

6) Alinhamento e desempenho

O sistema óptico e tubo foram alinhados com o auxílio de laser visível de hélio — neônio (Spectra-Physics mod. 155). Após otimização, o laser forneceu 15 W de potência nas linhas de maior ganho (medida com detector pirométrico Coherent Radiation).

Verificou-se que este laser pode ser sintonizado em aproximadamente 50 linhas rotacionais-vibracionais (comprimento de onda medido em analisador de espectro da Optical Engineering). Linhas mais fracas podem ser obtidas por aumento de pressão e corrente (a pressão normal de operação tem sido 25 Torr.).

Verificou-se que com a rede de difração este laser oscila no modo fundamental transversal (TEM_{00}), isto é, a intensidade do feixe é gaussiana em seção transversal.³ O diâmetro do feixe está ao redor de 5 mm.

7) Materiais

Todos os materiais usados podem ser encontrados no Brasil, com exceção das janelas de NaCl (Perkin-Elmer) e rede de difração (PTR Optics). O transformador variável foi construído pela Sociedade Técnica Paulista (entrada 220 V; saída 0-240 V, 25 A); o transformador de alta tensão, pela Fixovolt (entrada, 220 V; saída 30 kV; corrente máx. 100 mA); os diodos de alta tensão são da Semikron (Hske 17000/7600-0,3) — encontrados no mercado.

Os espelhos foram fabricados e aluminizados pela D. F. Vasconcellos S. A. e a parte mecânica e de vidraria feita nas oficinas do Instituto de Química da USP.

É importante destacar dois pontos: em primeiro lugar, pelo fato da saída do laser ser a reflexão em ordem zero da rede, não se pode usar uma rede de alta qualidade; isto tem reflexo favorável no preço; e em segundo lugar, a presente montagem pode ser facilmente modificada para colocar os espelhos diretamente dentro do tubo de descarga, o que permite um considerável aumento de potência.

Os gases não necessitam ser de alta pureza; um exemplo disto está no fato de o laser já haver funcionado em nosso laboratório com ar em vez de nitrogênio, com potência reduzida, é claro.

desejamos agradecer o apoio dado a mim e a este projeto pelo Prof. José M. Riveros; agradecemos ainda o apoio do CNPq e aos Profs. Oswaldo Sala e Avigdor M. Ronn por valiosas sugestões.

¹C. K. N. Patel, Appl. Phys. Lett., 19, 400 (1971); *ibid.*, Phys. Rev. Lett., 28, 649 (1971).

²G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra" 9ª ed., D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton (1960).

³A. Yariv, "Quantum Electronics", 2ª ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York (1975).

⁴Whitey Research Tool Co., 5679 Landregan Street-Emeryville, California, 94608 U. S. A.

NOTA TÉCNICA

CÉLULA ELETROQUÍMICA DE LÍCIO/THF-OXIDADO

A. A. Inocêncio*

Fundação Universidade de Brasília, Departamento de Química,
Brasília — DF, Brasil.

(Recebido em 19/12/1978; 28/04/79)

INTRODUÇÃO

Ao depositar-se electroliticamente o lítio a partir de uma solução 1 molar de $LiClO_4$ em tetrahidrofurano (THF), dá-se simultaneamente a oxidação anódica do solvente. Após algum tempo de eletrólise a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} p. ex., durante a qual se forma no cátodo um depósito de lítio e no ânodo uma substância acastanhada que dele se difunde lentamente, a célula eletrolítica fica transformada numa célula primária. Pretendemos dar aqui a conhecer os resultados preliminares obtidos com este tipo de célula.

PARTE EXPERIMENTAL

Na eletrólise da solução 1 molar de $LiClO_4$ em THF, na descarga das células primárias e no traçado de curvas corrente-potencial, foram utilizados uma fonte de c.c. Rohde & Schwarze, tipo NGU BN 95140, um voltímetro de precisão

Wenking, tipo PPT 67 e um registrador X-t, Hartmann & Braun, tipo Arucomp 4902.

A Fig. 1 mostra, em corte, na escala de 1:1, a carcaça de aço inoxidável utilizada na montagem das células. Esta carcaça é constituída por duas partes A e B, que, quando apertadas uma contra a outra por meio da junção metálica 4, ficam eletricamente isoladas entre si devido aos anéis de teflon 1, 2, 3. A junção metálica 4, quando enrosca em B, fica eletricamente isolada de A por meio do anel de teflon 3. A matriz anódica da célula primária é constituída por uma malha de aço inoxidável 5, sendo o catalisador catódico um disco de níquel sinterizado. A matriz anódica e o catalisador catódico, que estão em contacto elétrico, respectivamente, com as partes A e B da carcaça, situam-se em planos perpendiculares ao eixo da célula. A sua área geométrica é de, aproximadamente, 10 cm^2 .

Foram utilizados, sem purificações adicionais, os seguintes reagentes químicos: tetrahydrofurano, Merck, seco, p.a.; perclorato de lítio, Fluka A. G., purificado e seco; carbonato de propileno, Merck, para síntese.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Electrólise de uma solução 1 molar de LiClO_4 , em THF.

Ao eletrolizar a solução 1 molar de LiClO_4 em THF, usando aço inoxidável como catalisador catódico e níquel sinterizado como catalisador anódico, estabelecem-se no cátodo e no ânodo, respectivamente, potenciais de $-3,11 \text{ V}$ e $+1,93 \text{ V}$, em relação ao eléctrodo de calomelano saturado (ECS), quando o valor do fluxo de corrente na célula é de 10 mA cm^{-2} . Após algum tempo de electrólise a esta densidade de corrente, verifica-se a existência de potenciais em circuito aberto de $-3,018 \text{ V}$ e $+0,176 \text{ V}$, em relação ao

ECS, respectivamente no cátodo e no ânodo e mede-se uma tensão nos terminais em circuito aberto de $3,1 \text{ V}$. Ao curto-circuitar os eléctrodos através de um amperímetro, este acusa a passagem de corrente. A célula eletrolítica transformou-se, portanto, numa célula primária¹.

Curvas estacionárias de corrente-potencial. — Efetuaram-se testes de meia-célula, reduzindo catódicamente, em diferentes catalisadores, os produtos da oxidação anódica do THF, para medir as densidades de corrente que poderiam ser obtidas. O material eletroquimicamente activo produzia-se por electrólise prévia de 100 cm^3 de solução, durante cerca de uma hora, a um fluxo de corrente de 10 mA cm^{-2} . Os resultados obtidos estão representados na Fig. 2: a curva 1 é para platina como catalisador, a curva 2 para ní-

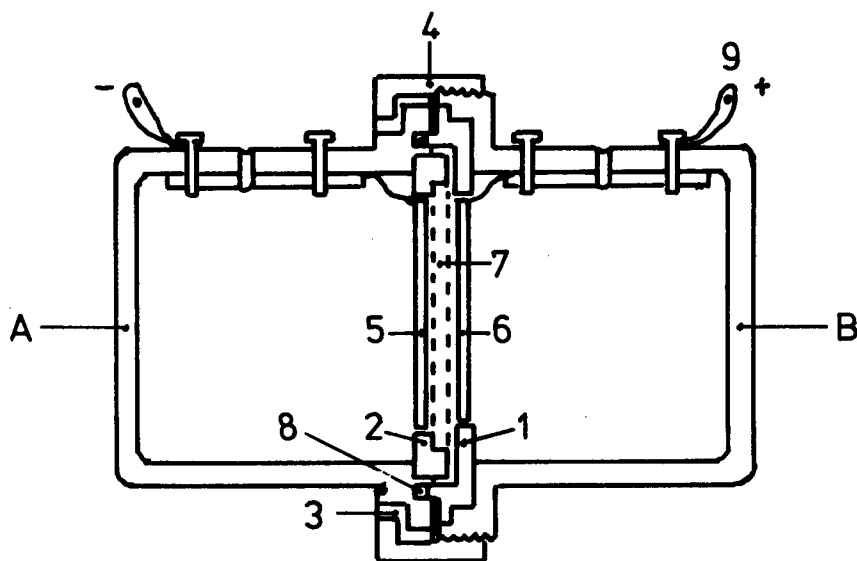


Fig. 1 — Célula de Lítio/THF-oxidado, na escala de 1:1. Peças de aço inoxidável, principais constituintes da carcaça, A e B. Anéis isoladores de teflon, 1, 2 e 3. Junta metálica, 4. Matriz anódica, 5. Catalisador catódico, 6. Separadores, 7. Anel de vedação, 8. Terminais anódico e catódico, 9.

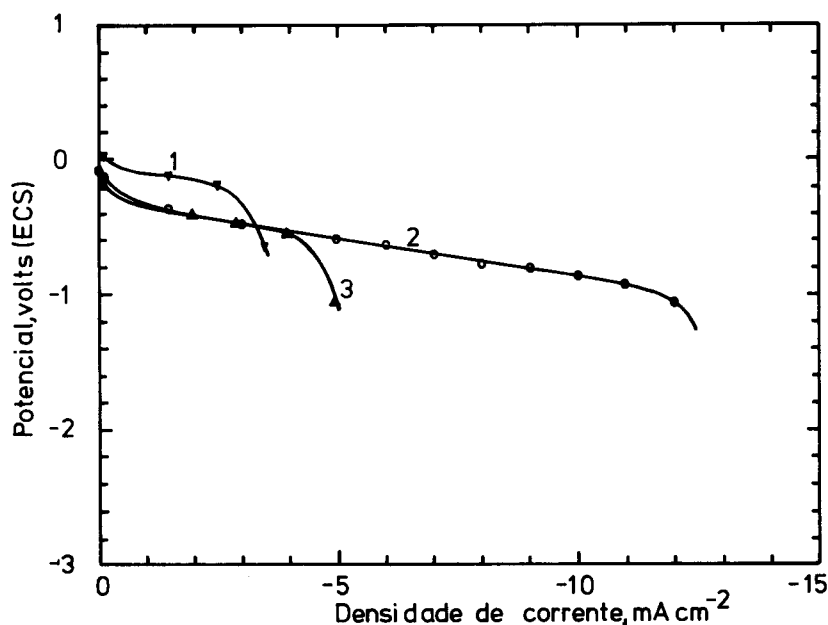


Fig. 2 — Curvas estacionárias de corrente-potencial, para a redução catódica dos produtos de oxidação do THF. Curva 1, para platina; curva 2, para níquel sinterizado; curva 3, para aço inoxidável.

quel sinterizado e a curva 3 para aço inoxidável. Para níquel sinterizado obteve-se uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , a um potencial de $-0,8 \text{ V}$, em relação ao ECS. A concentração do material ativo era relativamente pequena. Com a agitação notava-se um aumento de densidade de corrente, donde se conclui que a velocidade da reação é, pelo menos em parte, determinada pela difusão e, por conseguinte, em soluções mais concentradas, devem obter-se valores maiores para a densidade de corrente.

Resultados preliminares. — A Tab. I mostra alguns resultados preliminares obtidos com este tipo de célula. A capacidade foi calculada a partir da quantidade de eletricidade consumida na eletrólise da solução de LiClO_4 em THF, supondo que os dois eletrons transferidos na oxidação anódica do THF podem ser recuperados no processo de redução catódica das espécies oxidadas. Verificou-se que o rendimento é função do separador; obteve-se melhor rendimento com o separador constituído por vidro sintetizado e membrana de teflon. Para escolha do separador que leve ao melhor rendimento, torna-se necessário um estudo sistemático.

Curvas de descarga. — A Fig. 3 mostra duas curvas de voltagem-tempo, obtidas para células de deste tipo, com a montagem da Fig. 1. O anólito, onde o eléctrodo de lítio foi obtido por eletrólise, era constituído por uma solução 1 molar de carbonato de propileno. As duas células diferiam apenas no separador. A curva 1 refere-se a uma célula cujo separador era constituído por um disco de vidro sinterizado e uma membrana de teflon. A voltagem de descarga desta célula é inferior, pelo fato de ter uma resistência interna maior, devido à utilização da membrana de teflon. Por outro lado o uso da membrana de teflon prolongou o seu tempo de funcionamento, por impedir a difusão do material ativo, produtos de oxidação do THF, para o compartimento anódico. A curva 2 refere-se a uma célula cujo separador consistia apenas num disco de vidro sinterizado.

Mecanismo de oxidação e espécies redutíveis. — Sabe-se que a eletroiniciação da polimerização do THF, em soluções que contêm LiClO_4 , não é devida à oxidação do ClO_4^- , mas à sua própria oxidação anódica, tendo sido proposto para esta, o mecanismo seguinte³:

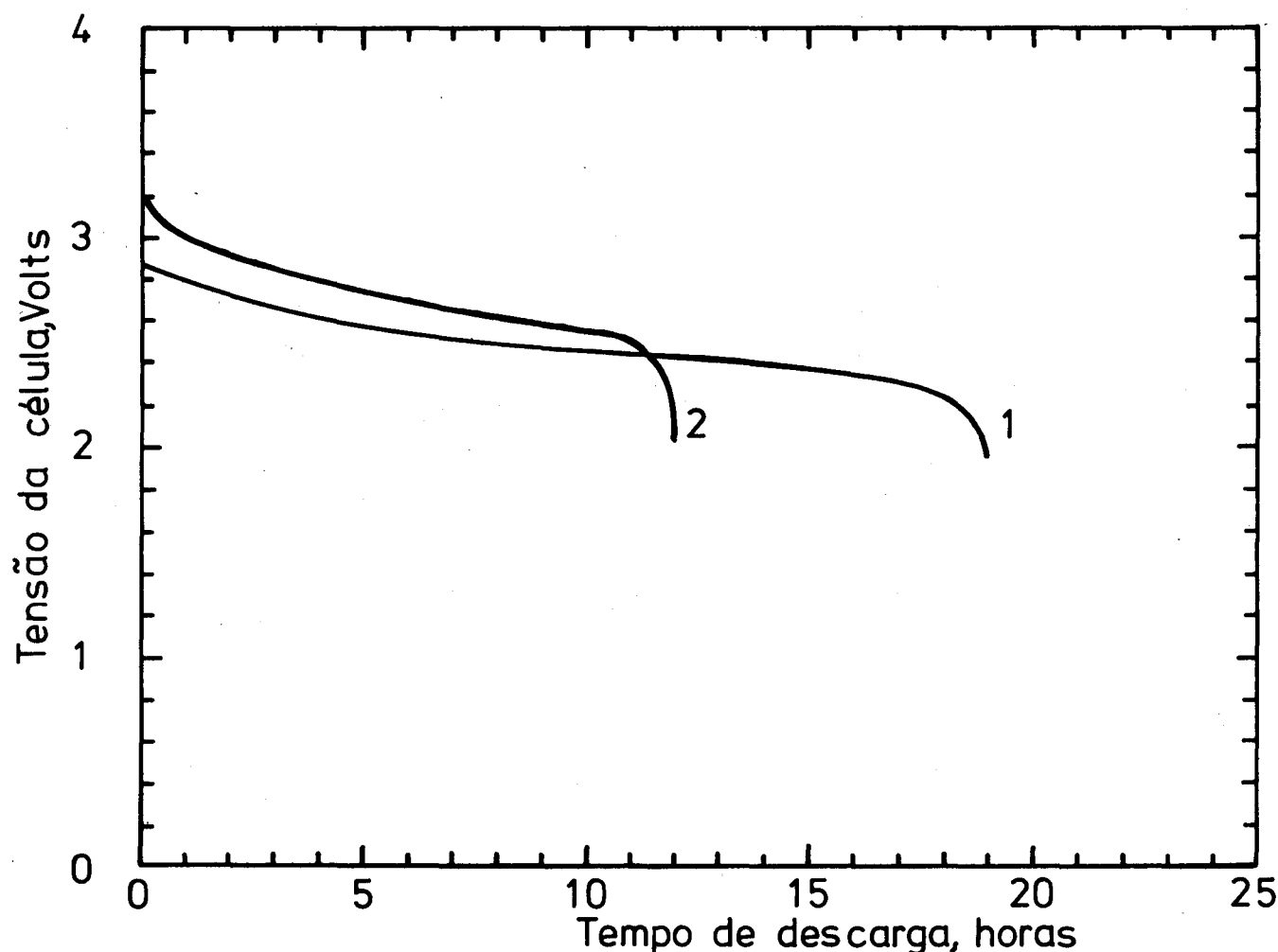
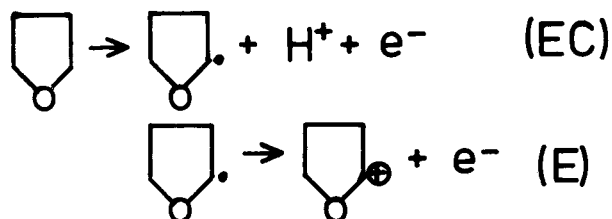
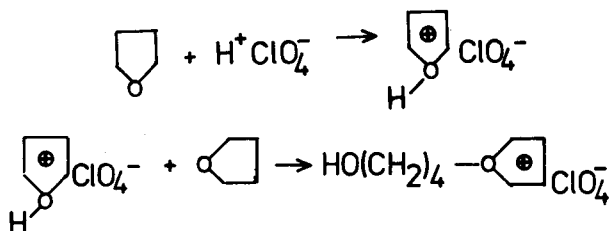


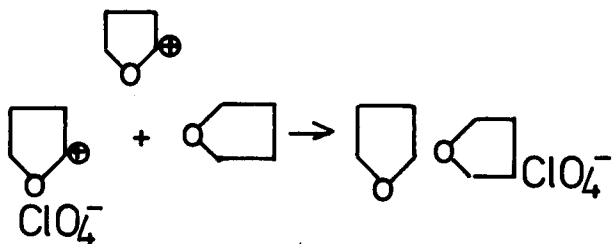
Fig. 3 — Curvas de descarga para as células 1 (curva 1) e 2 (curva 2) da Tab. I. Corrente de descarga: 1 mA !



O próton, em (1), pode iniciar a polimerização formando o sal de THF-oxônio:



O íon $\text{THF}^{\oplus}$, em (2), também pode sofrer polimerização:



Na obra citada, os autores, preocupados com a oxidação do THF, referem apenas que o perfil catódico das curvas ciclovoltagemétricas apresentadas, pode ser devido à redução catódica de espécies oxidadas, cuja existência admitem, mas cuja natureza não comprovam.

As nossas experiências mostram que, de fato, a corrente catódica obtida é devida à redução catódica de tais espécies, seja qual for a sua natureza. Com efeito, o diagrama de voltametria cíclica de uma solução 1 molar de LiClO_4 em THF, em platina, cujo potencial anódico não atinja a zona de oxidação do solvente², não apresenta o pico catódico a um potencial correspondente àquele em que se situam as curvas 1, 2, 3 da Fig. 2. Além disso, antes de eletrolizar a solução referida, a obtenção destas curvas não é possível.

Célula	Separador	Tensão em circuito aberto, (V)	Capacidade (A-hr)	Rendimento %	Tempo de operação (hr)	Curvas tensão-tempo
1	Vidro sinterizado e membrana de teflon	3,1	95×10^{-3}	20	19	Fig.3-1
2	Vidro sinterizado	3,1	150×10^{-3}	8	12	Fig.3-2

Tabela I. — Resultados preliminares, para a célula electroquímica de lítio/THF-oxidado. Catalisador catódico: níquel sinterizado.

Densidade de energia. — O mecanismo de oxidação anódica do THF proposto³, pode servir de base a um cálculo aproximado da densidade de energia de células primárias deste tipo, sem que se torne necessário confirmar a natureza das espécies redutíveis. Basta aceitar que, de acordo com (1) e (2), por cada molécula de THF oxidada, se originam duas espécies redutíveis em si, ou após polimerização, a soma de cujas massas moleculares será igual à massa molecular do THF. A Tab. II mostra alguns dados sobre a densidade de energia. Os valores dados na coluna A, foram calculados com a voltagem dos terminais em circuito aberto. Os valores dados em B foram calculados com a tensão em carga, tirada da curva 2 da Fig. 3, para $t = 5$ h. A primeira linha da Tabela refere-se a células em que se utiliza uma solução 1 molar de LiClO_4 em THF como anólito; a segunda refere-se a células em que o anólito é uma solução 1 molar de LiClO_4 em carbonato de propileno. As curvas 1 e 2 da Fig. 3 são para células deste último tipo. Em todos os casos o compartimento catódico continha uma solução 1 molar de LiClO_4 em THF, com as espécies oxidadas nela mesma obtidas. A densidade de energia foi calculada supondo ter-se oxidado um volume de THF igual à capacidade máxima do compartimento catódico da célula representada na Fig. 1, sendo o ânodo constituído por uma quantidade de lítio electroquimicamente e equivalente.

Célula	Anólito	Densidade de energia				
		A		B		
		kW-hr/lb	kW-hr/kg	kW-hr/lb	kW-hr/kg	kW-hr/dm ³
1	1 M LiClO_4 em THF	0,43	0,49	0,39	0,85	0,93
2 2	1 M LiClO_4 em	0,38	0,83	0,34	0,75	0,93

Tabela II. — Alguns dados para a célula electroquímica de lítio/THF-oxidado. A densidade de energia foi calculada com a tensão em circuito aberto A, e com a tensão em carga B, tomando em conta a solução electrolítica. Electrões em jogo por molécula de THF: 2.

CONCLUSÃO

Dos resultados aqui apresentados pode concluir-se que: a) as espécies resultantes da oxidação anódica do THF são redutíveis e estáveis; b) a densidade de corrente obtida em testes de meia-célula, usando catalisadores baratos como aço inox e níquel sinterizado, tem valores suficientemente elevados para ser possível a sua utilização como reagente catódico em baterias de lítio e similares; c) essas baterias são factíveis, como provam os resultados obtidos para os protótipos testados; d) essas baterias serão de utilidade prática em casos em que se requeira uma tensão muito estável, elevada densidade de energia e densidade de corrente moderada.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao CNPq o apoio financeiro dispensado e ao Prof. Dr. W. Vielstich as úteis sugestões recebidas durante a realização do trabalho.

¹ A. A. Inocêncio, Offenlegungsschrift 2527903, Deutsches Patentamt, 1977.

² A. A. Inocêncio, J. Electrochem. Soc., 124, 1729 (1977).

³ A. N. Dey and E. J. Rudd, J. Electrochem. Soc., 121, 1294 (1974).