

Uma característica que também chama a atenção na Figura 5.13 é a repetibilidade dos perfis voltamétricos, já que os voltamogramas permanecem sobrepostos mesmo nos cinco ciclos. Este resultado mostra a excelente estabilidade e reversibilidade do sistema.

Para compreender as reações relacionadas aos processos de oxidação a_2 e redução c_2 da Figura 5.13, foram realizados voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de potenciais, conforme ilustrado na Figura 5.14.

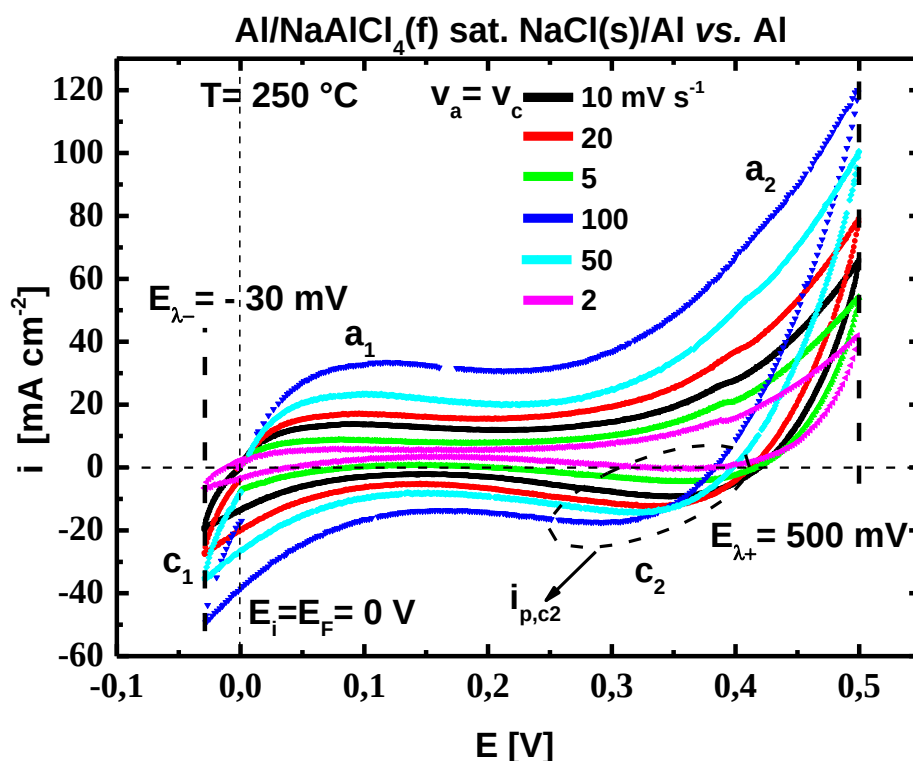
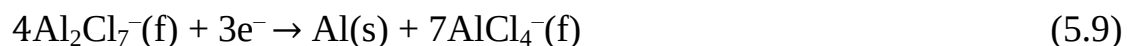
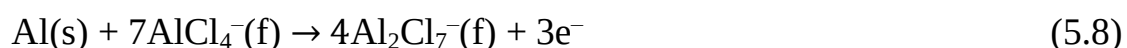


FIGURA 5.14 Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura de potenciais para a célula Al(s) | NaAlCl₄(f), NaCl(s) | Al(s) a 250 °C. $t_{\text{trat}} = 10$ min em OCP; $E_i = E_f = 0$ V vs. Al/AlCl₃; Área do ET de $\sim 1,5$ cm².

Como nesta figura o potencial de inversão na região de potenciais negativos dos voltamogramas é maior que aquele da Figura 5.13, as cargas elétricas associadas aos picos c_1 e a_1 são menores.

Claramente, os valores de densidade de corrente dos processos a_2 e c_2 aumentam com o aumento da velocidade de varredura de potenciais. Conforme apontado por KAN et al. (2010) e WANG et al. (2008) os processos a_2 e c_2 das Figura 5.13 e 5.14 estão associados às reações de formação e consumo da espécie iônica Al_2Cl_7^- , a partir das reações de oxidação e redução do Al na presença dos ânions AlCl_4^- , conforme as Equações 5.8 e 5.9, respectivamente.



Observa-se também na Figura 5.14 que as cargas elétricas envolvidas no processo a_2 são sempre maiores que aquelas do processo c_2 . Isto é bem visível no voltamograma obtido na velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} em que o processo c_2 praticamente não aparece, enquanto o processo a_2 está presente. Como também apontado por KAN et al. (2010) e WANG et al. (2008), isto ocorre porque o produto da reação de oxidação do processo a_2 (Al_2Cl_7^-) reage com os íons Cl^- presentes em excesso no eletrólito fundido, de acordo com a Equação 5.10.



A Figura 5.15 mostra a dependência da densidade de corrente do pico catódico c_2 com a velocidade de varredura e com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais (Equação de Randles–Sevcik). Como se observa, a representação de $i_{p,c2}$ vs. $v^{1/2}$ não apresenta um comportamento linear, indicando que a reação de redução do pico catódico c_2 não é controlada por difusão. Este resultado corrobora com a proposta de ocorrência da reação química representada pela Equação 5.10, em que há uma diminuição da concentração da espécie Al_2Cl_7^- no fundido, principalmente nas mais baixas velocidades de varredura de potenciais.

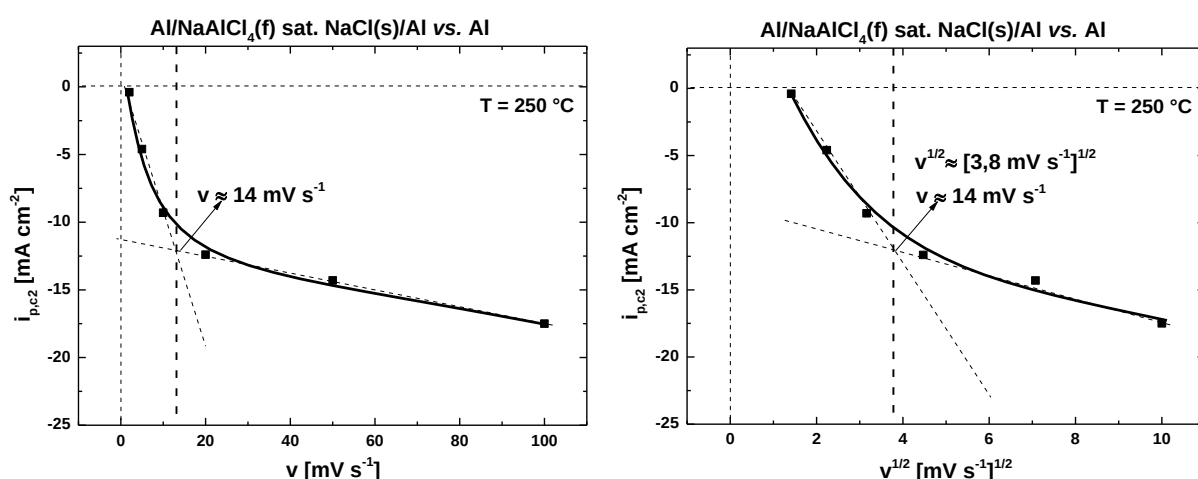


FIGURA 5.15 Densidade de corrente do pico catódico c_2 em função da: **(a)** velocidade de varredura e **(b)** raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais. Dados retirados da Figura 5.15.

5.1.4 - Conclusões Parciais

- A síntese do NaAlCl_4 via sublimação por meio de uma reação gás-sólido entre AlCl_3 e NaCl em um reator fechado a 185°C foi bem-sucedida, tendo apresentado um rendimento percentual de aproximadamente 92 %. O NaAlCl_4 produzido foi caracterizado por ponto de fusão, obtendo-se uma temperatura de $154 \pm 3^\circ\text{C}$. O espectro micro Raman do NaAlCl_4 sintetizado revelou uma única banda associada à espécie iônica AlCl_4^- ;
- A síntese do NaAlCl_4 via eletroquímica pela oxidação do Al numa célula de Na-Al também foi bem-sucedida. A aplicação de uma corrente de 120 mA produziu 0,286 g de NaAlCl_4 por hora de eletrólise. Os resultados obtidos com a caracterização do produto obtido foram similares àqueles do NaAlCl_4 obtido via sublimação;
- Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) na célula $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ a 250°C revelaram que o eletrodo de Al em $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ saturado com NaCl é um eletrodo de referência verdadeiro, pois o potencial de célula permaneceu próximo de zero e com pouca oscilação ao longo do tempo;
- Estudos galvanostáticos realizados na célula: $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ a 250°C demonstraram a formação de um eletrodepósito dendrítico de Al sobre o catodo também de Al;
- Estudos voltamétricos também realizados na célula: $\text{Al(s)} \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl(s)} \mid \text{Al(s)}$ a 250°C revelaram dois processos de oxidação e redução. O primeiro está associado aos processos de eletrodissolução (Equação 5.6) e eletrodeposição do Al (Equação 5.7). O segundo corresponde às reações de formação (Equação 5.8) e consumo da espécie iônica Al_2Cl_7^- (Equação 5.9), a partir das reações de oxidação e redução do Al na presença dos ânions AlCl_4^- , respectivamente.

5.2 - Obtenção do Eletrólito Sólido Planar de Na- β/β'' -alumina

Nesta seção são apresentados os resultados para a obtenção de pequenos discos planos do eletrólito sólido de Na- β/β'' -alumina (ESBA), discutindo aspectos da composição, caracterização morfológica e determinação da condutividade. Ao final os resultados obtidos são comparados com um ESBA comercial.

5.2.1 - Síntese de Zeta Aluminato de Lítio (LiAl_5O_8)

A obtenção do LiAl_5O_8 foi feita seguindo o procedimento descrito anteriormente no diagrama de blocos da Figura 4.5, item 4.3.1.

Para a análise dos difratogramas e identificação das fases dos materiais analisados, foi utilizada a base de dados de padrões de difração de raios X de pó mantido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD do inglês *International Center for Diffraction Data*). Esta base identifica os compostos através dos picos característicos descritos em arquivos de difração de pó, nomeados como PDF (do inglês *Powder Diffraction File*) seguido do número de identificação.

Para a identificação do LiAl_5O_8 foi utilizado o arquivo PDF 87-1278 da base de dados do ICDD. Outros arquivos PDFs também foram utilizados para analisar o difratograma de pó obtido para o ESBA (item 5.2.2), sendo eles: 72-628 para o Na_2CO_3 , 46-1212 para a α -alumina, 79-404 para o NaAlO_2 , 72-0587 para a Na- β -alumina e 19-1173 para a Na- β'' -alumina.

A Figura 5.16 apresenta o difratograma de pó do LiAl_5O_8 obtido após calcinação a 1260 °C por 2 h, espelhado com o difratograma de pó invertido do arquivo PDF 87-1278. Como se observa, os picos coincidem com os da base de dados ICDD, comprovando que a fase sintetizada é a do LiAl_5O_8 . Portanto, este sal foi utilizado como fonte de lítio para a obtenção da Na- β/β'' -alumina estabilizada com lítio.

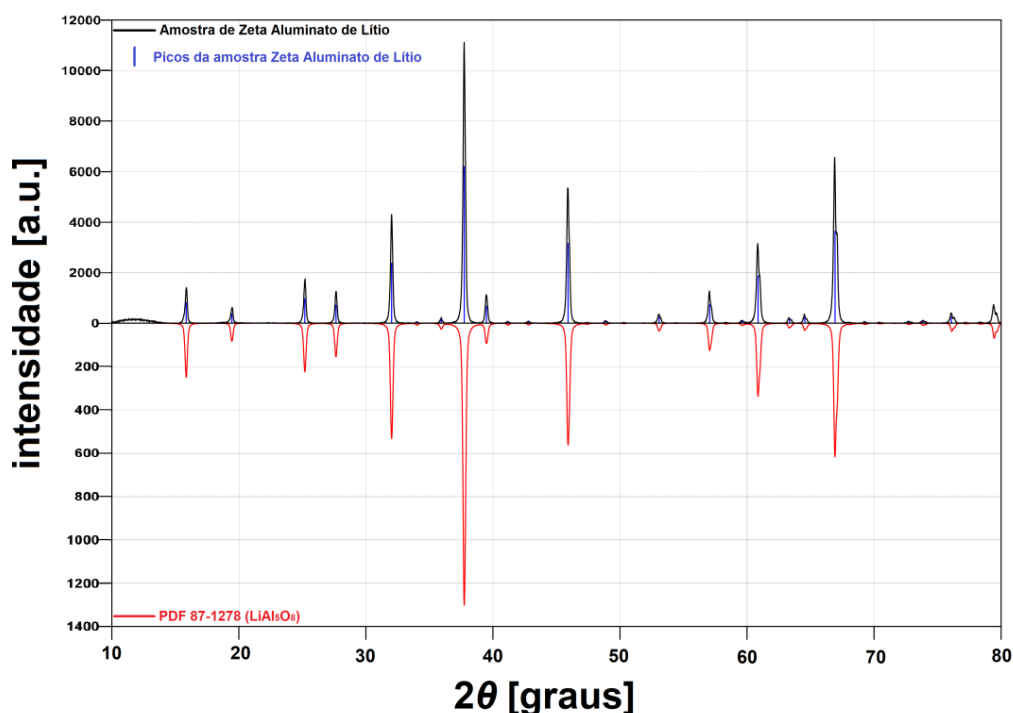


FIGURA 5.16 Difrátogramas de pó do zeta aluminato de lítio obtido após calcinação a 1260 °C por 2 h (parte superior) e do arquivo PDF 87-1278 da base de dados do ICDD (parte inferior).

5.2.2 - Síntese do Pó de Na-β/β"-alumina

O procedimento descrito anteriormente no diagrama de blocos da Figura 4.6, item 4.3.3 foi utilizado para a obtenção do pó de Na-β/β"-alumina.

Um ponto importante observado no procedimento de síntese da Na-β/β"-alumina foi a falta de detalhes nas referências consultadas (NONEMACHER, 2014; PEKARSKY e NICHOLSON, 1980) sobre a compactação da mistura homogeneizada dos reagentes Na₂CO₃, Al₂O₃ e LiAl₅O₈ durante a etapa de calcinação em cadinho fechado. De acordo com outros autores, esta compactação pode favorecer ou limitar a formação da fase Na-β"-alumina na reação de estado sólido a 1200 °C (LIN et al., 2010; LU et al., 2010; YOUNGBLOOD et al., 1978; HEINZ et al., 2021; FERTIG et al., 2022). A fim de verificar se há diferença no resultado final, duas bateladas com distintas compactações dos reagentes (pós precursores) foram empregadas durante o processo de calcinação para a obtenção do pó de Na-β/β"-alumina, conforme mostra a Figura 5.17. Na primeira batelada os pós precursores desaglomerados foram compactados manualmente no cadinho, utilizando uma espátula até

atingir uma densidade de $\sim 0,5 \text{ g cm}^{-3}$, enquanto na segunda os pós precursores desaglomerados foram adicionados no cadinho sem compactação, obtendo-se uma densidade de $\sim 0,2 \text{ g cm}^{-3}$.

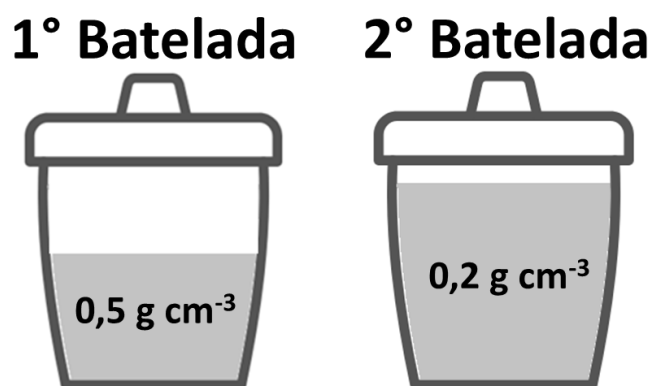


FIGURA 5.17 Representação esquemática das compactações dos pós precursores no interior de cadinhos fechados empregadas no processo de calcinação para a obtenção do pó de Na- β/β'' -alumina.

A Figura 5.18 mostra os difratogramas de pó obtidos para os produtos formados nas duas bateladas após calcinação a 1200°C por 2 h da mistura homogeneizada de Na_2CO_3 , Al_2O_3 e LiAl_5O_8 . Observa-se que foi detectada a presença dos precursores $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Na_2CO_3 e dos produtos Na- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Na- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos pós formados nas duas bateladas, demonstrando não ter ocorrido uma conversão total dos reagentes em Na- $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a calcinação. Além disso, foi detectada a fase do intermediário aluminato de sódio (NaAlO_2), que é altamente indesejada por ser higroscópica e não condutora de íons Na^+ .

A partir dos dados da Figura 5.19 e das equações 4.3 a 4.10 do item 4.3.3, calculou-se a taxa de conversão dos reagentes nos produtos Na- $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o teor das fases Na- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Na- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos pós calcinados nas duas bateladas realizadas; os resultados estão apresentados na Tabela 5.1. Observa-se que a primeira batelada (mais compactada) teve uma maior eficiência de conversão dos reagentes em Na- $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, com 92,5 %, quando comparada com 83 % de conversão obtida na segunda batelada (menos compactada). Além disso, o teor da fase Na- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi maior na primeira (78,2 %) do que na segunda batelada (73 %). Isso indica que pós precursores mais compactados na

calcinação levam à melhores resultados na obtenção da fase Na- β'' -Al₂O₃, que é a mais desejável por ser mais condutora.

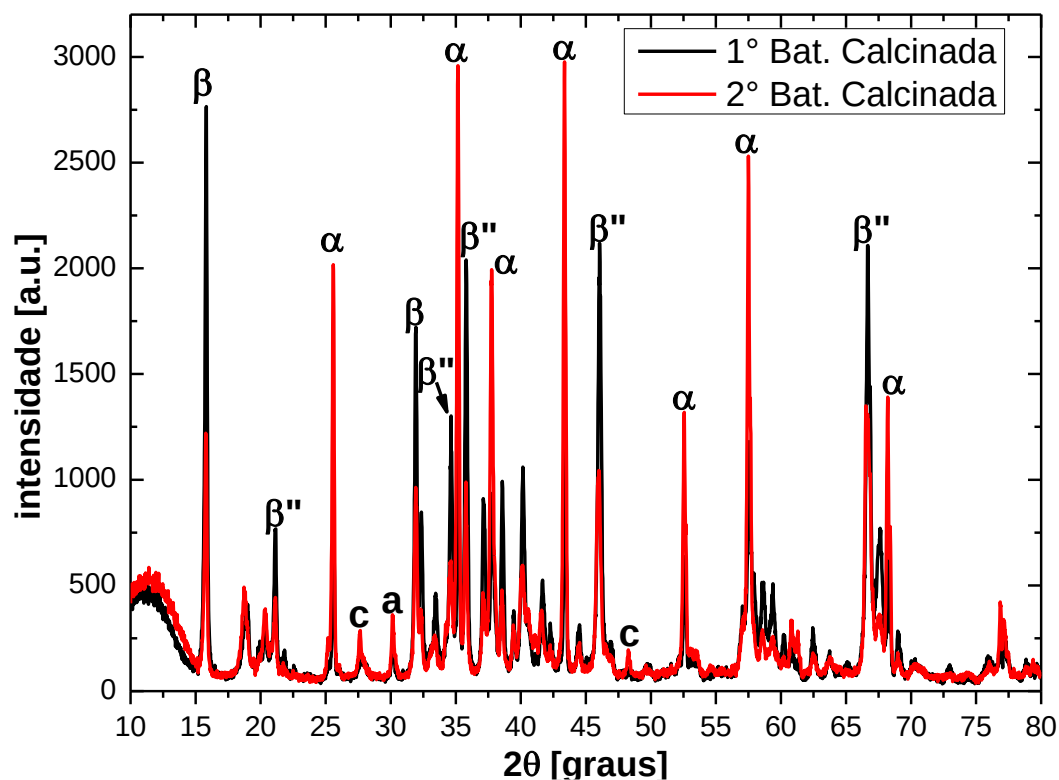


FIGURA 5.18 Difratomogramas de pó obtidos para o produto formado em duas bateladas após calcinação a 1200 °C por 2 h da mistura de Na₂CO₃, Al₂O₃ e LiAl₅O₈. 1ª batelada: reagentes compactados até densidade de ~0,5 g cm⁻³; 2ª batelada: reagentes não compactados com densidade de ~0,2 g cm⁻³. β = fase Na-β-Al₂O₃; β'' = fase β''-Al₂O₃; c = fase Na₂CO₃; α = fase α-Al₂O₃ e a = fase NaAlO₂.

TABELA 5.1 Taxa de conversão dos reagentes nos produtos Na-β/β''-Al₂O₃ e teor das fases Na-β-Al₂O₃ e Na-β''-Al₂O₃ nos pós calcinados nas duas bateladas realizadas.

Amostra	Conversão (%)	α-Al ₂ O ₃ (%)	NaAlO ₂ (%)	Na-β (%)	Na-β'' (%)
1° Batelada Calcinada	92,5	5,3	2,2	21,8	78,2
2° Batelada Calcinada	83,0	13,4	3,6	27,8	73,0

Os resultados da Figura 5.19 e Tabela 5.1 também indicam que, durante o processo de calcinação, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) presente na mistura dos pós precursores foi em sua maioria decomposto em CO_2 (Equação 2.20), enquanto os íons Na^+ foram incorporados na estrutura cristalina do óxido de alumínio (alumina), formando as fases $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, não houve perda significativa de óxido de sódio por evaporação, o que poderia resultar na diminuição do teor da fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os resultados obtidos nas duas bateladas com distintas compactações dos reagentes (pós precursores) empregadas no processo de calcinação para a obtenção do pó de $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ estão de acordo com a literatura (LIN et al., 2010; LU et al., 2010; HEINZ et al., 2021; FERTIG et al., 2022). Isto porque na batelada com maior compactação as partículas reagentes tem maior contato entre si, promovendo uma maior área de transporte de massa e, consequentemente, maiores valores de taxas de conversão na reação de estado sólido a 1200 °C.

Um ponto importante na etapa de calcinação da mistura dos reagentes é a ausência do precursor Na_2CO_3 nos produtos $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois se o disco a verde prensado ainda contiver excesso deste reagente e seguir para a sinterização, haverá liberação do gás CO_2 , levando a um aumento da porosidade dos discos.

Dos resultados obtidos, verificou-se que pós-precursores mais compactados no cadinho durante a calcinação resultam em bateladas com maiores valores de taxa de conversão nos produtos $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de produtos com maior teor da fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Portanto, é recomendável, além da maior compactação dos precursores, aumentar ligeiramente o tempo de calcinação, a fim de se obter maiores valores da taxa de conversão da reação em estado sólido a 1200 °C, já que esta temperatura não deve exceder 1250 °C, quando tem início a sublimação do óxido de sódio (Na_2O) produto da decomposição do Na_2CO_3 (Equação 2.20). É importante ressaltar que o tempo de calcinação não deve ser prolongado demais, pois pode resultar no crescimento excessivo dos grãos. Este crescimento pode, por sua vez, dificultar o processo de sinterização, levando à formação de discos menos densos, mais frágeis e porosos.

5.2.3 - Obtenção dos Discos Sinterizados de Na- β/β'' -alumina

Os pós obtidos nas calcinações da primeira e segunda bateladas foram conformados por prensagem uniaxial e isostática até 200 MPa e sinterizados, seguindo o procedimento apresentado anteriormente no item 4.3.2.

Todas as amostras após sinterização a 1600 °C/20 min + 1475 °C/2 h apresentaram empenamento, obtendo-se discos curvados com ângulo de $\sim 7^\circ$, como mostra a imagem da Figura 5.19. A princípio o empenamento se deve a gradientes de densificação que ocorrem na prensagem uniaxial e que não são homogeneizados na prensagem isostática e também a possíveis gradientes de temperatura nos cadinhos e na base do forno.

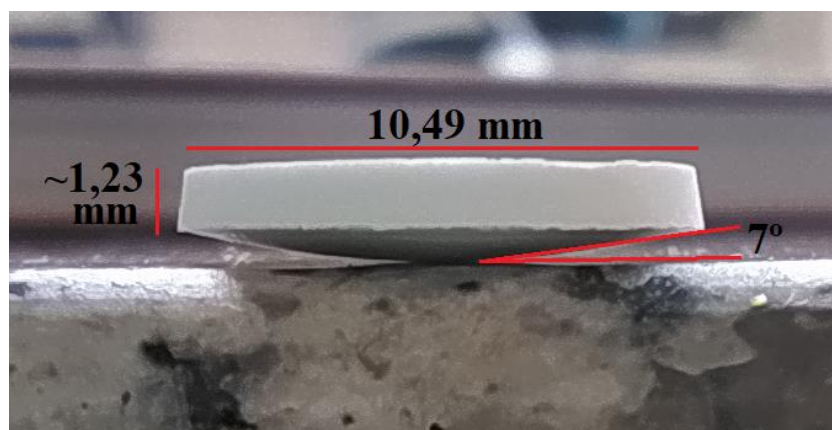


FIGURA 5.19 Imagem de um disco sinterizado de Na- β/β'' -alumina apoiado sobre a borda de uma mesa plana de mármore.

Para corrigir o problema de empenamento dos discos deve-se aplicar uma menor pressão possível na prensagem uniaxial, obtendo-se um corpo a verde com forma de disco plano e só então submeter à prensagem isostática; isto leva à obtenção de discos sem gradientes de densidade. Na sinterização deve-se configurar o cadinho, pós de base e discos dentro do forno de forma a receber o calor homogeneamente para não gerar gradiente de temperatura.

Cabe aqui um breve comentário. Infelizmente, a única prensa isostática disponível na região apresentou falhas após as duas bateladas realizadas durante a pandemia, impossibilitando o avanço dos trabalhos

experimentais. Os discos prensados devem ser sinterizados o mais breve possível e transportados até um forno disponível para a sinterização a 1600 °C, o que também não é facilmente encontrado em curtas distâncias.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos de densidade aparente e grau de compactação para os discos sinterizados de Na- β/β'' -alumina, em que A refere-se à primeira batelada e B à segunda batelada.

TABELA 5.2 Resultados obtidos de densidade aparente e grau de compactação para os discos sinterizados de Na- β/β'' -alumina; A refere-se à primeira batelada e B à segunda batelada.

Amostra	Massa após prensagem (g)	Massa após sinterização (g)	Variação de massa (%)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Grau de Compactação (%)	Porosidade (%)
1A	0,289	0,274	-5,19	2,708	83	17
2A	0,289	0,271	-6,23	2,680	82	18
3A	0,290	0,273	-5,86	2,681	82	18
1B	0,288	0,274	-4,86	2,707	83	17
2B	0,288	0,269	-6,60	2,543	78	22
3B	0,284	0,270	-4,93	2,601	80	20
4B	0,287	0,274	-4,53	2,580	79	21

Na Tabela 5.2 nota-se que os discos perderam em média aproximadamente 5,5 % de massa durante a sinterização, provavelmente devido a liberação de CO₂ da decomposição do Na₂CO₃ remanescente da calcinação e, também, por vaporização de Na₂O na alta temperatura de sinterização utilizada (1600 °C/20 min). Isto pode explicar também o aumento do teor da fase Na- β'' -Al₂O₃ após a sinterização dos discos, conforme mostra a Tabela 5.1.

A densidade média aparente dos discos obtidos nas duas bateladas foi de aproximadamente 2,65 g cm⁻³. Como a densidade teórica da Na- β/β'' -Al₂O₃ é de 3,26 g cm⁻³ (NONEMACHER, 2014), pode-se calcular a densificação ou grau de compactação, resultando em ~81 % em média. Este resultado revela que os discos apresentaram uma elevada quantidade de poros (~19 % em média), o que é um problema para aplicações como eletrólitos sólidos de baterias, pois tais poros podem ser transpassantes (de uma extremidade a outra), gerando caminhos livres para passagem de materiais ativos fundidos através do eletrólito sólido. Além disso, estes poros representam espaços vazios no ESBA, diminuindo a condutividade aos íons Na⁺.

5.2.4 - Determinação das Fases Na- β e β'' -alumina via DRX

Amostras dos discos sinterizados nas duas bateladas foram trituradas enquanto imersas em álcool isopropílico, a fim de evitar a absorção de água da atmosfera. Depois de triturados, os pós foram imediatamente secos a 140° C por 2 h em estufa, resfriados até a temperatura ambiente em dessecador e levados para análise por DRX. Os resultados estão apresentados na parte inferior da Figura 5.20.

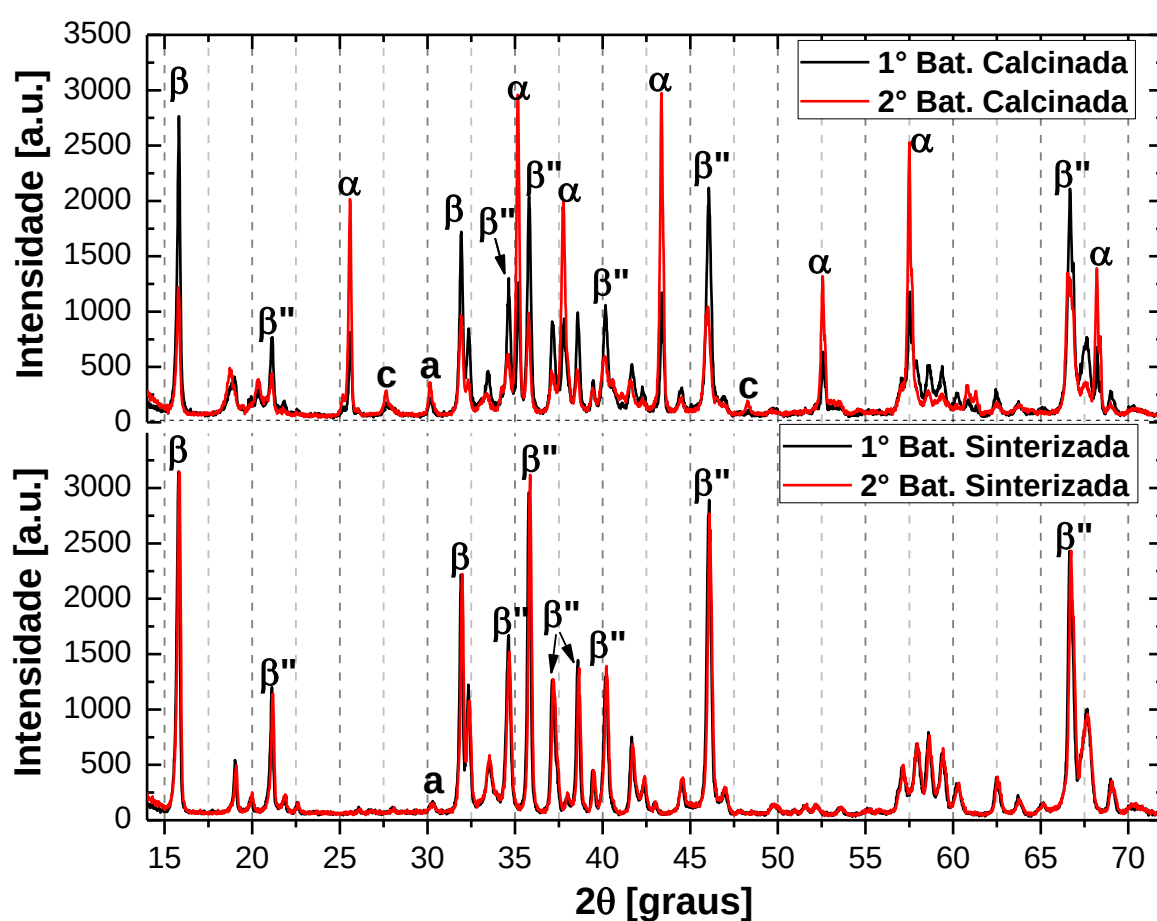


FIGURA 5.20 **Imagem superior:** Difrátogramas de pó obtidos para o produto formado em duas bateladas após calcinação a 1200 °C por 2 h da mistura de Na₂CO₃, Al₂O₃ e LiAl₅O₈. 1ª batelada: reagentes compactados até densidade de ~0,5 g cm⁻³; 2ª batelada: reagentes não compactados com densidade de ~0,2 g cm⁻³. **Imagem inferior:** Difrátogramas de pó obtidos para as amostras dos discos triturados após sinterização a 1600 °C. β = fase Na- β -Al₂O₃; β'' = fase β'' -Al₂O₃; c = fase Na₂CO₃; α = fase α -Al₂O₃ e a = fase NaAlO₂.

Nota-se na parte inferior da Figura 5.20 que os picos referentes às fases Na_2CO_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ desaparecem após a sinterização, indicando que houve uma completa transformação dos reagentes remanescentes em produtos para as duas bateladas. Já o teor da fase intermediária de NaAlO_2 diminuiu para valores menores que 2 %, como mostrado na Tabela 5.3. Depois da sinterização, os valores do teor das fases $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultaram parecidos nas duas bateladas, demonstrando que o processo de sinterização conclui a conversão dos reagentes em $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 5.21 apresenta os difratogramas da Figura 5.20 no intervalo do ângulo 2θ de 30° a 50° , a fim de se observar em mais detalhes os picos característicos das fases $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e calcular seus teores a partir das equações 4.3 a 4.10 no item 4.3.3. Para fins comparativos, a Tabela 5.3 lista estes teores após a calcinação e após a sinterização dos discos. Além dos teores das fases β e β'' , esta tabela também apresenta os teores das fases Al_2O_3 e NaAlO_2 . Por exemplo, a amostra calcinada na primeira batelada apresentou 5,3 % de Al_2O_3 , 2,2 % de NaAlO_2 e taxa de conversão dos reagentes em $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 92,5 %; deste 21,8 % são da fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 78,2 % da fase $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

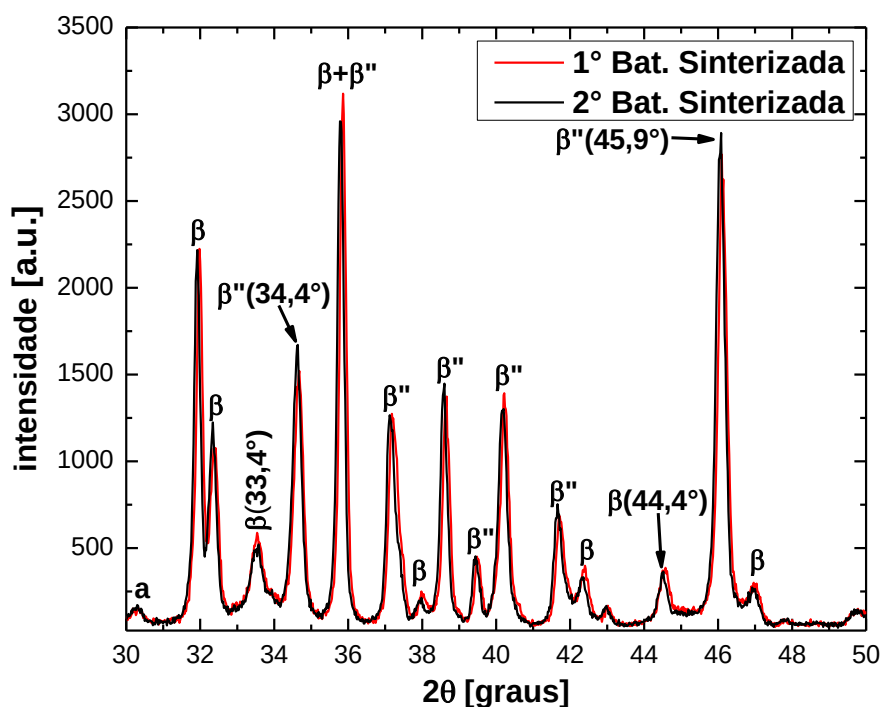


FIGURA 5.21 Difratogramas da Figura 5.20 no intervalo do ângulo 2θ de 30° a 50° . β = fase $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; β'' = fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$; c = fase Na_2CO_3 ; α = fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a = fase NaAlO_2 .

TABELA 5.3 Taxa de conversão dos reagentes nos produtos Na- β/β'' -Al₂O₃ e teor das fases Na- β -Al₂O₃ e Na- β'' -Al₂O₃ nos pós calcinados nas duas bateladas realizadas e nos pós dos discos sinterizados e triturados.

Processo	Fase β (%)	Fase β'' (%)	Fase α - Al ₂ O ₃ (%)	Fase NaAlO ₂ (%)	Conversão (%)
1º Bat. Calcinada	21,8	78,2	5,3	2,2	92,5
2º Bat. Calcinada	27,8	73,0	13,4	3,6	83
1º Bat. Sinterizada	19,7	80,3	0	1,7	98,3
2º Bat. Sinterizada	22,7	77,3	0	1,5	98,5

Com o auxílio do *software Search match* foi analisada a compatibilidade dos difratogramas de pó obtidos para as amostras dos discos triturados após sinterização nas duas bateladas. Os picos mostraram-se sobrepostos em relação ao ângulo 2θ e apresentam uma pequena diferença de altura. Como o *software* identifica as fases pelos valores do ângulo 2θ de cada pico, o resultado foi o mesmo para as amostras das duas bateladas. O *software* apresentou compatibilidade de 71 % com o arquivo PDF 82-4620 (Na_{1,77}Li_{0,385}Al_{10,23}O₁₇) com equivalência de 70 dos 78 picos característicos e 64 % de compatibilidade com o arquivo PDF 84-1715 (Na_{1,6}Li_{0,34}Al_{10,66}O₁₇) com equivalência de 65 dos 76 picos característicos. Vale lembrar que a fase selecionada neste trabalho é a Na_{1,72}Li_{0,302}Al_{10,66}O₁₇ com um valor intermediário de sódio em relação aos dois arquivos PDF citados.

A presença de uma pequena quantidade de NaAlO₂ (<2%) observada nos discos sinterizados está muito provavelmente relacionada à composição dos contornos de grão, como apontado por alguns autores (FERGUS, 2012; LI et al., 2023; FERTIG et al., 2022). Os contornos de grão atuam como regiões fracamente compactadas e propensas a concentrar defeitos, o que os tornam suscetíveis à segregação de impurezas e à formação de fases intergranulares. A presença de NaAlO₂ é uma ocorrência inevitável nos ESBA sintetizados pela reação convencional de estado sólido e tem um impacto significativo na diminuição da condutividade dos íons Na⁺ nos ESBA.

5.2.5 - Caracterização Morfológica da Na- β/β'' -alumina via MEV

Para as análises por MEV do pó da Na- β/β'' -alumina após calcinação, uma pequena quantidade do pó foi adicionada sobre uma fita adesiva de carbono no porta amostras do microscópio e pressionada com uma espátula para fixação, seguida do depósito de ouro por *sputtering*. No caso dos discos sinterizados, estes foram fraturados e as análises por MEV foram feitas sobre a fratura com um depósito fino de ouro. Como as regiões de contorno de grãos são mais frágeis, a fratura ocorre no contorno de grão e revela os grãos da amostra.

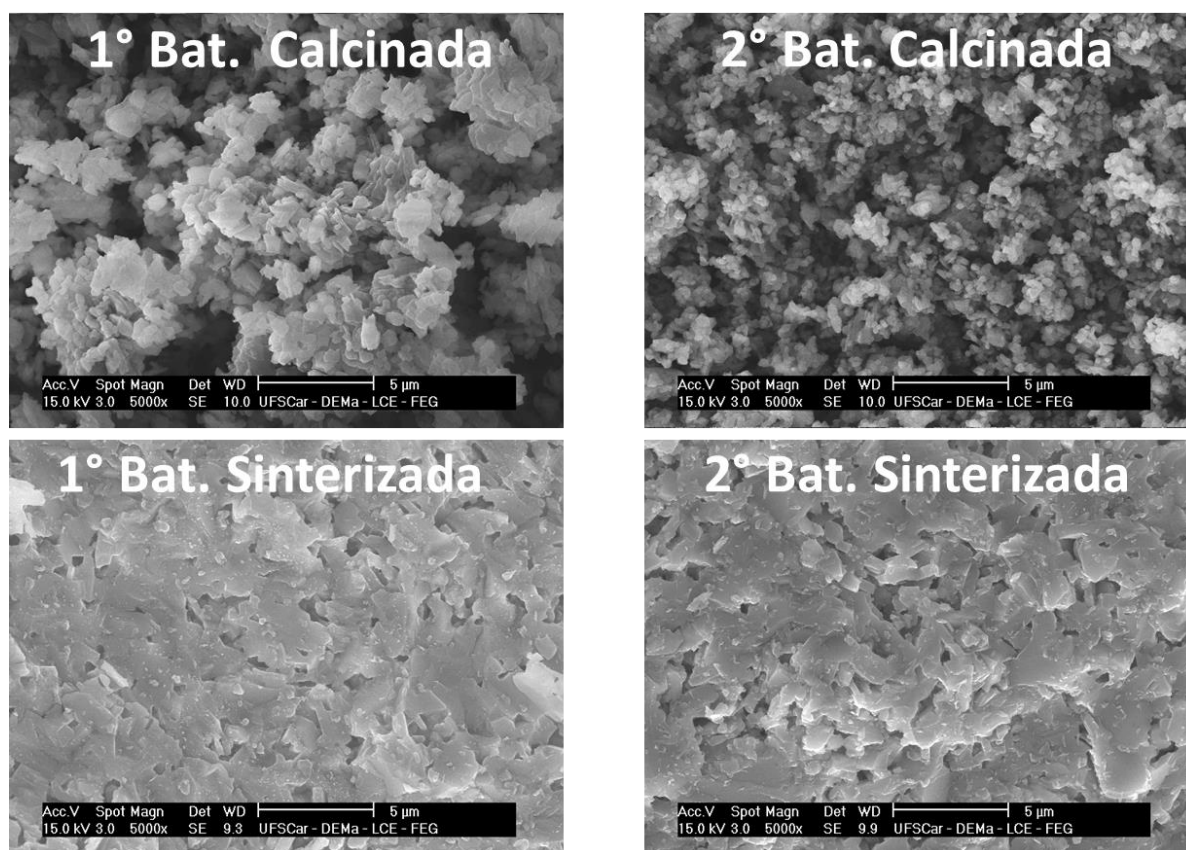


FIGURA 5.22 Imagens de MEV obtidas para amostras da Na- β/β'' -alumina da primeira e segunda bateladas calcinadas (1200 °C/2 h) e sinterizadas (1600 °C/20 min +1475 °C/2 h).

A Figura 5.22 mostra as imagens de MEV obtidas para amostras da Na- β/β'' -alumina da primeira e segunda bateladas calcinadas (1200 °C/2 h) e sinterizadas (1600 °C/20 min +1475 °C/2 h). Observa-se que a microestrutura

apresenta grãos finos com geometria planar (formato de placas) com dimensão entre 0,5 e 5 μm para todas as amostras (calcinadas e sinterizadas). A amostra da primeira batelada calcinada (com maior compactação no cadinho durante calcinação) apresentou um leve crescimento de grãos em relação àquela da segunda batelada. Já nas amostras sinterizadas, é possível observar uma grande quantidade de poros intergranulares, concordando com os resultados de porosidade aparente que mostraram 19 % de poros em média.

Não foram observados grãos alongados na faixa de 100 a 150 μm , que podem ocorrer durante a sinterização de misturas de óxidos e que tornam os discos sinterizados frágeis devido à microestrutura duplex (matriz de grãos finos com grãos alongados).

Devido à quantidade de poros, não foram realizadas medidas quantitativas de dureza dos discos sinterizados, pois são necessários ajustes no processamento para aumentar a densificação, diminuir a porosidade e, conseqüentemente, aumentar a dureza. Mesmo assim, os discos sinterizados apresentaram boa dureza, pois ao caírem de uma altura de ~ 50 cm sobre uma superfície rígida (testes qualitativos) não quebraram. Desta forma, puderam ser submetidos às medidas de condutividade.

5.2.6 - Determinação da Condutividade da Na- β/β'' -alumina via EIS

Comparada com as técnicas de medidas de corrente contínua (CC), as medidas de impedância em corrente alternada (CA) por EIS em ESBA pode distinguir as contribuições à condutividade iônica dos grãos, dos contornos de grãos e das reações interfaciais, especialmente em baixas temperaturas devido às diferentes respostas em frequência da polarização dos grãos e dos contornos de grãos, como apresentado por WENZEL et al. (2016) que realizaram medidas de EIS de um ESBA na temperatura de -40 °C, conforme Figura 5.23.

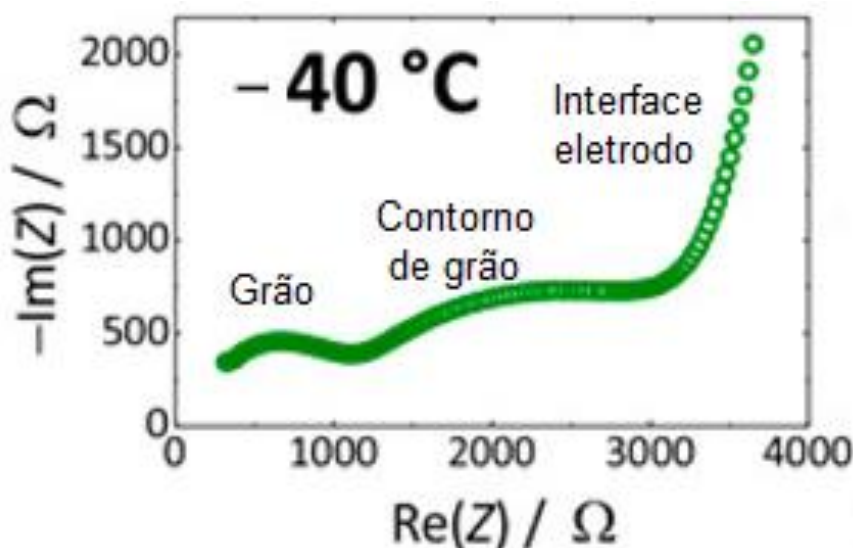


FIGURA 5.23 Representação de Nyquist de medidas de EIS de um ESBA realizada na temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Figura adaptada de WENZEL et al., 2016.

Segundo RAIHAN et al. (2015), os mecanismos de polarização de eletrólitos sólidos cerâmicos como o ESBA podem ser classificados como: polarização molecular, interfacial, eletrônica e iônica/atômica, conforme mostrado na Figura 5.24.

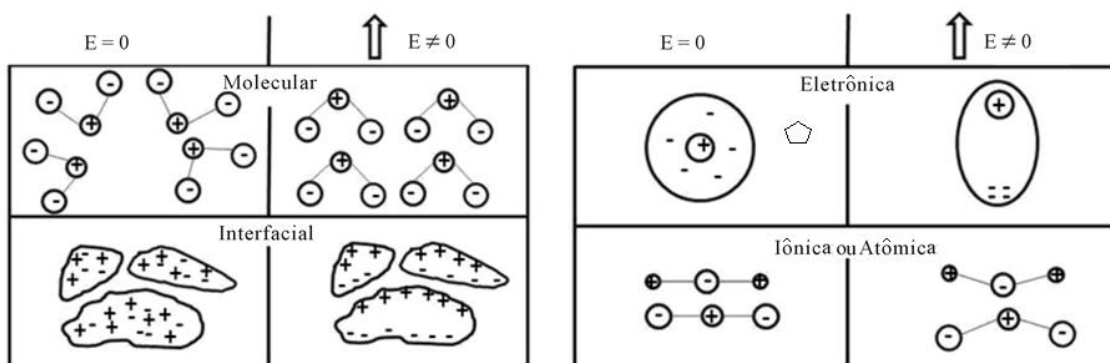


FIGURA 5.24 Mecanismos de polarização em eletrólitos sólidos cerâmicos. Figura adaptada de RAIHAN et al., 2015.

Devido ao seu pequeno valor de dipolo elétrico, as polarizações eletrônica e iônica/atômica respondem rapidamente às alterações no campo elétrico e podem ser observadas nas regiões de alta frequência das medidas de EIS. Estas polarizações são atribuídas à contribuição dos grãos em que íons

móveis portadores de carga se encontram; em algumas cerâmicas com condutividade mista podem ocorrer elétrons livres, não sendo o caso dos ESBA.

Por outro lado, a polarização molecular requer mais tempo para responder ao campo elétrico alterado devido a um dipolo maior e não é observada na região de altas frequências nas medidas de EIS, mas sim nas regiões de frequências médias, sendo atribuída à contribuição dos contornos de grãos, onde as fases secundárias segregam como, por exemplo, a fase NaAlO_2 e impurezas no ESBA.

Com maior dipolo, a polarização interfacial possui tempo de resposta mais longo e só é observada em baixa frequência nas medidas de EIS, sendo atribuída às reações redox na interface entre o eletrodo e o eletrólito.

Devido à relação entre a atividade dos dipolos e a temperatura, os mecanismos de polarização também variam com a temperatura. A atividade dos dipolos é maior em temperaturas mais elevadas, resultando em uma resposta mais rápida ao campo elétrico alterado e, portanto, uma frequência maior é necessária para observar os diferentes mecanismos de polarização em altas temperaturas. Além disso, a atividade dos dipolos varia entre diferentes eletrólitos, levando a diferentes frequências de observação dos mecanismos de polarização, mesmo em temperaturas iguais.

Embora seja desafiador determinar a faixa de frequência específica dos grãos, dos contornos de grãos e da interface eletrodo/eletrólito nas medidas de EIS devido ao efeito da temperatura e dos materiais, a seguinte sequência de observações para eletrólitos sólidos policristalinos é aceita de altas para baixas frequências: grão $\rightarrow$ contorno de grão $\rightarrow$ interface eletrodo/eletrólito.

A condutividade iônica do ESBA é influenciada pelo transporte de íons Na^+ através dos grãos e dos contornos de grãos. Com base em medidas de EIS, os valores de resistência dos grãos, contornos de grãos e interface eletrodo/eletrólito podem ser obtidos ajustando-se um circuito equivalente, conforme ilustrado na Figura 5.25.

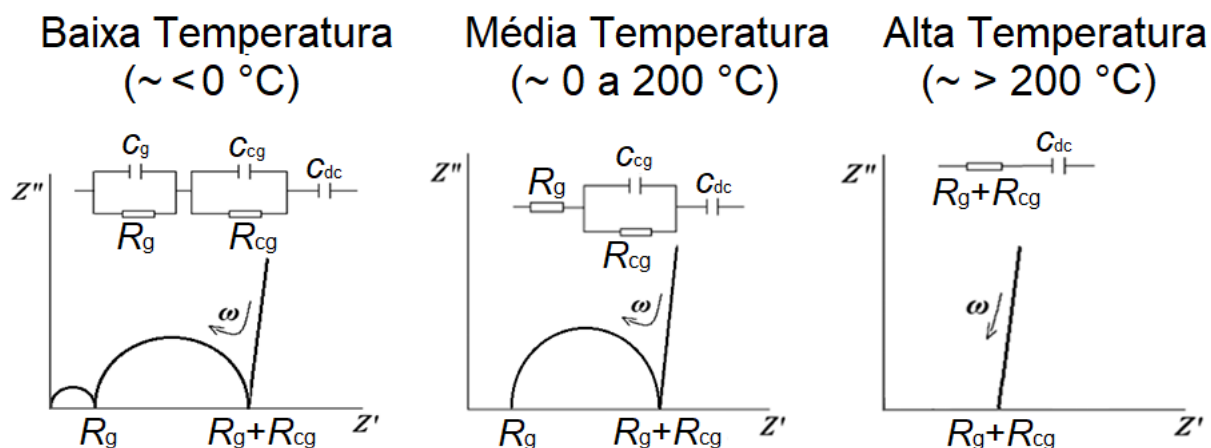


FIGURA 5.25 Diagramas esquemáticos da representação de Nyquist e os circuitos equivalentes usados para ajustar as medidas de EIS para um ESBA em diferentes temperaturas; C é a capacitância, R a resistência e ω a frequência angular em Hz. Os subscritos g, cg e dc significam grão, contorno de grão e dupla camada elétrica, respectivamente. A seta indica a direção de aumento da frequência.

A condutividade iônica é então calculada, usando-se a Equação 4.17 ($\sigma = l/RA$ ou $\sigma = FG/R$) em que σ é a condutividade iônica, R a resistência total (grão mais contorno de grão), l/A o fator geométrico (FG) da amostra em que A é a área geométrica e l a espessura.

A Figura 5.25 mostra diagramas esquemáticos da representação de Nyquist e os circuitos equivalentes usados para ajustar as medidas de EIS para um ESBA em diferentes temperaturas. Em baixas temperaturas, em que os valores de resistência do grão e do contorno do grão são elevados, espera-se a observação de dois semicírculos, sendo o primeiro em alta frequência associado à contribuição do grão, enquanto o segundo em frequência média à contribuição do contorno de grão do ESBA. A linha com inclinação $\geq 45^\circ$ em baixa frequência representa a contribuição da interface entre o eletrodo e a superfície do ESBA.

No caso dos discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados (ESBA) em duas bateladas no presente trabalho, foram realizadas medidas de EIS em diferentes temperaturas. Estas medidas foram obtidas em discos polidos com lixas de carbetto de silício até granulação 1200 e com depósitos de ouro realizados por *sputtering* (eletrodos bloqueantes de Au). Os discos submetidos às medidas foram os aqueles da Tabela 5.2 nomeados como 2A e 4B. A Figura

5.26 apresenta três exemplos de representações de Nyquist das medidas de EIS obtidas, em diferentes temperaturas, para discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados (ESBA) em duas bateladas.

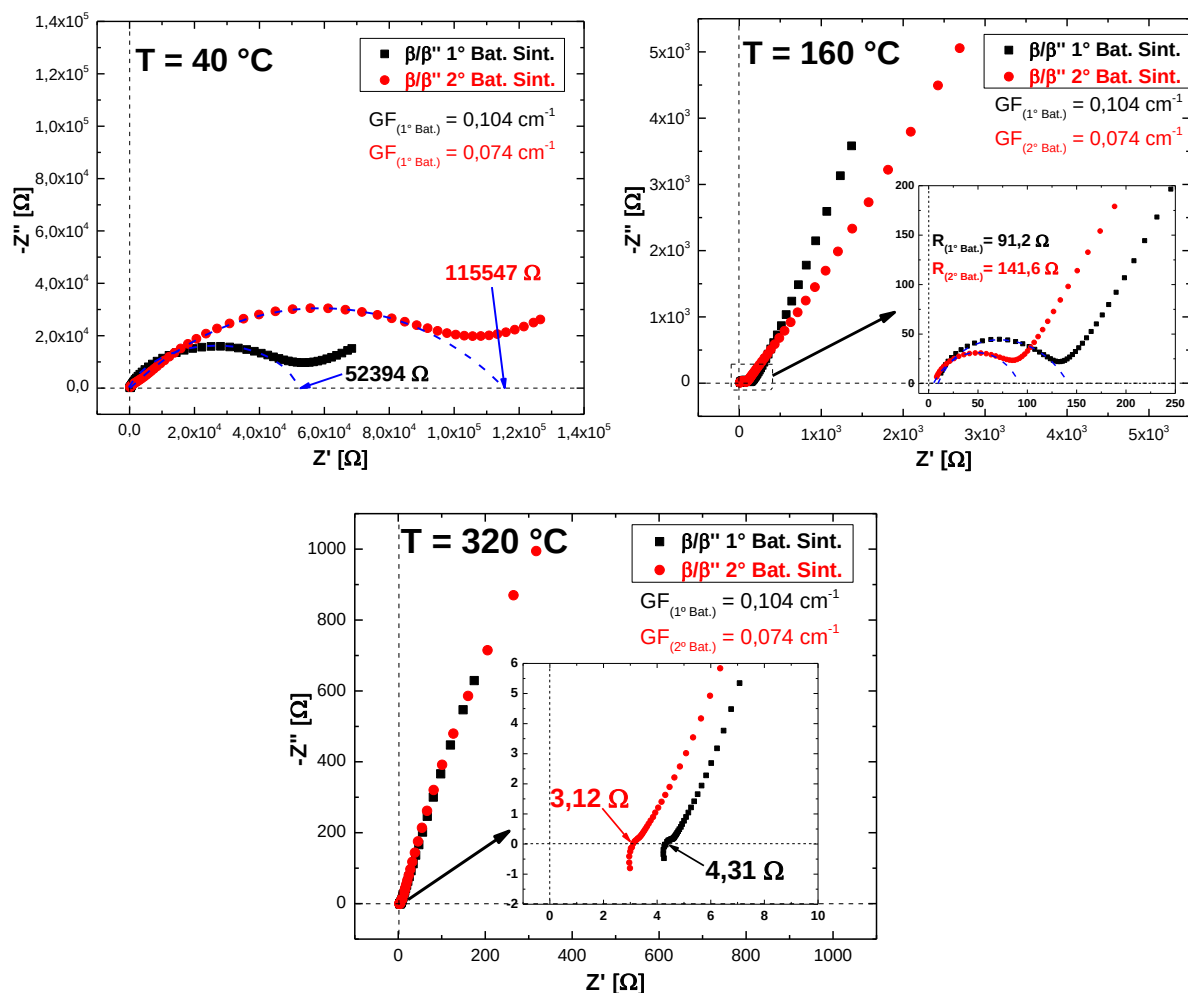


FIGURA 5.26 Representações de Nyquist das medidas de EIS obtidas, em diferentes temperaturas, para discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados (ESBA) em duas bateladas. Frequências de 10 MHz até 5 Hz e um sinal alternado (CA) com amplitude de 300 mV pico a pico sobreposto ao potencial de circuito aberto (CC) igual a zero.

Observa-se na Figura 5.26 que à medida que a temperatura aumenta, a resistência total (do grão e do contorno do grão) diminui, tendo em conta que a resistividade do grão é menor que a do contorno de grão. Isto ocorre devido à fusão dos semicírculos do grão e do contorno do grão, transformando o espectro em um único semicírculo seguido de uma linha inclinada de $\sim 45^\circ$, que representa a contribuição da interface entre o eletrodo e a superfície do disco de

Na- β/β'' -alumina. Nestes casos, é impossível diferenciar a resistência do grão da resistência do contorno do grão, pois nestas temperaturas só se observa o semicírculo do contorno de grão.

Na temperatura de 320 °C, a resistência do contorno do grão diminui consideravelmente e o semicírculo se funde com a linha inclinada de $\sim 45^\circ$. Como o semicírculo desaparece, não é possível diferenciar a resistência do grão da resistência do contorno do grão. Neste caso, o ponto de intersecção do espectro de impedância com o eixo real, Z' é atribuído à soma da resistência do grão e do contorno do grão.

As medidas de EIS em distintas temperaturas são utilizadas para o cálculo da energia de ativação do processo de transporte dos íons Na^+ no ESBA e ajudam a compreender o efeito da temperatura nos valores de impedância das fases presentes, além de auxiliar na interpretação dos circuitos equivalentes utilizados nos ajustes dos espectros. A Figura 5.27 ilustra a representação de Arrhenius obtida a partir dos valores de resistência calculados a partir dos espectros de EIS da Figura 5.26. Claramente, a representação do logaritmo da condutividade total não é linear com o inverso da temperatura absoluta, sugerindo que há uma mudança no mecanismo de transporte dos íons Na^+ em temperaturas acima e abaixo de $\sim 188^\circ\text{C}$, indicada pelo ponto de intersecção das duas linhas retas tracejadas.

Conforme sugerido por HEINZ et al., 2021, a mudança no coeficiente angular da Figura 5.27 ocorre porque em temperaturas inferiores $\sim 188^\circ\text{C}$ a condutividade iônica está limitada pelo transporte dos íons Na^+ no contorno de grão, uma vez que os grãos monocristalinos de Na- β/β'' - Al_2O_3 exibem maiores valores de condutividade iônica. Acima de $\sim 188^\circ\text{C}$, o mecanismo de transporte limitante muda para um cenário em que a resistência do grão desempenha um papel mais significativo do que a resistência do contorno de grão, resultando na redução no valor da energia de ativação (E_a) e no aumento da condutividade total do disco cerâmico sólido.

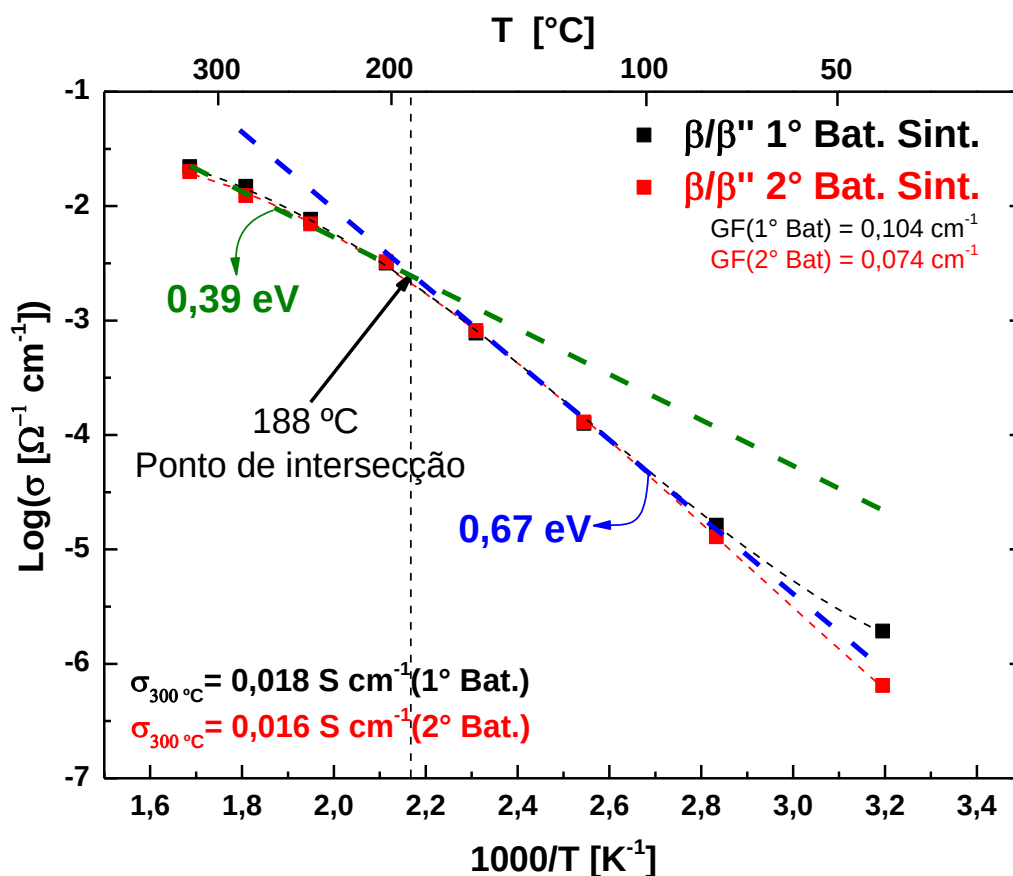


FIGURA 5.27 Representação de Arrhenius obtida a partir dos valores de resistência calculados dos espectros de EIS da Figura 5.26. Os valores de coeficiente angular calculados correspondem à energia de ativação, E_a .

A Figura 5.28 mostra a representação de Arrhenius da Figura 5.27 juntamente com a representação da microestrutura de cerâmicas policristalinas, indicando as regiões da primeira em que o grão e o contorno de grão determinam a condutividade dos íons Na^+ na $\text{Na-}\beta/\beta''$ -alumina, respectivamente.

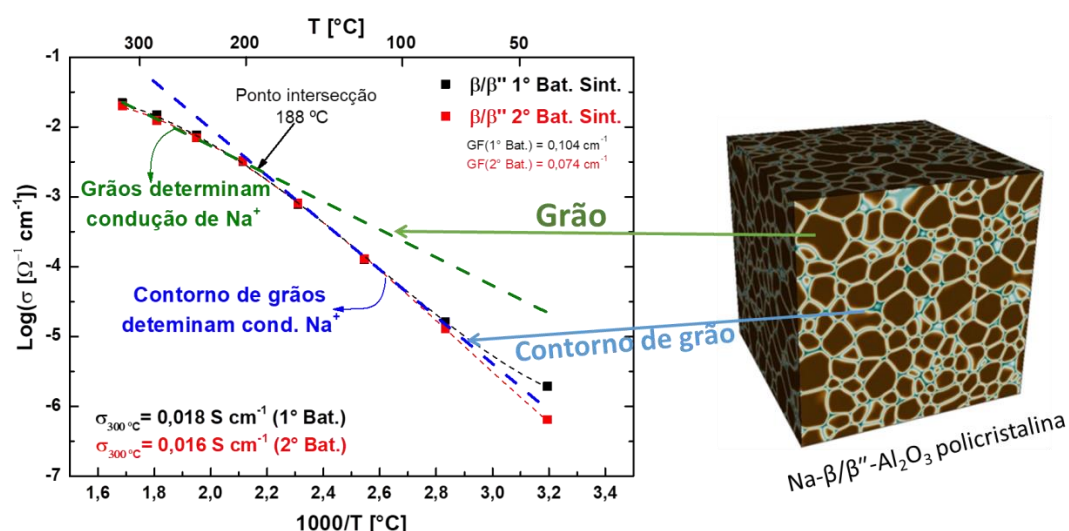


FIGURA 5.28 Representação de Arrhenius da Figura 5.27 juntamente com a representação da microestrutura de cerâmicas policristalinas. As setas indicam as regiões em que o grão e o contorno de grão determinam a condutividade dos íons Na^+ na Na- β/β'' -alumina.

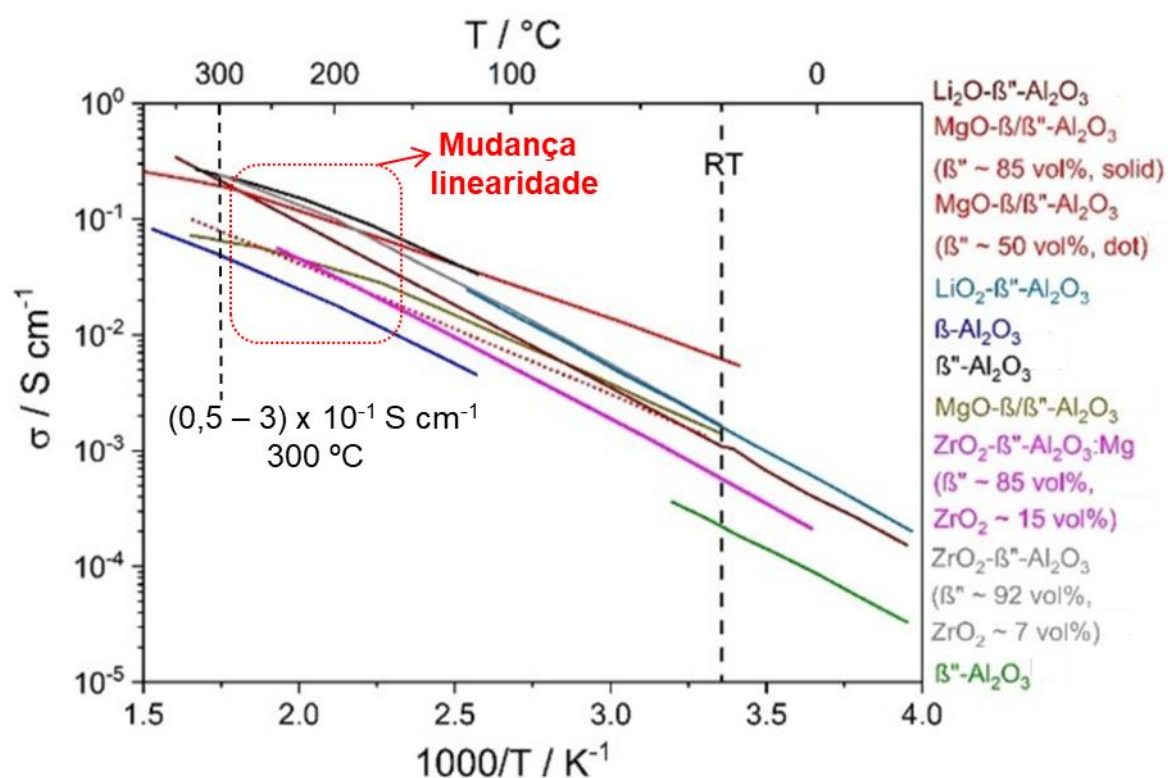


FIGURA 5.29 Representação de Arrhenius de diferentes amostras de Na- β/β'' -aluminas puras ou estabilizadas (dopadas) com diferentes elementos. A região delimitada por linhas pontilhadas destaca a região de desvio da linearidade observada para alguns ESBA. Figura adaptada de MA e TIETZ, 2020.

Como mostra a Figura 5.27, os valores de energia de ativação, E_a para os discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados (ESBA) tanto na primeira quanto na segunda batelada são 0,67 eV e 0,39 eV acima e abaixo de 188 °C, respectivamente. Na literatura os valores de E_a para a Na- β/β'' -alumina policristalina variam de 0,2 a 0,4 eV (LIN et al., 2010; HEINZ et al., 2021; FERTIG et al., 2022). Os maiores valores de E_a encontrados com relação à literatura podem ser devido à alta porosidade dos discos de Na- β/β'' -alumina produzidos (19 % de poros em média), sendo que na literatura os discos de ESBA possuem porosidade inferior a 5 %. A alta porosidade também pode ser responsável pelo menor valor de condutividade iônica a 300 °C obtido neste trabalho ($0,017 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, de acordo com a Figura 5.27), sendo que na literatura esse valor varia de 0,05 a $0,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.29).

5.2.7 - Caracterização da Na- β/β'' -alumina Comercial

Após os trabalhos realizados para obtenção e caracterização dos discos Na- β/β'' -alumina em duas bateladas, foi possível entender que vários parâmetros dos processos realizados necessitam de ajustes ou estudos posteriores para se obter melhores resultados com discos sintetizados, tais como: maior teor da fase Na- β'' -alumina, menores concentrações da fase NaAlO₂, menor porosidade e, conseqüentemente, maior dureza. Isto levaria a um desvio do objetivo central deste trabalho que é estudar, do ponto de vista químico e eletroquímico, as interfaces da célula de Na-Al, especialmente os processos de transferência de carga na interface Na(f) | Na- β/β'' -Al₂O₃(s). De qualquer forma, todo o trabalho para obtenção e caracterização dos discos de Na- β/β'' -alumina produzidos permitiu um grande avanço no entendimento deste material, principalmente em relação às suas propriedades morfológicas e sua influência nos valores de condutividade iônica.

Para retomar o objetivo central desta tese, discos comerciais de Na- β/β'' -alumina foram adquiridos para a realização dos experimentos eletroquímicos. Para fins comparativos, as mesmas medidas de EIS realizadas com os discos produzidos foram também realizadas, nas mesmas condições experimentais, com um disco comercial de Na- β/β'' -alumina. A Figura 5.30 compara as representações de Arrhenius para ambas os discos. Segundo o fabricante, o disco comercial é dopado com Li e Zr e contém 90 a 95 % da fase

Na- β'' -alumina, menos que 1 % da fase NaAlO_2 , além de porosidade menor que 2 %. As características completas do disco comercial estão apresentadas no Apendice F.

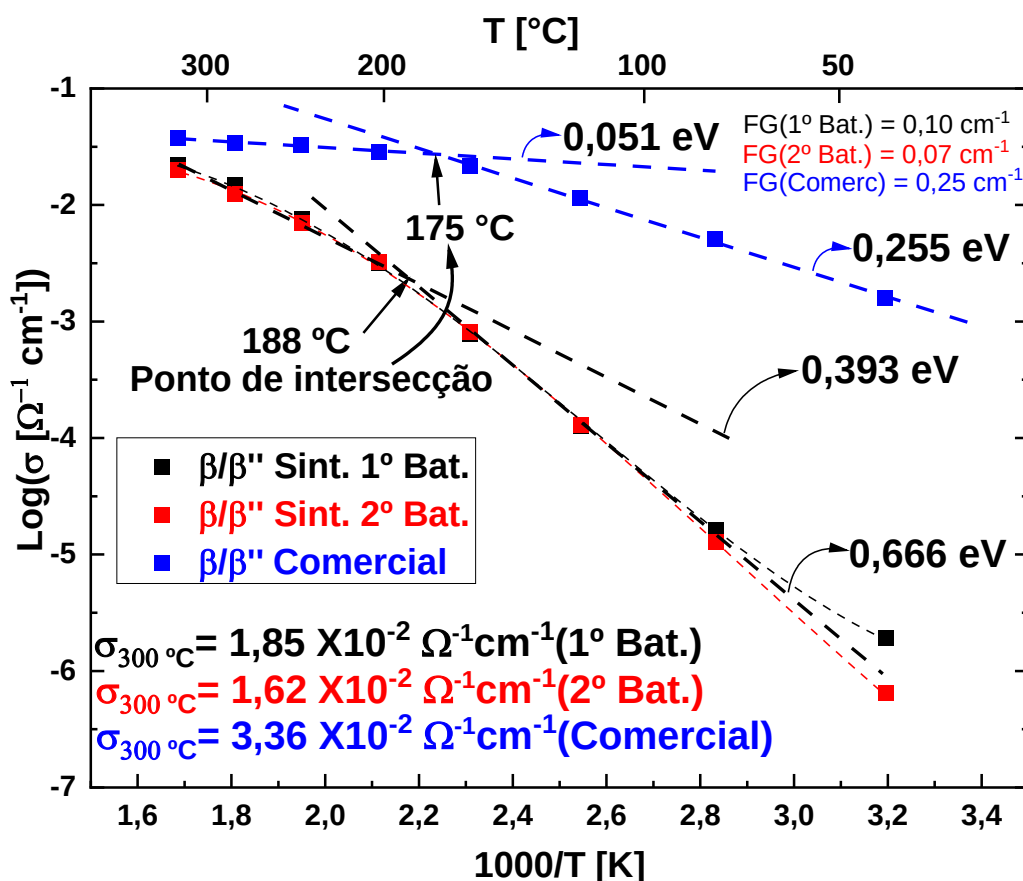


FIGURA 5.30 Representação de Arrhenius para os discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados nas duas bateladas e para o disco comercial de Na- β/β'' -alumina.

Na Figura 5.30 fica evidente que o disco comercial de Na- β/β'' -alumina possui propriedades superiores, principalmente em temperaturas menores. O valor da condutividade iônica a 300 °C ($3,36 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) é o dobro do valor médio calculado para os discos produzidos nas duas bateladas ($1,74 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). No entanto, a maior diferença está nos valores de energia de ativação. O ponto de intersecção das linhas retas tracejadas relacionadas à uma mudança no mecanismo de transporte dos íons Na^+ diminui de $\sim 188^{\circ}\text{C}$ para $\sim 175^{\circ}\text{C}$. Acima destes valores de temperatura, o valor de E_a diminui de 0,392 para 0,051 eV, enquanto abaixo diminui de 0,666 para 0,255 eV.

A redução significativa dos valores de E_a e o aumento dos valores de condutividade iônica para o disco comercial de Na- β/β'' -alumina devem possivelmente a três fatores principais:

- 1- Menor quantidade da fase NaAlO_2 no disco comercial ($\sim 1\%$) do que nos discos produzidos ($1,6\%$), principalmente nas temperaturas abaixo do ponto de intersecção das linhas retas tracejadas. Como já mencionado, a presença da fase NaAlO_2 é inevitável nos ESBA sintetizados pela reação de estado sólido convencional, podendo ser encontrada ao longo dos contorno de grãos. Assim, considera-se que a resistência da fase NaAlO_2 constitui a principal contribuição à resistência do contorno de grão e do ESBA como um todo;
- 2- Maior quantidade da fase Na- β'' -alumina no disco comercial ($90-95\%$) do que nos discos produzidos ($77-80\%$) nas temperaturas acima do ponto de intersecção das linhas retas tracejadas. Isto implica em um maior valor de condutividade iônica dos íons Na^+ e um menor valor de E_a , pois a fase Na- β -alumina é menos condutora. Outro aspecto é que o disco comercial apresenta maiores tamanhos de grãos, como observado na Figura 5.31. Apesar disto, YOUNGBLOOD et al., 1978 sugerem que o efeito do tamanho de grão na condutividade iônica é menos significativo do que a concentração da fase mais condutora (β'');
- 3- Menor porosidade do disco comercial ($<2\%$) do que dos discos produzidos ($17-22\%$). As imagens de MEV da Figura 5.32 revelam claramente que os discos de Na- β/β'' -alumina sinterizados neste trabalho possuem bem mais poros intergranulares que o disco comercial.

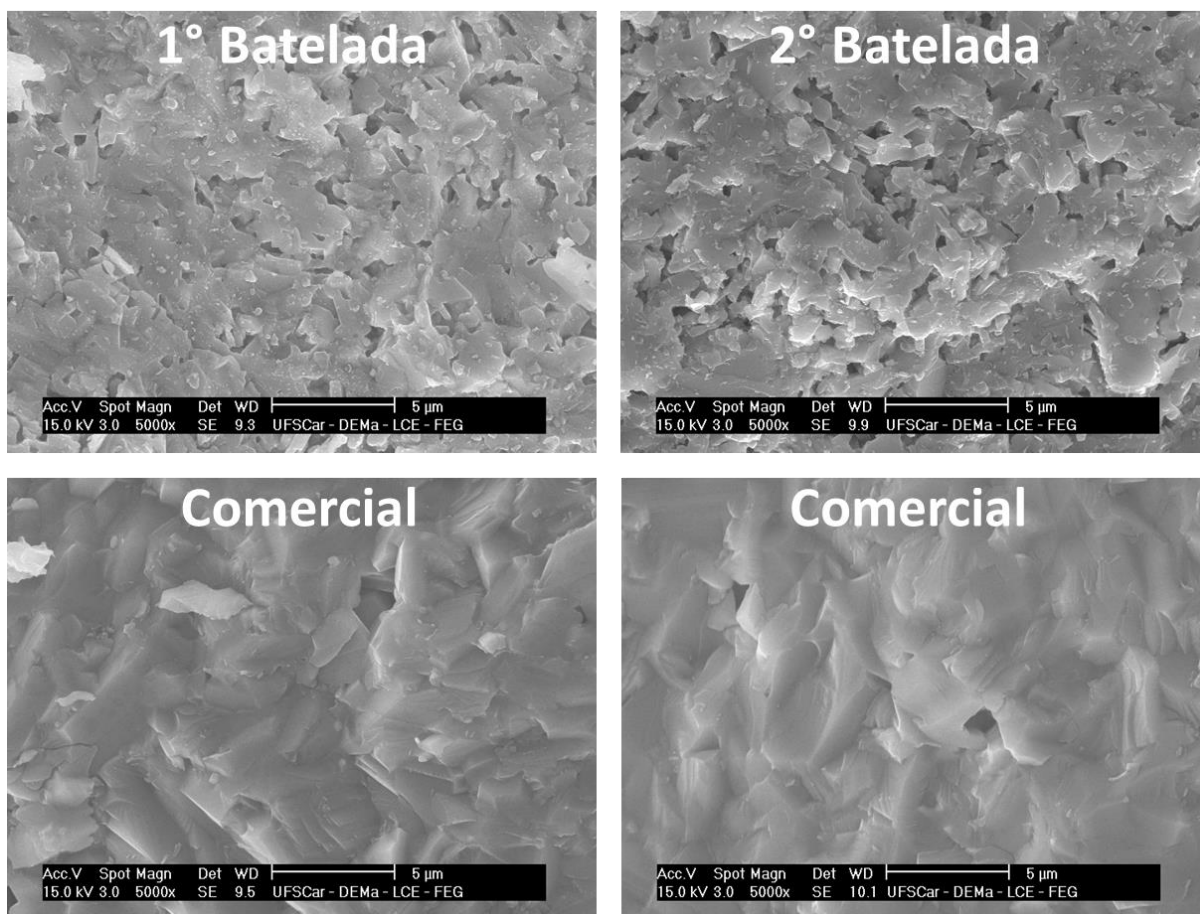


FIGURA 5.31 Imagens de MEV das superfícies fraturadas dos discos de Na- β/β'' -alumina produzidos e comercial.

5.1.8 - Conclusões Parciais

- Pós de Na- β/β'' -Al₂O₃ estabilizados com lítio foram produzidos por reação em estado sólido a 1200 °C por 2 h a partir da mistura de óxidos precursores sem e com compactação (duas bateladas);
- Ambos os pós de Na- β/β'' -Al₂O₃ produzidos apresentaram a presença da fase intermediária e indesejável de NaAlO₂, tendo sido um pouco maior para a mistura de óxidos precursores sem compactação;
- Discos de ~10,5 mm de diâmetro e ~1,2 mm de espessura de eletrólito sólido cerâmico foram produzidos após sinterização dos pós de Na- β/β'' -Al₂O₃ a 1600 °C por 20 min e 1475 °C por 2 h, tendo apresentado um valor médio de porosidade de 19 % e empenamento;

- Os discos de Na- β/β'' -Al₂O₃ sinterizados apresentaram praticamente os mesmos teores de Na- β/β'' -Al₂O₃ em ambas as bateladas realizadas, sendo em média ~79 % da fase Na- β'' -Al₂O₃ e ~21 % de fase Na- β -Al₂O₃;
- Análises feitas por EIS em diferentes temperaturas permitiram determinar os valores de condutividade iônica dos íons Na⁺ e de energia de ativação para o transporte destes íons nos discos de Na- β/β'' -Al₂O₃ produzidos nas duas bateladas e comercial. Os valores de condutividade iônica calculados a 300 °C foram de $1,74 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $3,36 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para os discos produzidos e comercial, respectivamente. As representações de Arrhenius revelaram duas retas relacionadas a uma mudança no mecanismo de transporte dos íons Na⁺, que se cruzaram em 188 °C e 175 °C para os discos produzidos e comercial, respectivamente. Os valores de E_a acima e abaixo destas temperaturas foram, respectivamente de 0,393 eV e 0,667 eV, e 0,051 e 0,255 eV e;
- Os discos de Na- β/β'' -Al₂O₃ produzidos nas duas bateladas e comercial apresentaram porosidade bem diferentes, sendo entre 17 a 22 % para os primeiros e menor que 2% para o segundo (fornecido pelo fabricante).

5.3 - Molhabilidade do Na(f) sobre a Na-β/β''-alumina

Para que as reações de oxirredução ocorram na superfície do eletrólito sólido de Na-β/β''-alumina é necessário recobri-lo com uma camada condutora que atue como coletora de corrente. Essa camada também deve ser porosa para permitir o fluxo do Na(f) durante as reações de carregamento e descarregamento da célula de Na-Al.

Outra propriedade desejável para esta camada é que ela seja sodiofílica, ou seja, que tenha uma boa adesão e coesão com o Na(f), permitindo uma boa molhabilidade do Na(f) sobre o ESBA. Caso contrário, surge uma resistência na interface, gerando um sobrepotencial que pode limitar as reações eletroquímicas.

Existem vários materiais promissores para recobrir a superfície do eletrólito sólido de Na-β/β''-alumina, a estratégia do grupo foi produzir uma camada ambientalmente correta e com materiais abundantes. Para isto, o ponto de partida foi o trabalho de LANDMANN et al., 2020, que aplicaram sobre a superfície do ESBA uma tinta composta por negro de acetileno e o aditivo hexametafosfato de sódio ($\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$) dispersados em uma mistura de solventes seguido de tratamento térmico a 280 °C por 1 h. Água e isopropanol numa dada proporção foram utilizados pelos autores como solventes para formação de uma tinta estável contendo o negro de acetileno (bom condutor eletrônico) e o tensoativo hexametafosfato de sódio (HMFS) (Figura 5.32).

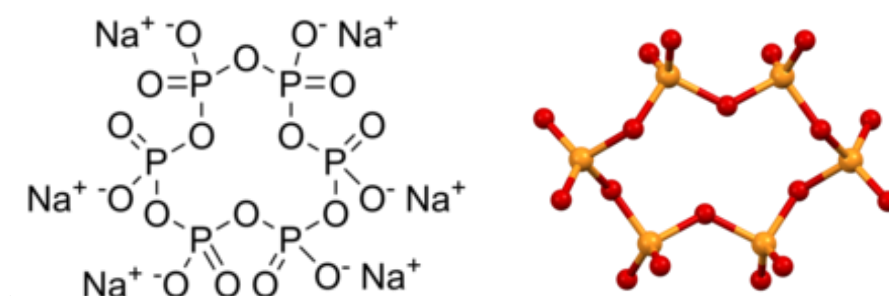


FIGURA 5.32 Fórmula estrutural do hexametafosfato de sódio (HMFS).

O hexametafosfato de sódio é um sal branco com ponto de fusão de 628 °C, solúvel em água e que sofre hidrólise. Tem uma ampla variedade de

aplicações em indústrias, inclusive como aditivo alimentar (GREENWOOD e EARNSHAW, 2012).

Não há na literatura uma descrição de como o HMFS atua melhorando a molhabilidade do Na(f) sobre o ESBA quando utilizado como aditivo na camada porosa de carbono. Porém é possível inferir, pela estrutura da molécula (apresentada na Figura 5.32) e pelas propriedades químicas do HMFS, que os íons sódio ligados ao hexametáfosfato por forças íon-dipolo atuem diminuindo a tensão superficial do Na(f). Porém, estudos físico-químicos são necessários para se compreender as interações entre a camada porosa de carbono contendo o HMFA sobre o ESBA e o Na(f).

A Tabela 5.4 apresenta a composição e a ordem de adição dos componentes da tinta utilizada. Após adicionar o HMFS em água ultrapura Milli-Q[®] a 25 °C em um tudo de ensaio, foi necessário 1 h de agitação para dissolver completamente o HMFS. Em seguida, foi adicionado o isopropanol seguido por mais 10 min de agitação. Só então foi adicionado o negro de acetileno, mantendo-se a dispersão sob agitação por mais 15 min para homogeneização. Com isto, obteve-se uma tintura escura com viscosidade aparente relativamente alta, que foi aplicada sobre o ESBA.

TABELA 5.4 Composição e ordem de adição dos componentes da camada condutora de negro de acetileno com o aditivo de hexametáfosfato de sódio.

Componente	Composição (% m/m)	Ordem de adição
H ₂ O	27	1º
Hexametáfosfato de Sódio	11	2º
Isopropanol	55	3º
Negro de Acetileno	7	4º

Se a mistura de água, HMFS e isopropanol após agitação é mantida em repouso por 15 min, observa-se o aparecimento de duas fases (Figura 5.33), sendo uma mais densa (Fase B) com ~15 % do volume total da mistura. Por isto, a mistura deve ser sempre realizada sob agitação até a adição de todos os seus constituintes. Imediatamente antes da aplicação sobre o ESBA, o tubo de ensaio contendo a tinta também deve ser agitado manualmente por pelo menos 10 min.

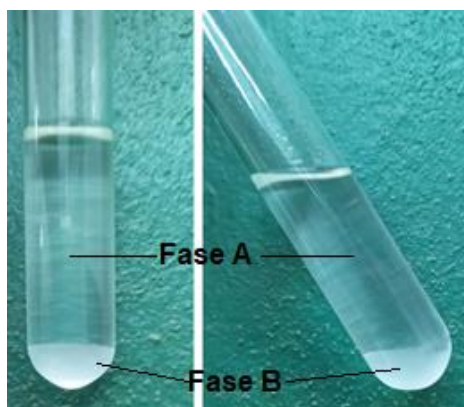


FIGURA 5.33 Imagens de um tubo de ensaio contendo a mistura de HMFS, água e isopropanol em repouso após agitação.

5.3.1 - Caracterização do Negro de Acetileno

Há diversos tipos de negro de acetileno encontrados no mercado. A Figura 5.34 mostra uma imagem de MEV do pó de negro de acetileno. Utilizando o *software ImageJ* foi determinado que o tamanho das partículas varia, em sua maioria, de 50 a 100 nm com um valor médio de ~70 nm.

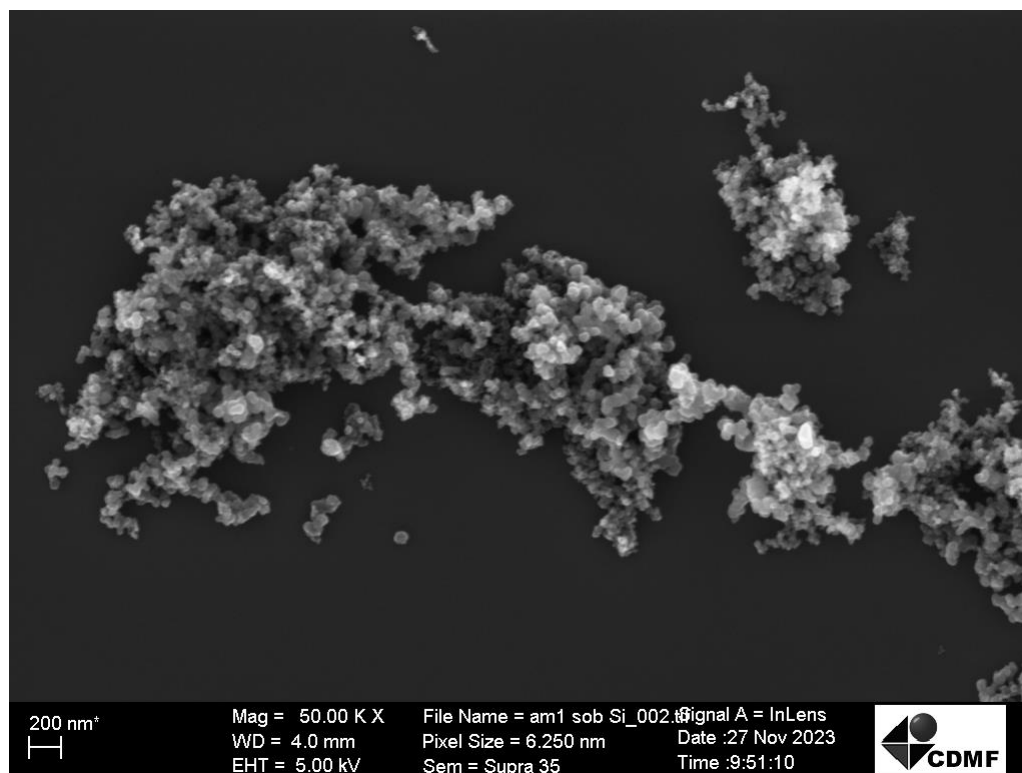


FIGURA 5.34 Imagem de MEV do pó de negro de acetileno utilizado.

Devido aos distintos processos de produção, o negro de acetileno pode conter diferentes grupos funcionais ligados nas extremidades da rede cristalina das partículas. A Figura 5.35 apresenta os grupos funcionais mais frequentes encontrados na superfície de partículas de negro de acetileno em meios aquosos ácido ou básico.

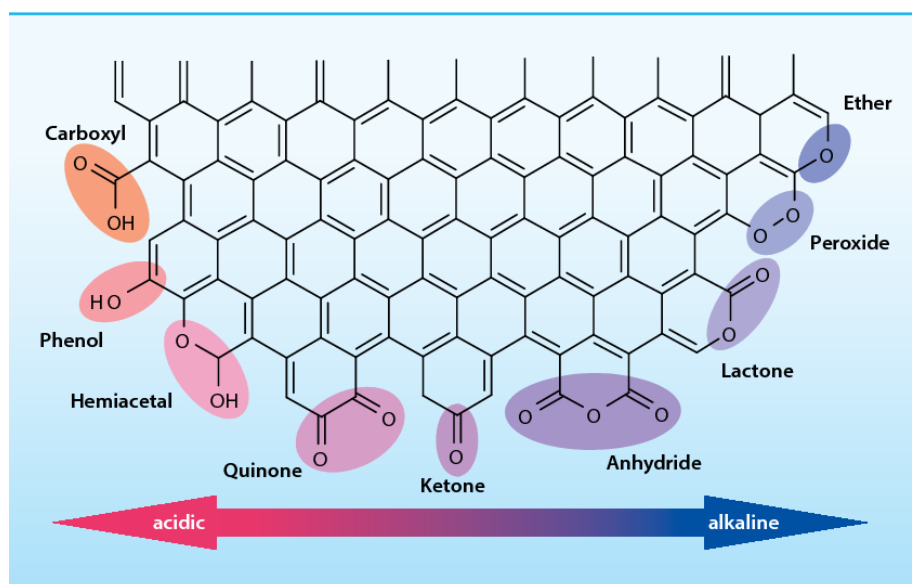


FIGURA 5.35 Grupos funcionais mais frequentes encontrados na superfície de partículas de negro de acetileno em meios aquosos ácido ou básico. Adaptado de Kharisov e Kharissova, 2019.

Como a tinta com negro de acetileno aplicada sobre o ESBA passa por um tratamento térmico em mufla a 280 °C por 1 h, foram realizadas medidas de DSC e TGA do negro de acetileno, a fim de verificar possíveis mudanças de fase ou degradação quando em contato com oxigênio do ar na temperatura do tratamento térmico.

A Figura 5.36 apresenta medidas simultâneas de DSC e TGA do negro de acetileno em atmosferas inerte de N₂ e de ar. Observa-se que não há mudanças de fase e nem degradação do negro de acetileno em atmosfera inerte até 800 °C; em atmosfera de ar, modificações relacionadas à decomposição do negro de acetileno ocorrem a partir de ~500 °C bem acima da temperatura do tratamento térmico da tinta aplicada sobre o ESBA. Com isso, pode-se afirmar que não há mudanças nas partículas de negro de acetileno durante o tratamento térmico para sua secagem e adesão sobre a Na-β/β"-alumina.

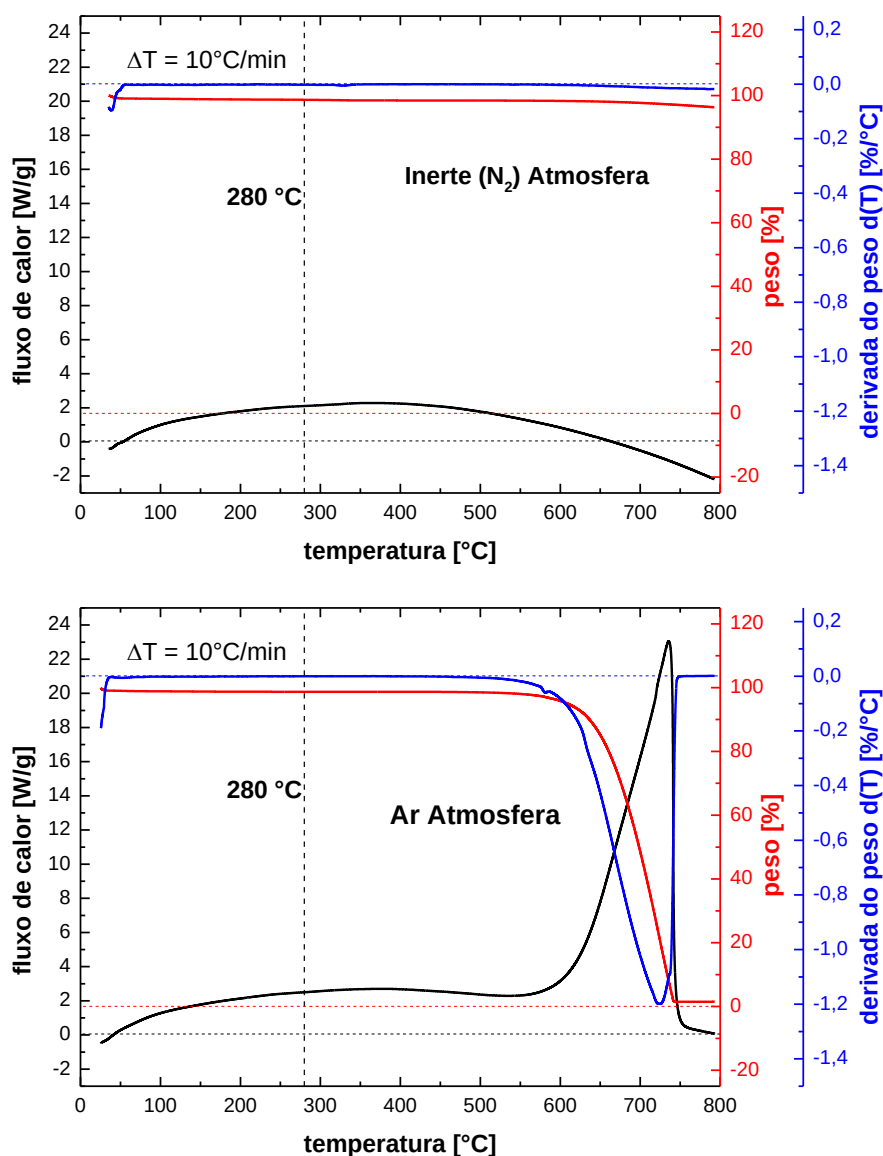


FIGURA 5.36 Medidas simultâneas de DSC e TGA do negro de acetileno em atmosfera inerte de N_2 (acima) e em atmosfera de ar (abaixo).

5.3.2 - Obtenção e Caracterização da Tinta Condutora Porosa de Negro de Acetileno

É importante mencionar que a camada condutora deve ser aplicada e imediatamente levada a uma mufla para tratamento térmico a 280°C por 1 h para evitar que as fases $\text{Na-}\beta/\beta''$ -alumina degradem em contato com a água e, também, para sua cura. Com isto, obtém-se uma camada com boa adesão sobre o ESBA e completa evaporação dos solventes.

Uma das possíveis formas de se aplicar a camada condutora sobre a Na- β/β'' -alumina é usar um pincel fino e, logo em seguida, fazer o tratamento térmico. Porém, este método não se mostrou eficiente, pois a camada condutora trincou e se desprende com facilidade como mostra as imagens da Figura 5.37.

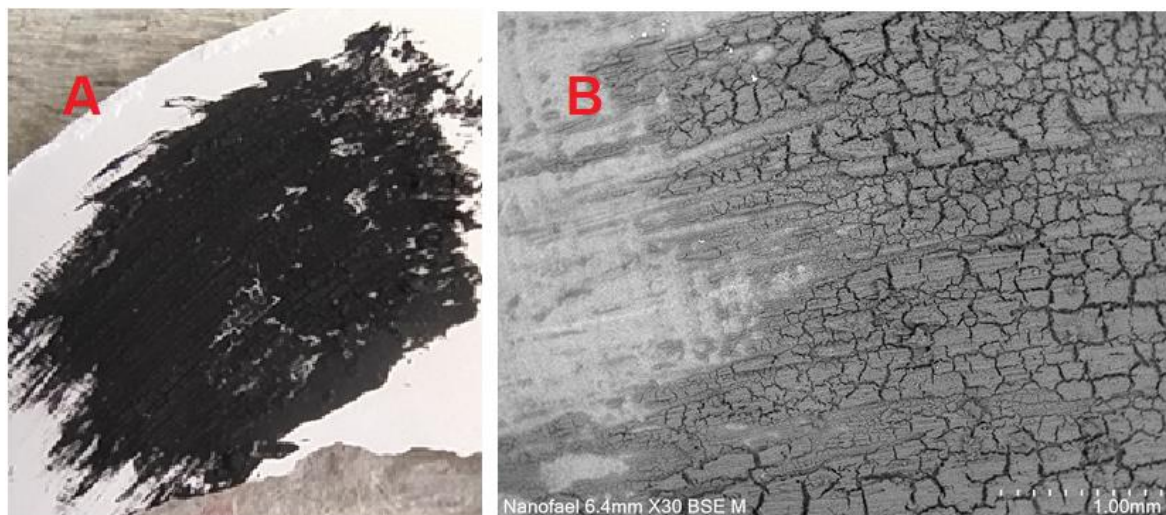


FIGURA 5.37 (A) Imagem da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com pincel sobre a Na- β/β'' -alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h; (B) Imagem de MEV da mesma camada em (A).

A forma de aplicação da tinta que levou a uma melhor adesão e homogeneidade da camada condutora sobre a Na- β/β'' -alumina foi obtida utilizando-se um aerógrafo. Com esta metodologia, uma camada condutora de ~50 μm de espessura foi obtida após ~25 aplicações a uma distância de 10 cm (~2 μm por aplicação). A Figura 5.38 apresenta imagens de MEV da camada condutora de negro de acetileno aplicada com um aerógrafo sobre a Na- β/β'' -alumina.

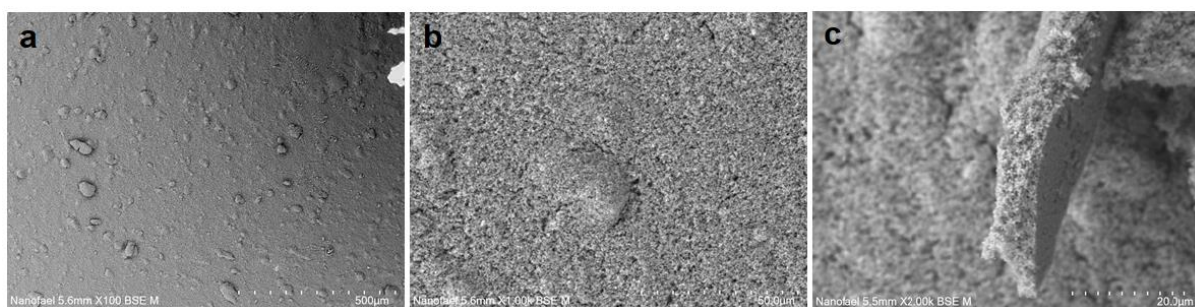


FIGURA 5.38 (a) e (b) Imagens de MEV com diferentes ampliações da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com um aerógrafo sobre a Na- β/β'' -alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h; (c) Imagem de MEV de um pequeno pedaço da camada desprendida propositalmente com uma espátula para medida de sua espessura.

A Figura 5.39 apresenta, por sua vez, o mapeamento por EDS da camada condutora de negro de acetileno aplicada com um aerógrafo sobre a Na- β/β'' -alumina. Observa-se uma distribuição homogênea dos elementos P, C, e Na, confirmando uma boa distribuição do aditivo HMFS e do negro de acetileno sobre a camada condutora.

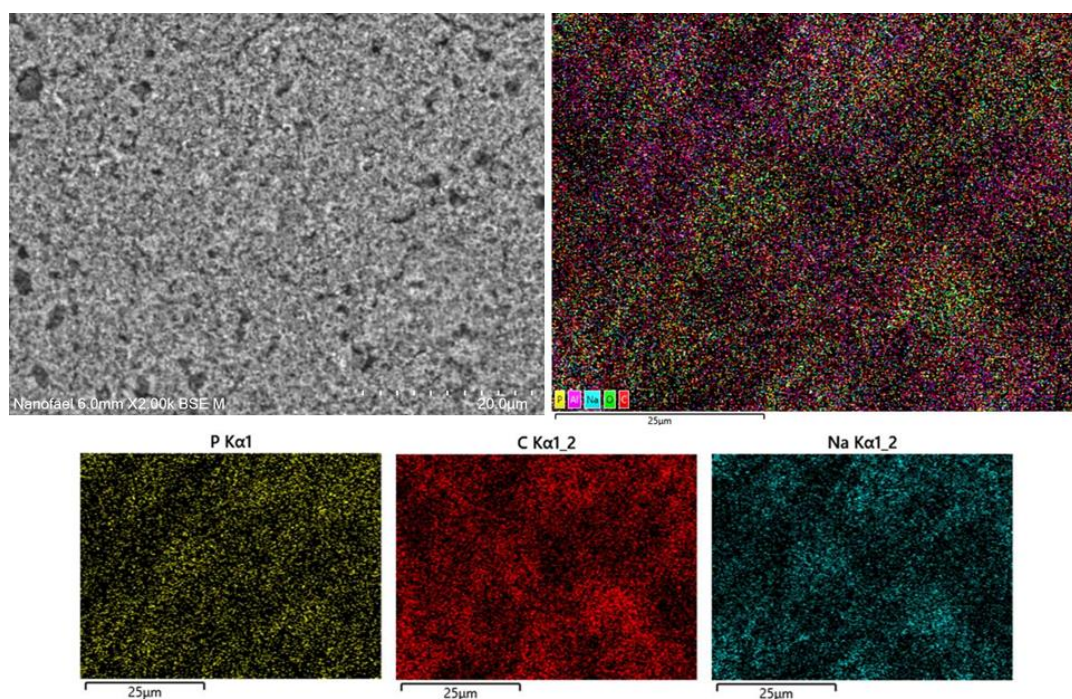


FIGURA 5.39 Imagens de MEV e mapeamento por EDS da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com um aerógrafo sobre a Na- β/β'' -alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h.

Por fim, a Figura 5.40 apresenta uma imagem de MEV com maior aumento da camada condutora de negro de acetileno aplicada com um aerógrafo sobre a Na- β/β'' -alumina, a fim de verificar a porosidade e o tamanho de partículas. Observa-se uma distribuição de poros homogênea com poros mais profundos (poros transpassantes), que podem permitir o fluxo do Na(f) durante os processos de carregamento e descarregamento da célula de Na-Al. Também é possível observar que o tamanho médio das partículas de negro de acetileno se manteve em ~ 70 nm.

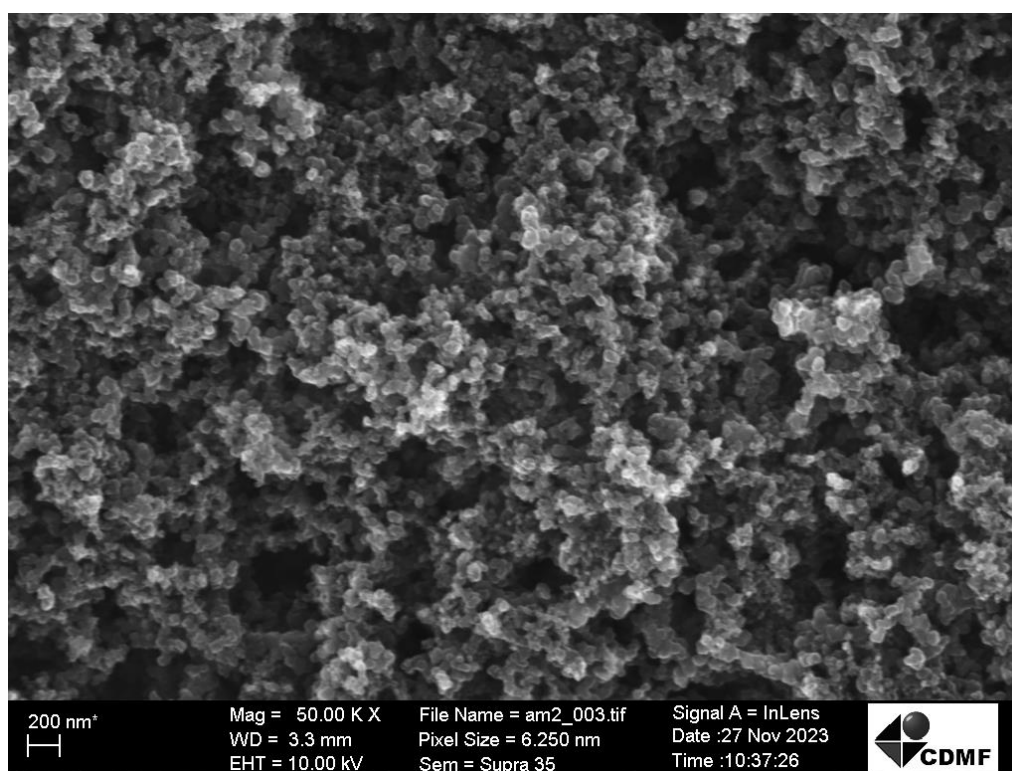


FIGURA 5.40 Imagem de MEV com maior aumento da camada condutora de negro de acetileno com HMFS aplicada com um aerógrafo sobre a Na- β/β'' -alumina e tratada termicamente a 280 °C por 1 h.

5.3.3 - Ensaio de Ângulo de Contato (Gota Séssil)

Com um disco plano de Na- β/β'' -alumina recoberto com a camada condutora porosa de negro de acetileno, conforme ilustrado na Figura 5.41, foram realizados ensaios de goniometria de contato ou ângulo de contato a 250 °C, a fim de se verificar a molhabilidade do Na(f) sobre o ESBA.

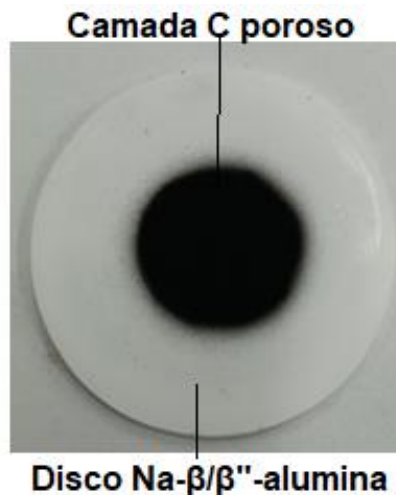


FIGURA 5.41 Imagem de um disco plano de Na-β/β''-alumina com aplicação da camada porosa de carbono.

A Figura 5.42 apresenta imagens obtidas a 250 °C durante os ensaios de ângulo de contato. Sem a camada condutora porosa de negro de acetileno, o ângulo de contato da gota de Na(f) sobre o disco plano de Na-β/β''-alumina é de ~145°, demonstrando um molhamento insuficiente. Quando o disco plano de Na-β/β''-alumina está recoberto com a camada condutora porosa de negro de acetileno, o ângulo de contato da gota de Na(f) diminui para ~38°, revelando uma boa molhabilidade e maior área de contato físico do Na(f) com o ESBA.

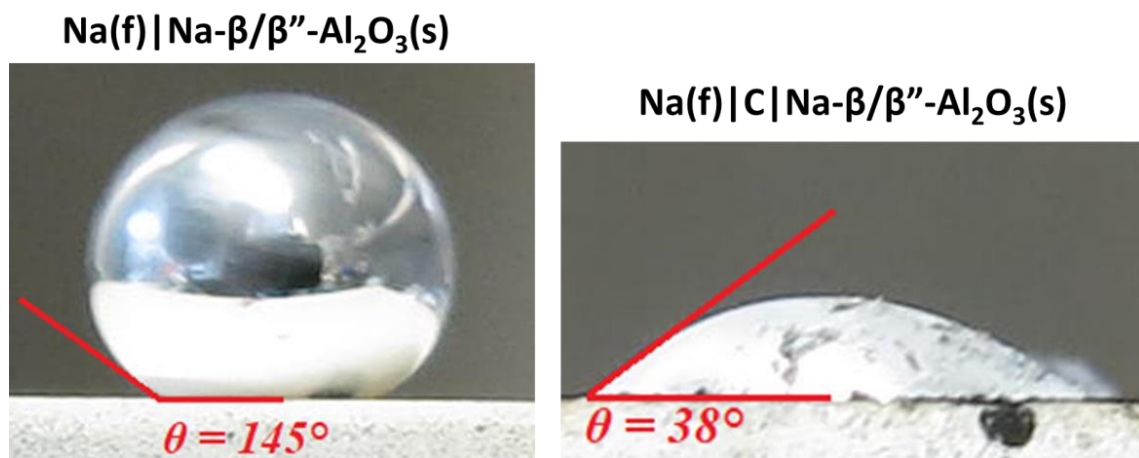


FIGURA 5.42 Imagens obtidas a 250 °C durante os ensaios de ângulo de contato para uma gota de Na(f) sobre discos planos de Na-β/β''-alumina com (direita) e sem (esquerda) a camada condutora porosa de negro de acetileno.

5.3.4 - Conclusões Parciais

- Foi desenvolvida uma metodologia para aplicação com aerógrafo de uma camada porosa condutora de $\sim 50 \mu\text{m}$ sobre o ESBA com boa aderência e completa molhabilidade do Na(f) sobre o ESBA a 250°C . Esta camada é composta por negro de acetileno e hexametafosfato de sódio ($\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$);
- Imagens de MEV revelaram que o pó de negro de acetileno utilizado na preparação da camada condutora apresenta tamanho médio de partículas de $\sim 70 \text{ nm}$;
- Medidas de TGA e DSC mostraram que o pó de negro de acetileno utilizado na preparação da camada condutora não sofre modificações durante seu tratamento térmico a 280°C por 1 h utilizado para secagem dos solventes e adesão sobre o ESBA e;
- Medidas de ângulo de contato demonstraram uma completa molhabilidade do Na(f) sobre o ESBA recoberto com a camada porosa condutora, usando-se a metodologia desenvolvida neste trabalho.

5.4 - Processos Redox na Interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina

Nesta seção são apresentados os resultados eletroquímicos obtidos com a célula completa de Na-Al, buscando a compreensão das reações que ocorrem na interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina. A temperatura de estudo foi de 250 °C, que é uma temperatura média de operação deste tipo de bateria. Também foram realizadas medidas de impedância eletroquímica variando a temperatura entre 160 °C até 320 °C.

5.4.1- Medidas de OCP e Galvanostáticas da Célula de Na-Al

Com todos os constituintes da célula de Na-Al previamente discutidos, foram então realizadas as medidas eletroquímicas nesta célula. As primeiras medidas consistiram em produzir, à corrente constante, o Na(f) na célula do Protótipo Experimental de Laboratório (PEL), descrita no item 4.5.1.2 e representada nas Figuras 4.13 a 4.17.

Inicialmente, a célula PEL foi montada com um disco plano de ESBA sem dopagem com lítio com 45 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Este disco foi previamente polido em meio de isopropanol com lixas de carbetto de silício até granulação 1200, seco em ar quente (~80 °C) e recoberto com uma camada porosa de carbono de espessura de ~50 μm (Figura 5.41) e área ativa entre 1,8 a 3,7 cm^2 , como mencionado nas legendas das figuras a seguir. Esse disco foi usado em vários experimentos, tendo sempre passado pelos processos de polimento e limpeza antes de ser reutilizado. Com isto, espera-se que ao longo das medidas ocorra uma pequena mudança de sua condutividade devido ao tempo de uso.

O contato do EN foi feito com uma fita de Ni soldada a uma malha fina de aço inoxidável com uma área igual a da camada porosa de carbono sobre o disco de ESBA. A malha foi pressionada levemente sobre esta camada com a ajuda de uma mola, fechando o contato elétrico. Mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice B, Figuras B.1 e B.2. Pode-se dizer que, neste caso, a camada de carbono atua com coletora de corrente sobre o disco de ESBA.

Com a célula PEL montada com o disco de ESBA separando os dois compartimentos de vidro (EN e EP), conforme ilustrado nas Figuras 4.15 e

4.16, a célula foi introduzida em um forno (Figuras 4.20 e 4.21) no interior da caixa seca e aquecida até 250 °C. Com a célula pré-aquecida, adicionou-se $\text{NaAlCl}_4(\text{s})$ granulado e $\text{NaCl}(\text{s})$ em excesso de ~10 %, completando-se a montagem da célula, como mostrada na Figura 4.17. Em seguida, o $\text{NaAlCl}_4(\text{s})$ começou a fundir, escoando e entrando em contato com o ER, o disco de ESBA e com o contato do EN. Imediatamente, valores de potencial de circuito aberto (OCP) do EP e do EN foram simultaneamente medidos em relação ao ER de $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ e registrados, conforme mostra a Figura 5.43. Nos primeiros minutos (~8 min) o OCP do EN variou, pois ainda não havia contato do fundido (eletrólito) com os eletrodos. Assim que o fundido entrou em contato com o EN, seu OCP foi medido em relação a ER, mas ainda sem $\text{Na}(\text{f})$ na célula: $\text{C} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{NaAlCl}_4(\text{f}), \text{NaCl}(\text{s}) \mid \text{Al}(\text{s})$; o valor medido deste potencial foi de +1,4 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. Após cerca de 1 h, o EP de Al foi introduzido no $\text{NaAlCl}_4(\text{f})$ e seu OCP foi medido em relação ao ER, registrando-se um valor próximo de zero. Após ~2 h, os valores de OCP estabilizaram, registrando-se 1,405 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ e 0 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ para o EP e EN, respectivamente.

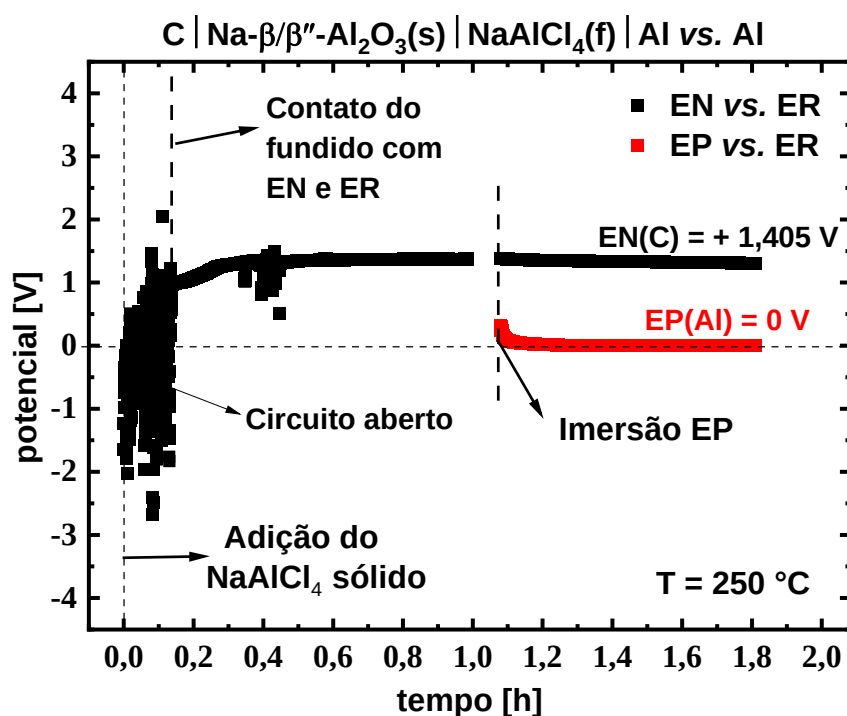


FIGURA 5.43 Medidas simultâneas do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo obtidas na célula PEL a 250 °C para o EN após adição e fusão do $\text{NaAlCl}_4(\text{s})$ e para o EP após sua introdução na célula. ER de $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$; $A_{\text{EP}(\text{Al})} = 12 \text{ cm}^2$, $A_{\beta/\beta''} = 1,75 \text{ cm}^2$, espessura do disco de ESBA ($l_{\beta/\beta''}$) = 3 mm.

Com os valores de potencial dos eletrodos estabilizados a 250 °C na célula PEL, foi realizada a primeira polarização a uma corrente constante de 120 mA, que corresponde a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² para o EP e – 68,5 mA cm⁻² para o EN. É possível observar que o potencial do EN salta para um valor de –2,585 V vs. Al/AlCl₄⁻, estabilizando em –2,165 V vs. Al/AlCl₄⁻ após cerca de 36 min. Assim, pode-se considerar o sobrepotencial de nucleação (η_{nucl}) e formação do Na(f) sobre um disco de ESBA igual a 3,990 V. Já o EP de Al foi submetido a uma polarização anódica, tendo mostrado um sobrepotencial anódico estabilizado (η_a) de 1,885 V associado à sua oxidação para AlCl₄⁻ ou Al₂Cl₇⁻, conforme discutido no item 5.1, produzindo mais NaAlCl₄(f) no compartimento do EP.

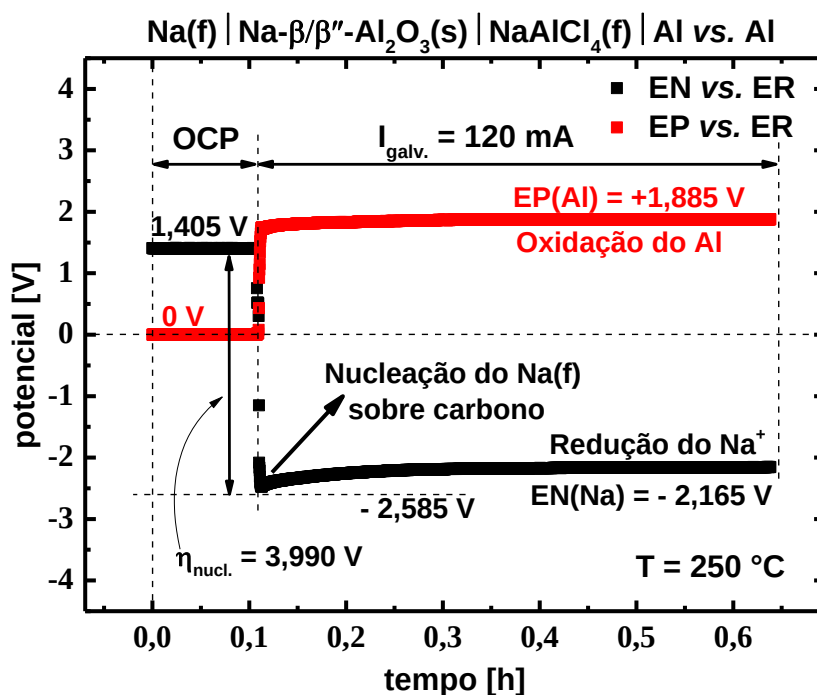


FIGURA 5.44 Cronopotenciograma obtido inicialmente em circuito aberto e, em seguida, a uma corrente constante de 120 mA a 250 °C na célula PEL. EP e ER de Al; $A_{\text{EP}} = 12 \text{ cm}^2$; $i_a = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $A_{\beta/\beta''} = 1,75 \text{ cm}^2$; $i_c = -68,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $l_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$.

A célula PEL foi mantida polarizada a corrente constante até que o Na(f) preenchesse todo o compartimento do EN e seu nível estivesse acima do cotovelo do braço de vidro da célula. Para isto, foi necessário fornecer uma carga elétrica maior que 70000 C, produzindo 17,1 g de Na metálico e 47,7 g de NaAlCl₄ e consumindo 58,1 g de NaCl e 6,7 g de Al do EP, conforme a Equação

4.2. Como o tempo de eletrólise pode ser de até 170 h a uma corrente de 120 mA, muitas vezes utilizam-se valores de corrente maior ou adiciona-se o Na(f) para preencher o compartimento do EN, a fim de se garantir o contato do Na(f) com toda a área eletroquimicamente ativa do disco de ESBA.

Por fim, a Figura 5.45 mostra a despolarização da célula PEL, onde observa-se que o sobrepotencial anódico de oxidação do EP de Al (η_a) de 1,885 V reduz para um valor próximo a zero, correspondendo ao potencial de circuito aberto do EP de Al vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$. O potencial do EN aumenta de $-2,150$ V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ para $-1,610$ V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$, que corresponde ao valor bem conhecido do potencial termodinâmico da célula de Na-Al. Assim, pode-se estimar que o sobrepotencial catódico de redução dos íons Na^+ sobre o disco de ESBA (η_c) é de $0,560$ V, para uma densidade de corrente de $-68,5$ mA cm^{-2} .

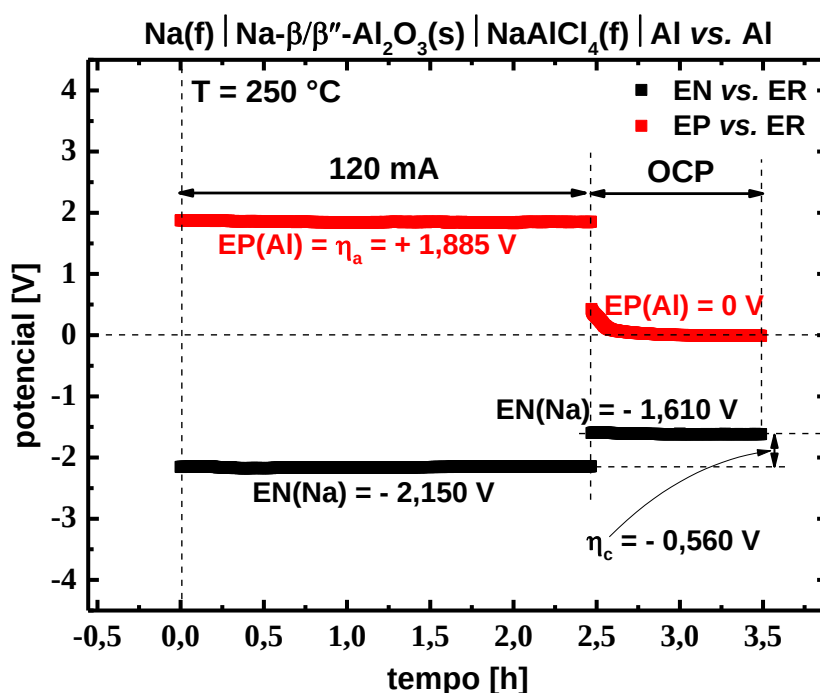


FIGURA 5.45 Cronopotenciograma obtido inicialmente a uma corrente constante de 120 mA e, em seguida, em circuito aberto na célula PEL a 250 °. EP e ER de Al; $A_{\text{EP}} = 12$ cm^2 ; $i_a = 10$ mA cm^{-2} ; $A_{\beta/\beta''} = 1,75$ cm^2 ; $i_c = -68,5$ mA cm^{-2} e $l_{\beta/\beta''} = 3$ mm.

Utilizando o valor estimado do sobrepotencial de redução dos íons Na^+ sobre o disco de ESBA (η_c) de $0,560$ V para uma corrente de -120 mA, estimou-se o valor da condutividade da interface $\text{Na(f)} | \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, usando a Equação 4.17 ($\sigma = l/RA$, em que $A_{\beta/\beta''} = 1,75$ cm^2 e $l_{\beta/\beta''} = 3$ mm),

obtendo-se $3,7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 250°C . O valor estimado de condutividade corresponde a uma resistência total (R_T) de $8,2 \Omega \text{ cm}^2$ para aquela mesma interface, podendo ser atribuída à soma dos valores de resistência à transferência de carga (R_{TC}), resistência ao transporte dos íons Na^+ na extensão (espessura) da fase $\text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ($R_{\beta/\beta''}$) e resistência ao transporte de íons no fundido de $\text{Na}(\text{f})$ ($R_{\delta_{\text{hm}}}$), sendo esta última praticamente desprezível frente às duas primeiras. Para separar as distintas contribuições à resistência total faz-se necessário aplicar outras técnicas eletroquímicas.

Durante o processo de formação da célula PEL, que corresponde à redução de íons $\text{Na}^+(\text{f})$ para $\text{Na}(\text{f})$ no compartimento do EN, foram realizados alguns ensaios para caracterização do Na obtido, não sendo encontrados indícios de impurezas nos níveis de detecção da medida; os resultados são apresentados no Apêndice G.

Buscando verificar os processos eletroquímicos na interface $\text{Na}(\text{f}) | \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, também foi realizada uma curva de polarização estacionária em diferentes correntes (ponto a ponto) até altos valores de potencial anódico e catódico. A Figura 5.46 apresenta a curva da densidade de corrente em função do potencial do EN de $\text{Na}(\text{f})$ na célula PEL.

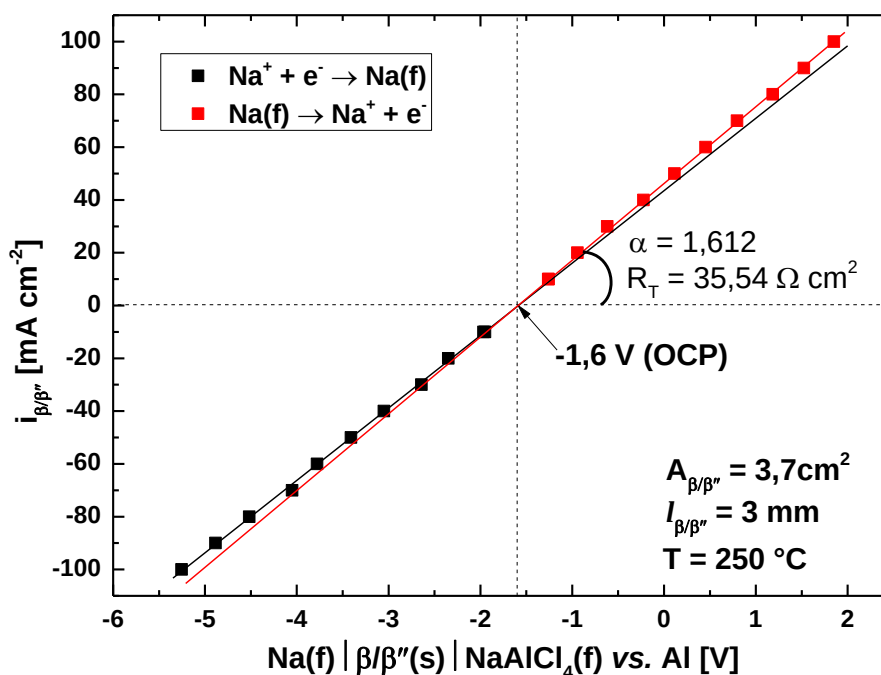


FIGURA 5.46 Curva de polarização estacionária obtida para o EN de $\text{Na}(\text{f})$ na célula PEL a 250°C . EP e ER de Al; $A_{\text{EP}} = 12 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''} = 3,7 \text{ cm}^2$ e $l_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$. Tempo de estabilização do potencial de 5 min para cada corrente aplicada.

Observa-se na Figura 5.46 um comportamento ôhmico (relação linear), indicando que o valor de $R_{\beta/\beta''}$ deve ser muito maior que o valor de R_{TC} o que impede que os processos eletroquímicos sejam observados. A partir dos valores de coeficiente angular das retas ajustadas, calculou-se o valor da resistência total (R_T) da interface Na(f) | Na- β/β'' -Al₂O₃(s), resultando em $\sim 35 \Omega \text{ cm}^2$. Este valor de resistência é bem maior do que aquele calculado a partir dos dados da Figura 5.45 porque foram utilizados distintos discos de ESBA. Enquanto no experimento da Figura 5.45 foi utilizado um disco de ESBA produzido no laboratório com maior porosidade, no da Figura 5.46 empregou-se um disco de ESBA comercial de porosidade bem menor.

Durante a obtenção do ramo anódico da curva de polarização da Figura 5.46 observou-se no compartimento do EP de Al a formação de um material escuro em forma de dendritas, flocos e até em pó. Conforme descrito anteriormente no item 5.1, a redução dos ânions $\text{AlCl}_4^-(f)$ em Al(s) ocorre na forma de dendritas. Esse material foi analisado por DRX, comprovando a presença de Al metálico e NaCl produtos da reação catódica no EP de Al. Imagens da célula PEL e a caracterização do material formado no compartimento do EP de Al estão apresentados no Apêndice H.

5.4.2 - Medidas Voltamétricas na Interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina

No intuito de observar as reações redox do Na(f) sobre o disco de ESBA, foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura (Figura 5.47) e até altos valores de potencial catódico e anódico do EN de Na(f) | Na- β/β'' -alumina (Figura 5.48). Também no regime transiente, as voltametrias das Figuras 5.47 e 5.48 revelaram um comportamento puramente ôhmico para a interface investigada com um valor de R_T de $\sim 35 \Omega \text{ cm}^2$, não sendo possível observar as reações redox que ocorrem na interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina Na(f), pois o valor de $R_{\beta/\beta''}$ é bem maior que o valor de R_{TC} , principalmente com um disco de ESBA relativamente espesso ($l_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$).

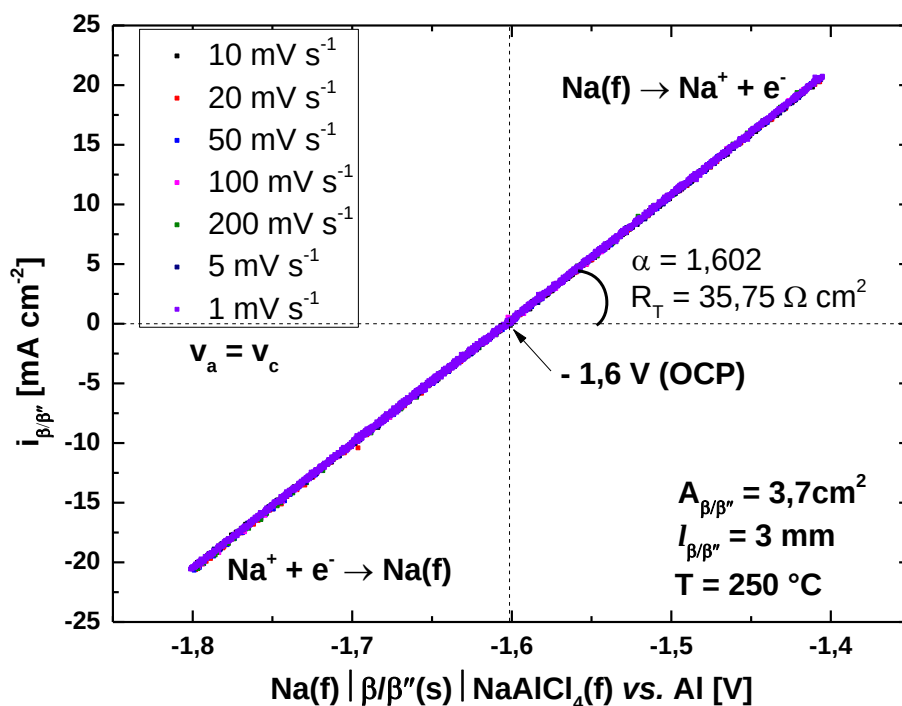


FIGURA 5.47 Voltametrias cíclicas obtidas em diferentes velocidades de varredura para o EN de Na(f) na célula PEL a 250 °C. EP e ER de Al; $E_i = E_f = -1,6 \text{ V vs. Al/AlCl}_4^-$; $A_{EP} = 12 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''} = 3,7 \text{ cm}^2$ e $l_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$

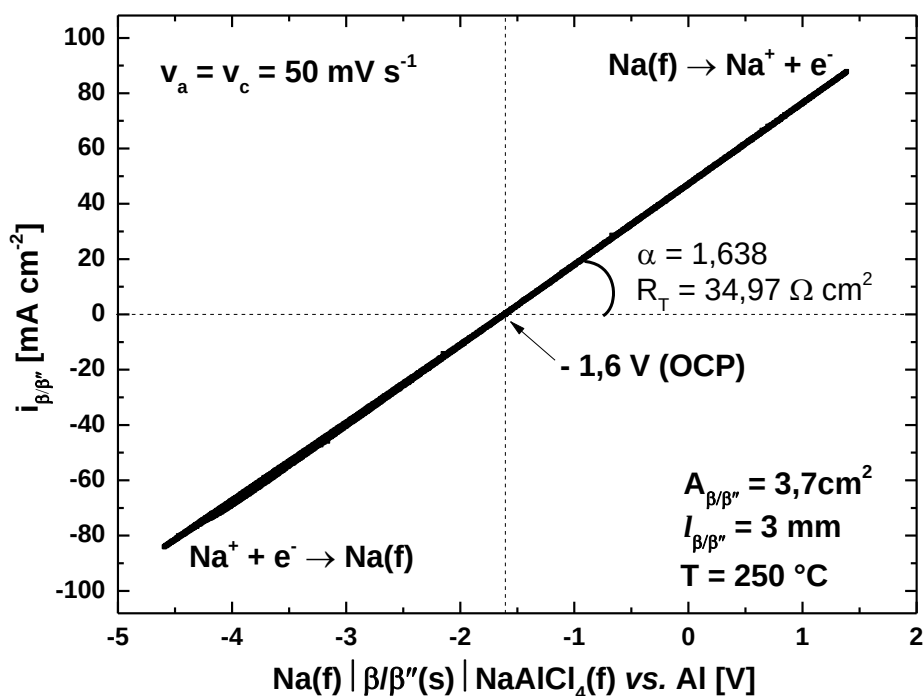


FIGURA 5.48 Voltametria cíclica obtida a 50 mV s^{-1} e até altos valores de potencial do EN de Na(f) na célula PEL a 250 °C. EP e ER de Al; $A_{EP} = 12 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''} = 3,7 \text{ cm}^2$ e $l_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$.

Com o objetivo de diminuir o valor de $R_{\beta/\beta''}$ para facilitar a observação dos processos redox no EN, foram realizadas voltametrias em diferentes temperaturas do EN de Na(f) em um Mini PEL, empregando-se um disco de ESBA dopado com Li e Zr (mais condutor) e de menor espessura ($l_{\beta/\beta''} = 2$ mm); este disco de ESBA é o mesmo utilizado nas medidas de EIS com eletrodos bloqueantes de Au e, portanto, com uma condutividade já conhecida (Figura 5.31). As voltametrias obtidas estão apresentadas na Figura 5.49a.

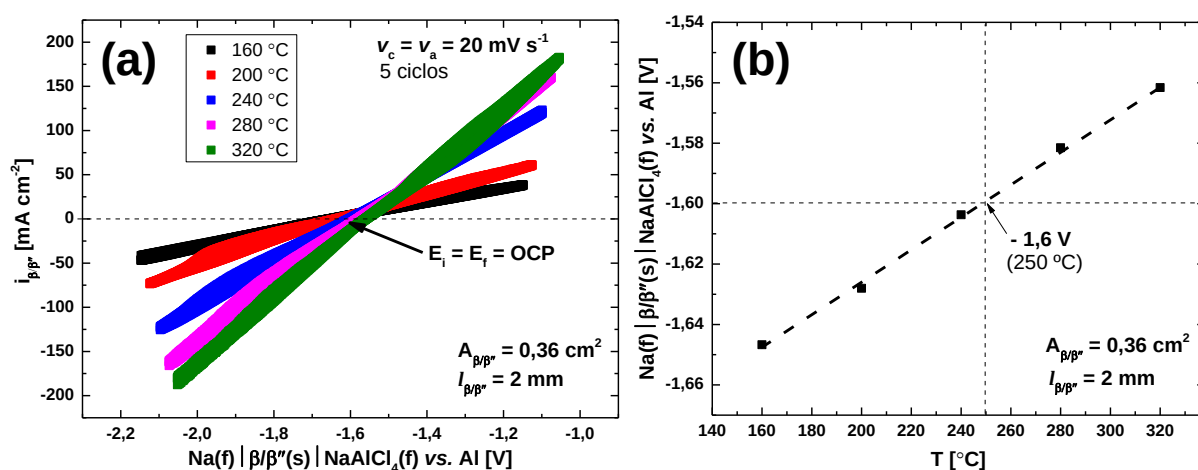


FIGURA 5.49 (a) Voltametrias cíclicas obtidas a 20 mV s^{-1} e em diferentes temperaturas para o EN de Na(f) em um Mini PEL a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. EP e ER de Al; $E_i = E_f = \text{OCP}$; $A_{EP} = 1 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''} = 0,36 \text{ cm}^2$ e $l_{\beta/\beta''} = 2 \text{ mm}$. EP e ER de Al; $E_i = E_f = \text{OCP}$. (b) Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) em função da temperatura. $t_{\text{trat.}} = 5 \text{ h}$ tanto em (a) quanto em (b).

Novamente, os voltamogramas da Figura 5.49a revelaram um comportamento ôhmico, mesmo com a utilização de um disco de ESBA de maior condutividade e um Mini PEL e com variação da temperatura. Este resultado indica, uma vez mais, que o valor de $R_{\beta/\beta''}$ é maior que o valor de R_{TC} , impossibilitando observar as reações redox na interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina.

É importante ressaltar que os valores de potencial inicial e final das voltametrias (E_i e E_f) da Figura 5.49 são diferentes em cada varredura, pois, como ilustrado na Figura 5.49b, o potencial de circuito aberto do EN (OCP) varia com a temperatura, de acordo com Equação 5.5.

A Figura 5.50 apresenta os valores de R_T em função da temperatura obtidos a partir das voltametrias da Figura 5.49. Observa-se que R_T diminui com

o aumento da temperatura, tendendo a um valor constante por volta de $2 \Omega \text{ cm}^2$. Ainda assim, não é possível separar o valor de $R_{\beta/\beta''}$ do de R_{TC} .

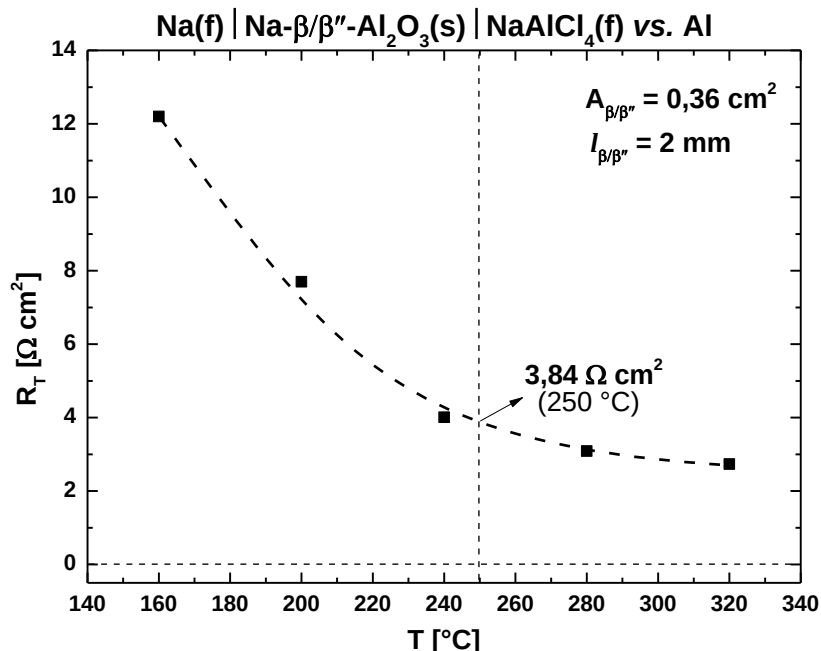


FIGURA 5.50 Valores de R_T em função da temperatura obtidos a partir das voltametrias da Figura 5.49.

Nos experimentos relatados até aqui, um aspecto importante deve ser destacado. Reduzindo a espessura do disco de ESBA de 3 mm para 2 mm, os valores de R_T obtidos a partir das voltametrias das Figuras 5.49a e 5.40 diminuíram de $\sim 35 \Omega \text{ cm}^2$ para $3,8 \Omega \text{ cm}^2$ a 250°C , respectivamente; os valores de R_T diminuíram muito mais que a espessura do disco de ESBA. Diversos fatores podem explicar esta observação, tais como: i) diferentes resistividades nos discos de ESBA usados, sendo um sem dopantes e outro contendo os dopantes Li e Zr para melhorar a condutividade; ii) variações no cálculo da área eletroquimicamente ativa ($A_{\beta/\beta''}$); iii) variações na área da camada de carbono porosa; iv) molhabilidade do Na(f) nos discos de ESBA; v) envelhecimento dos discos de ESBA. Por exemplo, o disco de ESBA de 3 mm foi utilizado em vários experimentos e pode ter perdido condutividade ao longo do tempo de uso. Após cada experimento foi necessário fazer uma limpeza do disco de ESBA em isopropanol seguido de um rápido polimento em lixa de carvão de silício de granulação 1200 para remover materiais aderidos sem reduzir sua espessura e aplicar novamente a camada de carbono seguido de tratamento térmico a 280°C .

É bem conhecida a falta de reprodutibilidade nos valores de condutividade de discos de ESBA. Na Figura 2.16 do item 2.4.3 é possível observar a grande dispersão dos pontos para diversos discos de ESBA produzidos com diferentes proporções das fases β e β'' , demonstrando a dificuldade em se obter reprodutibilidade nos experimentos.

5.4.3 - Medidas de EIS na Interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina

Para realizar as medidas de EIS, foi necessário utilizar um Mini PEL devido a problemas observados nas medições, especialmente em frequências acima de 600 Hz, quando surgiu uma resposta indutiva intensa relacionada à disposição e ao comprimento dos cabos elétrico dentro da caixa seca até o PEL, limitando a observação de respostas capacitivas, conforme detalhado no Apêndice I.

Com o objetivo de eliminar variações relacionadas à $R_{\beta/\beta''}$ do disco de ESBA, as medidas de EIS foram feitas em um Mini PEL com o mesmo disco de ESBA comercial utilizado anteriormente para as medidas obtidas no item 5.2.7 (Figura 5.30), realizadas com eletrodos bloqueantes de ouro (Au-Au), onde foi obtida a condutividade do disco de ESBA em função da temperatura e as energias de ativação em distintos intervalos de temperatura. Para as medidas de EIS no Mini PEL, o depósito de ouro comercial foi removido do disco de ESBA por meio de um polimento com lixa de carvão de silício de granulação 1200 (sem redução expressiva da espessura e sem deixar resíduos de Au); após, a camada de carbono porosa foi aplicada sobre o disco de ESBA.

Utilizando o mesmo disco de ESBA no Mini PEL e comparando com as medidas de EIS feitas com eletrodos bloqueantes de ouro ($R_{\beta/\beta''}$ conhecida), pode-se inferir sobre os fenômenos associados aos semicírculos obtidos nas faixas de frequências medidas e de capacitâncias obtidas, conforme Tabela 4.2 no item 4.3.4.

As Figuras 5.51a e b apresentam representações de Nyquist obtida para os diferentes sistemas investigados (Au-Au e Mini PEL), ambos a 160 °C e com o mesmo disco de ESBA comercial. Na Figura 5.51a, referente ao sistema Au-Au, o espectro de impedância mostra um mínimo em 860 kHz, que

correspondente ao valor de $R_{\beta/\beta''} = 11,5 \, \Omega = R_g + R_{cg}$; já em valores menores de frequência observa-se a reta de polarização dos eletrodos de Au.

A Figura 5.51b, referente ao Mini PEL em OCP, mostra um semicírculo na região de baixas frequências (0,1 mHz a 1 kHz) com um valor de resistência de $6,3 \, \Omega$ ou $2,27 \, \Omega \, \text{cm}^2$ atribuída à resistência à transferência de carga (R_{TC}) e com uma capacitância da ordem de $10^{-2} \, \text{F}$, calculada a partir da Equação 4.16. A resistência total do Mini PEL (R_T) é $35,8 \, \Omega$ ou $12,9 \, \Omega \, \text{cm}^2$ a $160 \, ^\circ\text{C}$.

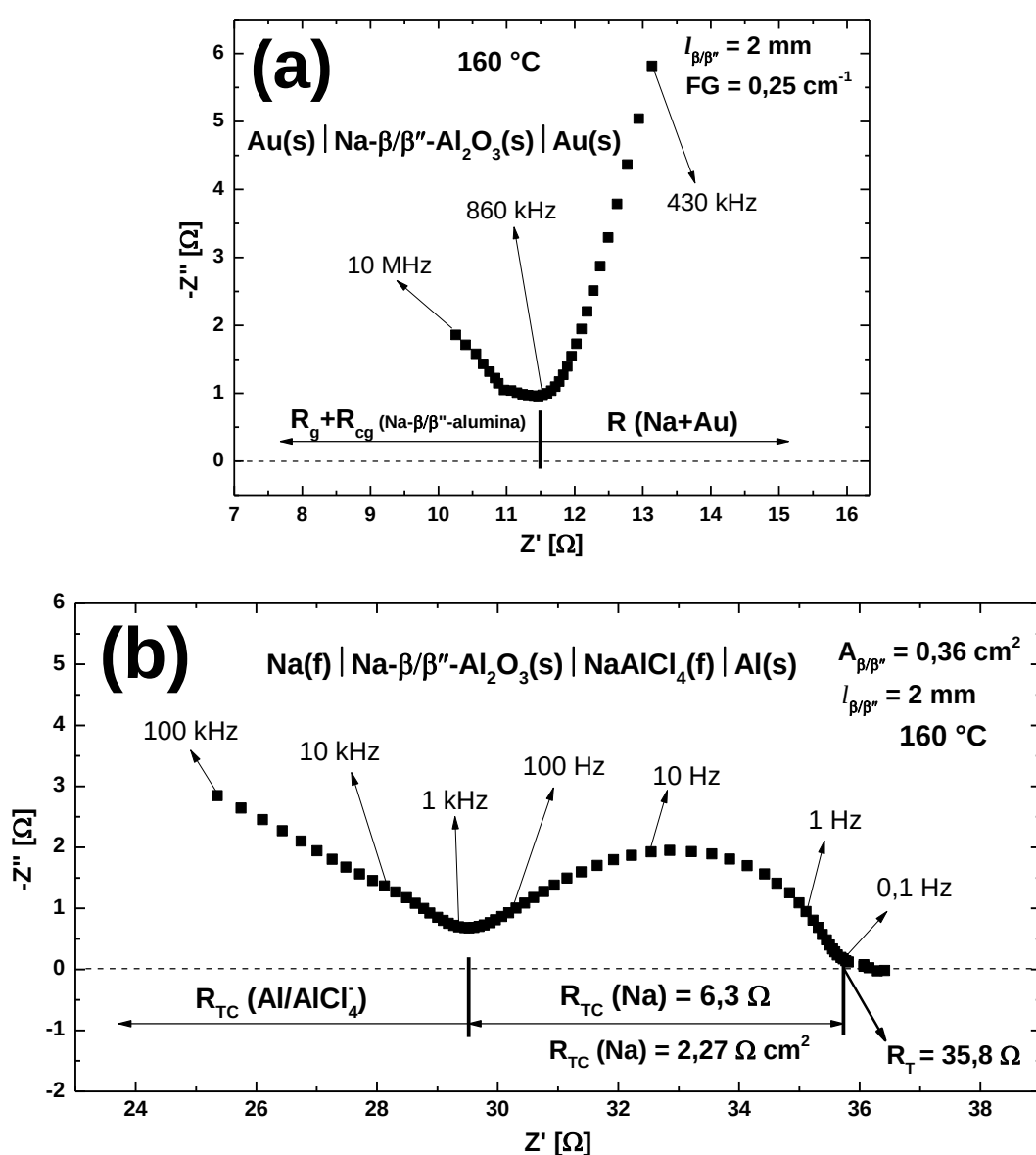


FIGURA 5.51 **(a)** Representação de Nyquist da medida de EIS de um disco de ESBA comercial com eletrodos bloqueantes de ouro. **(b)** Representação de Nyquist das medidas de EIS no Mini PEL com o mesmo disco de ESBA utilizado em (a). = 160 °C; $l_{\beta/\beta''} = 2 \, \text{mm}$.

Na região de frequências superiores a 1 kHz da Figura 5.51b observa-se que outro semicírculo começa a surgir, mas que não pode ser completamente visualizado devido a limitação do equipamento (frequência máxima aplicada de 100 kHz). Acredita-se que este semicírculo seja das reações eletroquímicas do EP ($\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$), uma vez que os semicírculos relacionados à condutividade do disco ESBA ocorre em frequências ainda maiores (860 kHz a 10 MHz) e com valores de $R_{\beta/\beta''} = R_g + R_{cg}$ menores (abaixo de 11,5 Ω), conforme visto na Figura 5.51a.

Comparando os resultados de EIS, utilizando um mesmo disco de ESBA em diferentes sistemas (Au-Au e Mini PEL), ambos a 160 °C, foi possível separar e identificar os valores de resistência observados nos espectros e quantificar o valor da resistência à transferência de carga (R_{TC}) e sua dependência com a temperatura (Figura 5.52).

5.4.4 - Determinação da Resistência à Transferência de Carga e da Energia de Ativação na Interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina}$

A Figura 5.52 apresenta as representações de Nyquist para as medidas de EIS realizadas no Mini PEL em temperaturas entre 160 e 320 °C. A partir destas medidas obteve-se a dependência dos valores de R_T e R_{TC} com a temperatura, como mostrado nas Figuras 5.53. O primeiro ponto a ser destacado é a semelhança das curvas de R_T versus temperatura obtidas por EIS e por voltametrias (Figura 5.50) realizadas com o mesmo disco de ESBA e em temperaturas entre 160 °C e 320 °C; ambas as curvas tendem para um patamar de $\sim 2 \Omega \text{ cm}^2$.

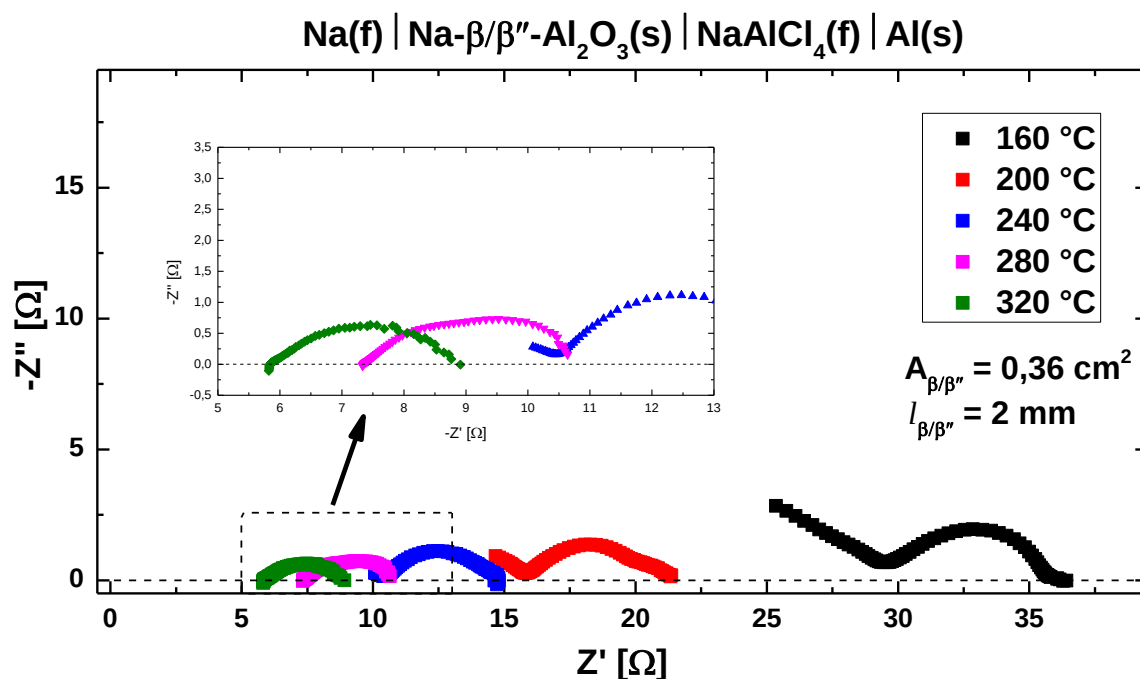


FIGURA 5.52 Representações de Nyquist das medidas de EIS no Mini PEL em diferentes temperaturas. $A_{EP} = 1 \text{ cm}^2$; $A_{\beta/\beta''} = 0,36 \text{ cm}^2$; $l_{\beta/\beta''} = 2 \text{ mm}$; DC = OCP; AC = 10 mV; f de 100 kHz a 0,1 Hz.

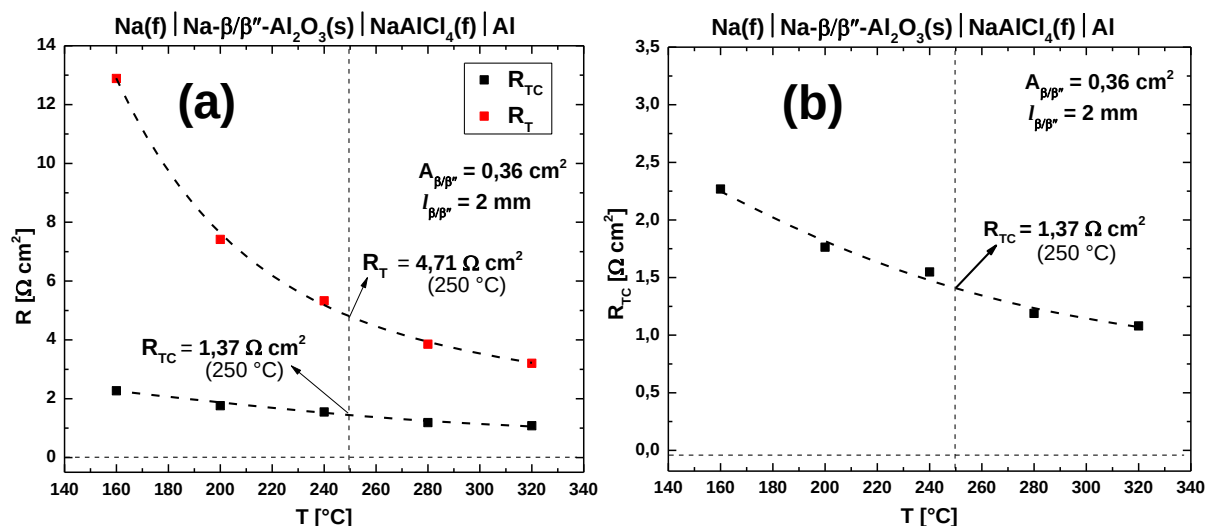


FIGURA 5.53 **(a)** Valores de R_T e R_{TC} em função da temperatura; dados retirados da Figura 5.52. **(b)** Valores de R_T em função da temperatura (ampliação da Figura 5.53a).

O mais importante a ser destacado nas Figuras 5.53 é a potencialidade da técnica de EIS, pois permite separar a resistência à transferência de carga associada aos processos eletroquímicos de oxidação e

redução na interface Na(f) | Na-β/β"-alumina (R_{TC}) da resistência total da célula (R_T). A variação dos valores de R_{TC} com a temperatura é menor do que a dos valores de R_T ; a 250 °C, $R_{TC} = 1,37 \, \Omega \, \text{cm}^2$ e $R_T = 4,71 \, \Omega \, \text{cm}^2$. A diferença entre os valores de R_{TC} e R_T pode ser atribuída majoritariamente à $R_{\beta/\beta''}$ e à resistência à transferência de carga na interface do EP, além de outras possíveis resistências praticamente desprezíveis como a relacionada à condutividade da NaAlCl₄(f) saturado com NaCl(s), as resistências dos contatos elétricos e a resistência da interface Na-β/β"-alumina(s) | NaAlCl₄(f).

Por fim, a partir dos valores de R_{TC} , foram calculados os valores de condutividade usando a Equação 5.12 e representados os valores obtidos em função do inverso da temperatura (representação de Arrhenius), conforme ilustrado na Figura 5.54.

$$\sigma = \frac{1}{R_{TC} A_{\beta/\beta''}} = R_{TC}^{-1} A_{\beta/\beta''}^{-1} \quad (5.12)$$

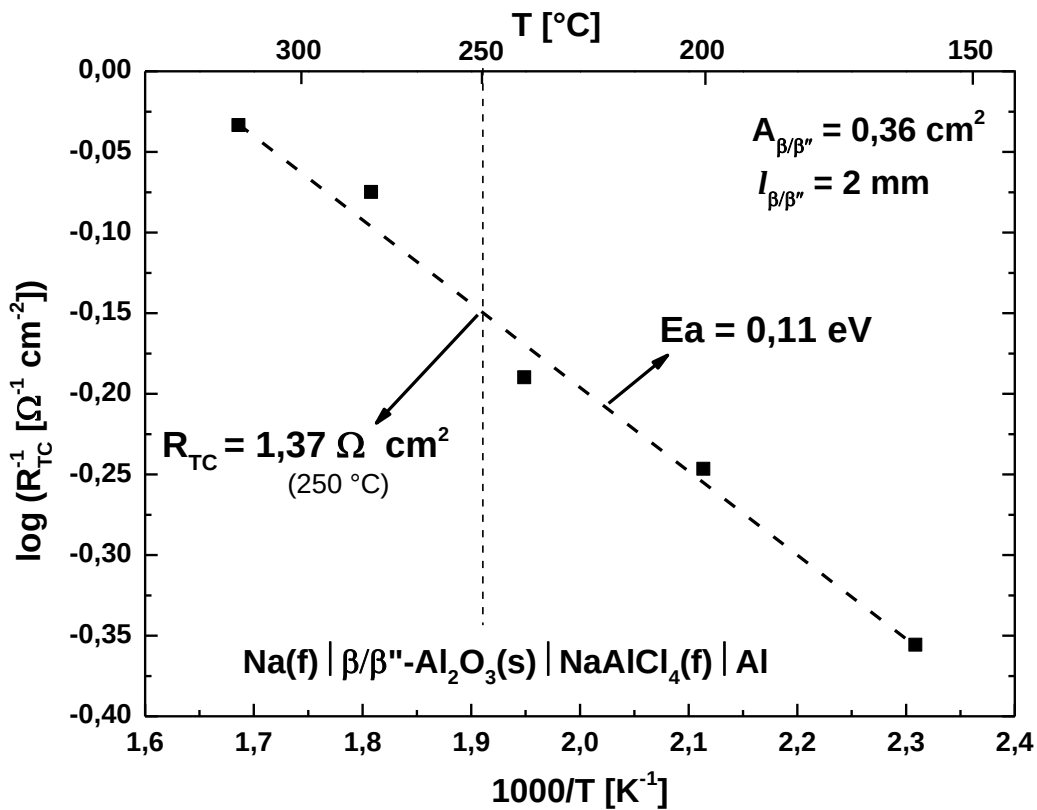


FIGURA 5.54 Representação de Arrhenius do processo de transferência de carga na interface Na(f) | Na-β/β"-alumina. Dados obtidos a partir da Figura 5.53b.

Da representação de Arrhenius obteve-se a energia de ativação, E_a dos processos de transferência de carga na interface $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-alumina(s)}$, sendo de 0,11 eV (eV/espécie) ou 10,6 kJ/mol.

Não é usual encontrar na literatura valores de E_a para reações eletroquímicas, muito menos de baterias, pois as faixas de temperatura de operação das baterias recarregáveis, como as de chumbo-ácido e de íons lítio, são menores (por volta de 10 a 70 °C). Já as BSB podem operar de 160 a 350 °C, uma faixa de temperatura bem maior que implica na observação mais ampla dos processos.

Outro ponto é que os valores de E_a obtidos de medidas eletroquímicas possuem peculiaridades que necessitam de uma análise criteriosa para sua interpretação. Sabe-se que a dependência da velocidade com a temperatura para qualquer reação eletroquímica está relacionada com sua energia de ativação (junto com o fator pré-exponencial), de acordo com a equação de Arrhenius. Levando em consideração que a velocidade de uma reação de eletrodo depende, entre outras coisas, da intensidade do campo elétrico, existe a possibilidade, em princípio, de se determinar a E_a de três formas (PROTSENKO e DANILOV, 2011; ŠEPA, 1996):

(1) a um valor constante de queda de potencial Galvani (ϕ) (ou potencial interno) na interface eletrodo/solução, do qual se obtém uma E_a ideal;

(2) a um valor constante de sobrepotencial (η) (desvio do potencial de eletrodo em relação ao valor de equilíbrio), do qual se obtém uma E_a real e;

(3) a um valor constante de potencial de eletrodo (E) medido em relação a um eletrodo de referência escolhido arbitrariamente (na mesma temperatura do eletrodo estudado), do qual se obtém uma E_a formal.

As condições experimentais dos resultados obtidos e apresentados na Figura 5.54 corresponde à de número (3), isto é, a um valor constante de potencial de eletrodo igual ao potencial de circuito aberto (OCP) de -1,6 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ a 250 °C para o sistema: $\text{Na(f)} \mid \text{Na-}\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \mid \text{NaAlCl}_4\text{(f)}, \text{NaCl(s)}$ vs. Al(s) .

A maioria das reações eletroquímicas envolvem mecanismos de múltiplas etapas na interface entre um eletrodo sólido com um eletrólito líquido. No entanto, o sistema aqui estudado é completamente diferente dos convencionais em solução aquosa. Investigou-se um eletrodo líquido em contato

com um eletrólito sólido, onde a transferência de carga ocorre em uma camada porosa e coletora de corrente (mistura de partículas de negro de poroso impregnado com o Na(f)) que é aplicada sobre a superfície de um disco de ESBA. Como qualquer outro eletrólito, o disco de ESBA obedece ao princípio da eletroneutralidade, não acumulando cargas, mas com uma grande diferença: não obedece às teorias de eletrólitos líquidos como, por exemplo, a de Debye–Hückel por possuir uma matriz sólida (solvente fixo). Os eletrólitos sólidos também não permitem o surgimento de processos não faradaicos. Os íons Na^+ são transportados através da Na- β/β'' -alumina, obedecendo a lei de Ohm com uma queda de potencial constate (linear).

Até onde se sabe, não há um mecanismo de múltiplas etapas, com produtos intermediários, para as reações redox que ocorrem na interface Na(f) | Na- β/β'' - Al_2O_3 (s). Também não foram encontradas curvas de densidade de corrente em função do potencial de eletrodo como aquelas previstas pela equação de Butler-Volmer. Assim, pressupõe-se que a reação de transferência de carga naquela interface ocorra em única etapa: redução dos íons Na^+ (portador de carga) na interface, tendo migrado de dentro da matriz da fase Na- β/β'' -alumina sob a ação de um campo elétrico (E) e saltando para a fase Na(f), após receber um elétron da camada condutora; o processo inverso corresponde à reação de oxidação. Porém, isto não é possível de se confirmar experimentalmente, pois a resistência do disco de ESBA impede a observação dos processos, deixando algumas questões em aberto como, por exemplo: Há uma densidade de corrente de troca (i_0) para a reação de transferência de carga na interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina(s)? Ela está relacionada à interface Na- β/β'' -alumina(s) | NaAlCl_4 (f)? Como medi-la?

A energia de ativação obtida de -0,11 eV para um potencial de equilíbrio (OCP) de -1,6 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$ a 250 °C pode ser associada à camada condutora de negro de acetileno com o HMFS, que possivelmente catalisa os processos redox na interface Na(f) | Na- β/β'' -alumina por melhorar a interação do Na(f) com o disco de ESBA.

Por fim, a interface Na- β/β'' - Al_2O_3 (s) | NaAlCl_4 (f), NaCl (s) não revelou experimentalmente fenômenos resistivos apreciáveis por não apresentar um processo de transferência de carga, mas sim somente um processo de migração dos íons Na^+ do fundido para o ESBA e vice-versa. Pode-se inferir que, nas condições de elevadas temperaturas e concentrações em que os experimentos foram realizados, não deve haver queda ôhmica nesta interface durante a passagem de corrente pela célula de Na-Al.

5.4.5 - Conclusões Parciais

- A Medida de potencial de circuito aberto (OCP) durante a formação da célula de Na-Al resultou, inicialmente em um valor de 1,405 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$, referente ao potencial da camada de carbono poroso sobre o disco de ESBA. Após a formação da célula com o Na(f) molhando/impregnando a camada de carbono, o valor registrado de OCP foi de -1,610 V vs. $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$, que corresponde ao valor bem conhecido do potencial termodinâmico da célula de Na-Al;
- Medidas de polarização a uma densidade de corrente constante de 68,5 mA cm^{-2} na célula de Na-Al revelaram um valor de sobrepotencial de nucleação (η_{nucl}) e formação do Na(f) sobre um disco de ESBA de 3 mm de espessura de 3,990 V; o valor do sobrepotencial de redução dos íons Na^+ sobre o disco de ESBA com a camada de carbono foi de apenas 0,560 V, demonstrando a grande queda no potencial de polarização interfacial de nucleação e formação do Na(f) sem a camada de carbono.
- Medidas de polarização estacionárias e voltamétricas do EN de Na(f) apresentaram um comportamento puramente resistivo, mesmo variando a temperatura. A resistência total do EN (R_T) obtida por voltametria no PEL com um disco de ESBA de 3 mm de espessura foi de $\sim 35 \Omega \text{ cm}^2$ a 250 °C. O valor desta resistência obtida no Mini PEL com um disco de ESBA dopado com Li e Zr de 2 mm de espessura foi de $3,84 \Omega \text{ cm}^2$ a 250 °C;
- Medidas de EIS utilizando um mesmo disco de ESBA realizadas em dois sistemas experimentais (Au-Au e Na-Al) permitiram separar e identificar os valores de resistência observados nos espectros e quantificar o valor da resistência à transferência de carga (R_{TC}) e sua dependência com a temperatura. O valor obtido de R_{TC} foi de $1,37 \Omega \text{ cm}^2$ a 250 °C, com uma energia de ativação formal de 0,11 eV ou 10,6 kJ/mol.

6 - CONCLUSÕES

A partir do desenvolvimento deste trabalho, pode-se afirmar que seu objetivo geral foi praticamente atingido na sua totalidade. Realizou-se uma ampla investigação de todos os componentes de uma célula planar de Na-Al projetada e confeccionada no laboratório para operar no intervalo de temperatura entre 160 °C e 320 °C. Todo o aparato experimental necessário para este estudo também foi projetado e desenvolvido, usando-se insumos nacionais de custo relativamente baixo e de fácil montagem na escala de bancada de laboratório. Neste sistema experimental, sódio metálico de alta pureza foi produzido pela redução de íons sódio sobre um disco de eletrólito sólido de Na- β/β'' -alumina (ESBA) recoberto com uma camada porosa de carbono. Além disso, o processo de transferência de carga no eletrodo negativo [Na(f) | Na- β/β'' -Al₂O₃(s)] da célula de Na-Al foi amplamente investigado por meio de diferentes técnicas eletroquímicas. Ao final, verificou-se que a cinética deste processo é limitada principalmente pela elevada resistência do disco de ESBA policristalino. Usando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi possível separar e identificar os valores de resistência observados nos espectros e quantificar o valor da resistência à transferência de carga (R_{TC}) e sua dependência com a temperatura. O valor obtido de R_{TC} foi de 1,37 Ω cm² a 250 °C, com uma energia de ativação formal de 0,11 eV ou 10,6 kJ/mol.

As conclusões pontuais de cada um dos distintos estudos realizados neste trabalho estão listadas ao final da apresentação e discussão dos resultados obtidos nestes estudos.

7 - REFERÊNCIAS

- AHLBRECHT, K.; BUCHARSKY, C.; HOLZAPFEL, M.; TÜBKE, J.; HOFFMANN, M. J. "Investigation of the wetting behavior of Na and Na alloys on uncoated and coated Na- β "-alumina at temperatures below 150 °C". *Ionics*, v. 23, (5), p. 1319–1327, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2^a. ed. New York: Wiley, 2001.
- BATES, J.B., ENGSTROM, H., WANG, J.C., LARSON, B.C., DUDNEY, N.J., BRUNDAGE, W.E., 1981. "Composition, ion-ion correlations and conductivity of β "-alumina". *Solid State Ionics*. 5: 159–162, 1981.
- BEEVERS, C.A.; ROSS, M.A.S. "The crystal structure of 'beta alumina' $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 97: 59–66, 1937.
- BETTMAN, M., PETERS, C.R. "Crystal structure of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ with reference to $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ and other isotypal compounds". *J. Phys. Chem.* 73: 1774–1780, 1969.
- BIRNIE, D. P. On the structural integrity of the spinel block in the β "-alumina structure. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, v. 68, n. 2, p. 118–122, 2012.
- BLANDER, M.; NAGY, Z.; SABOUNGI, M. Fundamental Properties of Chloroaluminate Melts. *Proc. Molten Salt Chem. Technol.*, 366–369, 1983.
- BOCCHI, N., FERRACIN, L.C., & BIAGGIO, S.R. "Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental". *Quim. Nova Escola*, 11 : 3, 2000.
- BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ADELCO, M. E. *Modern Electrochemistry 2A: Fundaments of Electrodicts*, 2a edição, Nova Iorque, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- BONI, R. E.; DERGE, G. "Surface Tensions of Silicates". *Journal of Metals*. 206: 53, 1956.
- BOXALL, L. G.; JONES, H. L.; OSTERYOUNG, R. A. Solvent Equilibria of AlCl_3 - NaCl Melts. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 120, n. 2, p. 223, 1973.
- BRAGG, W.L.; GOTTFRIED, C.; WEST, J. "The structure of β alumina". *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 77, 255. 1931.
- BREITER, M. W.; DUNN, B. Interfacial behaviour of various liquid electrode/ β "-alumina systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 11, n. 6, p. 685–689, 1981.

BREITER, M.W.; DUNN, B.; POWERS, R.W. "Asymmetric behavior of beta"-alumina". *Electrochimica Acta*. 25: 613, 1980.

BRESSER, D.; PASSERINI, S. *Handbook of Battery Materials*. Second Edition; Edited by Claus Daniel and Jürgen O. Besenhard. *Energy Technology*, v. 1, 2013.

BRETT, C. M. A.; FREY, J. G.; HINDE, R.; KURODA, Y.; MARQUARDT, R.; PAVESE, F.; QUACK, M.; STOHNER, J.; THOR, A. J. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry: 4th Edition, Abridged Version*. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2023.

BUECHELE, A. C., DE JONGHE, L. C. "Microstructure and ionic resistivity of calcium-containing sodium beta alumina". *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58: 861–864, 1979.

CANFIELD, N. L.; KIM, J. Y.; BONNETT, J. F.; PEARSON, R. L.; SPREngle, V. L.; JUNG, K. Effects of fabrication conditions on mechanical properties and microstructure of duplex β'' -Al₂O₃ solid electrolyte. *Materials Science and Engineering: B*, v. 197, p. 43–50, 2015.

CHANG, H. J.; LU, X.; BONNETT, J. F.; CANFIELD, N. L.; HAN, K.; ENGELHARD, M. H.; JUNG, K.; SPREngle, V. L.; LI, G. Decorating β'' -alumina solid-state electrolytes with micron Pb spherical particles for improving Na wettability at lower temperatures. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 40, p. 19703–19711, 2018.

CHI, C.; KATSUI, H.; GOTO, T. Effect of Li addition on the formation of Na- β/β'' -alumina film by laser chemical vapor deposition. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, p. 1278–1283, 2017.

CLEAVER, B.; KORONAIOS, P. Viscosity of the NaCl + AlCl₃ Melt System, Including the Effect of Added Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 39, n. 4, p. 848–850, 1994.

COETZER, J. "A new high energy density battery system". *Journal of Power Sources*, 18: 377, 1986.

CONWAY, B. E., BOCKRIS, J. O'M. *Modern Aspects of Electrochemistry* No. 9. Plenum Press, New York, 1982.

CRYOSYSTEMS, O. "Crystallographica Search-Match". *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 2, p. 379–380, 1999.

DELMAS, C. Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 17, p. 1–9, 2018.

DEMOTT, D. S., WRIGHT, M. L. & HAMES, M. D. *Extend Abstract*. No. 469, Electrochemical Society Meeting, Minneapolis, MN, 1981.

DEMOTT, D.S. "Resistance Rise in Sodium-Sulphur Cells". *J. Electrochem. Soc.* 127: 2312, 1980.

DIRKSEN, C. L.; SKADELL, K.; SCHULZ, M.; FERTIG, M. P.; STELTER, M. Influence of 3d Transition Metal Doping on Lithium Stabilized Na- β -Alumina Solid Electrolytes. *Materials*, v. 14, n. 18, 2021.

DONG, Y.; WEN, P.; SHI, H.; YU, Y.; WU, Z.-S. Solid-State Electrolytes for Sodium Metal Batteries: Recent Status and Future Opportunities. *Advanced Functional Materials*, v. 34, n. 5, p. 2213584, 2024.

DOUGHTY, G. R.; FRAY, D. J. “Use of sodium beta alumina in novel processes for the production of metals”. *Ionics*, 3: 338–344, 1997.

DUNCAN, J.H., BUGDEN, W.G. “Two-peak firing of beta-alumina”. *Proc. Br. Ceram. Soc.* 31: 221, 1981.

DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J. M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, v. 334, n. 6058, p. 928–935, 2011.

DUSTMANN, C.H. “Advances in ZEBRA batteries”. *Journal of Power Sources*, 127: 85, 2004.

ENGSTROM, H., BATES, J.B., WANG, J.C. “Non-Debye capacitance in single-crystal sodium β -alumina”. *Solid State Commun.* 35: 543–546, 1981.

FERGUS, J. W. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 227, p. 102–112, 2012.

FERTIG, M. P.; SKADELL, K.; SCHULZ, M.; DIRKSEN, C.; ADELHELM, P.; STELTER, M. From High- to Low-Temperature: The Revival of Sodium-Beta Alumina for Sodium Solid-State Batteries. *Batteries & Supercaps*, v. 5, n. 1, 14 jan. 2022.

FREEMANTLE, M. *An Introduction to Ionic Liquids*, Cambridge, England. Royal Society of Chemistry, 2009.

FREITAS, H. R. “Mecanismos eletroquímicos nos processos dedescarga do sistema PbO₂/H₂SO₄” Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

GAUNE-ESCARD, M.; SEDDON, K. R. *Molten Salts And Ionic Liquids. Never the Twain?.* Hoboken, New Jersey, Wiley, 2010.

GLASSPANACEA Software. <https://www.certeu.ufscar.br/en/education/software-glass-panacea>. Acesso em 10-12-2021.

GRAEBER, G.; LANDMANN, D.; SVALUTO-FERRO, E.; VAGLIANI, F.; BASSO, D.; TURCONI, A.; HEINZ, M. V. F.; BATTAGLIA, C. Rational Cathode Design for High-Power Sodium-Metal Chloride Batteries. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 46, 2021.

GREEN, D.J., HUTCHISON, S. *Mater. Sci. Monogr.* 6: 964, 1980.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. [s.l.] Elsevier Science, 2012.

GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy and Environmental Science*, v. 11, n. 10, p. 2696–2767, 2018.

HEAVENS, S.N. “Strength improvement in β ” alumina by incorporation of zirconia”. *J. Mater. Sci.* 23: 3515–3518, 1988.

HEINZ, M. V. F.; BAY, M. C.; VOGT, U. F.; BATTAGLIA, C. Grain size effects on activation energy and conductivity: Na- β ”-alumina ceramics and ion conductors with highly resistive grain boundary phases. *Acta Materialia*, v. 213, p. 116940, 2021.

HODGE, J.D. “Kinetics of the β ”-to- β Transformation in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ”. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62: 244, 1983.

HOWIE, R.C., MACMILLAN, D.W. “The conductivity of the binary molten salt system aluminium chloride/sodium chloride”. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 3681–3686, 1971.

HSIEH, M.Y., DE JONGHE, L.C. “Silicate-containing sodium beta-alumina solid electrolytes”. *J. Am. Ceram. Soc.* 61: 186–191, 1978.

HU, Y.; WEN, Z.; WU, X.; JIN, J. “Low-cost shape-control synthesis of porous carbon film on β ”-alumina ceramics for Na-based battery application” *Journal of Power Sources*. 219: 1-8, 2012.

HU, Y.; WEN, Z.; WU, X.; LU, Y. Nickel nanowire network coating to alleviate interfacial polarization for Na-beta battery applications. *Journal of Power Sources*, v. 240, p. 786–795, 2014.

INZELT, G.; LEWENSTAM, A. SCHOLZ, F. *Handbook of Reference Electrodes*, Berlin/Heidelberg, Germany, Springer, 2013.

IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. *Advanced Materials*, v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.

JANZ, G. J.; TOMKINS, R. P. T.; ALLEN, C. B.; DOWNEY JR., J. R.; GARNER, G. L.; KREBS, U.; SINGER, S. K. Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures- electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 4, n. 4, p. 871–1178, 1975.

JATKAR, A.D., CUTLER, I.B., GORDON, R.S., FULRATH, R.M., PASK, J.A. (Eds.), *Ceramic Microstructures*. Westview Press, Boulder, CO, pg. 412, 1976.

JAVADI, T.; PETRIC, A. Thermodynamic Analysis of Reaction Products Observed in ZEBRA Cell Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 158, p. A700–A704, 2011.

JAYARAMAN, V., GNANASEKARAN, T., PERIASWAMI, G. “Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique”. *Mater. Lett.* 30: 157–162, 1997.

JIN, D. et al. Bismuth Islands for Low-Temperature Sodium-Beta Alumina Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 11, n. 3, p. 2917–2924, 2019.

JIN, D.; LEE, H. G.; CHOI, S.; KIM, S.; LEE, Y.; SON, S.; PARK, Y. C.; LEE, J. S.; JUNG, K.; SHIM, W. Sparked Reduced Graphene Oxide for Lowerature Sodium-Beta Alumina Batteries. *Nano Letters*, v. 19, n. 12, p. 8811–8820, 2019.

JONES, I.W., MILES, L.J. “Production of beta-alumina ceramic electrolyte”. *Proc. Br. Ceram. Soc.* 19, 161, 1971.

JUNG, K.; CHANG, H.-J. J.; BONNETT, J. F.; CANFIELD, N. L.; SPRENKLE, V. L.; LI, G. An advanced Na-NiCl₂ battery using bi-layer (dense/micro-porous) β'' -alumina solid-state electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 396, n. April, p. 297–303, ago. 2018.

KALE, R. D.; RAJAN, M. Developments in sodium technology. *Current Science*, v. 86, n. 5, p. 668–675, 2004.

KAN, H. MIN; WANG, Z. WEN; WANG, X. YANG; ZHANG, N. Electrochemical deposition of aluminum on W electrode from AlCl₃-NaCl melts. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 20, n. 1, p. 158–164, 2010.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V. Other Existing Carbon Forms. *In: Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 303–373.

KIDNER, N. J.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 1733–1746, 2008.

KIM, J. Y.; CANFIELD, N. L.; BONNETT, J. F.; SPRENKLE, V. L.; JUNG, K.; HONG, I. A duplex β'' -Al₂O₃ solid electrolyte consisting of a thin dense layer and a porous substrate. *Solid State Ionics*, v. 278, p. 192–197, 2015.

KIM, S.; LEE, S.; JUNG, K.; PARK, Y.; CHO, N.; CHOI, J.; KIM, H. Influence of Carbon Coating on Beta-Alumina Membrane for Sodium–Nickel Chloride Battery. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 36, n. 12, p. 2869–2874, 27 dez. 2015.

KNOEDLER, R.; BAUKAL, W.; KUHN, W. H. J. “Investigation into the Immobilization of the Sodium Electrode in the Sodium-Sulfur Battery”. *Journal Electrochem. Soc.* 124: 236, 1977.

KUHN, A.T. *Industrial Electrochemical Processes*. Elsevier, Netherlands, pg. 99, 1971.

KUMAR, G.; PRABHU, K. N. "Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces" *Adv. Colloid Interface Sci.* 133: 61, 2007.

KUMMER, J.T. "Beta-alumina electrolytes" . *Prog. Solid State Chem.* 7: 141–175, 1972.

LAN, T; GRAEBER, G.; SIEUW, L.; SVALUTO-FERRO, E.; VAGLIANI, F.; BASSO, D.; TURCONI, A.; BATTAGLIA, C.; HEINZ, M. V. F. Planar Sodium-Nickel Chloride Batteries with High Areal Capacity for Sustainable Energy Storage. *Advanced Functional Materials*, v. 33, n. 33, p. 2302040, 28 ago. 2023.

LANDMANN, D.; GRAEBER, G.; HEINZ, M. V. F.; HAUSSENER, S.; BATTAGLIA, C. Sodium plating and stripping from Na- β -alumina ceramics beyond 1000 mA/cm². *Materials Today Energy*, v. 18, 2020.

LANTELME, F.; GROULT, H. *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications*. [s.l.] Elsevier Science, 2013.

LE CARS, Y.; THÉRY, J.; COLLONGUES, R. "Domaine d'existence et stabilité des aluminés β et β'' dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Etude par rayons X et microscopie électronique" *Rev. Int. Hautes Temper, et Refract.* 9: 153-160, 1972.

LEE, D.-H.; LEE, D.-G.; LIM, S.-K. Influence of MnO_2 and $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{YSZ}$ addition on properties of $\text{Na}^+\text{-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ solid electrolytes prepared by a synthesizing-cum-sintering process. *Ceramics International*, v. 47, 2021.

LEE, S. T.; LEE, D. H.; KIM, J. S.; LIM, S. K. Influence of Fe and Ti addition on properties of $\text{Na}^+\text{-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ solid electrolytes. *Metals and Materials International*, v. 23, n. 2, p. 246–253, 2017.

LEE, S. T.; LEE, D. H.; LEE, S. M.; HAN, S. S.; LEE, S. H.; LIM, S. K. Effects of calcium impurity on phase relationship, ionic conductivity and microstructure of $\text{Na}^+\text{-}\beta/\beta''\text{-alumina}$ solid electrolyte. *Bulletin of Materials Science*, v. 39, n. 3, p. 729–735, 2016.

LEE, S.-T.; LEE, K.-M.; LEE, D.-H.; HAW, J.-R.; LIM, S.-K. Analysis of the phase formation of Na- β/β' -aluminas using MgO and Li_2O as phase stabilizers. *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 12, p. 38–45, 2011.

LEHNERT, G.; HARTMANN, B. Resumo extendido do 162º encontro da Electrochemical Society, Detroit, Abstract 335, 1982.

LEONARDI, S. G.; SAMPERI, M.; FRUSTERI, L.; ANTONUCCI, V.; D'URSO, C. A Review of Sodium-Metal Chloride Batteries: Materials and Cell Design. *Batteries*, v. 9, n. 11, 2023.

LI, G.; LU, X.; KIM, J. Y.; LEMMON, J. P.; SPRENKLE, V. L. Improved cycling behavior of ZEBRA battery operated at intermediate temperature of 175 C. *Journal of Power Sources*, v. 249, p. 414–417, 2014.

- LI, H.; ZHANG, J.; JIANG, X.; WANG, B.; ZHANG, J.; LU, J. Properties of Na-beta-alumina solid electrolyte with sodium bromide as the additive. *Ceramics International*, v. 49, n. 6, p. 9940–9947, 2023.
- LI, M. M.; TRIPATHI, S.; POLIKARPOV, E.; CANFIELD, N. L.; HAN, K. S.; WELLER, J. M.; BUCK, E. C.; ENGELHARD, M. H.; REED, D. M.; SPRENKLE, V. L.; LI, G. Interfacial Engineering with a Nanoparticle-Decorated Porous Carbon Structure on β'' -Alumina Solid-State Electrolytes for Molten Sodium Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 14, n. 22, p. 25534–25544, 2022.
- LIN, J.; WEN, Z.; WANG, X.; SONG, S.; LIU, Y. Mechanochemical synthesis of Na- β/β'' -Al₂O₃. *J. Solid State Electrochem.*, v. 14, p. 1821–1827, 2010.
- LINGA, H.; TEKNISKE HØGSKOLE. INSTITUTT FOR UORGANISK KJEMI, N. Vapour Pressure of Basic Alkali Chloride, Aluminum Chloride Melts. [s.l.] Norges tekniske høgskole, Institutt for uorganisk kjemi, 1979.
- LOVERING, D.G.; GALE, R.J. Molten Salt Techniques Vol. 1,2,3. Plenum Press, New York, 1983.
- LU, K.; LI, B.; ZHAN, X.; XIA, F.; DAHUNSI, O. J.; GAO, S.; REED, D. M.; SPRENKLE, V. L.; LI, G.; CHENG, Y. Elastic Na_xMoS₂-Carbon-BASE Triple Interface Direct Robust Solid-Solid Interface for All-Solid-State Na-S Batteries. *Nano Letters*, v. 20, n. 9, p. 6837–6844, 2020.
- LU, X.; LI, G.; KIM, J. Y.; MEI, D.; LEMMON, J. P.; SPRENKLE, V. L.; LIU, J. Liquid-metal electrode to enable ultra-low temperature sodium-beta alumina batteries for renewable energy storage. *Nature Communications*, v. 5, p. 1–8, 2014.
- LU, X.; XIA, G.; LEMMON, J. P.; YANG, Z. “Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives”. *Journal of Power Sources*. 195: 2431, 2010.
- MA, Q.; TIETZ, F. Solid-State Electrolyte Materials for Sodium Batteries: Towards Practical Applications. *ChemElectroChem*, v. 7, n. 13, p. 2693–2713, 15 jul. 2020.
- MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. *In: Impedance Spectroscopy*. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2018. p. 1–20.
- MENICTAS, C.; SKYLLAS-KAZACOS, M.; LIM, T. M. Advances in Batteries for Medium-and Large-scale Energy Storage 1a ed. Cambridge, Elsevier Ltd., 2015. p. 91-117.
- MINH, N. Q.; REDEY, L. “Reference Electrodes for Molten Electrolytes” *IN: Molten Salt Techniques*. LOVERING, D. G. & GALE, R. J. (Eds.) Nova Iorque, Plenum Press, 1987. vol. 3, p. 105-287.

MOHANDAS, K.S.; SANIL, N.; RODRIGUEZ, P. “Design, construction and operation of a laboratory scale electrolytic cell for sodium production using a β ”-alumina based low-temperature process”. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32: 1383-1390, 2002.

MORGAN, P.E.D. “Low temperature synthetic studies of beta-aluminas”. *Mater. Res. Bull.* 11: 233–241, 1976.

NIKIFORIDIS, G.; SANDEN, M. C. M. VAN DE; TSAMPAS, M. N. High and intermediate temperature sodium-sulfur batteries for energy storage: development, challenges and perspectives. *RSC Advances*, v. 9, n. 10, p. 5649–5673, 2019.

NONEMACHER, J. F. “Eletrólito sólido β/β ”-alumina para protótipo de bateria sódio-níquel” Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., & BOND, A.M. "Electrochemical power". IN: *ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY Fundamentals and Applications*. OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., & BOND, A.M. (Eds.). Peterborough, Ontario, Canada, John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 405.

OSHIMA, T., KAJITA, M., OKUNO, A. “Development of sodium-sulfur batteries”. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1: 269–276, 2004.

PEKARSKY, A., NICHOLSON, P.S. “The relative stability of spray-frozen/freeze-dried β ”-Al₂O₃ powders”. *Mater. Res. Bull.* 15: 1517–1524, 1980.

PRAKASH J.; REDEY, L.; VISSERS, D. R. “Electrochemical Behavior of Nonporous Ni/NiCl₂ Electrodes in Chloroaluminates Melts”. *Journal of the Electrochemical Society*, 147: 502, 2000.

PRAKASH, J.; REDEY, L.; VISSERS, R. D. “Morphological considerations of the nickel chloride electrodes for Zebra batteries”. *Journal of Power Sources*, 84: 63, 1999.

PROTSENKO, V. S.; DANILOV, F. I. Activation energy of electrochemical reaction measured at a constant value of electrode potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 651, n. 2, p. 105–110, 2011.

QINGFENG, L.; HJULER, H. A.; BERG, R. W.; BJERRUM, N. J. Electrochemical Deposition and Dissolution of Aluminum in NaAlCl₄ Melts: Influence of and Sulfide Addition. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 137, n. 9, p. 2794–2798, 1990

QINGFENG, L.; HJULER, H. A.; BERG, R. W.; BJERRUM, N. J. Influence of Substrates on the Electrochemical Deposition and Dissolution of Aluminum in NaAlCl₄ Melts. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 138, n. 3, p. 763–766, 1991.

RAIHAN, R.; RABBI, F.; VADLAMUDI, V.; REIFSNIDER, K. Composite Materials Damage Modeling Based on Dielectric Properties. *Materials Sciences and Applications*, v. 06, n. 11, p. 1033–1053, 2015.

RATNAKUMAR, B. V.; ATTIA, A. I.; SURAMPUDI, S.; HALPERT, G. A New Reference Electrode for Na/MCl₂ Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 140, n. 12, p. L171–L172, 1993.

RAY, A.K., SUBBARAO, E.C. “Synthesis of sodium β and β' alumina. *Mater. Res. Bull.* 10: 583–590, 1975.

REDDY, T. B. *Linden’s Handbook of Batteries*, 4th ed.; McGraw-Hill: New York, USA, 2011.

REED, D., COFFEY, G., MAST, E., CANFIELD, N., MANSUROV, J., LU, X., SPREngle, V. “Wetting of Sodium on β' -Al₂O₃/YSZ Composites for Low Temperature Planar Sodium-Metal Halide Batteries”. *Journal of Power Source*. 227: 94-100, 2013.

ROBELIN, C.; CHARTRAND, P.; PELTON, A. Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+AlCl₃) system. *Journal of Chemical Thermodynamics - J CHEM THERMODYN*, v. 36, p. 683–699, 2004.

ROSEN, M. A.; FARSI, A. Chapter 1 - Introduction to battery technology. In: ROSEN, M. A.; FARSI, A. (Eds.). . *Battery Technology*. [s.l.] Academic Press, 2023. p. 1–38.

ŠEPA, D. B. Energies of Activation of Electrode Reactions: A Revisited Problem. In: BOCKRIS, J. O.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. (Eds.). . *Modern Aspects of Electrochemistry: Volume 29*. Boston, MA: Springer US, 1996. p. 1–56.

SHENG, Y., SARKAR, P., NICHOLSON, P.S. “The mechanical and electrical properties of ZrO₂-Na- β' -Al₂O₃ composites”. *J. Mater. Sci.* 23: 958–967, 1988.

SHI, J.; HONG, Y.; ZHU, C. Effect of chromium on electrochemical and mechanical properties of beta-Al₂O₃ solid electrolyte synthesized via a citrate-nitrate combustion method. *Crystals*, v. 10, n. 11, p. 1–12, 2020.

SUDWORTH J.L.; GALLOWAY R.C. “Secondary batteries – high temperature systems – sodium-nickel chloride”. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Amsterdam. The Nederland Elsevier. pg. 312, 2009.

SUDWORTH, J. L. “The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery”. *Journal of Power Sources*, 100: 149, 2001.

SUDWORTH, J. L. “The sodium/sulphur battery”. *Journal of Power Sources*, 11: 143, 1984.

SUDWORTH, J. L.; TILLEY, A. R. “The Sodium Sulfur Battery”. Cambridge, University Press, pg. 20-44, 1985.

SUDWORTH, J.L.; TILLEY, A.R.; SOUTH, K.D.; VAN GOOL, W. Fast Ion Transport in Solids, North-Holland, Amsterdam, pg. 581, 1973.

TAKAHASHI, T., KUWABARA, K. " β - Al_2O_3 synthesis from m- Al_2O_3 ". J. Appl. Electrochem. 10: 291–297, 1980.

TORSI, G.; MAMANTOV, G.: "Potentiometric Study of the Dissociation of the Tetrachloroaluminate Ion in Molten Sodium Chloroaluminates at 175–400 °C". Inorganic Chemistry, 10(9): 1900, 1971.

USISKIN, R.; LU, Y.; POPOVIC, J.; LAW, M.; BALAYA, P.; HU, Y.-S.; MAIER, J. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. Nature Reviews Materials, v. 6, n. 11, p. 1020–1035, 18 jun. 2021.

VIRKAR, A.V., GORDON, R.S. "Fracture properties of polycrystalline lithia-stabilized β "-alumina". J. Am. Ceram. Soc. 60: 58–61, 1977.

VIRKAR, A.V., MILLER, G.R., GORDON, R.S. "Resistivity-microstructure relations in lithia-stabilized polycrystalline β "-alumina". J. Am. Ceram. Soc. 61: 250–252, 1978.

VIRKAR, A.V., TENNENHOUSE, G.J., GORDON, R.S. "Hot-pressing of Li_2O -stabilized β "-alumina". J. Am. Ceram. Soc. 57: 508, 1974.

WANG, H.; PENG, C. Solid electrolyte membrane-containing rechargeable high-temperature molten salt electrolyte-based batteries. Sustainable Energy and Fuels, v. 7, n. 2, p. 330–354, 2022.

WANG, S.; PENG, B.; LU, J.; JIE, Y.; LI, X.; PAN, Y.; HAN, Y.; CAO, R.; XU, D.; JIAO, S. Recent Progress in Rechargeable Sodium Metal Batteries: A Review. Chemistry - A European Journal, v. 29, n. 3, 2023.

WANG, X.; LU, J.; WU, Y.; ZHENG, W.; ZHANG, H.; BAI, T.; LIU, H.; LI, D.; CI, L. Building Stable Anodes for High-Rate Na-Metal Batteries. Advanced Materials, p. 2311256, 15 jan. 2024.

WANG, Y.; ZHOU, D.; PALOMARES, V.; SHANMUKARAJ, D.; SUN, B.; TANG, X.; WANG, C.; ARMAND, M.; ROJO, T.; WANG, G. Revitalising sodium-sulfur batteries for non-high-temperature operation: A crucial review. Energy and Environmental Science, v. 13, n. 11, p. 3848–3879, 2020.

WANG, Z.; KAN, H.; SHI, Z.; GAO, B.; BAN, Y.; HU, X. Electrochemical deposition and nucleation of aluminum on tungsten in aluminum chloride-sodium chloride melts. Journal of Materials Science and Technology, v. 24, n. 6, p. 915–920, 2008.

WELCH, B. J.; OSTERYOUNG, R.A. "Electrochemical studies in low temperature molten salt systems containing aluminium chloride". Journal of Electroanalytical Chemistry, 118: 455, 1981.

WELLER, J. M. et al. Unlocking the NaCl-AlCl₃ phase diagram for low-cost, long-duration Na-Al batteries. *Energy Storage Materials*, v. 56, n. January, p. 108–120, 2023.

WEN, Z.; HU, Y.; WU, X.; HAN, J.; GU, Z. “Main Challenges for High Performance NaS Battery: Materials and Interfaces” *Journal Advanced Functional Materials*. 23:1005-1018, 2013.

WEN, Z.; GU, Z.; XU, X.; CAO, J.; ZHANG, F.; LIN, Z. Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries. *Journal of Power Sources - J POWER SOURCES*, v. 184, p. 641–645, 2008.

WEST, A.R.. *Solid State Chemistry and its applications*, Second Ed., JohnWiley & Sons, Ltd, United Kingdom, 2014.

WENZEL, S.; LEICHTWEISS, T.; WEBER, D. A.; SANN, J.; ZEIER, W. G.; JANEK, J. Interfacial Reactivity Benchmarking of the Sodium Ion Conductors Na₃PS₄ and Sodium β -Alumina for Protected Sodium Metal Anodes and Sodium All-Solid-State Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, n. 41, p. 28216–28224, 2016.

WHALEN, T.J., TENNENHOUSE, G.J., MEYER, C. “Relation of properties to microstructure in β'' -alumina ceramic”. *J. Am. Ceram. Soc.* 57: 497–498, 1974.

WU, T.; WEN, Z.; SUN, C.; WU, X.; ZHANG, S.; YANG, J. Disordered carbon tubes based on cotton cloth for modulating interface impedance in β'' -Al₂O₃-based solid-state sodium metal batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 26, p. 12623–12629, 2018.

XUE, L.; XIN, S.; GOODENOUGH, J. B.; AUSTEN ANGELL, C. An Inverse Aluminum Battery: Putting the Aluminum as the Cathode. *ACS Energy Letters*, v. 2, n. 7, p. 1534–1538, 2017.

YAMAGUCHI, G., SUZUKI, K. “On the structures of alkali polyaluminates”. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 41: 93-99, 1968.

YAMAGUCHI, S., TERABE, K., IGUCHI, Y., IMAI, A. “Formation and crystallization of beta-alumina from precursor prepared by sol-gel method using metal alkoxides”. *Solid State Ionics*. 25: 171–176, 1987.

YIZHAK, M. *Ionic Liquid Properties: From Molten Salts to RTILs*, Jerusalem, Israel. Springer, 2016.

YOLDAS, B.E., PARTLOW, D.P. “Formation of continuous beta alumina films and coating at low temperatures”. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59: 640–642, 1980.

YOUNGBLOOD, G.E., MILLER, G.R., GORDON, R.S. “Relative effects of phase conversion and grain size on sodium ion conduction in polycrystalline, lithia-stabilized β -alumina”. *J. Am. Ceram. Soc.* 61: 86–87, 1978.

YOUNGBLOOD, G.E., VIRKAR, A.V., CANNON, W.R., GORDON, R.S. “Sintering processes and heat treatment schedules for conductive, lithia-stabilized β ”-Al₂O₃”. Am. Ceram. Soc. Bull. 56: 206–210, 1977.

YUAN, C.; LI, R.; ZHAN, X.; SPREngle, V. L.; LI, G. Stabilizing Metallic Na Anodes via Sodiophilicity Regulation: A Review. Materials, v. 15, n. 13, 2022.

ZAHARESCU, M., PARLOG, C., STANCOVSCHI, V., CRISAN, D., BRAILEANU, A., SURDEANU, T. “The influence of the powders synthesis method on the microstructure of lanthanum-stabilized β -alumina ceramics”. Solid State Ionics. 15: 55–60, 1985.

ZHAN, X.; BONNETT, J. F.; ENGELHARD, M. H.; REED, D. M.; SPREngle, V. L.; LI, G. A High-Performance Na–Al Battery Based on Reversible NaAlCl₄ Catholyte. Advanced Energy Materials, v. 10, n. 40, p. 1–10, 2020.

ZHU, C.; HONG, Y.; HUANG, P. Synthesis and characterization of NiO doped beta-Al₂O₃ solid electrolyte. Journal of Alloys and Compounds, v. 688, p. 746–751, 2016.

ZHU, L.; VIRKAR, A. V. Conversion Kinetics and Ionic Conductivity in Na- β ”-Alumina + YSZ (Na β ”AY) Sodium Solid Electrolyte via Vapor Phase Conversion Process. Membranes, v. 12, n. 6, p. 1–21, 2022.

8 - APÊNDICE

A – Características da α -alumina utilizada na produção da Na- β/β'' - Al_2O_3

TABELA A.1 Características da α -alumina utilizada na produção da Na- β/β'' - Al_2O_3 . Fornecedor Almatís USA.

Product	A 16 SG			A 1000 SG ^(1,2)			A 152 SG		
	Min	Max	Typical	Min	Max	Typical	Min	Max	Typical
Chemical Composition (%)									
Al_2O_3 by difference			99.8			99.8			99.8
Na_2O		0.10	0.07		0.10	0.07		0.10	0.06
Fe_2O_3		0.03	0.02		0.03	0.02		0.05	0.02
MgO		0.06	0.05		0.06	0.05	0.05	0.10	0.07
SiO_2		0.05	0.03		0.05	0.03		0.08	0.03
CaO		0.05	0.02		0.05	0.02		0.05	0.02
B_2O_3		0.006	<0.005		0.01	<0.01		0.02	0.015
Physical Properties									
Surface Area BET (m^2/g)	7.0	11.5	8.9	6.5	11.0	8.2	3.5	4.8	4.3
Wet -325 Mesh Sieve (%)	99.4		99.6	99.2		99.6	99.4		99.8
Cilas d90 (μm)		2.9	2.0		3.5	2.6		3.0	2.7
Cilas d50 (μm)	0.3	0.65	0.5	0.4	0.7	0.6	1.0	1.3	1.2
Ceramic Properties									
Green Density (g/cc)	2.15	2.25	2.17			2.11	2.20	2.40	2.34
Fired Density (g/cc)	3.88		3.89			3.85	3.75		3.81
Shrinkage (%)	17.0	18.5	17.7			17.5	13.5	16.2	15.0
Firing Temperature ($^{\circ}\text{C}$)		1540			1540			1620	

(1) This product is also available in a Super Ground Dispersible (SGD) version in which the SG product has been further processed to eliminate the soft agglomerates formed during batch grinding. **The SGD version should be considered if the user's process does not include high energy mixing that will break down the soft agglomerates. Elimination of these agglomerates ensures that additives can be easily homogenized into the reactive alumina.** Verification of the deagglomeration is done by performing the particle size testing without sonication of the test sample.

(2) Chemistry for this product is assured through process control and verification of incoming alumina chemistry. Although each finished lot is not tested, the product is certified to conform to the chemistry specifications listed.

B – Características da tela de aço inox 304 utilizada no EN

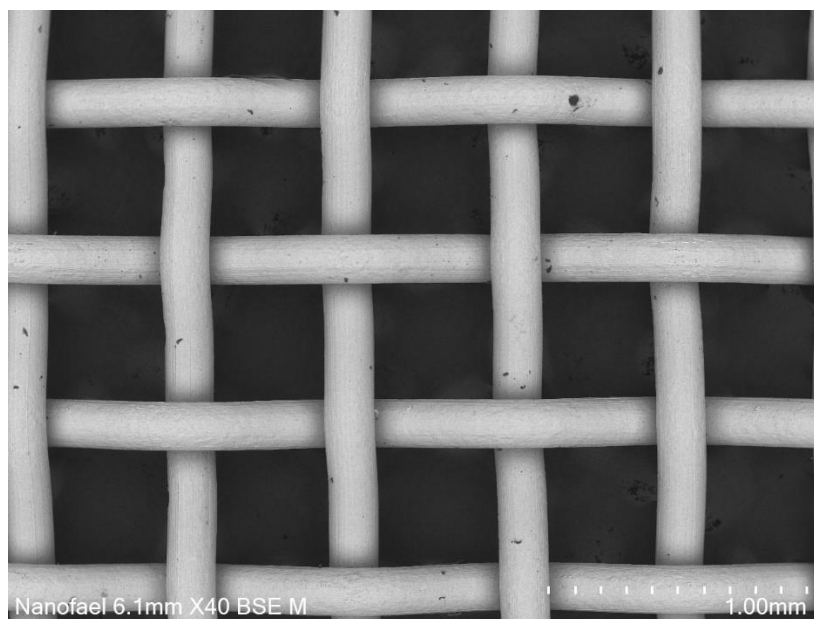


FIGURA B.1 Imagem em MEV da tela de aço inox 304 utilizada no EN.

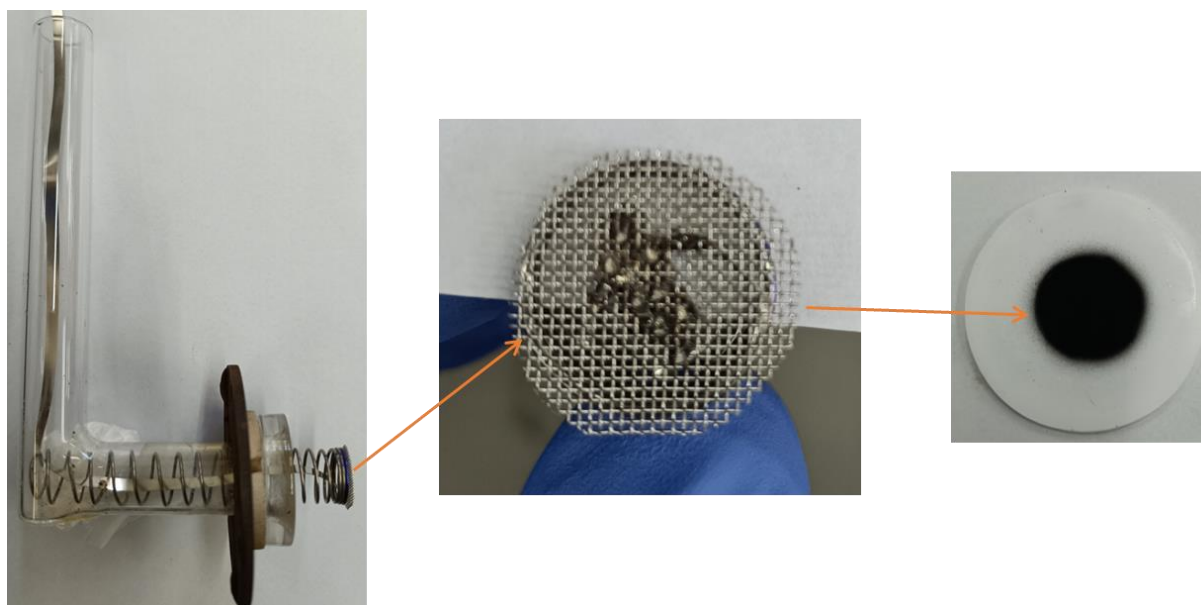


FIGURA B.2 Imagem do compartimento do EN (esquerda), da malha fina de aço inox com contato (centro) e do ESBA com camada de carbono poroso (direita).

TABELA B.1 Caracterização via MEV-EDS da tela de aço inox 304 utilizada no EN (Figura B.1).

Elemento	Mssa %	% N° atômico
Cr	18,71	19,91
Fe	72,69	72,00
Ni	9,60	8,10
Total	100,00	100,00

C – Análise da fita de Al utilizada para revestir anel de Teflon no compartimento do EN.

A fita de Al utilizado pra proteção dos anéis de Teflon é uma lâmina muito fina de 55 μm de Al com adesivo em uma das faces, vendida em rolos. Para conhecer a composição química deste Al foi realizado análise de EDS em MEV da face de Al e da face com a cola adesiva (Figura C.1e Tabela C.1), lembrando que a cola adesiva não tem contato físico com o Na produzido, somente com o Teflon.

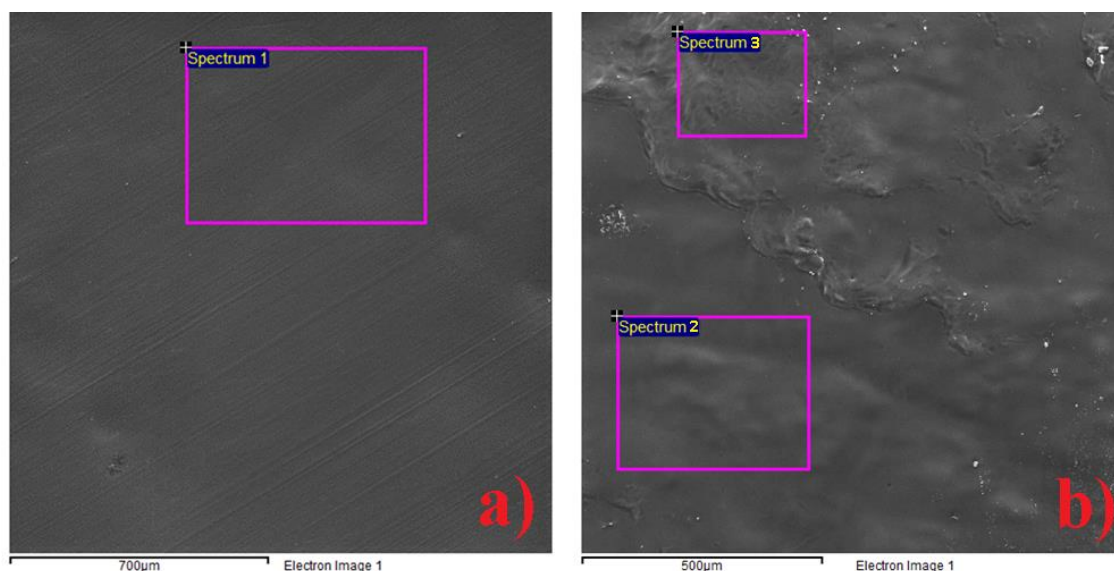


FIGURA C.1 Imagens em MEV da fita de Al utilizado para proteção do Teflon no EN. a) Face do Al; b) Face com a cola adesiva (outro lado). As áreas em cor magenta indicam as regiões analisadas por EDS em MEV (Tabela C.1). Análise com detector de elétrons secundários (SE).

TABELA C.1 Análises por EDS em MEV da fita de Al utilizada para proteção do Teflon no compartimento do EN. Spectrum 1 é a face do Al e o Spectrum 2 e 3 são da face com a cola adesiva.

Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemento	% de Massa	% Atômica	Elemento	% de Massa	% Atômica	Elemento	% de Massa	% Atômica
C	9.07	18.42	C	68.13	74.10	C	69.06	74.93
O	1.80	2.74	O	31.51	25.73	O	30.56	24.89
Al	86.04	77.76	Al			Al		
Si	0.42	0.37	Si			Si		
Fe	0.52	0.23	Fe			Fe		
Na			Na	0.17	0.10	Na	0.18	0.10
Ag	2.15	0.49	Ag			Ag		
S			S	0.19	0.08	S	0.19	0.08
Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100

D – Desenvolvimento do forno tubular vertical transparente

Para montagem do forno transparente, foram utilizados tubos de vidro borossilicato polidos nas bordas até lixa 400. Os tubos menores foram introduzidos nos tubos maiores para proporcionarem isolamento térmico. Foram utilizados 3 tubos para isolamento térmico e um tubo menor de parede mais fina, para suportar a resistência elétrica e homogeneizar a temperatura na câmara interna do forno. Os tubos foram fixados e acomodados com manta térmica na parte inferior e superior. A parte superior possui um orifício para entrada e saída de amostras. A altura da amostra pode ser regulada introduzindo pequenos pedaços de manta na parte inferior da câmara do forno (Figura 4.22, D.3 e D.4).

Foi utilizada uma resistência elétrica de kanthal de 1 mm de espessura em espiral, espaçada por $\approx 4\text{mm}$ entre voltas, permitindo visualização da câmara do forno. A resistência é de $\approx 3,3\ \Omega$. A resistência é ligada a um Varic (regulador de tensão) para controle de temperatura.

O forno foi testado até temperatura máxima de $270\ ^\circ\text{C}$ (Figuras D.1 e D.2). A temperatura está limitada pelo ponto de amolecimento do vidro de $\approx 550\ ^\circ\text{C}$, podendo o forno operar em até $400\ ^\circ\text{C}$ com segurança. Para registro de temperatura é necessário introduzir um termopar dentro da câmara do forno ou até imerso na amostra para melhor controle. É aconselhado utilizar o Varic ligado em nobreak ou estabilizador, pois caso haja oscilação da tensão na rede a temperatura oscilará também.

O forno opera com baixas potências (para $270\ ^\circ\text{C}$ foi utilizado $\approx 20\ \text{W}$) com isso em baixas temperaturas o forno demora para estabilizar, acima de $100\ ^\circ\text{C}$ o tempo de estabilização é de 2 horas ou menos. O aquecimento e resfriamento devem ser feitos lentamente para evitar choque térmico e não deve ser deixado em correntes de ventos, para evitar oscilações de temperatura ou até mesmo fraturas nos tubos de vidro.

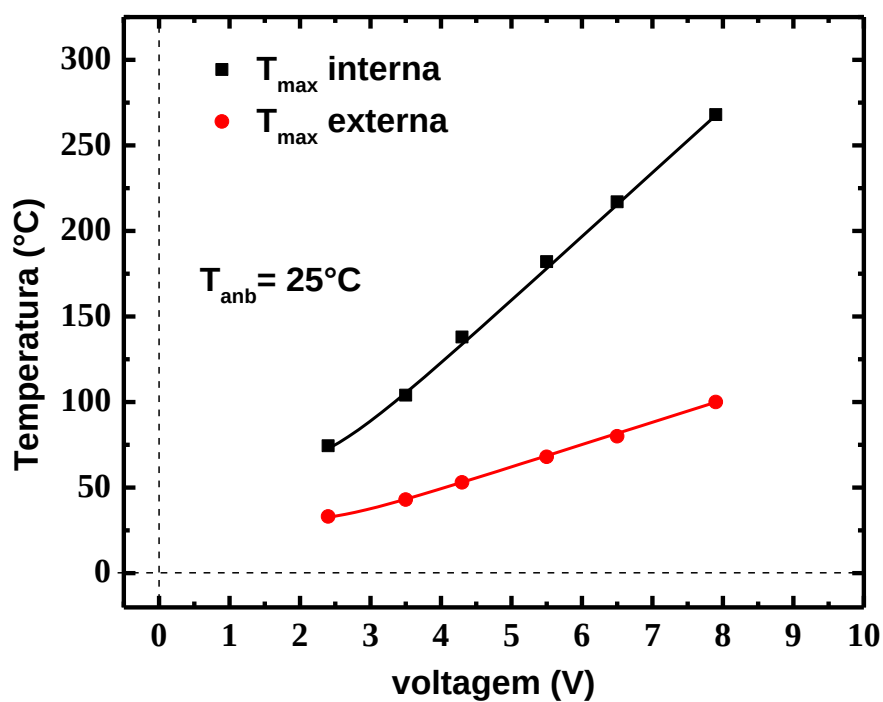


FIGURA D.1 - Temperatura máxima interna e externa do forno versus voltagem do Variac.

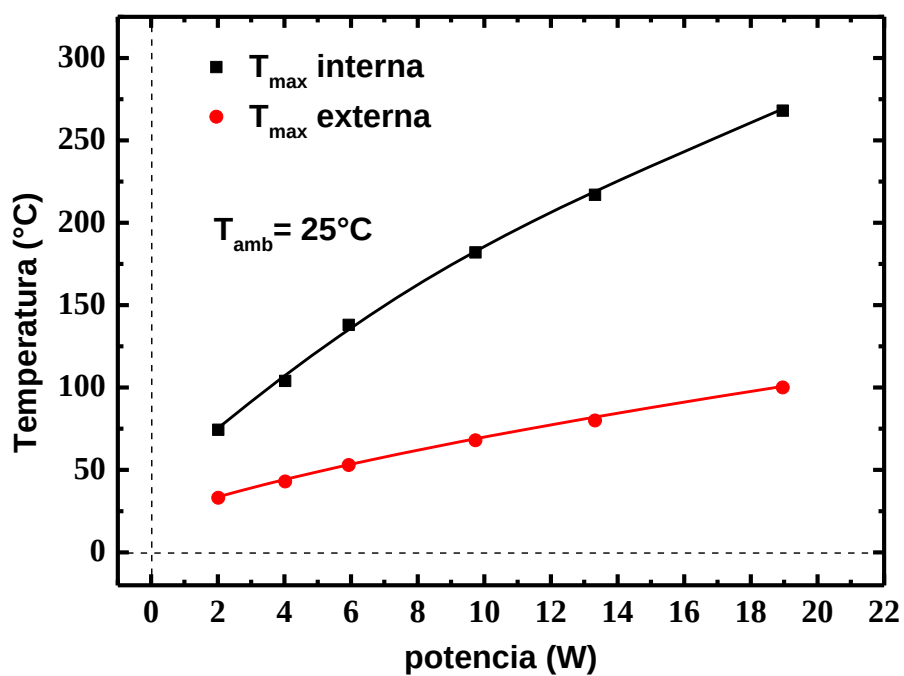


FIGURA D.2 Temperatura máxima interna e externa do forno versus potência.



FIGURA D.3 Foto do forno transparente. A imagem mostra o termopar introduzido na câmara do forno e os contatos elétricos. Foram utilizados alguns blocos cerâmicos para suporte.

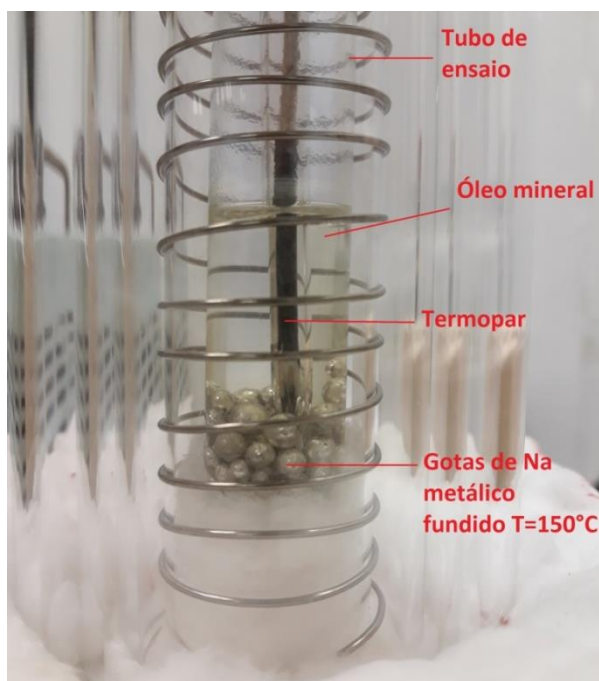


FIGURA D.4 Foto da câmara do forno transparente operando a 150 °C com amostra de Na metálico em óleo mineral.

E – Construção de caixa seca (*glovebox*) de acrílico

Devido à necessidade de manipular alguns materiais em ambiente isento de água (atmosfera seca), se fez necessária a construção de uma caixa seca. Este equipamento é uma caixa fechada que isola e controla a atmosfera, com a ajuda de luvas, permite manipular materiais e reagentes voláteis ou que reajam com água do ar atmosférico, ver Figura E.1 e E.2.

A caixa seca foi construída com chapas de acrílico de 2 x 1 m e 5 mm de espessura. As chapas foram dobradas por aquecimento e com auxílio de uma resistência elétrica que aquece o acrílico até temperatura de amolecimento (aproximadamente 70 °C). Após a dobra as partes foram unidas com clorofórmio, que dissolve parte do acrílico e ao evaporar faz a união das partes (solda) a frio.

Para garantir a resistência mecânica e a vedação da caixa seca, foi adicionada, nas arestas de contato, uma camada de cola ultra resistente especial para acrílico. Também foram adicionadas, interno e externo às arestas, uma camada de silicone para garantir a vedação. As medidas finais da caixa seca estão ilustradas na Figura E.1.

Em uma das laterais, foram adicionadas duas portas para entrada e saída de outros equipamentos e dispositivos para manuseio e operação de experimentos. Uma das portas maiores e a outra menor para retirar e inserir pequenos objetos para diminuir a entrada de umidade de água atmosférica no sistema. Para garantir a vedação nas portas, foi adicionada uma camada de vaselina entre as partes de acrílico e pressionadas com parafusos, vedando a porta.

Para poder manusear equipamentos e dispositivos dentro da caixa seca, foram feitos dois furos de 15 cm de diâmetro na parte frontal e anexadas 2 luvas de borracha de 60 cm de comprimento. Para garantir a impermeabilidade foi também adicionada uma camada de vaselina por toda a luva, e então adicionada sobre a primeira outra luva mais fina de polietileno, que garante que a vaselina não seja retirada durante o manuseio de equipamentos e dispositivos.

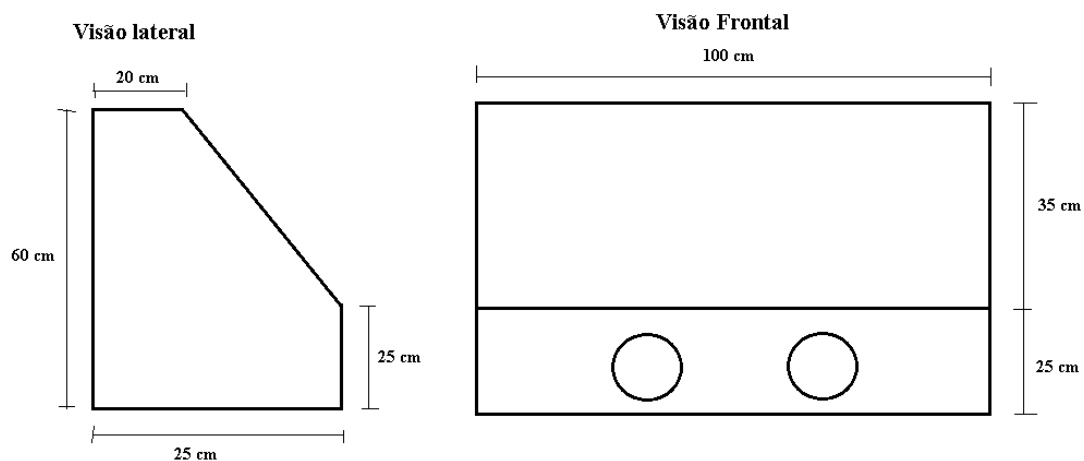


FIGURA E.1 Esquema da caixa seca com dimensões.

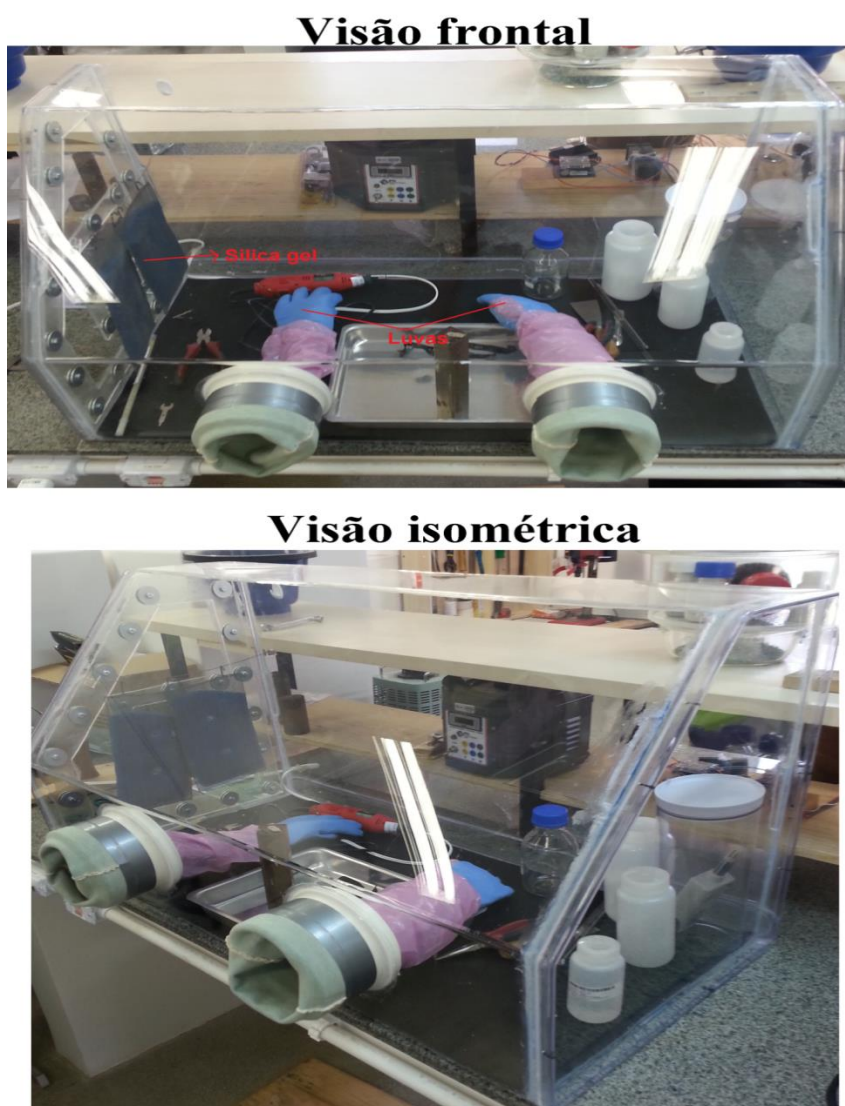


FIGURA E.2 Imagem frontal e isométrica da caixa seca.

Para analisar a umidade no interior da caixa seca foi utilizado um termohigrômetro com precisão de $\approx 3\%$ de humidade relativa. Após 8 horas, com a caixa seca fechada e com sílica gel, seca a umidade relativa medida no interior da caixa seca diminuiu de $\approx 60\%$ para $\approx 0\%$ (21°C), ou seja, o teor de água no interior da caixa seca é menor que 3% . Isso nos permite manipular alguns reagentes, diminuindo suficientemente as velocidades de reação/degradação de alguns materiais em contato com a água presente na atmosfera da caixa seca, agora quase seca.

Com ajuda do software ImageJ foi calculado o volume interno da caixa seca sendo 234 litros, o volume ocupado pelas luvas é de 4 litros, assim o volume de ar contido no interior da caixa seca é de 230 litros, sendo este o volume necessário para retirada de vapor de água para manter a atmosfera seca.

São utilizados dois “saches” de tela de aço inox preenchidos com sílica gel para retirada de umidade da atmosfera interna da caixa seca. Estes saches eram suspensos no interior da caixa seca próximos a porta, cada um com aproximadamente 400 g de sílica gel. Para conhecer a taxa de retirada de vapor de água no interior da caixa seca foi feito experimento suspendendo os dois saches com sílica gel seca, e com massa inicial total de 894,6 g, dentro da caixa seca e acompanhando a umidade relativa com o termo-higrômetro, logo após fechar a caixa seca, os dados são apresentados nas Figuras E.3 e E.4.

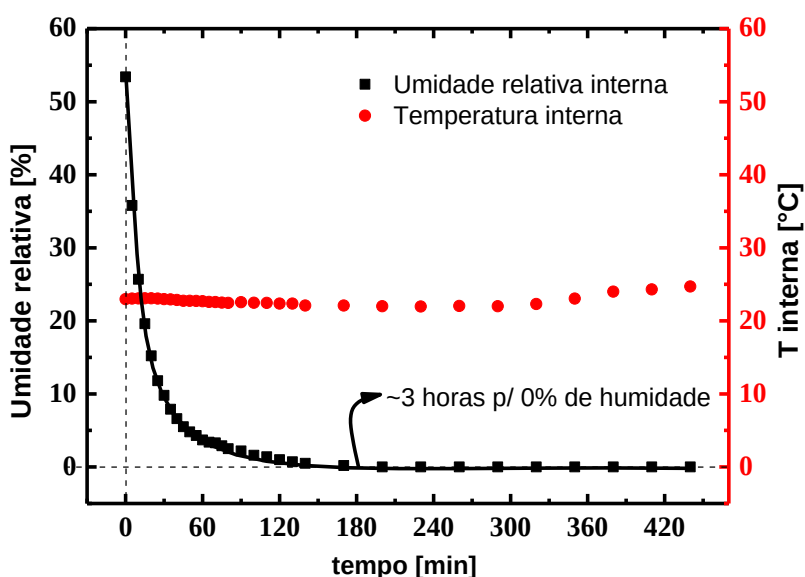


FIGURA E.3 Umidade relativa e temperatura versus tempo inicial no interior da caixa seca depois de adicionados “saches” de sílica gel seca e fechada a caixa seca.

A Figura E.3 mostra a queda da umidade relativa para zero no interior em ≈ 3 horas. A Figura E.4 mostra, além da queda de umidade da Figura E.3, que a umidade é mantida próxima de zero por ≈ 8 dias antes de começar a aumentar. Isso ocorre, pois a sílica gel vai perdendo a capacidade de absorver vapor de água. A Figura E.4 também mostra que a umidade chega em 10 % após 28 dias (área hachurada), abaixo de 10 % a maioria dos materiais estudados no projeto degradam lentamente, assim deve-se trocar a sílica gel úmida por seca em no máximo 28 dias para manter os materiais com baixa degradação (absorção de água). Mesmo assim os saches eram trocados a cada 7 dias para garantir menor degradação dos reagentes

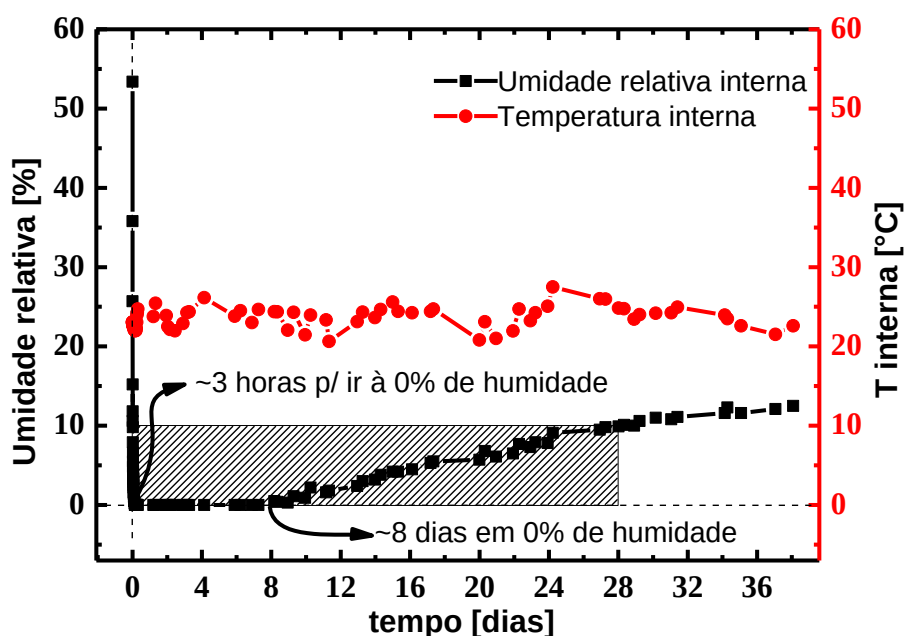


FIGURA E.4 Umidade relativa e temperatura versus tempo no interior da caixa seca depois de adicionados “saches” de sílica gel seca. A área hachurada é a região em que a maioria dos sistemas estudados podem ficar com baixas taxas de degradação dos materiais (abaixo de 10 % de umidade relativa).

Para caracterizar a taxa de entrada de água na caixa seca, após os experimentos da Figura E.3 e E.4 foi retirada a sílica gel e pesados os saches após os 38 dias do experimento. A sílica gel aumentou a massa em 59,1 g, sendo esse a quantidade de água capturada pela sílica nos 38 dias do experimento.

O primeiro ponto do gráfico da Figura E.3 nos oferece as condições internas de temperatura e umidade relativa (23 °C; 54% U.R.) da caixa seca,

com isso podemos utilizar a carta psicrométrica (Figura E.5) e estimar qual a quantidade de água contida na atmosfera em gramas de água por quilograma de ar seco, sendo aproximadamente 10g/Kg (linhas vermelhas).

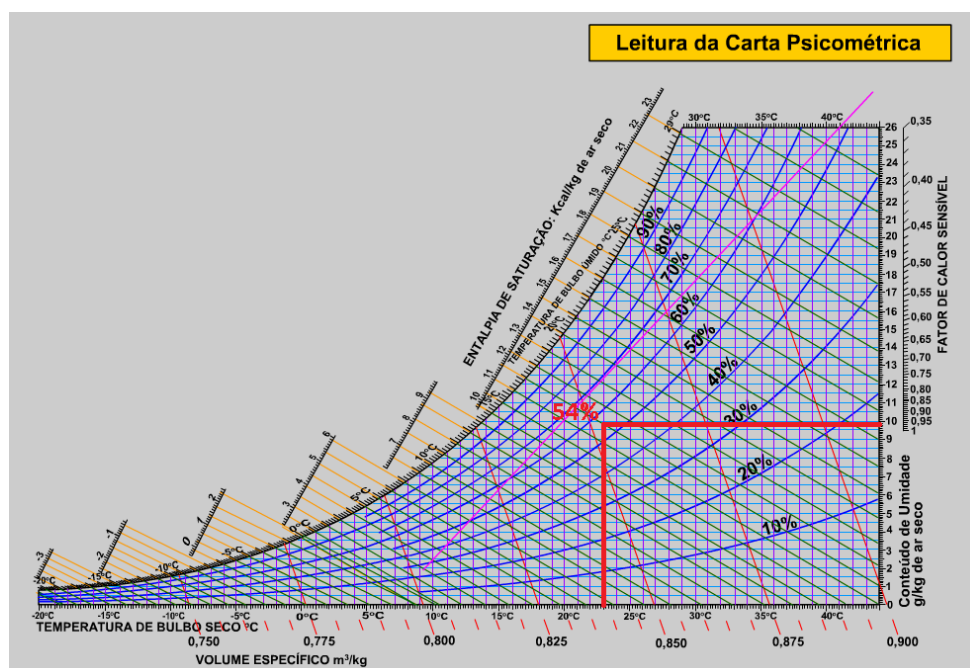


FIGURA E.5 Diagrama psicrométrico de Mollier (Carta psicrométrica). As linhas horizontais correspondem ao conteúdo de água em gramas por kg de ar seco, as linhas verticais correspondem às temperaturas de bulbo seco e as linhas curvadas correspondem à porcentagem de umidade relativa. Fonte da imagem: <http://rogeriobpaiva.blogspot.com.br/2014/03/carta-psicrometricas-sofwarees-para.html>

Conhecendo o volume interno da caixa seca ($0,23 \text{ m}^3$) e a densidade do ar seco ($1,225 \text{ Kg m}^{-3}$) calculamos o peso do ar seco e a quantidade de água contida no interior da caixa seca no início do experimento sendo 2,82 g. Se considerarmos que durante os 38 dias do experimento da Figura E.4 houve entrada de água na caixa seca à uma taxa constante teremos que dos 59,1 g de água absorvidos desde o início do experimento, menos os 2,82 gramas absorvidos nas 3 primeiras horas (Figura E.3), teremos que durante os 38 dias entraram na caixa seca 56,28 gramas de água, ou seja, aproximadamente 1,48 gramas de água entram na caixa seca diariamente e são absorvidas pela sílica gel.

F – Características do disco de Na-β/β"-alumina comercial estabilizada com Lítio. Adquirido na empresa Ionotec.

TABELA F.1 - Características do disco de Na-β/β"-alumina comercial.

<u>LITHIUM STABILISED SODIUM BETA" ALUMINA CERAMIC</u>			
A. <u>DRAWING REFERENCE</u>	:	Drawing to be agreed with customer	
B. <u>DESCRIPTION</u>	:	A thin-walled ceramic crucible, tube, or disc.	
C. <u>SPECIAL REQUIREMENTS</u>			
MAJOR CONSTITUENTS :		<u>Component</u>	<u>Nominal (%w/o)</u>
			<u>Range (%w/o)</u>
		Na ₂ O	8.85
		Li ₂ O	0.75
		ZrO ₂	0.75
		Al ₂ O ₃	89.65
		Na ₂ O, ZrO ₂ , and Al ₂ O ₃ determined by X-ray fluorescence (Ionotec Test Method 301-09005).	
		Li ₂ O determined by XRD (Ionotec Test Method 301-09003)	
TRACE IMPURITIES :		<u>Component</u>	<u>Maximum Limit (%w/o)</u>
		SiO ₂	0.06
		Fe ₂ O ₃	0.04
		Cr ₂ O ₃	0.04
		NiO	0.04
		K ₂ O	0.02
		CaO	0.02
		Determined by X-ray fluorescence (Ionotec Test Method 301-09005).	
CRYSTAL STRUCTURE :		<u>Component</u>	<u>Range (%w/o)</u>
		Beta"-Alumina	90 - 95
		NaAlO ₂	0 - 1
		Beta-Alumina	Balance
		Beta"-alumina content determined by X-ray diffraction (Ionotec Test Method 301-09003).	
		NaAlO ₂ content determined by water extraction (Ionotec Test Method 301-09007).	
		Maximum Grain Size (nominal): 150µm.	
		Typical Matrix Grain Size : 2-3µ	
OTHER PHYSICAL PROPERTIES :		Density: ≥ 3.188 g/cm ³	
		Determined by displacement (Ionotec Test Method 301-09006).	
		Resistivity at 350°C: 3.0 - 5.0 ohm.cm	

G – Caracterização do sódio metálico produzido via eletrólise

O Na(f) obtido via redução sob o ESBA na célula PEL foi caracterizado via curvas de resfriamento e DRX. As técnicas utilizadas e os dados são apresentados a seguir.

As curvas de resfriamento do Na(f) produzido foram realizadas imersas em óleo mineral para determinar o ponto de fusão. A Figura G.1 apresenta a configuração experimental para medida e a Figura G.2 apresenta as curvas de resfriamento

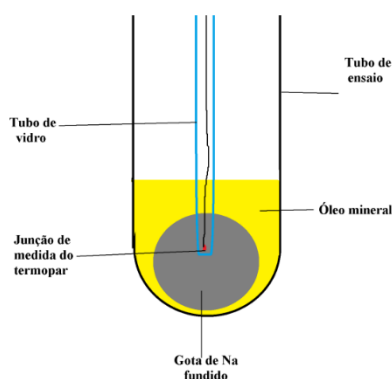


FIGURA G.1 Configuração experimental para determinação do ponto de fusão do Na produzido por curvas de resfriamento.

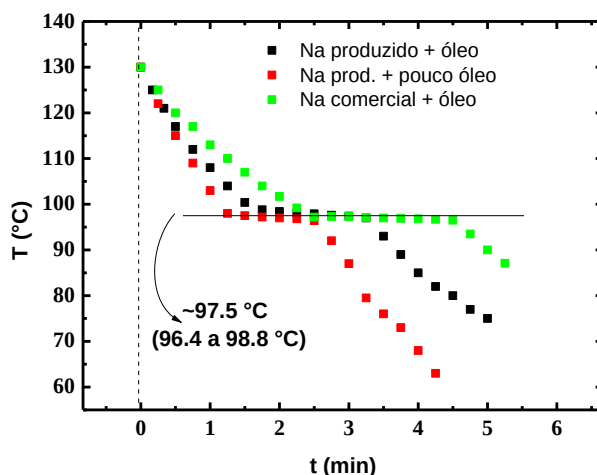


FIGURA G.2 Curvas de resfriamento de amostras de Na em óleo mineral.

São apresentas na Figura 5.13 os valores de ponto de fusão por curvas de resfriamento do Na produzido em comparação com comercial, onde se obtém valores de patamar entre 96,4 e 98,8 °C. Na literatura o ponto de fusão do Na é 97,794 °C (GREENWOOD, 2012). Foram realizadas medidas com diferentes quantidades de óleo mineral para comparar se haveria mudança nas curvas, fato que não ocorreu.

Para medidas mais conclusivas, foi desenvolvido um método para análise em DRX do Na produzido, que ainda pode ser melhorado. Foi conformada uma pastilha de Na metálico imersa em óleo mineral e envolta entre duas folhas de fita Kapton. Para conhecer o padrão do óleo mineral e da fita Kapton no DRX foi feito um “branco” (Figura G.3) que apresentou uma onda amorfa de 20° até 30° (2 θ).

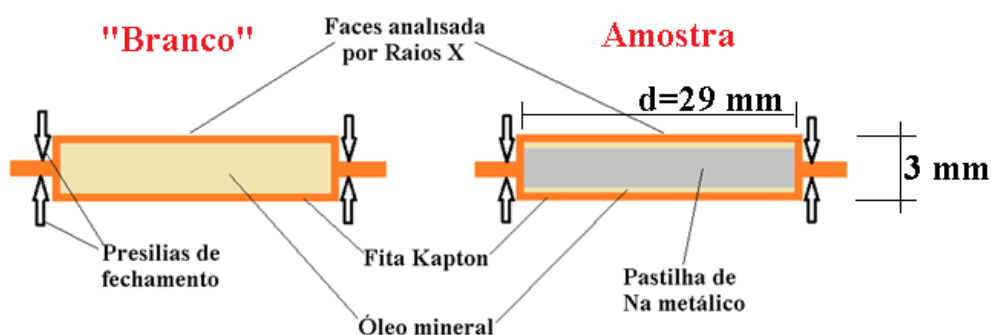


FIGURA G.3 Imagem da configuração das amostras para análise em DRX. A imagem da esquerda mostra o óleo mineral entre duas fitas Kapton (Branco). A imagem da direita apresenta a pastilha de Na metálico entre o óleo mineral e a fita Kapton. A fita Kapton possui 50 μ m de espessura.

A análise de DRX da pastilha de Na produzida são apresentadas nas Figuras G.4 e G.5, e demonstram os picos característicos de Na metálico e Na₂O, este último, muito provavelmente na forma de uma fina camada envolvendo a amostra. Devido às ondulações na superfície da amostra, os picos apresentaram pequenos deslocamentos dos valores padrões, e os deslocamentos não são lineares.

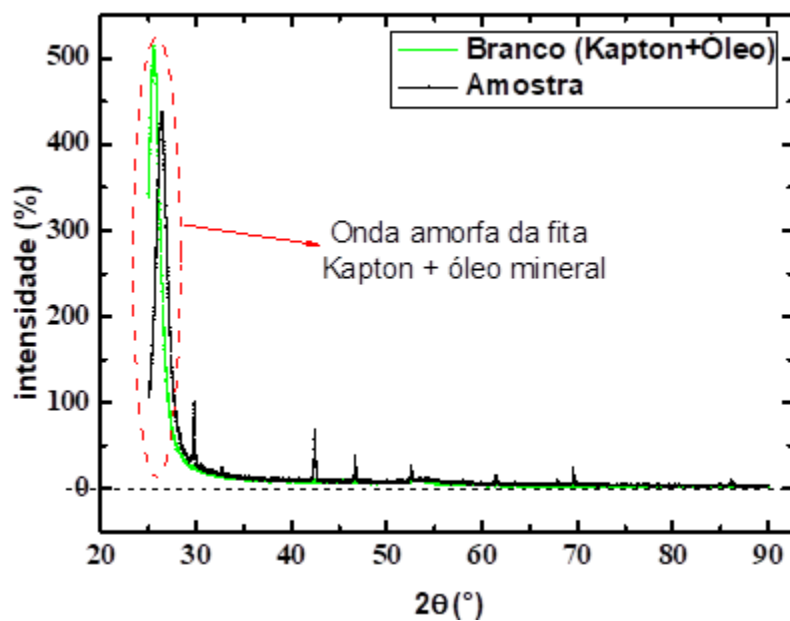


FIGURA G.4- DRX de uma pastilha do Na metálico produzido, envolta em óleo mineral e folhas de fita Kapton.

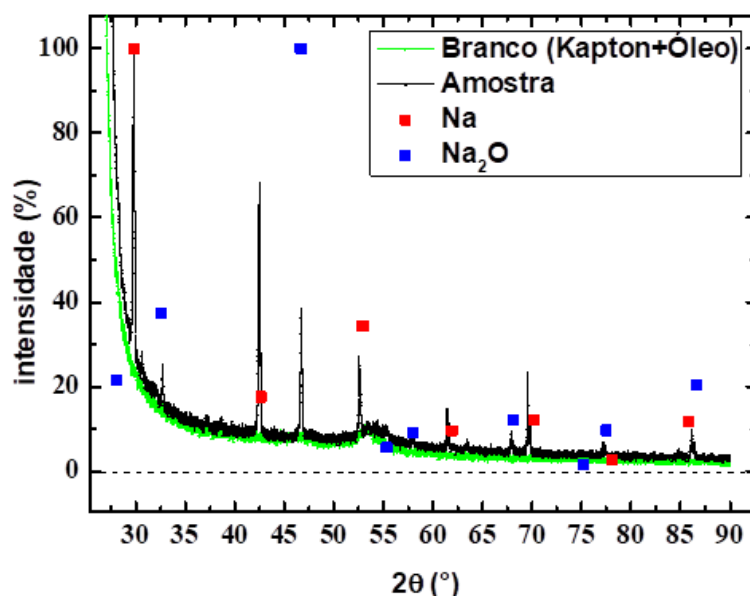
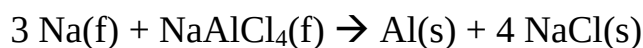


FIGURA G.5 DRX de uma pastilha do Na metálico produzido envolta em óleo mineral e folhas de fita Kapton e comparando com pontos característicos de Na e Na_2O . Aumento da Figura G.4.

H – Análise do produto no compartimento do EP após descarga da célula PEL (redução de Al)

A reação de descarga da célula Na-Al é:



A Figura H.1 apresenta duas imagens do compartimento do EP logo após longas descargas a altas densidades de correntes. Podemos observar a formação de um material sólido de cor cinza metálico. Esse material foi removido da célula e analisado via DRX. A Figura H.2 apresenta o DRX das amostras, onde podemos observar os picos característicos de Al e NaCl, produtos da reação de descarga da célula Na-Al. Utilizando a Equação de Scherrer, foram analisados os tamanhos do cristalito para os picos, fornecendo tamanhos de partículas que variam de 66 a 190 nm, apenas um pico de NaCl (75,32°) com cristalito de 3,5 µm.

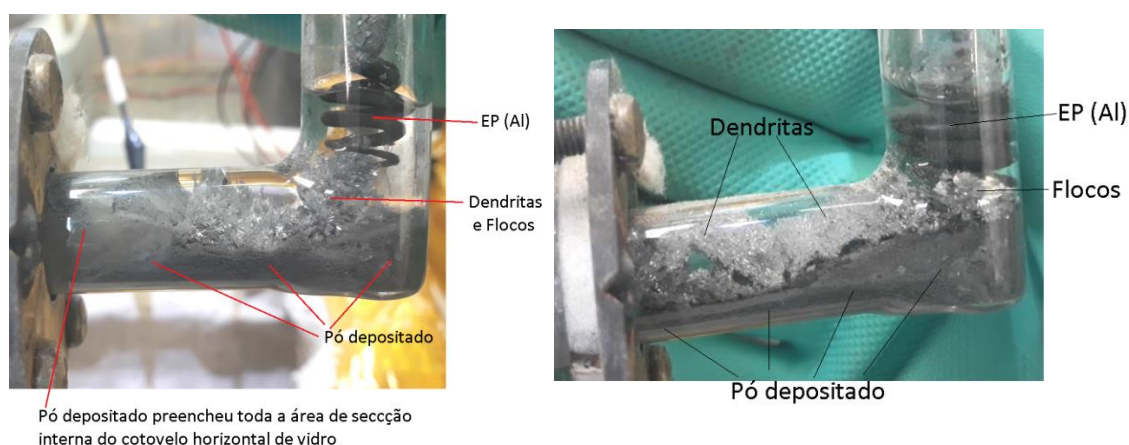


FIGURA H.1 Imagem do compartimento do EP com aparecimento dendritas, flocos e deposito em pó no fundido a 250 °C.

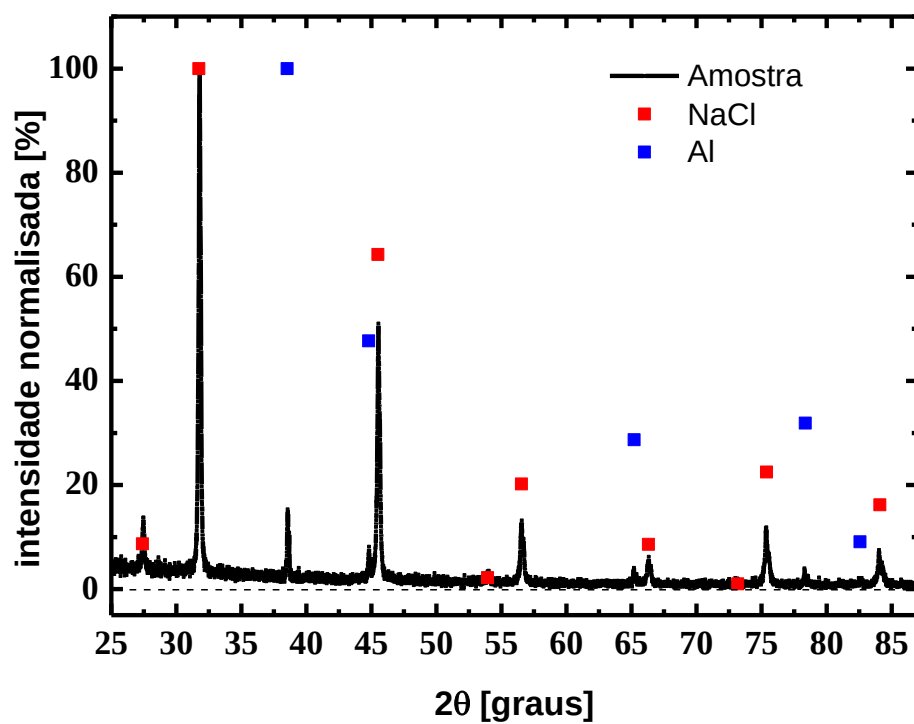


FIGURA H.2 - Difratoograma do material formado no compartimento do EP durante descarga de célula Na-Al.

I – Medida de EIS na Célula PEL

Medidas de EIS da Célula Na-Al no PEL. As melhores condições experimentais foram obtidas sem corrente contínua ($DC = V_{OCP} = -1,6 \text{ V}$) e com corrente alternada (AC) igual a 190 mV, pico a pico. A faixa de varredura de frequências foi de 100 kHz até 0,1 mHz. Os resultados são apresentados em representações Nyquist nas Figuras I.1. A representação de Nyquist do espectro de impedância do sistema a 250 °C apresenta uma componente indutiva de 100 khz até 630 Hz.

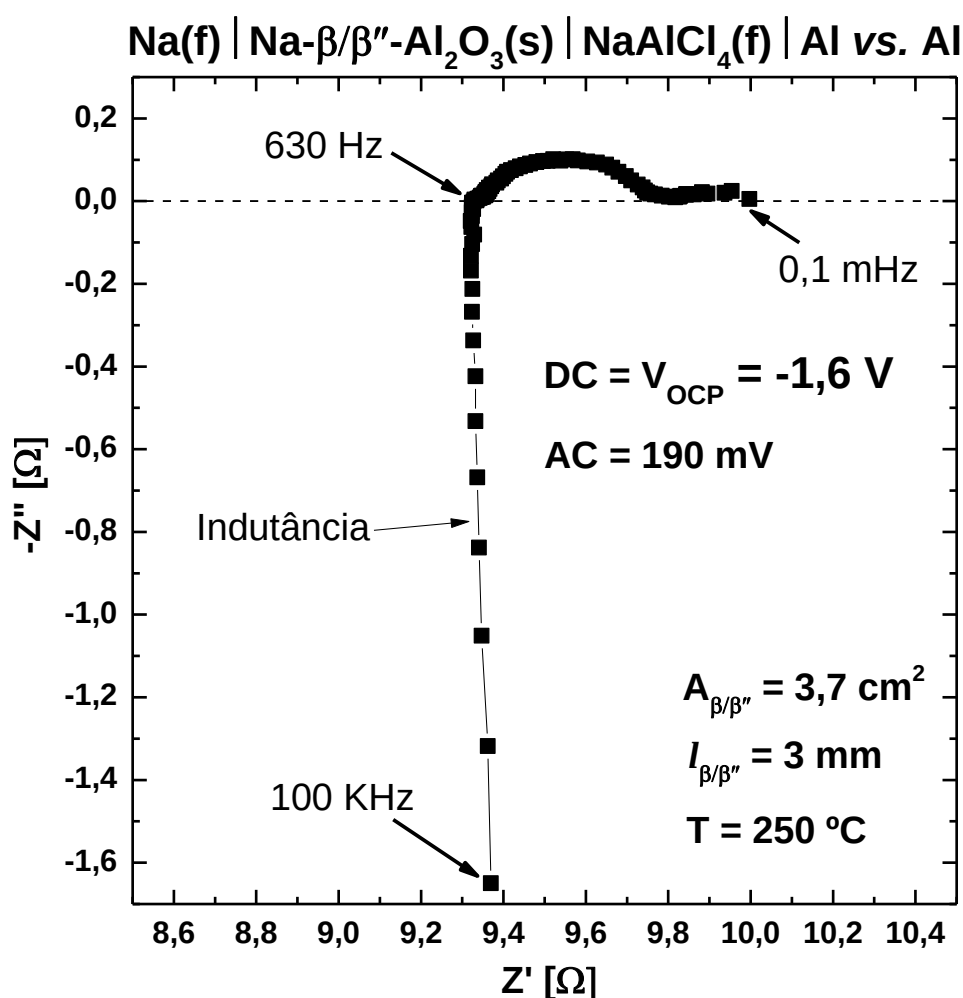


FIGURA I.1 Representação de Nyquist do espectro de impedância da Célula Na-Al no PEL. $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$. $A_{\beta/\beta''} = 3,7 \text{ cm}^2$, Espessura da $A_{\beta/\beta''} = 3 \text{ mm}$. Frequências de 100 kHz até 0,1 mHz.