

A ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIO DE CLORETOS FUNDIDOS DA LIGA LaNi_5 PARA USO EM BATERIAS DE Ni-MH

Cristiane Dias (PG)⁽¹⁾ e Elisabete Jorge Pessine (PQ)⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Sais Fundidos, Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN – SP
C. P. 11049, 05422-970 – São Paulo – SP, Brasil.
e-mail: cdias@net.ipen.br // epessine@net.ipen.br

ABSTRACT

The efforts to obtain the hydrogen absorbing alloys (HAA), as LaNi_5 , had been enhanced because of their high capacity facing the hydrogen absorption and then, its use as the negative electrodes in Nickel-Hydrogen batteries.

The preparation of this materials is usually done by arc melting. The molten salts electrolysis can be used with advantages by offering high pure electrodeposits, that do not need further thermal treatment.

For this study, the electrochemical methods used were cyclic voltammetry and chronopotentiometry towards a mechanistic study and galvanostatic electrodeposition to grow the intermetallic over nickel electrodes. The electrolyte was the eutectic mixture NaCl-KCl (1:1) with anhydrous LaCl_3 , prepared at our laboratories, in the concentrations of 0.50 M until 2 M; at 700°C, 750°C and 800°C.

The nickel substratum when evaluated by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy depicted metallic interdiffusion, due the intermetallic compounds formation.

Palavras-chave: LaNi_5 , sais fundidos, eletrodeposição.

RESUMO

A obtenção eletroquímica de metais de terras-raras e suas ligas, em meio de sais fundidos, oferece vantagens frente à rota tradicional de fusão à arco, tais como: menores níveis de contaminação, maior dureza e especialmente melhora nas propriedades de armazenagem de hidrogênio, quando são preparadas as ligas denominadas de HAA (*hydrogen absorption alloys*).

O estudo da formação da liga LaNi_5 foi dividido em etapas, a primeira está relacionada com o comportamento eletroquímico do íon La^{3+} sobre um eletrodo de Ni, em meio de uma mistura eletrolítica de NaCl-KCl (1:1) com LaCl_3 anidro em concentrações distintas, no intervalo de temperaturas entre 700 °C e 800 °C e atmosfera inerte (Ar); empregando a voltametria cíclica e a cronopotenciometria, como métodos eletroanalíticos de acompanhamento.

A segunda etapa diz respeito à formação galvanostática e potencioestática do intermetálico. A morfologia, a composição e a estrutura das amostras foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X.

Os resultados indicaram que inicialmente, o lantânio metálico é depositado sobre o níquel, para logo após ocorrer a difusão mútua entre o metal de terra-rara e o substrato, para que haja a formação dos compostos intermetálicos.

1. INTRODUÇÃO.

Os metais de terras-raras e suas ligas possuem propriedades físicas e químicas que permitem a sua utilização como materiais magnéticos, magnéticos-ópticos, supercondutores, armazenadores de hidrogênio, etc⁽¹⁾.

A absorção de hidrogênio por compostos intermetálicos binários foi primeiro observada por Zijlstra e Westendorp, por volta de três décadas atrás. Desde então, outros compostos intermetálicos, como LaNi_5 , descobertos por Van Vucht durante a crise energética de 1970 e denominados de compostos AB_5 , apresentaram também a capacidade de absorver e liberar hidrogênio gasoso⁽²⁾.

A utilização destes materiais como substitutos do eletrodo negativo, nas baterias de Ni-Cd, resulta numa melhoria na conservação do meio ambiente. Sendo que o ciclo de vida e a capacidade de carga destes eletrodos são equivalentes aos das baterias convencionais.

Os eletrodos de LaNi_5 são geralmente obtidos por métodos de fusão a arco com gás inerte, ou ainda por *sputtering*. Entretanto, a obtenção eletroquímica, em meio de sais fundidos, pode oferecer algumas vantagens frente aos métodos usuais tais como⁽³⁾:

- Menores níveis de contaminação;
- Maior resistência mecânica;
- Melhora na capacidade de armazenagem de hidrogênio, frente ao processo de degradação causado por sucessivas cargas e descargas de hidrogênio.

Como a eletrodeposição é realizada a altas temperaturas, a interdifusão metálica ocorre assim como o crescimento da camada de liga ou do composto intermetálico, com ampla adesão ao substrato. A interdifusão metálica é a etapa determinante da velocidade do processo de formação da liga LaNi_5 ⁽⁴⁾. A fase do composto intermetálico que se forma preferencialmente será a mais estável para as condições empregadas. Portanto, as ligas podem ser obtidas dispensando-se tratamentos térmicos posteriores.

Os sais fundidos representam uma classe de eletrólitos que permitem a realização de estudos, para a preparação de metais puros ou ligas, que seriam inviáveis com outros tipos de eletrólitos ou resultariam em baixos rendimentos⁽⁵⁾.

O objetivo do trabalho, dividido em duas etapas, é estudar a cinética eletroquímica de formação da liga LaNi_5 , sobre substrato de níquel, no intervalo de temperaturas entre 700°C e 800°C, em meio de uma mistura eletrolítica de NaCl-KCl (1:1) com LaCl_3 anidro em concentrações distintas, empregando a voltametria cíclica e a cronopotenciometria. E na segunda etapa, é o de verificar a influência dos vários parâmetros dos processos de eletrodeposição potencioestática e galvanostática sobre a formação do intermetálico. A

evolução do processo é acompanhada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).

2. MATERIAIS E METÓDOS.

2.1. Obtenção do soluto (LaCl₃).

O soluto empregado foi obtido a partir da reação do La₂O₃ 99,9% (Aldrich), com HCl concentrado (Merck), controlando a temperatura entre 60°C-70°C, através da reação (I):



A desidratação consiste no aquecimento lento de LaCl₃.7H₂O, (105°C) sob fluxo de HCl_(v)/Ar.

2.2. Sistema eletroquímico.

A mistura homogeneizada de sais NaCl-KCl (1:1) é desidratada na própria célula eletrolítica por aquecimento lento até 500 °C sob vácuo, logo após foi injetado gás inerte (Ar), para a fusão a 658°C. As concentrações de LaCl₃ estudadas foram de 0,50 a 2 M no intervalo de temperaturas entre 700°C e 800°C.

Os eletrodos de trabalho empregados foram: fios de níquel de 1,0 mm de diâmetro e chapas de 10 mm de largura por 29 mm de comprimento e 1 mm de espessura. O eletrodo de referência é o de Ag/AgCl (1,19 M) em NaCl/KCl (1:1) com membrana de Al₂O₃ e como eletrodo auxiliar o próprio cadinho de grafita.

A célula eletrolítica em aço inoxidável AISI 316L é refrigerada e mantém atmosfera controlada. O mistura de sais foi acondicionada em cadinho de grafita e a célula montada colocada em um forno resistivo tipo poço, acoplado a um controlador de temperatura PJP/PJC da ECIL.

Para este estudo foram usados os potenciostatos EG&G PAR 173A e 273A , acoplados a um registrador X-Y RE 0074 e a um microcomputador Pentium 100MHz, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

O voltamograma da figura 1 foi obtido a 700 °C e concentração de 0,50 M de soluto. O pico K indica a reação de redução do potássio, que é o limite catódico do sistema. Os picos L/L' indicam a redução do lantânio na forma metálica e sua posterior reoxidação, segundo a equação (II):



O pico N indica a oxidação do eletrodo de níquel. A existência de dois picos após o pico de reoxidação do La^{3+} evidencia a dissolução de compostos intermetálicos de fases distintas.

O pico 3 indica a etapa de formação destes compostos e os picos 1 e 2 a dissolução destes na superfície do eletrodo.

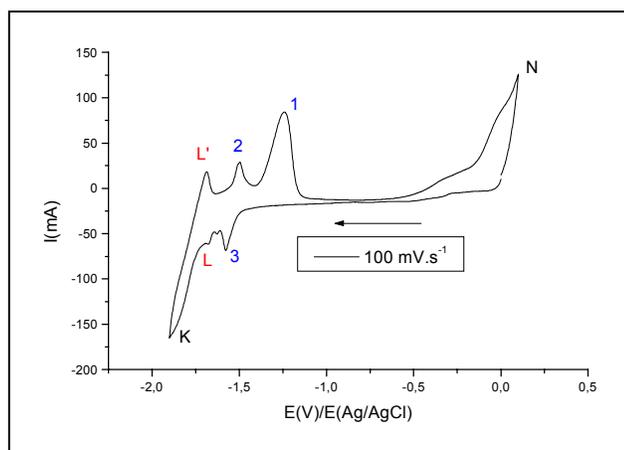


Figura 1. Voltamograma a 700 °C, com eletrodo de níquel (área: 0,31 cm²) em NaCl-KCl (1:1) e 0,50 M LaCl₃ e velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹.

Quando a concentração do soluto é menor ou igual a 0,50 M, a formação dos compostos intermetálicos é dificultada, pois em baixa concentração as reações interferentes (deposição dos metais alcalinos) exercem maior influência sobre processo.

No voltamograma da figura 2, a concentração de LaCl₃ anidro é de 1,0 M e a temperatura mantida. Observa-se o aumento das correntes de pico de dissolução dos compostos intermetálicos, nos picos 2 e 1. Entretanto, os picos de redução do lantânio e o de deposição do potássio são sobrepostos.

O processo de interdifusão é favorecido com o aumento da concentração de soluto.

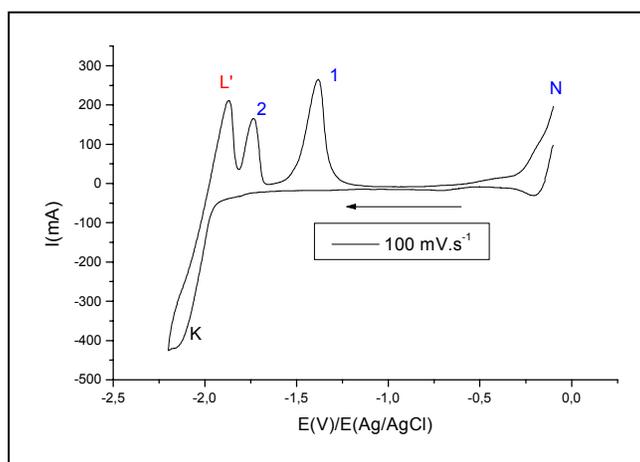


Figura 2. Voltamograma a 700 °C, com eletrodo de níquel (área: 0,31 cm²) em NaCl-KCl (1:1) e 1,0 M LaCl₃ e velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹.

O cronopotenciograma da figura 3, mostra que o níquel começa a sofrer as interações com o íon de terra-rara que se eletrodeposita já em potenciais de -1,0V, com a formação do lantânio metálico seguida da formação dos compostos intermetálicos; dando origem ao patamar 1. O patamar 2 indica a interação do eletrodo com os metais alcalinos.

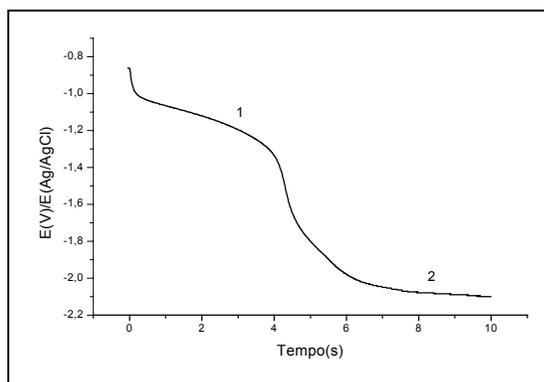


Figura 3. Cronopotenciograma obtido em NaCl-KCl(1:1) e 1,0 M de LaCl₃, a 700 °C com eletrodo de níquel, $j = - 50 \text{ mA.cm}^{-2}$ e tempo de 10 segundos.

Na figura 4, pode-se observar a superfície da amostra de níquel submetida à eletrodeposição galvanostática, aplicando a densidade de corrente catódica de 50 mA.cm⁻², a 750 °C por 7200 segundos; em um banho de NaCl-KCl (1:1) com 2 M de LaCl₃. A amostra foi submetida a um pré-aquecimento de 1800 segundos antes da aplicação da densidade de corrente, para eliminação de possíveis tensões no metal.

Após a deposição, a amostra permaneceu na superfície do banho, em atmosfera inerte, por 3600 segundos. A difusão do lantânio no níquel continua a ocorrer durante a etapa de resfriamento.

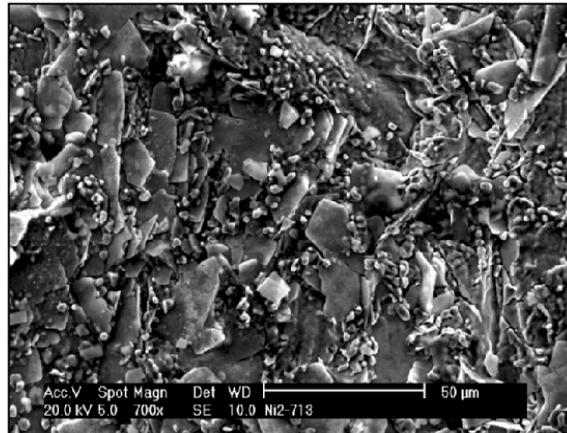


Figura 4. Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $j = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 7200 segundos a 750°C .

Dentre os compostos intermetálicos que podem ser formados entre La e Ni, o LaNi_5 é a fase que, dependendo da temperatura e da concentração de lantânio, se forma preferencialmente. Os resultados de difração de raios-X indicaram a formação do composto intermetálico LaNi_5 , na figura 5.

As porcentagens atômicas encontradas nesta região da amostra, verificada por análise de energia dispersiva (EDS), foram 80,0% de Ni; 13,3% de La e 6,7% de Fe e cloreto. Os contaminantes podem ter origem na corrosão da célula eletrolítica e no eletrólito.

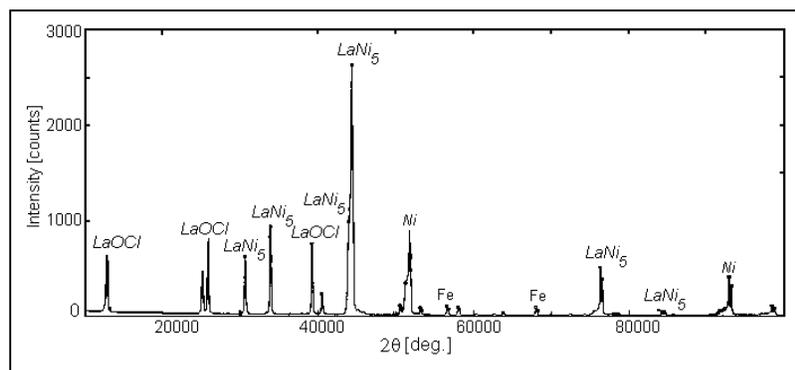


Figura 5. Difratograma de raios-X da amostra.

A presença de LaOCl na superfície do eletrodo deve-se a reação entre o oxigênio presente na célula com o lantânio eletrodepositado que não se difundiu para o substrato durante o resfriamento da amostra.

5. CONCLUSÕES.

Os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronopotenciometria indicaram que o lantânio é reduzido em substrato de níquel, em uma etapa de três elétrons. Logo após ocorre a formação de compostos intermetálicos de fases distintas seguida, da deposição do metal de terra-rara em sua forma metálica.

A etapa determinante da velocidade de formação é a interdifusão metálica. Este processo é dificultado em baixas concentrações de soluto, sendo necessário a utilização de concentrações acima de 1 M em LaCl_3 anidro para este estudo.

Empregando o método de eletrodeposição galvanostático, é necessário aplicar densidades de corrente catódicas até 100 mA.cm^{-2} , para diminuir a influência da redução dos metais alcalinos presentes e favorecer a formação dos compostos intermetálicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) WILLEMS, J. J. G.; BUSCHOW, K. H. J., *J. of the Less-Common Metals*, vol. 129, p.13-30, 1987.
- (2) SCHLAPBACH, L., *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, vol. 63, 1988.
- (3) OKIDO, M.; ICHINO, R.; TAMURA, *Electrochemical Society Proceedings*, v. 96-7, p. 320-333, 1996.
- (4) LANTELME, F.; SALMI, A. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n. 11, 1996.
- (5) SUNDHEIM, B. R. *Fused Salts*, McGraw-Hill, 1964.