

Artigo

Baterias Térmicas: Revisão**Almada, G. F.;*** **Vieira, M. J. P.;** **Rupp, M. T. C.;** **Ponzio, E. A.***Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 563-595. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Thermal Batteries: Review**

Abstract: Thermal batteries are non rechargeable batteries that use molten salts as electrolytes, which are non conducting solids at room temperature. Internal high temperature, reached by the burning of a internal pyrotechnic, melts the electrolyte. High rate power can be supplied ($> 500 \text{ Wkg}^{-1}$) since the molten electrolyte is highly conductor. The electrochemical couple used in thermal batteries is $\text{Li}(\text{alloy})/\text{FeS}_2$, with nominal voltage of 1.94 V, at 500 °C. Thermal batteries are built to be capable to act at severe environment condition such as high spin and impact. Besides, they are reliable and have long shelf life (> 10 years). For those reasons, they are used in military applications, especially in artillery weapons. In this paper, it will be shown a review about modern technology of thermal batteries and their main characteristics, focusing exclusively on each constituent. It will be also shown recent developments studied with the purpose of enhancing power supply and activated life of such batteries.

Keywords: Thermal batteries; pyrite; lithium alloy; molten salts.

Resumo

Baterias térmicas são baterias não-recarregáveis, que utilizam sais fundidos como eletrólito, sólidos e não-condutores à temperatura ambiente. A alta temperatura interna atingida pela queima de um material pirotécnico, integrante à bateria, funde o eletrólito. Uma alta taxa de potência pode ser fornecida ($> 500 \text{ Wkg}^{-1}$), pois o eletrólito fundido é altamente condutor. O par eletroquímico utilizado em baterias térmicas modernas é $\text{Li}(\text{liga})/\text{FeS}_2$, com tensão nominal de 1,94 V a 500 °C. As baterias térmicas são construídas para serem capazes de atuar em condições ambientais severas como alta rotação e impacto. Além disso, possuem uma alta confiabilidade e uma longa vida de prateleira (> 10 anos) Por estes motivos são utilizadas em aplicações militares, principalmente em artefatos de artilharia. Neste artigo, será feita uma revisão sobre a moderna tecnologia utilizada em baterias térmicas, suas principais características, com enfoque exclusivo em cada um de seus componentes. Serão mostrados, também, os últimos desenvolvimentos estudados com o objetivo de aumentar o fornecimento de potência e vida útil de tais baterias.

Palavras-chave: Baterias térmicas; pirita; ligas de lítio; sais fundidos.

* Centro Tecnológico do Exército, Laboratório de Química Militar, Av. das Américas, 28.705, CEP 23.020-470, Barra de Guaratiba, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ gisela.ferraz@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130043](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130043)

Baterias Térmicas: Revisão

Gisela F. Almada,^{a,*} Maria Jose P. Vieira,^a Mirna T. Rupp,^a Eduardo A. Ponzio^b

^a Centro Tecnológico do Exército, Laboratório de Química Militar, Av. das Américas, 28.705, CEP 23.020-470, Barra de Guaratiba, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados, Departamento de Físico-Química, Rua Outeiro São João Batista s/n, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

* gisela.ferraz@yahoo.com.br

Recebido em 22 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 2 de agosto de 2013

1. Introdução
2. Baterias Térmicas: Características Gerais
3. Sistemas Eletroquímicos
4. Considerações Gerais

1. Introdução

Uma bateria é um dispositivo que converte energia química contida em seus materiais ativos diretamente em energia elétrica através de uma reação redox. Desde a criação da “pilha voltaica” por Alessandro Volta, em 1800, as baterias sofreram inúmeras inovações tecnológicas, para atender às novas aplicações desenvolvidas. Até a década de 1940, as baterias eram principalmente utilizadas em rádios, que utilizavam fonte de eletricidade de baixa tensão para aquecer o filamento da válvula termoiônica e fonte de alta tensão para acelerar os elétrons entre o cátodo e o ânodo da válvula. Nesta época, outras aplicações importantes estavam relacionadas a veículos e a alguns brinquedos, sendo a maior parte das baterias não-recarregáveis (primárias),

dos tipos Leclanché (Zn/MnO_2) ou chumbo/ácido.

A partir da segunda metade do século XX, novas aplicações surgiram como aparelhos eletrônicos portáteis (relógios, câmeras), aparelhos de entretenimento (rádio e televisão portáteis, pequenos jogos eletrônicos), entre outros. Este fato fez aumentar a demanda por baterias com um maior fornecimento de potência e/ou com tamanho reduzido, como as baterias em forma de botão de zinco/óxido de mercúrio em 1940 e zinco/óxido de prata em 1960 para os novos relógios elétricos. Outra forte tendência na área das baterias foi a adoção de sistemas secundários (recarregáveis). Com isso, baterias recarregáveis de eletrólito alcalino, popularmente conhecidas como Ni/Fe, Ni/Cd e Ni/MH se tornaram objeto de estudo e desenvolvimento.^{1,2}

Na década de 1970, foram introduzidas no

mercado as baterias primárias de lítio e, na década de 1990, surgiram as primeiras baterias secundárias de íon-lítio, substituindo, assim, as baterias recarregáveis alcalinas. O interesse no lítio é devido a sua baixa massa atômica (6,94), sua alta capacidade específica ($3,86 \text{ Ahg}^{-1}$) e seu alto potencial de redução eletroquímico ($-3,045 \text{ V}$). Baterias primárias de lítio podem ser divididas em três categorias, de acordo com o catodo utilizado:

- Catodo sólido: baterias que possuem catodos com solubilidade desprezível no eletrólito, como óxidos metálicos (CuO , MnO_2), oxo-sais (Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$), sulfetos metálicos (FeS_2 , CuS) e policarbonato de flúor ($(\text{CF}_x)_n$).
- Catodo solúvel: SO_2 ;
- Catodo líquido: cloreto de tionila (SOCl_2), cloreto de sulfurila (SO_2Cl_2).

Estas baterias possuem características eletroquímicas indicadas para aplicações em eletrônica tais como alto potencial, perfil de descarga plano, longa vida de prateleira, excelente densidade de energia gravimétrica e ampla faixa de temperatura de operação (entre -40 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$).^{3,4}

Um importante uso das baterias está na área de defesa e aeroespacial. Por este motivo, a maior parte das pesquisas realizadas em baterias de lítio, até a década de 1970, esteve concentrada na NASA e em órgãos ligados ao Departamento de Defesa dos EUA. Devido às características já citadas, as baterias de lítio se tornaram a opção mais empregada quando se trata de fontes energéticas para armamentos militares. Em especial, podemos citar as baterias de reserva e térmicas com anodo a base de lítio. Baterias de reserva fornecem energia apenas quando ativadas, e no caso das baterias de reserva e térmicas – mais conhecidas como baterias térmicas – essa ativação é feita mediante fornecimento de calor. Um sinal elétrico ou mecânico ignita um material pirotécnico interno, fornecendo calor suficiente para tornar o eletrólito fundido, possibilitando que as reações eletroquímicas sejam desencadeadas. Enquanto não

ativadas, essas baterias permanecem inertes e, justamente por isso, apresentam longa vida de prateleira (10 a 25 anos) e alta confiabilidade.

Tais baterias com anodo a base de lítio substituíram todos os outros sistemas eletroquímicos de baterias térmicas, devido a vantagens como vida útil de até meia hora, razão peso/volume reduzida, baixo custo e operam a uma ampla faixa de temperatura externa. Na área militar, as baterias térmicas têm sido amplamente utilizadas em artefatos de artilharia como mísseis, torpedos, bombas, minas, foguetes, entre outros.^{5,6} Uma outra aplicação, mais atual, está relacionada com situações de segurança ou de emergência em aeronaves. As baterias térmicas são utilizadas para abrir e esvaziar o tanque de combustível, para fornecer potência para ejeção de assentos e para acionar o sistema hidráulico de emergência.⁷ Missões de exploração aeroespacial aplicam baterias térmicas em sondas enviadas à Marte, desde 1996.⁸ Baterias térmicas também têm sido estudadas como fonte de energia em perfuração de poços geotérmicos, onde o calor interno do poço pode fornecer energia para manter o eletrólito fundido.⁹

As baterias térmicas foram desenvolvidas por cientistas alemães, durante a 2ª Guerra Mundial para serem utilizadas em foguetes V2. Para manter o eletrólito no estado fundido, essas baterias retiravam calor do próprio foguete. Após o fim da guerra, esta tecnologia migrou para os Estados Unidos em 1946.¹⁰ Desde então, inúmeros sistemas foram desenvolvidos para atender os diversos requisitos energéticos. Atualmente, as baterias térmicas modernas usam o sistema $\text{Li}(\text{Si})/\text{FeS}_2$, embora outras tecnologias já tenham sido utilizadas, como Ca/CaCrO_4 . O sistema $\text{Li}(\text{Si})/\text{CoS}_2$ também é uma alternativa muito utilizada nas baterias. Em geral, as baterias térmicas possuem um formato cilíndrico circular, conforme visto na Figura 1. As menores possuem, em geral, vida curta e alta taxa de descarga ($< 10 \text{ s}$ e $> 1 \text{ Acm}^{-2}$). Entretanto, com uma taxa de descarga baixa (algumas dezenas de

miliampère), é possível alcançar tempos de vida útil maiores como 30 minutos.

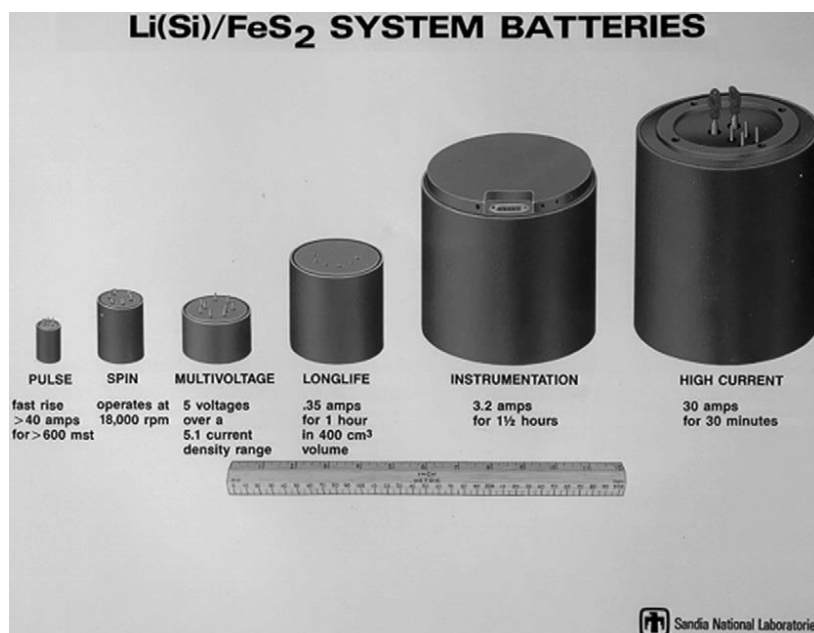


Figura 1. Foto de diversas baterias térmicas desenvolvidas pela Sandia National Laboratories¹⁰ (Reprodução da ref. 10 com autorização. Copyright© 2006 Elsevier, E. U. A.)

2. Baterias Térmicas: Características Gerais

Baterias térmicas são dispositivos eletroquímicos que operam a alta temperatura, tipicamente entre 350 e 550 °C, podem suportar situações de alta rotação e alto impacto. Dentre as vantagens, estão: ser hermeticamente selada, possuir auto-descarga desprezível, poder ser projetada para atender requisitos de potencial, tempo de ativação, corrente e configurações físicas, além de poder ser instalada diretamente no

equipamento, não necessitando de manutenção. As baterias térmicas possuem perfil de descarga na forma de platô fixo. Uma curva típica de descarga de uma bateria térmica apresenta um pico de potencial durante os primeiros segundos após a ativação. Em seguida, o potencial decresce até atingir um valor mínimo aceitável para os requisitos energéticos do dispositivo que fará uso da bateria. Esse valor mínimo é, em geral, 75 % do valor do potencial de pico. A Tabela 1 mostra alguns sistemas de baterias térmicas, suas tensões de operação e aplicações. A visão interna de uma bateria térmica está mostrada na Figura 2.^{1,10}

Tabela 1. Potência e energia específica de baterias térmicas em comparação a outras tecnologias de baterias¹⁰

Tipo de Bateria	Potência Específica (W/kg)	Energia Específica (Wh/kg)	Tensão Nominal (V)
BT (pulso) (Li-Si/FeS ₂)	8000	3	1,95
BT (vida longa) (Li-Si/FeS ₂)	18	22	1,95
Li/SO ₂	100	220	2,95
Li/SOCl ₂	145	500	3,60
Ni/Cd	175	55	1,25
Pb/ácido	90	30	2,15
Zn/AgO	400	300	1,60

(Reprodução da ref. 10 com autorização. Copyright © 2006 Elsevier, E.U.A.)

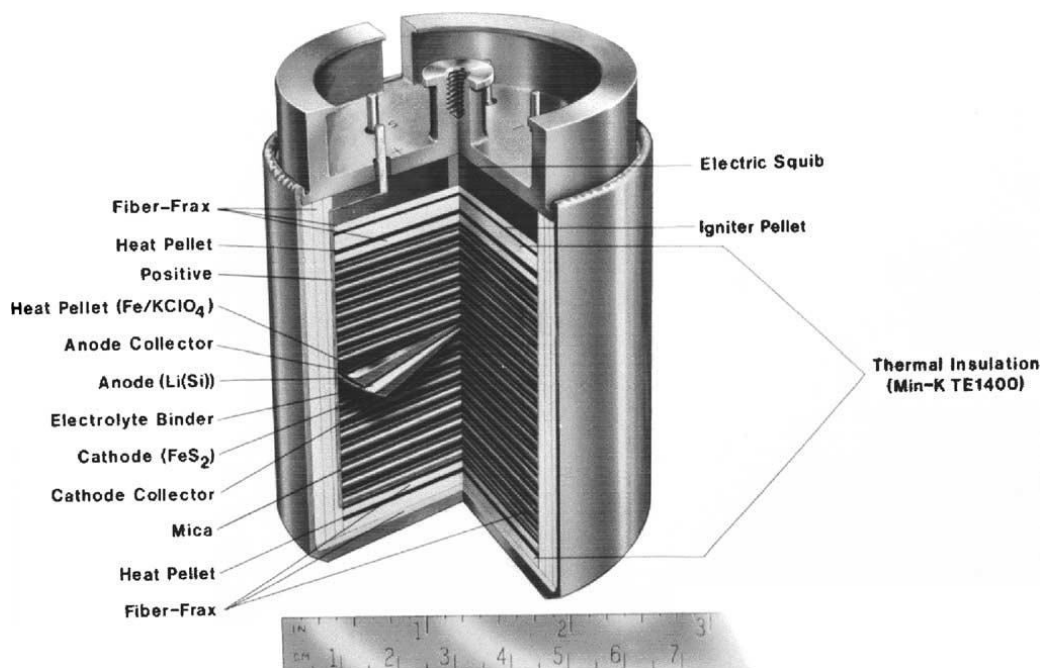
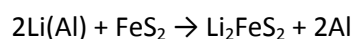


Figura 2. Esquema de uma bateria térmica¹¹ (Reprodução da ref. 11 com autorização. Copyright © 2002 Elsevier, E.U.A.)

O sistema padrão utiliza Li(liga)/FeS₂ como par eletroquímico e sal fundido de haleto de lítio, tendo substituído o par Ca/CaCrO₄, de f.e.m. 3 V, muito utilizado até a década de 1970. O desempenho eletroquímico do par Ca/CaCrO₄ era afetado pela presença de reações paralelas entre o Ca²⁺ e o K⁺ presente no eletrólito. Essas reações resultavam na precipitação de sais na interface anodo/eletrólito, imediatamente após a iniciação da bateria. Além disso, o sistema antigo envolvia Cr (VI), um conhecido agente

cancerígeno. Entretanto, questões econômicas podem, ainda, determinar a utilização desta tecnologia obsoleta por certos países. Inicialmente, o sistema Li(liga)/FeS₂ foi estudado, utilizando-se anodo de lítio-alumínio.¹² A tecnologia Li(Al)/FeS₂, empregando LiCl-LiBr-KBr, opera entre 400 e 450 °C, com 490 Whkg⁻¹ de energia específica teórica para a reação geral:



e, posteriormente, liga de lítio-silício. Em geral, o sistema Li(liga)/FeS₂ utiliza como sal fundido o eutético LiCl-KCl, cuja condutividade a 400 e 500 °C é 1,27 e 1,85 Scm⁻¹, respectivamente. O misto pirotécnico Fe/KClO₄ é ignitado, levando a bateria a sua temperatura de operação. O tempo de ativação é rápido, entre 0,3 a 2,5 s. Após ativada, a vida útil da bateria depende do tempo em que o eletrólito é mantido fundido ou até a total exaustão dos componentes eletroativos, podendo variar de alguns milissegundos até duas horas. Para manter a temperatura interna, isolantes térmicos são utilizados na montagem das baterias, como asbesto desidratado e fibras de cerâmica. Devido a grande quantidade interna de isolantes térmicos e elétricos e, também, à carga pirotécnica, a bateria térmica acaba se tornando pesada. Por isso, quando comparada com outros sistemas, a densidade de potência (Whkg⁻¹) tende a ser baixa.^{1,10}

Dentre os sistemas antigos, podemos citar

Ca/LiCl-KCl/K₂Cr₂O₇ (2,8 – 3,3 V), de vida curta e com habilidade de sustentar pulsos de corrente, e Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄ (2,2 – 2,6 V), de vida média (alguns minutos) e capaz de suportar aplicação contínua de corrente de fundo combinada com aplicações de pulsos de corrente a cada intervalo de tempo pré-estabelecido. Já o novo sistema Li(liga)/LiCl-KCl/FeS₂ (1,6 – 2,1 V) possui alta capacidade, vida útil de alguns minutos e rápido tempo de ativação.¹

Uma comparação entre a tecnologia antiga (Ca/CaCrO₄) e os sistemas mais modernos com catodos de FeS₂ foi feita por D. M. Bush¹³ (Figura 3). Embora o par Ca/CaCrO₄ forneça uma maior tensão de saída, sua vida útil após ativado é menor quando comparado como o par Li(Al)/FeS₂. O par Mg/FeS₂, também estudado durante a década de 70, apresentou um tempo de vida útil similar à célula Li(Al)/FeS₂. Entretanto, o último, por possuir f.e.m. maior, é capaz de fornecer maior densidade energética.

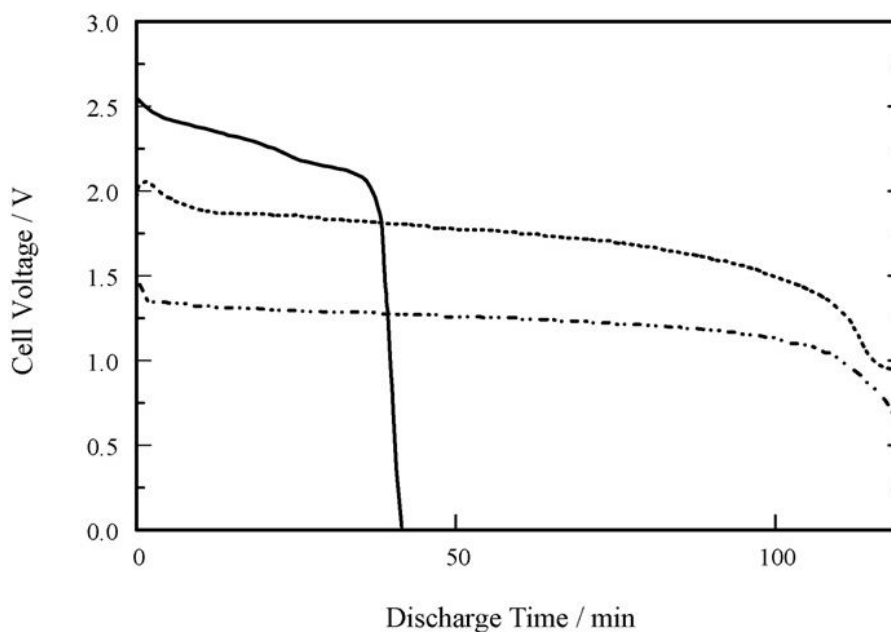


Figura 3. Curvas de descarga de Ca/CaCrO₄ (—), LiAl/FeS₂ (---) e Mg/FeS₂ (•-•), e, a 500 °C e a 50 mAcm⁻².¹³ (Reprodução da ref. 13 com autorização. Copyright © 2008 Elsevier, E.U.A.)

Atualmente, todos os componentes químicos de uma bateria térmica moderna

são obtidos na forma de pastilhas prensadas (Figura 5). Esta tecnologia, considerada

simples e de baixo custo, foi desenvolvida por pesquisadores do Defence Research Agency, do Reino Unido. Neste sistema, cada um dos componentes contém material ativo e, se necessário, uma certa quantidade de eletrólito. A pastilha de eletrólito também contém um aglutinante inerte, para manter a pastilha imobilizada. Uma configuração típica de uma célula consiste em conectar, em

série, os elementos na seguinte ordem: coletor de corrente do anodo, anodo, separador (eletrólito), catodo, coletor de corrente do catodo e termita. Todo o sistema deve ser comprimido, isolado térmica e eletricamente, para, em seguida, ser colocado dentro do compartimento final. A Figura 4 mostra o esquema das células de uma bateria térmica.¹⁴

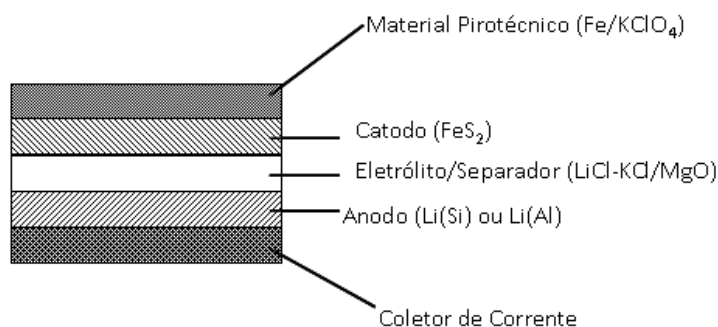


Figura 4. Esquema de eletrodos de uma bateria térmica

Dentre as vantagens do sistema Li(liga)/FeS₂ está o fato de apresentar reações limpas e reprodutíveis, além de ser considerado “verde” por não envolver compostos cancerígenos. Outra vantagem deste par eletroquímico envolve questões econômicas: FeS₂ (pirita) existe em abundância na crosta terrestre, logo, sendo de baixo custo. Embora as baterias térmicas sejam um sistema confiável, algumas desvantagens devem ser consideradas como densidade de energia e energia específica de baixa a moderada; a temperatura superficial que pode atingir 200 °C ou mais e tensão de saída não-linear e decrescente com o tempo. Além disso, as baterias térmicas são grandes em tamanho, tornando impraticável a sua utilização em dispositivos de microeletrônica.

3. Sistemas Eletroquímicos

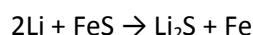
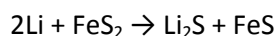
3.1. Anodo

Devido a um baixo peso atômico, alto potencial e alta condutividade, o lítio é um

metal bastante atrativo como anodo de baterias. Anodos de lítio apresentam alta capacidade específica teórica (3800 mAhg⁻¹) e potencial redox muito negativo. A tecnologia atual de baterias térmicas utiliza o anodo de lítio em duas configurações básicas: como metal ou na forma de liga. Essas ligas de lítio utilizam um metal secundário, o qual aumenta o ponto de fusão do lítio, mantendo, ainda assim, sua atividade eletroquímica. Em baterias térmicas, é necessário que o anodo possua uma alta condutividade eletrônica e um alto coeficiente de difusão dos íons Li⁺ de forma a garantir altas densidades de energia e potência.

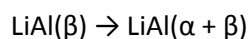
Na temperatura de operação das baterias térmicas, o lítio metálico encontra-se fundido (p.f. = 181 °C), por isso, o anodo precisa estar contido para evitar vazamento. Uma alternativa é imobilizar o lítio em uma matriz porosa de aço inoxidável ou níquel¹⁴. A matriz atua como uma esponja. Outra solução para este problema foi encontrada por Harney *et al*¹⁵, que utilizou pó de ferro com alta área superficial, que atua como aglutinante, segurando o lítio através de tensão

superficial. O anodo líquido é chamado de LAN. A alta quantidade de pó de ferro necessária para conter o anodo (80% em massa), aumenta o peso da bateria, reduzindo, assim, sua densidade energética. A eletroquímica do par Li/FeS₂ é direta, em duas etapas de f.e.m. 1,6 e 1,2 V, de acordo com a reação:¹⁶

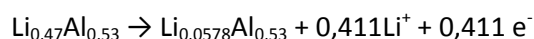


Baterias recarregáveis contendo Li líquido como anodo apresentavam problemas de deposição dendrítica, isto é, um crescimento desigual de lítio que, ainda ativo, pode reagir com o solvente orgânico, ocasionando curto-circuito. Uma solução para reduzir a atividade do lítio foi utilizá-lo na forma de liga intermetálica. Esta solução também foi aplicada em células de alta temperatura como as baterias térmicas. As ligas de lítio mais comuns em baterias térmicas são as ligas de Lítio-Alumínio (Li(Al)) e Lítio-Silício (Li(Si)), contendo 20 % w/w e 44 % w/w de Li, respectivamente. O ponto de fusão destas ligas está bem acima da temperatura de operação das baterias, sendo 695 °C para Li(Al) e 722 °C para Li(Si). As ligas são obtidas na forma de pó e compactadas em pastilhas através de uma alta pressão.¹⁷⁻¹⁹

De acordo com o diagrama de fases da liga Li(Al),²⁰ a liga LiAl(β) é a mais adequada para ser utilizada em baterias térmicas. A transição anódica da liga Li(Al) apresenta um potencial de circuito aberto de 300 mV vs Li, entre 400 e 450 °C e, ocorre de acordo com a seguinte equação:

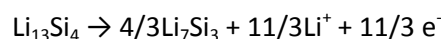


Esta transição resulta em uma mudança na composição anódica de 50 para 35 a/o de lítio quando Li é removido de LiAl(β) e produzir uma liga bifásica, α e β. Foi observado, também, através de medidas de potencial de circuito aberto, que esta mistura de fases é bastante estável, sendo possível inibir o crescimento dendrítico. A reação de descarga em sal fundido corresponde a uma capacidade de 2259 Asg⁻¹ de LiAl(α + β), e pode ser descrita como:¹³



Esta reação possui um potencial de circuito aberto de 300 mV vs Li, em LiCl-KCl, a 427 °C. A Figura 5 mostra como varia a f.e.m. da liga Li(Al) com relação à composição. Nenhuma descontinuidade significativa é observada para composições acima de 67 a/o de Li. A Figura 6 mostra o diagrama de fases do sistema lítio-alumínio.

Wen *et al.*²¹ pesquisou o sistema Li-Si através de medidas de titulação coulométrica. A Figura 7 mostra a variação do potencial com relação à composição do sistema Li-Si, a 415 °C. Pode ser observado 5 platôs referentes à 5 regiões bifásicas, com potenciais de 332, 288, 158, 44 e 2 mV vs Li. Este resultado mostra a presença de 4 fases intermediárias: Li₁₂Si₇, entre 332 e 288 mV, Li₇Si₃ entre 288 e 158 mV, Li₁₃Si₄ entre 157 e 44 mV e Li₂₂Si₅ entre 44 e 2 mV. A transição anódica utilizada em baterias térmicas é Li₁₃Si₄ → Li₇Si₃. A Figura 8 mostra o diagrama de fases para o sistema Li-Si. A curva de descarga para esta transição corresponde a uma capacidade de 1747 Asg⁻¹ de Li₁₃Si₄, e pode ser escrita como:



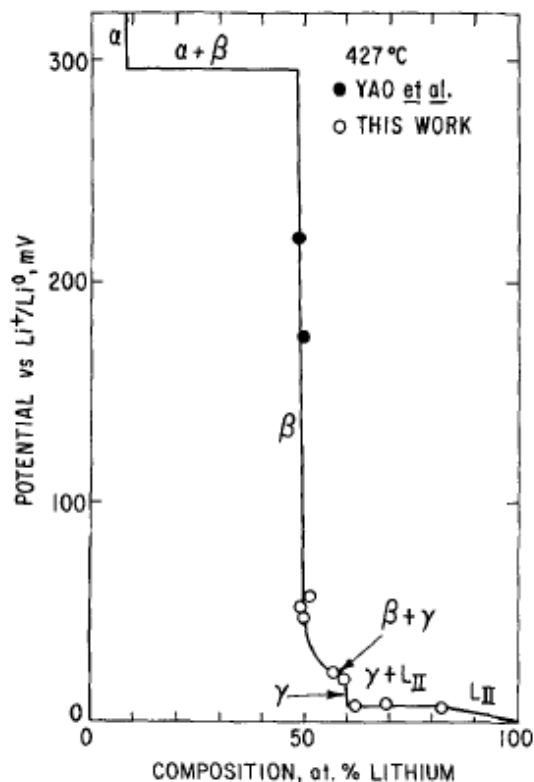


Figura 5. Curva de potencial versus composição para o sistema lítio-alumínio²⁰ (Reprodução da ref. 20 com autorização. Copyright © 1977 ECS, E.U.A.)

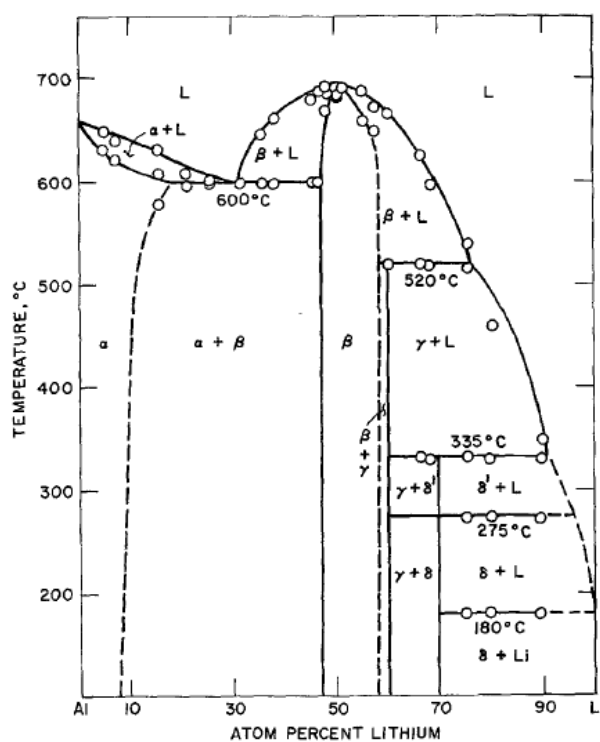


Figura 6. Diagrama de fase do sistema lítio-alumínio²⁰ (Reprodução da ref. 20 com autorização. Copyright © 1977 ECS, E.U.A.)

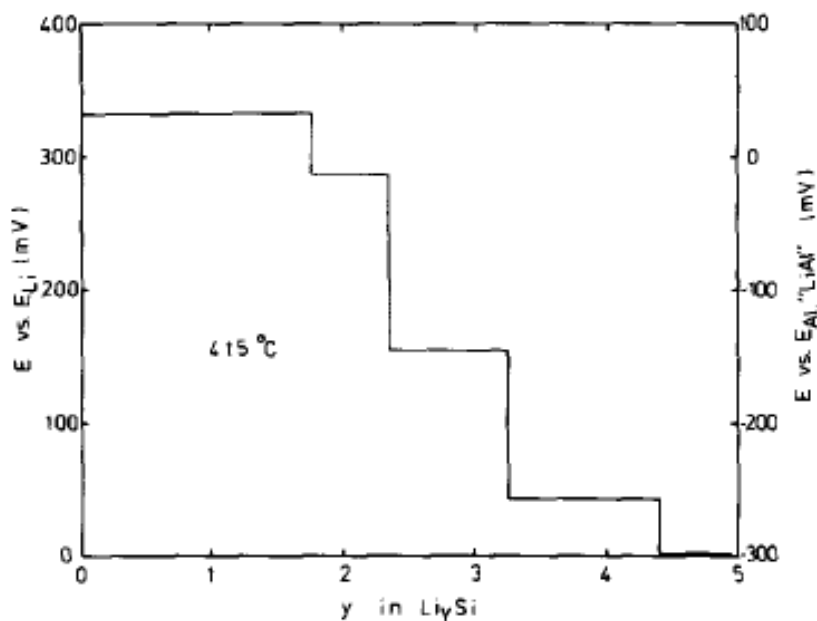


Figura 7. Curva de potencial versus composição para o sistema lítio-silício²¹ (Reprodução da ref. 21 com autorização. Copyright © 1981 Elsevier, E.U.A.)

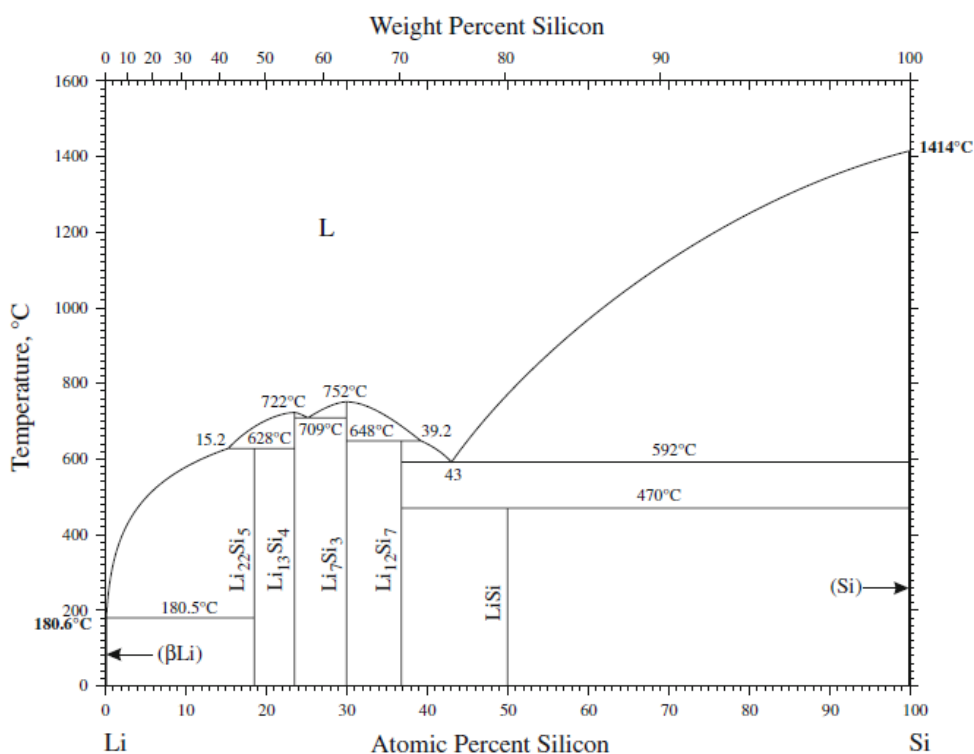


Figura 8. Diagrama de fase do sistema lítio-silício²² (Reprodução da ref. 22 com autorização. Copyright © 2009 Springer, E.U.A.)

A transição da liga $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$) apresenta uma capacidade de armazenagem de energia menor do que a transição da liga $\text{Li}(\text{Al})$ (2259 Asg^{-1} versus 1746 Asg^{-1}). Entretanto, devido a uma quantidade interna de lítio maior, a f.e.m. da liga $\text{Li}(\text{Si})$ é mais próxima do Li puro do que a f.e.m. da liga $\text{Li}(\text{Al})$, fazendo com que o anodo de $\text{Li}(\text{Si})$ seja a liga mais utilizada. Outra vantagem é que o silício é um material barato, seguro e abundante. Dessa forma, a liga $\text{Li}(\text{Si})$ vem substituindo a liga $\text{Li}(\text{Al})$ em baterias térmicas comercializadas.

Um estudo realizado por Briscoe *et al.*²³ mostrou uma comparação entre as três tecnologias utilizadas em anodos de baterias térmicas de lítio: LAN, $\text{Li}(\text{Si})$ e $\text{Li}(\text{Al})$, utilizando FeS_2 como catodo. Foram realizados testes de curvas de descarga, a temperaturas acima de 500 °C. Os testes eletroquímicos mostraram que, a 575 °C e com aplicação de corrente de 4,4 A, o anodo LAN apresentou melhor desempenho em termos de potencial, porém, durando menos tempo. $\text{Li}(\text{Si})$ e $\text{Li}(\text{Al})$ obtiveram um desempenho similar, embora a liga $\text{Li}(\text{Si})$ tivesse apresentado uma vida útil maior. Por esse motivo, LAN é utilizado em baterias térmicas que fornecem alta energia e potência, e $\text{Li}(\text{Si})$ e $\text{Li}(\text{Al})$ são utilizados em

baterias térmicas que possuem alta capacidade e fornecem média energia.

Outro metal secundário utilizados em ligas de lítio é o boro. Wang *et al.*²⁴ obteve ligas de $\text{Li}(\text{B})$, de fórmula $\text{Li}_x\text{B}_{1-x}$, onde x é a fração atômica de Li e está entre 0,30 e 0,90, através de uma reação em quatro etapas, envolvendo aquecimento em atmosfera inerte. Este processo é um pouco mais complicado que a obtenção de ligas de $\text{Li}(\text{Si})$ e $\text{Li}(\text{Al})$, onde há apenas uma única etapa de aquecimento. Na temperatura de operação das baterias, ligas de $\text{Li}(\text{B})$ contêm uma fase rica em lítio líquido em uma estrutura sólida porosa, permanecendo no estado sólido durante a descarga. Na composição 78-86 a/o de Li , são obtidas na forma de folhas finas, sendo mais resistente que pastilhas de $\text{Li}(\text{Si})$ ou $\text{Li}(\text{Al})$. Além disso, são as únicas que apresentam um potencial próximo ao do lítio líquido e baixa polarização, especialmente quando utilizada versus FeS_2 .^{25,26} Conforme mostrado na Figura 9, o perfil de descarga do par $\text{Li}(\text{B})/\text{FeS}_2$ obtido em sal fundido é um platô de potencial, mesmo para tempos longos, com polarização catódica reduzida quando comparado com os outros pares $\text{Li}(\text{B})/\text{Li}_2\text{CrO}_4$ e $\text{Li}(\text{B})/\text{CaCrO}_4$.

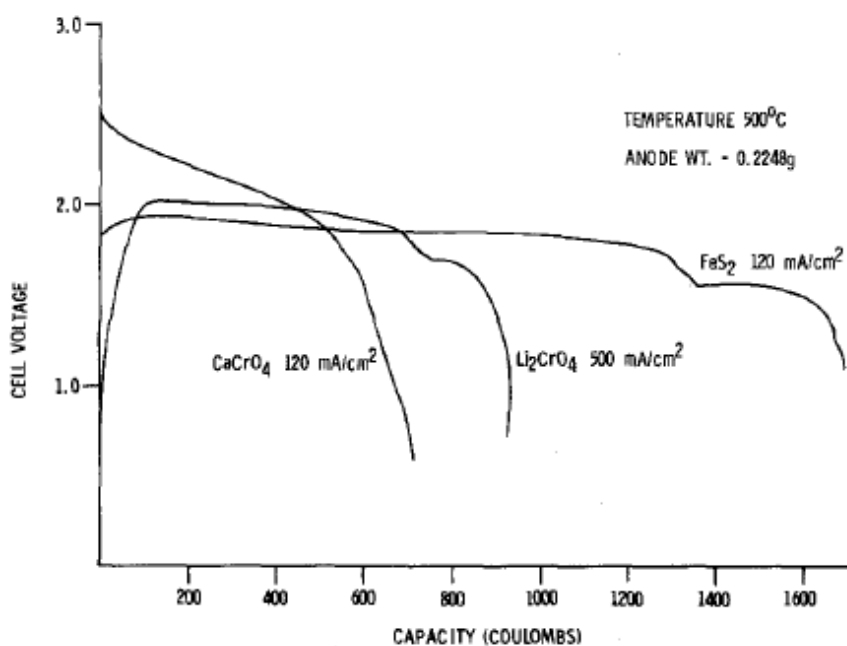


Figura 9. Comparação entre curvas de descarga para os pares $\text{Li}(\text{B})/\text{FeS}_2$, $\text{Li}(\text{B})/\text{Li}_2\text{CrO}_4$ e $\text{Li}(\text{B})/\text{CaCrO}_4$.²⁶ (Reprodução da ref. 26 com autorização. Copyright © 1982 ECS, E.U.A.)

O comportamento anódico dessas ligas em LiCl-KCl fundido foi estudado para diferentes temperaturas (entre 400 e 600 °C), composições (78,4 e 86,2 % átomos de Li) e três densidades de correntes (2, 4 e 8 Acm⁻²).²⁷ Devido à alta mobilidade do lítio líquido na matriz porosa, o Li eletroquimicamente consumido é rapidamente reabastecido na interface anodo-eletrólito, tornando possível a utilização de altas correntes de descarga. Foi obtido 4800 e 7700 A_sg⁻¹ de capacidade para ligas com 70 e 80 % em massa de Li, respectivamente, sendo capazes de fornecer, de forma constante, entre 50 e 70 % de sua capacidade coulômbica teórica mesmo a 8 Acm⁻². Estudos eletroquímicos realizados em ligas de Li(B) (65% w Li), utilizando sal fundido de nitrato, mostraram que o par Li(B)/Ag⁺ alcança um potencial de 3,0 V, a 300 °C, quando submetido à aplicação de corrente de 300 mAcm⁻².²⁸ Entretanto, acima de 350 °C, o anodo sofre degradação em sal fundido de nitrato, podendo ocorrer deflagração. Posteriormente, o uso desta liga em baterias térmicas contendo sal fundido de nitrato foi reportado.²⁹ Recentes desenvolvimentos mostram anodo à base de liga ternária de Fe-Li-Al utilizado em baterias térmicas.³⁰ O anodo compósito é constituído de 65 a 85 % em massa de Fe, 15 a 35 % de Li e 0,1 a 10 % de Al. Neste anodo, o Li e o Al estão na forma de metal, e não na forma de liga, o que possibilita o maior potencial que uma liga a base de lítio pode fornecer. Baterias térmicas a base de anodo de Fe-Li-Al foram capazes de sustentar densidades de corrente de 530 e 770 mAcm⁻², durante 120 s.

3.2. Eletrólito/Separador

Sais fundidos possuem propriedades desejáveis para atuarem como eletrólito em baterias térmicas, tais como: alta condutividade térmica e iônica, ocasionando altas taxas de reação, baixa pressão de vapor, boa estabilidade eletroquímica e boa molhabilidade. Em geral, as misturas

eutéticas de haleto de lítio são as mais utilizadas em baterias térmicas. A mistura mais utilizada é o eutético LiCl-KCl, de composição 44,8-55,2 % em massa, cujo ponto de fusão é 352 °C, e condutividade iônica de 1,83 Scm⁻¹ a 500 °C.^{31,32} O eletrólito precisa estar imobilizado de forma que não haja vazamento durante o funcionamento da bateria. Em sistemas modernos, o eletrólito está misturado a pó de óxido de magnésio (MgO), formando, assim, um separador entre o catodo e o anodo. MgO atua como aglutinante, e a quantidade pode variar entre 25 e 35% em massa.

Outra escolha de eletrólito é o eutético LiCl-LiBr-KBr (0,67-53,5-45,83 % em massa).³³ Este sal, quando utilizado com o par Li(Al)/FeS₂, pode ser aplicado em veículos elétricos, operando a 400-440 °C, cumprindo os requisitos de potência (600 W/kg) e apresentando longa vida de ciclagem (acima de 1000 ciclos). LiCl-LiBr-KBr funde a uma temperatura menor que LiCl-KCl (319 °C). Considera-se que a capacidade eletroquímica da bateria possa aumentar quando eletrólitos de baixo ponto de fusão sejam utilizados. Além disso, LiCl-LiBr-KBr é mais ionicamente condutor que LiCl-KCl, sendo preferencialmente utilizado em baterias térmicas de longa duração.³⁴ Dentre os principais eletrólitos de misturas de haletos lítio podemos citar LiF-LiBr-KBr (1,66 Sm⁻¹ a 500 °C e p.f. = 312 °C), LiF-LiCl-LiBr (3,39 Sm⁻¹ a 500 °C e p.f. = 443 °C), LiCl-LiI (4,0 Sm⁻¹ a 500 °C e p.f. = 368 °C) e LiI-KI (1,68 Sm⁻¹ a 500 °C e p.f. = 285 °C).^{31,35}

Investigações em novos sistemas multi-componentes, contendo brometo e iodeto, para melhorar a condutividade iônica e reduzir o ponto de fusão têm sido realizadas. Eletrólitos a base de iodetos possuem desvantagem como alto custo, quando comparado a cloretos, e também, uma alta higroscopicidade, por este motivo, somente agora eles estão sendo estudados.

Em especial, LiF-LiCl-LiI (3,2-13-83,8 % em massa, p.f. = 341 °C), que apresentou uma alta condutividade iônica devido ao cátion Li⁺ ser comum aos três sais

constituintes ($2,66 \text{ Scm}^{-1}$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Testes eletroquímicos mostraram que o eletrólito LiF-LiCl-LiI pode ser utilizado para melhorar o desempenho das baterias térmicas. Em medidas de curvas de descarga em Li(Si)/FeS₂, realizados a uma programação de baixa corrente com aplicação de pulsos, foi observado um melhor desempenho quando comparado com a composição clássica LiF-LiBr-KBr. O parâmetro de avaliação escolhido foi a eficiência catódica do primeiro platô de descarga, η_c , que é calculada pela capacidade experimental dividida pela capacidade teórica de FeS₂. Em temperaturas abaixo de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, η_c está próximo da unidade para o eletrólito a base de iodeto. Por outro lado, em temperaturas acima de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, a eficiência é baixa para os dois eletrólitos, e ambos apresentam desempenho eletroquímico similar.^{36,37}

Novos sistemas têm sido desenvolvidos para superar certas características do sistema LiCl-KCl e, assim, aumentar a potência e a taxa de descarga das baterias térmicas. Trabalhos publicados por Fujiwara *et al.*^{38,39} mostram o desenvolvimento de sistemas ternários e quaternários de sais fundidos, a base de iodetos, brometos e fluoretos, com ponto de fusão entre 350 e $430 \text{ }^\circ\text{C}$ e condutividade de, no mínimo, $2,0 \text{ Scm}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Através de simulação computacional combinada com medidas experimentais, a condutividade iônica e o ponto de fusão de novos sistemas foram estudados. Dentre as composições otimizadas, estão sais quaternários onde um dos constituintes são haletos de potássio (Br⁻, Cl⁻ e F⁻) ou de sódio (Br⁻, Cl⁻). A Tabela 2 mostra os sistemas otimizados encontrados e a comparação com sais fundidos conhecidos: LiF-LiCl-LiBr, LiF-LiBr-KBr e LiCl-KCl.

Tabela 2. Comparação entre dados simulados e experimentais de temperatura de fusão e condutividade iônica, para sistemas ternários e quaternários de sais fundidos e de sais fundidos, conhecidos e novos^{38,39}

Sistema de Sais Fundidos	Composição Eutéctica (% mol)	Dados Simulados		Dados Experimentais	
		Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	Condutividade Iônica (Scm^{-1} a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$)	Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	Condutividade Iônica (Scm^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$)
LiF-LiCl-LiBr	21-23-56	-	-	438	3,29
LiF-LiBr-KBr	0,7-53,5-45,8	-	-	325	1,66
LiCl-KCl	58,8-41,2	-	-	354	1,83
LiF-LiCl-LiBr-NaCl	15-13-62-10	425	6,59	430	3,16
LiF-LiCl-LiBr-NaBr	15-22-53-10	425	6,44	430	3,17
LiF-LiCl-LiBr-KBr	15-21-54-10	420	6,09	415	2,73
LiF-LiCl-LiBr-KCl	15-12-63-10	420	6,34	415	2,77
LiF-LiCl-LiBr-KF	6-21-63-10	420	6,57	420	2,68
LiF-LiBr-LiI	13-34-53			375	3,18
LiF-NaBr-LiI	42-7-51			375	2,90
LiF-LiCl-LiBr-LiI	13-18-38-30			390	3,32

Em um trabalho posterior,⁴⁰ utilizando este mesmo procedimento, foram mostrados novos sistemas quaternários de sais fundidos que não utilizam íons F⁻ (nocivos ao meio ambiente) e que atendem aos requisitos energéticos: LiCl-LiBr-NaCl-KCl e LiCl-LiBr-

NaBr-KBr (Tabela 3). Um teste eletroquímico em uma unidade de bateria térmica de Li(Al)/FeS₂ foi realizado para comparar o desempenho de LiCl-LiBr-NaCl-KCl com o eletrólito convencional LiCl-KCl (Figura 10). A célula foi ativada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, e descarregada

através de uma programação de pulsos de corrente que simulam a utilização real de uma bateria térmica (1,0 Acm⁻² por 0,03 s, 2,0 Acm⁻² por 0,03 s e 4,0 Acm⁻² por 0,03 s, com intervalo de 0,12 s entre os pulsos). Com o sistema LiCl-LiBr-NaCl-KCl, foi possível obter

uma célula com menor resistência interna. A célula construída com o novo eletrólito apresentou uma redução de 20 a 27 % da resistência interna, quando comparado com o sistema LiCl-KCl.

Tabela 3. Dados simulados e experimentais de temperatura de fusão e condutividade iônica para novos sistemas de sais fundidos.⁴⁰

Sistema de Sais Fundidos	Composição Eutética (% mol)	Dados Simulados		Dados Experimentais	
		Ponto de Fusão (°C)	Condutividade Iônica (Scm ⁻¹ a 1000 °C)	Ponto de Fusão (°C)	Condutividade Iônica (Scm ⁻¹ a 500 °C)
LiCl-LiBr-NaCl-KCl	4-59-23-14	390	5,53	420	2,73
LiCl-LiBr-NaBr-KBr	39-24-24-13	395	5,02	420	2,76

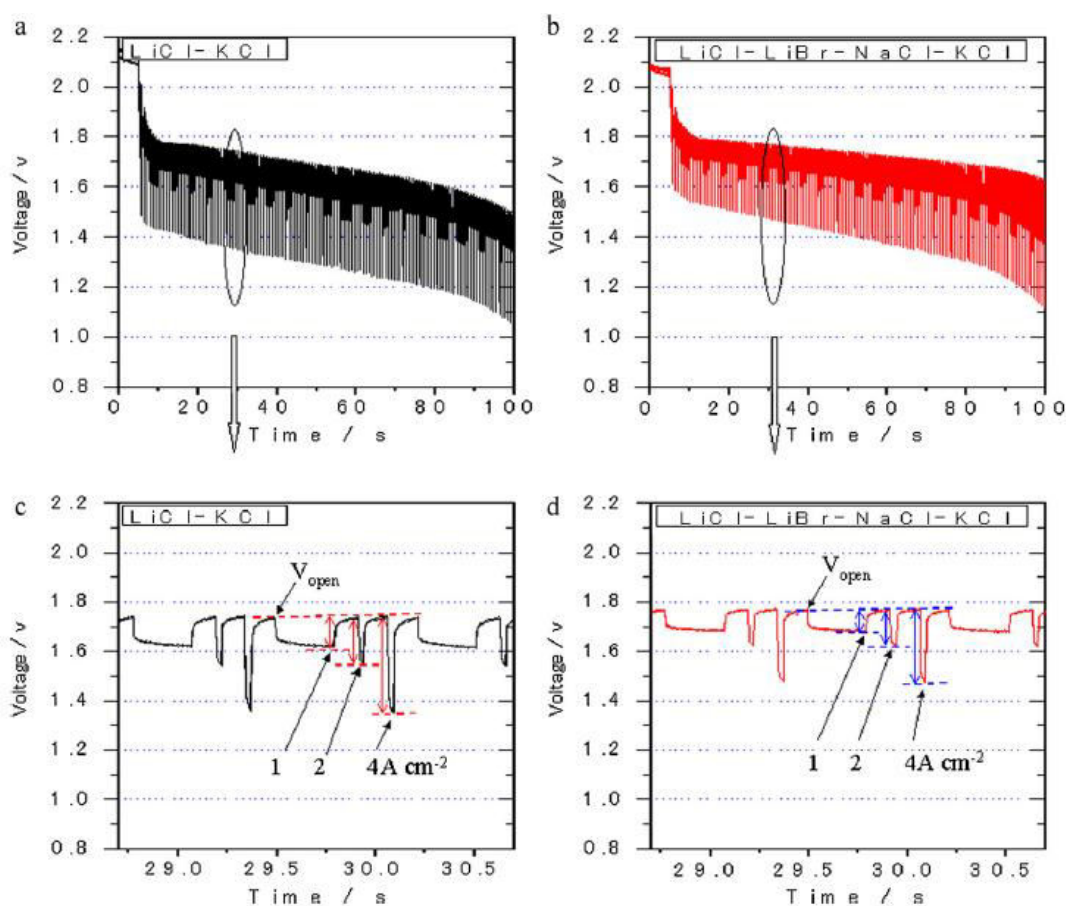


Figura 10. Comparação entre curvas de descarga para os sistemas (a e c) LiCl-KCl e (b e d) LiCl-LiBr-NaCl-KCl⁴⁰ (Reprodução da ref. 40 com autorização. Copyright © 2011 Elsevier, E.U.A.)

O transporte de corrente em células de sal fundido, entre o anodo e o catodo, é realizado através da migração das espécies iônicas, que segue o comportamento de Arrhenius. A concentração de MgO também é levada em consideração ao se calcular a condutividade. A equação final, então, é dada por:

$$\kappa = \kappa^0 \exp(-E_a/RT) \psi_{MgO}^\alpha$$

onde κ^0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta ψ_{MgO} é a fração em massa de MgO e α depende da natureza do eletrólito.³²

Masset *et al.*⁴¹ estudou a condutividade iônica através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, com o objetivo de se obter dados sobre sais fundidos a base de iodetos. A impedância causada pelo sal fundido é:

$$Z(t) = E(t)/I(t)$$

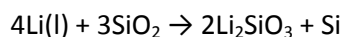
onde $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$ e $I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)}$. $E(t)$ é o sinal de entrada e $I(t)$ é o sinal de saída. A resistência R_e é calculada pelo gráfico, quando a parte imaginária é igual à zero. Com isso, a condutividade iônica é igual a:

$$\kappa = (1/R_e)(l/s)$$

onde l e s são, respectivamente, o comprimento e a área do capilar, que se encontra preenchido com o sal fundido. Como padrão, as medidas também foram realizadas em LiCl-KCl e comparadas com a literatura, obtendo-se um erro menor que 5%. A evolução da condutividade iônica com a temperatura para eletrólitos contendo somente Li obteve valores variando entre 2 e $4,5 \text{ Scm}^{-1}$. Já para eletrólitos multi-cátion

(Figura 11), a condutividade iônica foi menor, entre $0,7$ e 2 Scm^{-1} . A partir dessas medidas, duas conclusões foram obtidas: a condutividade iônica é maior para eletrólitos contendo somente Li e menor para eletrólitos multi-cátions. A baixa condutividade dos multi-cátions pode ser atribuída à baixa mobilidade dos íons K^+ quando comparados com os íons Li^+ . A Figura 12 mostra a evolução das condutividades iônicas dos eletrólitos versus a concentração de Li.

O eletrólito em uma bateria térmica precisa estar imobilizado, já que o alto nível de estresse a que a bateria está submetida pode gerar vazamentos que levam ao curto-circuito, destruindo a bateria. Esta imobilização é feita adicionando-se um aglutinante ao sal que, através de forças capilares, mantém o eletrólito seguro. No passado, o aglutinante utilizado era sílica (SiO_2). Entretanto, sílica reage rapidamente com Li líquido a altas temperaturas, de acordo com a reação:²⁶



Investigações levaram ao uso de óxido de magnésio (MgO). A quantidade de MgO precisa ser controlada, pois se a quantidade for muito pouca, o eletrólito irá vaziar fazendo com que o anodo e o catodo entrem em contato. Por outro lado, uma grande quantidade de MgO leva a uma redução da condutividade iônica do eletrólito, aumentando a resistência de contato da bateria. A quantidade de MgO varia de acordo com o sal utilizado, conforme mostrado na Tabela 4. A pastilha formada entre o eletrólito e o aglutinante (MgO ou SiO_2) é chamada de 'eutectic binder' ou aglutinante eutético e, além de funcionar como meio de migração das espécies iônicas, funciona também como separador entre o anodo e o catodo da bateria.

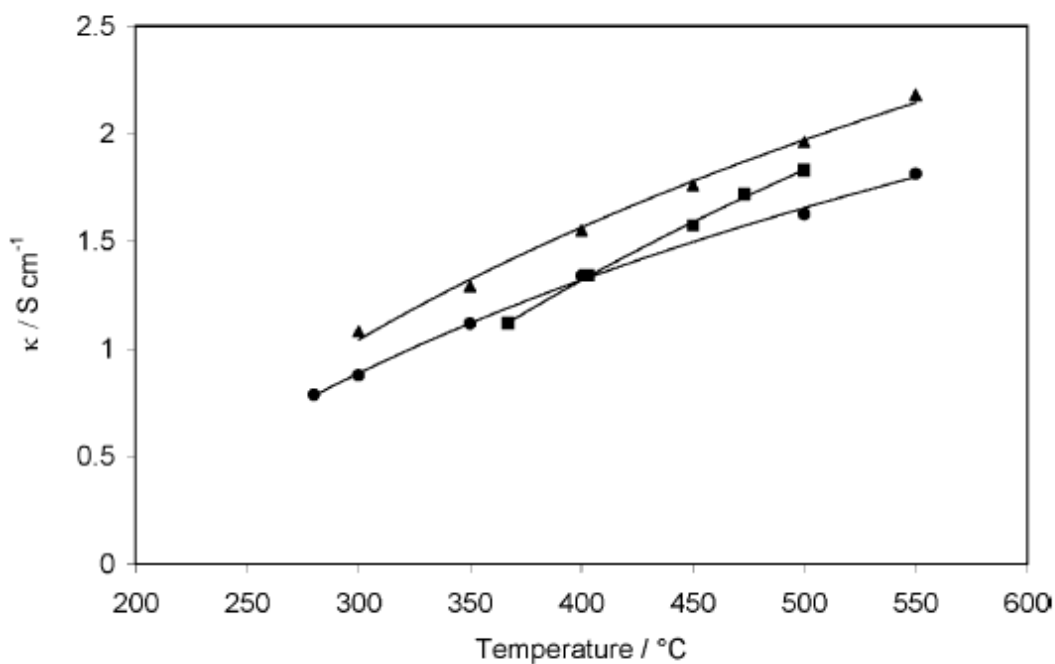


Figura 11. Evolução da condutividade iônica vs temperatura para os eletrólitos multi-cátion (▲) LiCl-LiI-KI, (■) LiCl-KCl e (●) LiI-KI⁴¹ (Reprodução da ref. 41 com autorização. Copyright © Elsevier, E.U.A.)

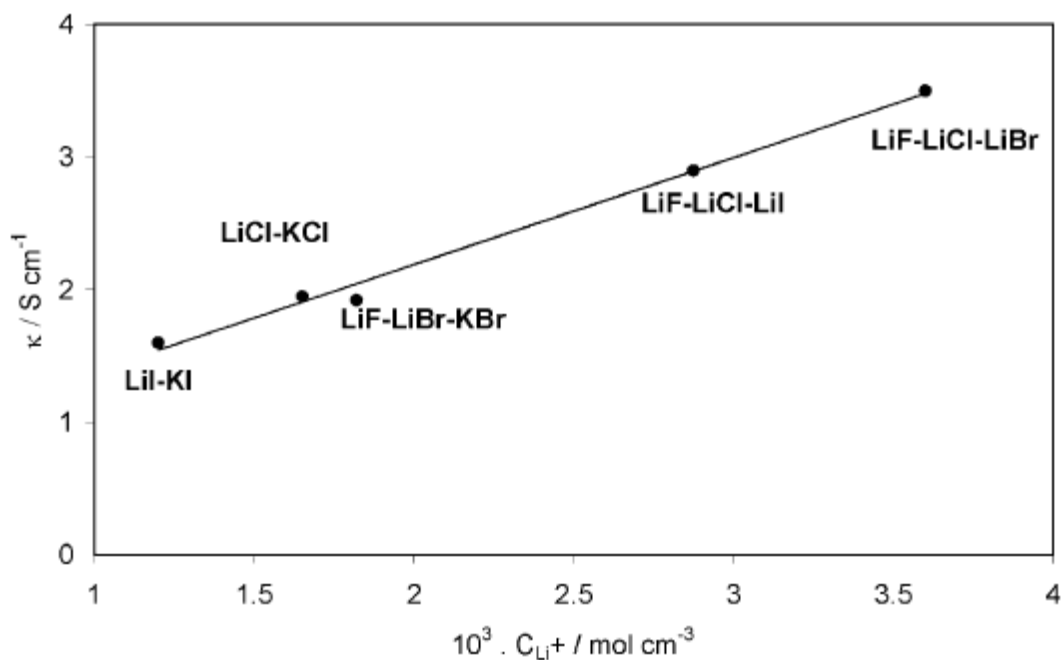


Figura 12. Evolução da condutividade iônica de eletrólitos vs concentração molar de Li⁺ nos eletrólitos⁴¹ (Reprodução da ref. 41 com autorização. Copyright © 2006 Elsevier, E.U.A.)

Tabela 4. Fração em massa ψ_{MgO} de MgO para os principais sistemas de sais fundidos utilizados em baterias térmicas³² (Reprodução da ref. 32 com autorização. Copyright © 2007 Elsevier, E.U.A.)

Fração molar de MgO	LiCl-KCl	LiF-LiBr-LiCl	LiI-KI	LiF-LiCl-LiI
ψ_{MgO} (massa %)	35	30	35	32,5
ψ_{MgO} (volume %)	23,3	25,4	30,3	27

Masset *et al.*⁴² realizou um estudo visando obter a quantidade certa de MgO de forma a se obter a necessária retenção do eletrólito. Através de medidas de deformação a 500 °C

realizadas com os sais LiF-LiCl-LiBr, LiF-LiCl-LiI, LiCl-KCl e LiI-KI, foi possível determinar a concentração ótima de MgO que deve ser utilizado (Tabela 5).

Tabela 5. Sumário das frações mássica e volumétrica de MgO para os principais sistemas de sais fundidos estudados⁴² (Reprodução da ref. 42 com autorização. Copyright © 2005 Elsevier, E.U.A.)

Fração molar de MgO	LiCl-KCl	LiF-LiBr-LiCl	LiI-KI	LiF-LiCl-LiI
ψ_{MgO} (massa %)	45	40	35	32,5
ψ_{MgO} (volume %)	27,2	29,4	30,3	27

A utilização de sais fundidos sem MgO como aglutinante em baterias térmicas foi reportada por Swift *et al.*⁴³ Neste trabalho, o eletrólito foi contido apenas pela ação do sal LiF, que permaneceu sólido na temperatura de operação da bateria devido a um maior ponto de fusão, aumentando a viscosidade e, assim, atuando como aglutinante. Algumas composições ternárias e quaternárias contendo entre 42 e 64 % em massa de LiF, e outros sais como KBr, LiBr e LiCl, foram estudadas. O invento pode ser aplicado a

baterias térmicas contendo Li(Si) ou Li(Al) como anodo e FeS₂ ou CoS₂ como catodo. Uma comparação entre o sistema convencional e o novo sistema através de curvas de descarga foi realizada. Embora o novo sistema tenha apresentado uma tensão de saída menor, quando submetido à mesma programação de corrente que o convencional, a melhora no desempenho pode ser avaliada em termos da redução da impedância da célula (Figura 13).

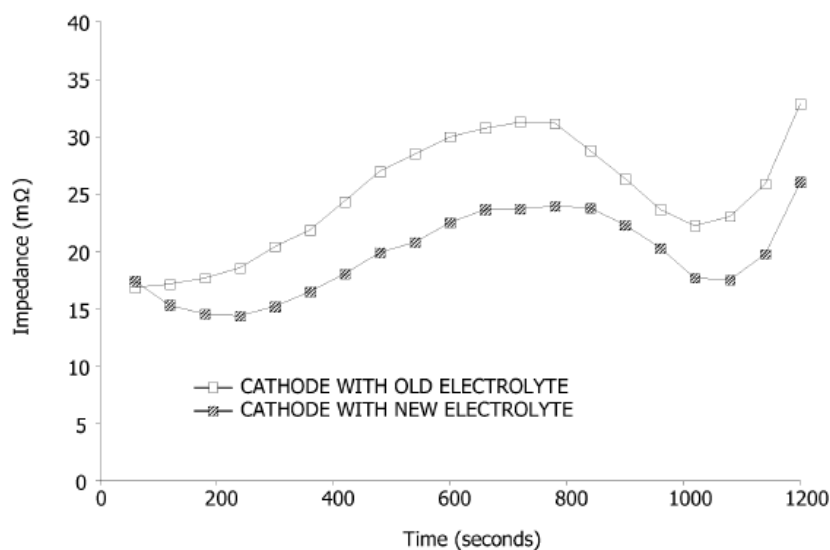


Figura 13. Comparação da impedância da célula de bateria térmica entre o sistema convencional com MgO (□) e o novo sistema sem MgO (■).⁴³ (Reprodução da ref. 43 com autorização. WIPO – PATENTSCOPE search system, E.U.A.)

A solubilidade das espécies anódicas e catódicas no eletrólito podem induzir à auto-descarga da bateria. Knödler *et al.*⁴⁴ mostrou, através de testes de carga e descarga em uma bateria recarregável comercial de Li(Al)/FeS, que a taxa de auto-descarga pode chegar a 4,7% ao dia, atribuindo à condutividade eletrônica natural do sal fundido. Já a pirita (FeS₂) tem a sua taxa de decomposição reduzida na presença de eletrólito. Para elucidar o mecanismo de auto-descarga das baterias térmicas, é necessário conduzir análises físicas para identificar componentes estranhos localizados na camada do separador, e que estão, em maior ou menor extensão, em contato com os eletrodos.⁴⁵ Na interface LiCl-KCl/FeS₂, um produto estranho normalmente encontrado é Li₂S, que ocorre quando espécies ricas em enxofre deixam o catodo. A solubilidade do Li puro em LiCl-KCl é entre 0,01 e 0,5 mol %, sendo ainda mais baixa para ligas de Li. A Figura 14 mostra o fenômeno.

Existem, ainda, eletrólitos que fundem a uma temperatura menor que os normalmente utilizados em baterias térmicas. Este tipo de eletrólito pode ser utilizado em baterias que não atingem a temperatura interna de 500 °C. Thomas *et al.*⁴⁶ reportou um eutético de composição LiCl-KCl-RbCl (55,5-18,7-1,4 mol%) com ponto de fusão de 258 °C. Outro exemplo é o estudo de baterias térmicas em poços geotérmicos, onde o calor do próprio poço serviria para fundir o eletrólito.⁹ Poços geotérmicos possuem temperatura interna de até 400 °C. Neste caso, podem-se utilizar sais fundidos com ponto de fusão de até 250 °C. Guidotti *et al.*⁹ estudou vários sistemas de sais fundidos para este tipo de aplicação. Testes eletroquímicos em bateria térmica de Li(Si)/FeS₂, realizados com o sal de composição LiI-CsI-KI-KBr-LiCl (45,09-32,07-16,75-5,14-0,95 massa %) de ponto de fusão 228,5 °C, demonstraram ser possível construir uma bateria com 37 h de vida útil (Figura 15). A tabela 6 mostra eutéticos com pontos de fusão abaixo de 300 °C.



Figura 14. Ilustração de diferentes camadas que aparecem no separador de uma bateria térmica após aquecimento e eventual descarga. Em baixo: FeS_2 (eletrodo positivo) e em cima Li(Al) (eletrodo negativo).⁴⁵ (Reprodução da ref. 45 com autorização. Copyright © 2005 Elsevier, E.U.A.)

Tabela 6. Eutéticos a base de haletos com pontos de fusão $< 300^\circ\text{C}$.³² (Reprodução da ref. 32 com autorização. Copyright © 2007 Elsevier, E.U.A.)

Eletrólito	Composição (%mol)	Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	Condutividade (Scm^{-1})
LiBr-RbBr	42-58	271	1,33 a 567°C
LiBr-CsCl	42-58	262	2,68 a 800°C
LiI-KI	40-60	260	2,22 a 607°C
LiCl-KCl-CsCl	57,5-13,3-20,2	265	0,28 a 280°C

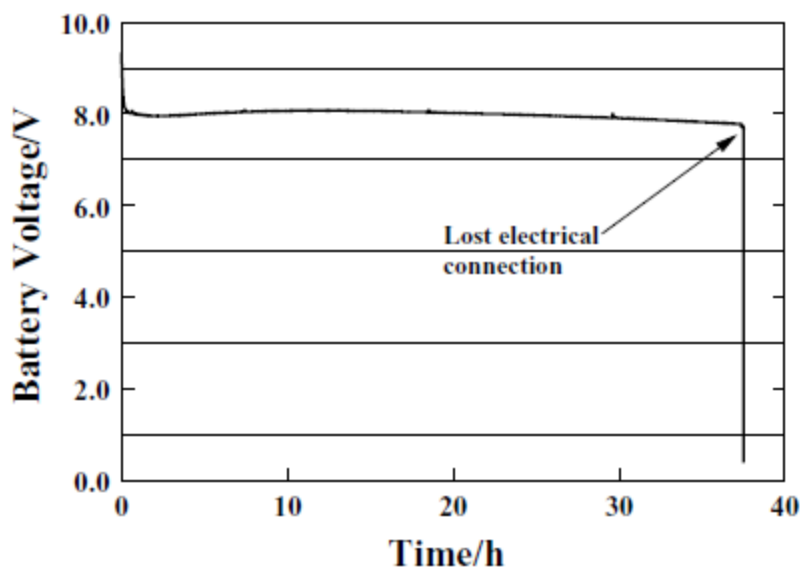


Figura 15. Curva de descarga do sistema Li(Si)/LiI-CsI-KI-KBr-LiCl/FeS₂, construída a partir de 2 conjuntos de 5 células conectadas em série de Li(Si)/FeS₂, a 200 °C e a 3,8 mAcm⁻².⁹ (Reprodução da ref. 9 com autorização. Copyright© 2004 Elsevier, E.U.A.)

Algumas baterias térmicas utilizam sais de nitrato como eletrólito. O sistema LiNO₃-KNO₃ possui duas composições eutéticas, com 47 mol% de KNO₃ e 54 mol% de LiNO₃, que fundem à 147 e 127 °C, respectivamente.⁴⁷ Baterias térmicas a base de nitrato, reportadas por McManis *et al.*⁴⁸, possuem células à base de Li(B) e AgNO₃ e operam entre 123 e 465 °C, apresentando potencial de circuito aberto de 3,4 V a 300 °C. O par Li(B)/LiNO₃-KNO₃/AgNO₃ é capaz de sustentar 300 mAcm⁻², com potencial em torno de 2,4 V por 6 min. Baterias com essas células são capazes de sustentar altas densidades de corrente como 860 mAcm⁻².

3.3. Catodo

Catodos de baterias térmicas precisam apresentar certas propriedades físico-químicas como, por exemplo, ser eletronicamente condutor, possuir alta estabilidade térmica, fornecer um platô fixo de descarga, apresentar baixa solubilidade em sal fundido, além de ser de baixo custo e,

se possível, ser atóxico. Materiais catódicos para baterias térmicas, em geral, incluem sulfetos e óxidos metálicos, sendo a pirita (FeS₂) o material preferencialmente empregado nesse tipo de bateria. A pirita, devido às suas características, é um material investigado em diferentes aplicações eletroquímicas como absorvedor de luz em células solares^{49,50}, catodo em baterias secundárias de Li/eletrólito polimérico compósito (CPE) utilizadas em veículos elétricos⁵¹ e em baterias primárias⁵² de Li/FeS₂ contendo sais de Li⁺ dissolvidos em eletrólito orgânico.

Desde o final da década de 1970, a pirita vem sendo pesquisada como catodo em baterias térmicas. A utilização da pirita como catodo em baterias térmica foi descrita, pela primeira vez, em 1977, por Schneider *et al.*⁵³ Com o sistema Li(liga)/FeS₂, foi possível construir uma bateria com menor resistência interna e menor tempo de iniciação, evitando reações químicas paralelas típicas do sistema convencional Ca/CaCrO₄.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de FeS₂ no eutético LiCl-KCl foi

estudado por Tomczuk *et al.*⁵⁴ Ao final da descarga, FeS₂ é convertido em Fe e Li₂S através de reações em etapas, com a formação de produtos intermediários. No diagrama de fase do sistema Li-Fe-S (Figura

15) para a temperatura de 450 °C, a linha AL pontilhada mostra a progressão de fase nos eletrodos de FeS₂: FeS₂ ↔ Li₃Fe₂S₄ ↔ Li_{2+x}Fe_{1-x}S₂ (x≈0,2) + Fe_{1-x}S ↔ Li₂FeS₂ ↔ Li₂S + Fe.

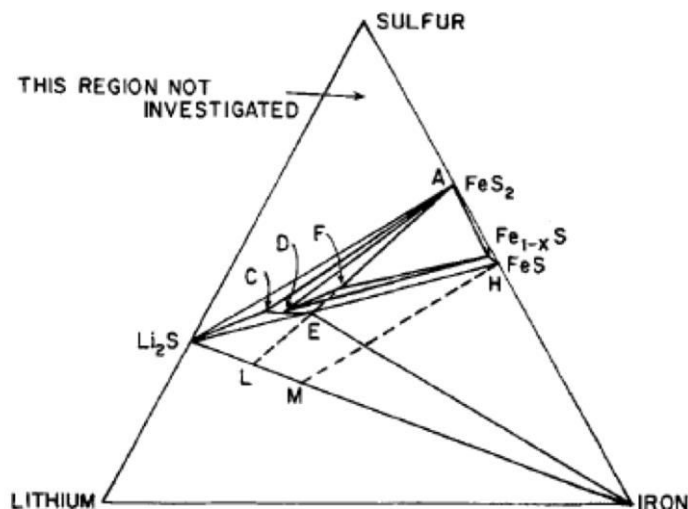
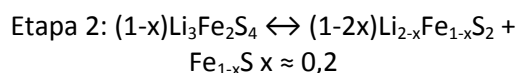
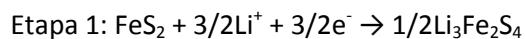
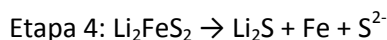
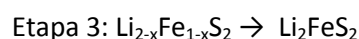
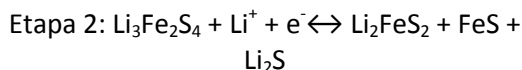


Figura 15: Diagrama de fase Li-Fe-S a 450 °C.⁵⁴ (Reprodução da ref. 54 com autorização. Copyright© 1982 ECS, E.U.A.)

A curva de descarga para o sistema Li(Al)/FeS₂, operando a 417 °C e com aplicação de 12 mAcm⁻² de corrente, está mostrada na figura 16. A progressão de fase no eletrodo de FeS₂ está mostrada nos 4 platôs de potencial, relativas à cada uma das transições eletroquímicas, designadas pelas regiões A, B, C e D. As quatro sequências de descarga podem ser representadas pelas equações a seguir:⁵⁵



Quando x = 0, ocorre a redução do Li₃Fe₂S₄



Medidas de potencial de circuito aberto de cada um dos platôs de potencial do eletrodo de FeS₂ foram obtidas experimentalmente para temperaturas entre 382 e 455 °C, e os dados estão resumidos na Tabela 8.⁵⁶

Tabela 8. Medidas de potencial de circuito aberto para o eletrodo de FeS₂ em LiCl-KCl.⁵⁶ (Reprodução da ref. 56 com autorização. Copyright© 1986 ECS, E.U.A.)

Transição	OCP vs T (°C) (V vs Li(Al))	OCP a 500°C (V vs Li(Al))
FeS ₂ ↔ Li ₃ Fe ₂ S ₄	1,5558 + 0,0004785T	1,77
Li ₃ Fe ₂ S ₄ ↔ Li _{2+x} Fe _{1-x} S ₂	1,37902 + 0,0006666T	1,68
Li ₂ FeS ₂ ↔ Li ₂ S + Fe	1,31999 + 0,000147T	1,39

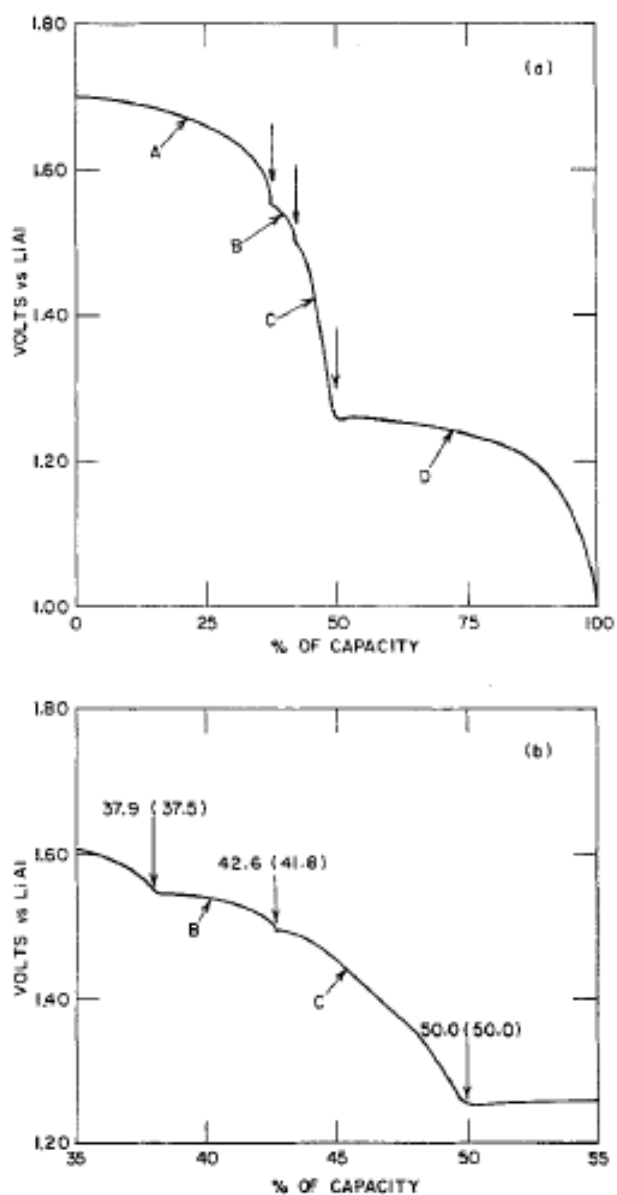


Figura 16: Curva de descarga para a célula Li(Al)/LiCl-KCl/FeS₂, a 417°C e 12 mAcm⁻². As regiões A, B, C e D se referem às 4 reações eletroquímicas observadas. As setas indicam as porcentagens da capacidade total dada pela reação geral 4LiAl + FeS₂ → 4Al + 2Li₂S + Fe.⁵⁴ (Reprodução da ref. 54 com autorização. Copyright© 1982 ECS, E.U.A.)

O platô fixo de potencial de cada uma das etapas de transição assegura uma força eletromotriz bem definida. Baterias térmicas de Li(X)/FeS₂, utilizadas em aplicações militares, são projetadas para funcionar por pouco tempo (apenas alguns segundos), utilizando apenas a primeira transição catódica, o que corresponde a 0,335 Ahg⁻¹ de capacidade eletroquímica para a reação $2\text{FeS}_2 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$.

O componente catódico de uma bateria térmica contém, além do elemento

eletroativo, outros aditivos como eletrólito e aglutinante (MgO ou Si₂O), de forma a aumentar a vida útil da bateria e tornar o desempenho eletroquímico mais reprodutível. Com isso, muitas vezes, o componente catódico é chamado de católito. A proporção de cada componente do católito pode variar de acordo com as especificações técnicas da bateria. A Tabela 9 mostra algumas das misturas catódicas, a base de FeS₂, mais utilizadas em baterias térmicas.

Tabela 9: Misturas catódicas, a base de FeS₂, mais utilizadas em baterias térmicas

Mistura Catódica	FeS ₂ (% m)	MgO (% m)	Si ₂ O (%m)	Li ₂ O (% m)	Li ₂ S (% m)	FeS (% m)	LiCl-KCl (% m)
(1) ⁵³	75	-	3,5	-	-		21,5
(2) ¹⁵	75	12,5	-	-	-		12,5
(3) ⁵⁷	73,5	8,75	-	1,5			16,25
(4) ⁵⁷	63,5	-	3	-	4	7,5	22

Um dos aditivos catódicos possui o objetivo de regular o potencial de descarga e eliminar o pico de tensão inicial ('*spike*'), de até 0,2 V por célula durante, que ocorre durante os segundos iniciais após ativação, podendo durar até alguns minutos (Figura 17). Esse '*spike*' pode ser causado por vários

motivos como a presença de oxigênio da atmosfera, que reage com o enxofre resultando em sulfatos e sulfitos, ou com o ferro gerando Fe₂O₃, além do impacto inicial da temperatura.⁵⁸ A Figura 18 mostra um exemplo de '*spike*' no sistema Li(Si)/FeS₂.⁵⁹

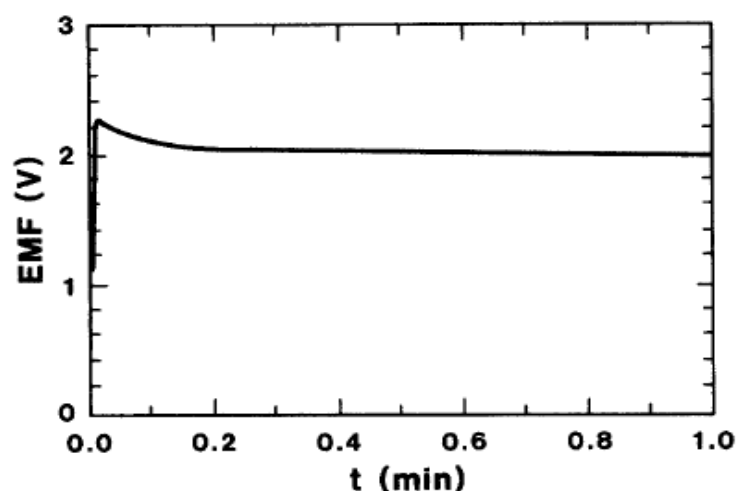


Figura 17. Exemplo de '*spike*' em uma bateria térmica de Li(Si)/FeS₂, nos 10 s iniciais de operação.⁵⁹ (Reprodução da ref. 59 com autorização. Copyright© 1987 ECS, E.U.A.)

Uma das soluções para a eliminação de impurezas é o tratamento de lixiviação com ácidos como HClO_4 , HCl e H_2SO_4 .⁶⁰ Outra solução para este problema foi reportada por Godshall⁶¹ e envolve a utilização de composição à base de uma mistura catódica feita entre FeS_2 e uma quantidade suficiente de lítio. A mistura catódica (católito), imediatamente após a iniciação da bateria, atinge seu equilíbrio de número de fases, caindo em uma região invariante do diagrama de fases de seus constituintes. Esta técnica fixa o potencial químico do

componente eletroativo imediatamente após a ativação da bateria, eliminando o pico de potencial. Em catodos a base de FeS_2 , a litiação é feita com pequenas quantidades de Li_2O ou Li_2S (razão molar $\text{Li}/\text{Fe}_2\text{S}$ entre 0,05 e 1,5). O uso de catodos de FeS_2 litiados evita variações de potencial durante a descarga, tipicamente entre 1,9 e 2,3 V, mantendo o potencial em 1,95 V a 500 °C. A Figura 18 mostra um exemplo de curva de descarga de uma bateria térmica de $\text{Li}(\text{Si})/\text{FeS}_2$, a base de catodo litiado e não litiado.

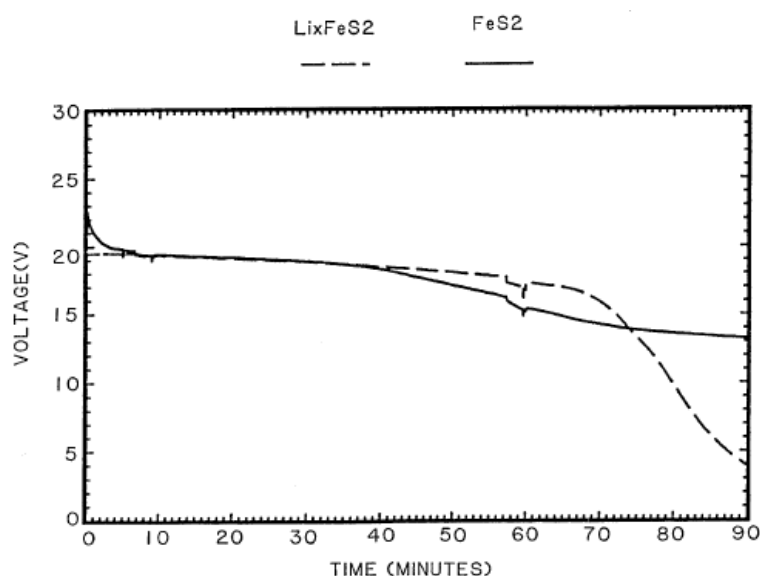
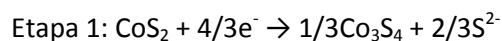


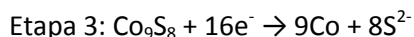
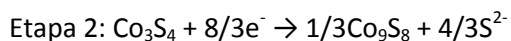
Figura 18: Comparação entre curvas de descarga de baterias térmicas de $\text{Li}(\text{Si})/\text{FeS}_2$, obtidas a partir de catodo litiado (LixFeS_2) (---) e catodo não litiado (FeS_2) (—).⁶¹ (Reprodução da ref. 61 com autorização. Copyright© 1988 USPTO Patent Full-Text and Image Database, E.U.A.)

A decomposição da pirita ocorre acima entre 450 e 700 °C, dando origem à pirrotita (FeS) e vapor de enxofre.⁶² Este fato pode causar problemas no desempenho eletroquímico das baterias térmicas como, por exemplo, redução da capacidade e, principalmente, redução da vida útil. Catodos de CoS_2 são uma alternativa aos catodos de FeS_2 , com relação a baterias térmicas de longa duração. Butler *et al.*⁶³ desenvolveu uma bateria térmica a base de CoS_2 e eletrólito de baixo ponto de fusão (LiBr-KBr-LiCl , p.f. = 319 °C), capaz de operar por 1 h. Uma das razões é a alta estabilidade térmica

do CoS_2 . Análises termogravimétricas mostram que o CoS_2 apresenta uma temperatura de decomposição maior do que o FeS_2 , se decompondo somente a partir de 650 °C.⁶⁴

Assim como FeS_2 , eletrodos de CoS_2 também são descarregados em etapas: $\text{CoS}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{Co}_9\text{S}_8$.⁶⁵ As reações se procedem da seguinte maneira:⁶⁴





A primeira reação ($3\text{CoS}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{S}_4 + 2\text{S}^{2-}$) possui capacidade eletroquímica de

$0,290 \text{ Ahg}^{-1}$, um pouco menor que a capacidade eletroquímica da primeira etapa de descarga de FeS_2 . Além disso, medidas de potencial de circuito aberto mostraram que a f.e.m. do sistema Li(Al)/CoS_2 é, também, menor do que a f.e.m. do sistema Li(Al)/FeS_2 , para cada uma das transições catódicas (Tabela 9).

Tabela 9. Valores de potencial de circuito aberto para os sistemas Li(Al)/CoS_2 e Li(Al)/FeS_2 , a $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}^{65}$

Transição	OCP a 400 °C (V vs Li(Al))
$\text{CoS}_2 \leftrightarrow \text{Co}_3\text{S}_4$	1,701
$\text{Co}_3\text{S}_4 \leftrightarrow \text{Co}_9\text{S}_8$	1,639
$\text{Co}_9\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Co}$	1,372
$\text{FeS}_2 \leftrightarrow \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	1,755
$\text{Li}_2\text{FeS}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	1,334

Embora a reduzida f.e.m. e capacidade eletroquímica do par Li(liga)/CoS_2 seja aparentemente uma desvantagem, baterias térmicas feitas com catodos de CoS_2 possuem um desempenho eletroquímico superior com relação às baterias de FeS_2 . Além de uma melhor estabilidade térmica, CoS_2 também possui superior condutividade eletrônica.³³ Somado a isto está o fato de que CoS_2 não gera produtos de descarga litiados como

FeS_2 , o que aumenta a impedância da célula. Todas estas vantagens contribuem para uma melhor estabilização do potencial. A Figura 19 compara o desempenho eletroquímico em células de baterias térmicas de Li(Si)/MS_2 , para os catodos FeS_2 e CoS_2 . Uma única desvantagem do CoS_2 em relação ao FeS_2 é em relação ao custo pois, por ser um material sintético, o custo de obtenção de CoS_2 é maior.

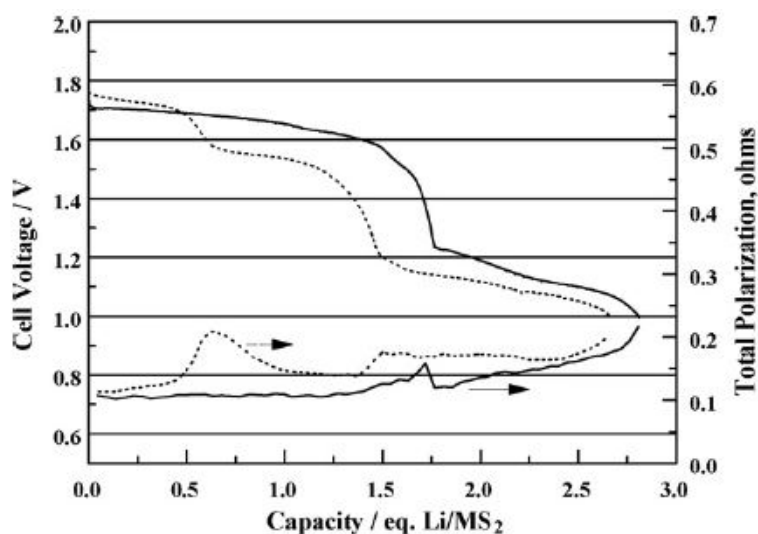


Figura 19. Comparação entre curvas de descarga de unidades de baterias térmicas de Li(Si)/MS₂ (topo) e curvas de impedância (baixo), onde (---) é FeS₂ e (—) é CoS₂.⁶⁴ (Reprodução da ref. 64 com autorização. Copyright© 2008 Elsevier, E.U.A.)

Devido a uma contínua demanda de baterias térmicas com maior vida útil e que possam fornecer mais energia por unidade de volume, tem sido realizadas pesquisas com o objetivo de aprimorar materiais catódicos que possuam maiores tensão de saída e capacidade. Uma forma de melhorar o desempenho catódico é utilizar FeS₂ ou CoS₂ nanoestruturados. Au⁶⁶ demonstrou a utilização de FeS₂ nanoestruturado obtido a partir da moagem de FeS₂ micron em moinho de alta energia, durante 30 h. A partir desta técnica, o tamanho médio do grão de FeS₂ foi reduzido à 25 nm. O artigo mostrou que a utilização de FeS₂ nano trouxe vantagens como: aumento de estabilidade térmica do material e a possibilidade de se obter células de baterias mais robustas. Foi verificado, também, o aumento da capacidade eletroquímica através de testes realizados em unidades de Li(Si)/FeS₂ de baterias térmicas. Além disso, catodos nano apresentaram o dobro da densidade de potência de catodos micro. Devido ao fato de materiais nano possuírem maior área superficial, a redução catódica ocorre completamente, diferentemente em materiais micro, onde apenas uma parte sofre redução. A Figura 20 mostra uma comparação no desempenho eletroquímico dos catodos nano e micro em

uma unidade de bateria térmica de Li(Si)/FeS₂.

A utilização de catodos nanoestruturados também foi reportada por Guidotti *et al.*^{67,68} Este grupo de pesquisa sintetizou nanopartículas de FeS₂, via reação por refluxo entre sais de Fe(III) e Co(II) e polissulfetos, com posterior tratamento térmico a 400 e 500 °C. Os materiais obtidos sofreram tratamento térmico, 400 °C para FeS₂ e 550 °C para CoS₂. Através deste método, foi reportado CoS₂ com tamanho de partículas entre 28 e 45 nm.⁶⁷ Testes de drenagem de corrente contínua mostraram um comportamento similar entre o FeS₂ sintetizado e a pirita comercial a 500 °C, porém, a 400 °C, FeS₂ sintetizado apresentou aumento de polarização, comprometendo o desempenho eletroquímico. Este fato pode ter ocorrido pela criação de uma interface muito impeditiva entre Li₃Fe₂S₄/separador, impedindo uma molhabilidade adequada do catodo de FeS₂ pelo eletrólito. Um comportamento similar ao FeS₂ foi apresentado pelo CoS₂. Baterias térmicas de 5 células de Li(Si)/LiBr-KBr-LiCl/FeS₂ construídas a partir de FeS₂ sintético, ativadas a 125 mAcm⁻², apresentaram um bom desempenho eletroquímico, comparado às baterias com pirita natural.

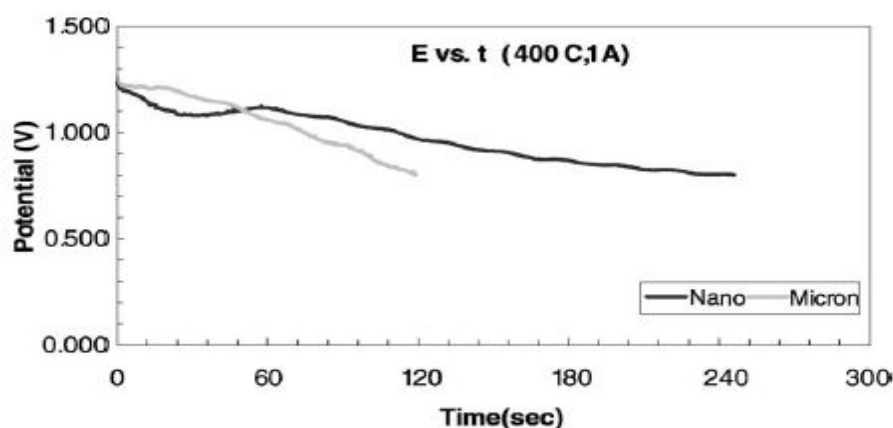


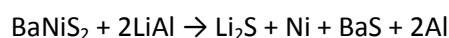
Figura 20. Comparação entre curva de descarga de FeS₂ nano e micro, em uma unidade de bateria térmica de Li(Si)/FeS₂, a 400 °C, com aplicação de corrente contínua de 1 A.⁶⁶ (Reprodução da ref. 66 com autorização. Copyright© 2003 Elsevier, E.U.A.)

Posteriormente, esta síntese de FeS₂ e CoS₂ nano foi utilizada para a formação de um filme através de spray de plasma.⁶⁸ Comparações entre curvas de descarga em baterias térmicas de 1 e 5 células construídas a partir de catodos na forma de pastilhas e à base de filmes finos obtidos por spray de plasma foram realizadas. No geral, os resultados mostraram que baterias térmicas a base de filmes finos catódicos apresentam um melhor resultado eletroquímico, com reduzida impedância das células. Provavelmente, este fato se deve a um melhor contato entre as partículas. Entretanto, a tecnologia de obtenção de filmes a base de spray de plasma é mais adequada a baterias de curta duração já que a quantidade de material depositada é reduzida.

Outro sulfeto também investigado em bateria térmica é o NiS₂, que pode ser utilizado como o elemento catódico principal^{69,70} ou apenas como aditivo⁷¹ para aumentar a condutividade eletrônica em baterias térmicas e, assim, diminuir a resistência interna da célula. Catodos de NiS₂ em baterias térmicas apresentam desempenho eletroquímico intermediário

entre FeS₂ e CoS₂ como pode ser observado na Figura 21.⁶⁴ As reações de descarga de NiS₂ em sal fundido a altas temperaturas também se procede em etapas. A temperatura de 400 °C, as transições catódicas e potencial de circuito aberto são: NiS₂ ↔ NiS (1,741 V) ↔ Ni₇S₆ (1,586 V) ↔ Ni₃S₂ (1,552 V) ↔ Ni (1,365 V).⁶⁵

O uso de aditivos em baterias térmicas já havia sido reportado por Walsh *et al.*⁷² Aditivos como Cu₂S, MnS e NiS foram utilizados em catodos de FeS₂, gerando aumento de potencial e redução da resistência interna. Sulfetos ternários de BaNiS₂, BaFeS₂ e BaCoS₂ foram reportados em patente.⁷³ Estes materiais possuem maior estabilidade térmica que sulfetos metálicos comuns utilizados em baterias térmicas e com maior fornecimento de densidade de energia e potência específicas. Foi observado em células de Li(Al)/LiCl-KCl/BaNiS₂, potencial médio de descarga de 1,43 e 1,21 V a 0,1 e 1,0 Acm⁻² de corrente, a temperatura de 400 °C. A reação de descarga do sistema pode ser descrita como:



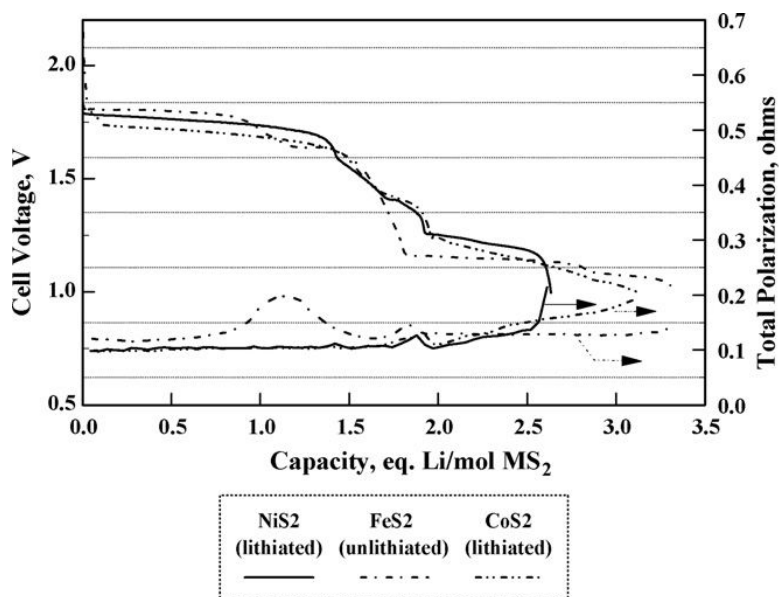


Figura 21. Curva de descarga em uma unidade de bateria térmica Li(Si)/MS₂, a 500 °C, com aplicação de corrente contínua de 125 mAcm⁻², onde (—) é NiS₂, (-.-) é FeS₂ e (-.-.-) é CoS₂.⁶⁴ (Reprodução da ref. 64 com autorização. Copyright© 2008 Elsevier, E.U.A.)

Outros sais e óxidos foram estudados como materiais catódicos principais em baterias térmicas. Baterias térmicas de Li(Al)/LiCl-KCl/ K₃V₅O₁₄ foram reportados por Ryan *et al.*⁷⁴ K₃V₅O₁₄ possui estabilidade térmica até 650 °C. As células operam entre 400 e 475 °C, com aplicação e 0,9 A de corrente e potencial entre 2,98 e 3,03 V por célula. Baterias térmicas utilizando Li como anodo (LAN), sal fundido de nitrato como eletrólito e diferentes sais de prata como Ag₃PO₄, Ag₂CrO₄, Ag₂MoO₄ e Ag₂WO₄ foram estudadas por McManis *et al.*⁷⁵ Esses sais apresentam potencial de circuito aberto em torno de 3,5 V vs LAN, em LiNO₃-KNO₃, a 300 °C. As células construídas com Ag₃PO₄ e Ag₂CrO₄ conseguem sustentar densidades de corrente de até 770 mAcm⁻², a temperatura de 400 °C. Já os catodos Ag₂MoO₄ e Ag₂WO₄ apresentam menor potencial por célula e desempenho eletroquímico inferior quando comparados com Ag₃PO₄ e Ag₂CrO₄.

Baterias térmicas operando até 200 °C com catodo de monofluoreto de carbono CF_x, eletrólito com baixo ponto de fusão a base bis(oxalato)borato de lítio (C₄O₈BLi) e anodos de ligas de Li foram objeto de estudo em patente.⁷⁶ Catodos de CF_x possuem

capacidade de 0,864 Ahg⁻¹, maior do que 0,290 Ahg⁻¹ para CoS₂ e 0,335 Ahg⁻¹ para FeS₂. Esta bateria térmica possui características como f.e.m. acima de 3 V vs Li, boa cinética, baixo peso equivalente e reação de descarga com transição de fase. Daoud *et al.*⁷⁷ estudou catodos de V₂O₅, V₂O₃ e VO₂ em baterias térmicas com anodo de liga lítio/germânio (Li(Ge)) e eletrólito de sal fundido de carbonato. A transição catódica envolve a formação de um catodo litiado (Li_xV₂O₅), porém, detalhes sobre resultados eletroquímicos não foram fornecidos.

Recentes desenvolvimentos em materiais catódicos de baterias térmicas apontam para catodos que contém aditivos que melhorem o desempenho eletroquímico da bateria através de um aumento da condutividade, potencial e vida útil. Swift *et al.*⁴³ reportou o uso de dois tipos diferentes de composição de misturas catódicas. Na primeira, o material principal é um sulfeto ou óxido metálico (FeS₂, CoS₂ ou Fe₃O₄) e o aditivo é um sulfeto bimetálico (CuFeS₂), além de incluir certa quantidade de Li₂O para regulação do potencial, eletrólito de sal fundido e MgO como aglutinante para aumento da vida útil. A segunda composição

continha apenas sulfeto ou óxido metálico (entre 76 e 98 % em massa) e sulfeto bimetálico (entre 2 e 24 % em massa). Testes eletroquímicos realizados com as novas

formulações catódicas mostraram que baterias assim construídas seriam capazes de fornecer maior potência e com menor resistência interna (Figuras 22 e 23).

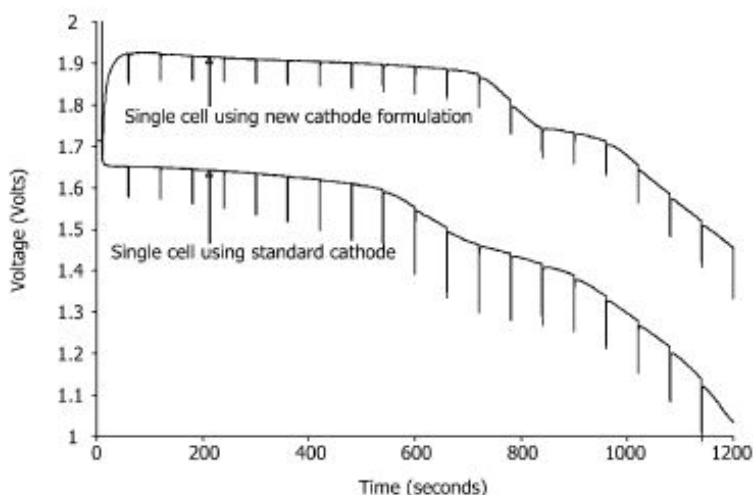


Figura 22. Comparação entre curvas de descarga em uma unidade de bateria térmica de $\text{Li}(\text{Si})/\text{LiBr-LiCl-LiF}/\text{FeS}_2\text{-CuFeS}_2$ (63-7 % massa) (cima) e $\text{Li}(\text{Si})/\text{LiCl-KCl}/\text{FeS}_2$ (baixo), a 500°C , com aplicação de corrente contínua de 1 A e pulsos de 5 A de 1 s de duração a cada 60 s.⁴³ (Reprodução da ref. 43 com autorização. Copyright© 2010 WIPO – PATENTSCOPE search system, E.U.A.)

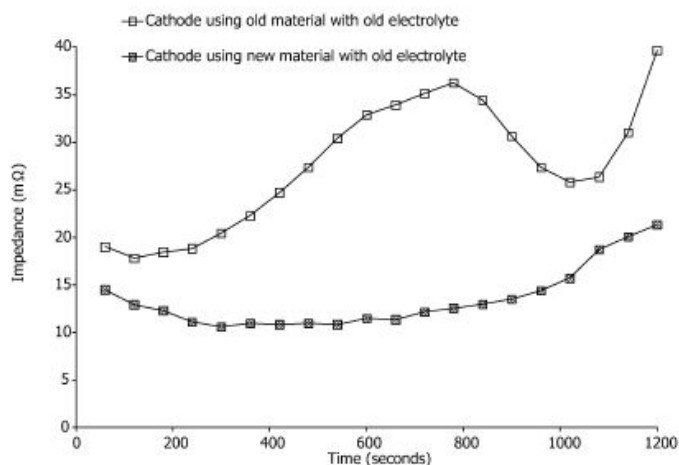


Figura 23: Comparação entre curvas de impedância em uma unidade de bateria térmica de $\text{Li}(\text{Si})/\text{LiBr-LiCl-LiF}/\text{FeS}_2\text{-CuFeS}_2$ (63-7 % massa) (\square) e $\text{Li}(\text{Si})/\text{LiCl-KCl}/\text{FeS}_2$ (\blacksquare), a 500°C , com aplicação de corrente contínua de 1 A e pulsos de 5 A de 1 s de duração a cada 60 s.⁴³ (Reprodução da ref. 43 com autorização. Copyright© 2010 WIPO – PATENTSCOPE search system, E.U.A.)

4. Considerações Gerais

Nesta revisão, foi apresentada uma visão geral sobre o moderno sistema de baterias térmicas, à base de anodos de Li e Li(liga). As propriedades físico-químicas e eletroquímicas de cada um dos constituintes de uma bateria térmica foram mostradas. A partir deste estudo, algumas conclusões devem ser mencionadas.

Sobre o material anódico, atualmente, anodos de Li(Si) ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) são os mais utilizados, muito embora, possuam uma energia específica e uma densidade energética menor que anodos de Li(Al). Uma vantagem desta liga está na sua tensão de saída, que é maior, significando que menos células devem ser empilhadas para se atingir um determinado potencial. Além disso, a liga Li(Si) é descarregada em etapas, o que contribui para aumentar a vida útil da bateria. O alto potencial fornecido pelas baterias construídas com LAN é vantajoso, porém, o fato de se utilizar pó de ferro para imobilizá-lo, decresce a densidade energética das baterias. Anodos à base de ligas de boro possuem maior quantidade de Li que as ligas de Li(Si), aumentando a capacidade eletroquímica da célula. Entretanto, a dificuldade em reproduzir Li(B) sempre com mesma composição em grande escala inibe essa implementação. Anodos de liga ternária de Fe-Li-Al possuem Li metálico e, por isso, apresentam um potencial tão negativo quanto LAN. Esta liga ternária é um desenvolvimento recente, e pode se tornar uma alternativa aos anodos de Li(Si).

A ampliação das aplicações de uma bateria térmica está diretamente ligada ao desenvolvimento de novos sistemas de sais fundidos de alta condutividade e menor ponto de fusão. Estes novos sistemas também colaboram com o aumento do desempenho eletroquímico, pois permitem a redução da temperatura interna de operação, aumentando a estabilidade térmica do catodo. Além disso, novos sistemas de alta condutividade permitem a

construção de baterias térmicas com elevado fornecimento de potência e energia.

Embora haja pesquisas realizadas com outros materiais, FeS_2 e CoS_2 ainda são os materiais catódicos mais utilizados em baterias térmicas. CoS_2 é apenas utilizado em aplicações especiais que requerem vida longa após ativação e altas taxas de descarga, já que é um material sintético e, conseqüentemente, de custo mais elevado que FeS_2 . Recentes desenvolvimentos em baterias térmicas visam aumentar o fornecimento de potência e/ou a vida útil das baterias. Com isso, novas pesquisas são realizadas com o objetivo de se aumentar a capacidade dos materiais catódicos. Algumas pesquisas apontam na direção da nanotecnologia. Catodos de FeS_2 e CoS_2 nano foram obtidos e os resultados eletroquímicos obtidos são promissores. Nesse caso, a questão principal a possibilidade de se obter esses materiais nano em grande escala e, assim, tornar a comercialização de baterias com catodos nano viável. Outras pesquisas dizem respeito à adição de sulfetos metálicos a catodos de FeS_2 e CoS_2 , para melhorar o desempenho eletroquímico, devido ao aumento da condutividade eletrônica. Com isso, novos materiais como CuFeS_2 foram adicionados ao catodo, obtendo-se, assim, baterias térmicas capazes de fornecer maior potência e de reduzida resistência interna.

Muitas pesquisas têm sido realizadas, mas o sistema Li(Si)/LiCl-KCl/ FeS_2 ainda é o mais utilizado em baterias térmicas comercializadas. Além disso, sua principal aplicação ainda é na área de defesa. Acredita-se que, com o avanço no estudo e na utilização de novos materiais, possa haver um aperfeiçoamento no desempenho eletroquímico das baterias térmicas. Os novos desenvolvimentos podem contribuir para ampliar o uso das baterias térmicas, tornando-as mais viáveis economicamente e admitindo diferentes aplicações como na indústria, no uso doméstico, entre outros.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CTEEx, PROPP-UFF e FAPERJ (Processo E-26/102.971/2012) pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Klasons, V.; Lamb, C. M.; *Handbook of batteries*, Linden, D.; Reddy, T. B., eds; McGraw-Hill: New York, 2002, cap 21. [Link]
- ² Dell, R. M.; Rand, D. A. J.; *Understanding batteries*, Dell, R. M.; Rand, D. A. J., eds; RSC Paperbacks: Cambridge, 2001, cap 1. [Link]
- ³ Colin, A. V. *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 159. [CrossRef]
- ⁴ Dell, R. M. *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 139. [CrossRef]
- ⁵ Ritchie, A. G.; Bagshaw, N. E. *Phil. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.* **1996**, *354*, 1643. [CrossRef]
- ⁶ Marsh, R. A. *J. Power Sources* **1989**, *26*, 243. [CrossRef]
- ⁷ Sweeney, J. R.; McKirdy, I.; Comrie, R.; Stewart, I. Some advances in the application of thermal battery technology. Disponível em <<http://www.asb-group.com/publications/publication%20Avion%20Nov-2004.pdf>>. Acesso em: 7 agosto 2013.
- ⁸ Ratnakumar, B. V.; Smart, M. C.; Kindler, A.; Frank, H.; Ewell, R.; Surampudi, S. *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 906. [CrossRef]
- ⁹ Guidotti, R. A.; Reinhardt, F. W.; Odinek, J. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 257. [CrossRef]
- ¹⁰ Guidotti, R. A.; Masset, P. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1443. [CrossRef]
- ¹¹ Doughty, D. H.; Butler, P. C.; Jungst, R. G.; Roth, P. E. *J. Power Sources* **2002**, *110*, 357. [CrossRef]
- ¹² Henriksen, G. L.; Vissers, D. R. *J. Power Sources* **1994**, *51*, 115. [CrossRef]
- ¹³ Guidotti, R. A., Masset, P. *J. Power Sources* **2008**, *183*, 388. [CrossRef]
- ¹⁴ Glazebrook, R. W.; Willars, M. J. *J. Power Sources* **1982**, *8*, 327. [CrossRef]
- ¹⁵ Harney, D. E.; *US Pat. 4,221,849* **1980**. (CA 93:242743)
- ¹⁶ Crompton, T. R. Em *Battery Reference Book*, Crompton, T. R., eds.; Newnes: Oxford, 2000, cap 27. [CrossRef]
- ¹⁷ Rao, B. M. L.; Francis, R. W.; Christopher, H. A. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1490. [CrossRef]
- ¹⁸ Brun, T. O.; Jorgensen, J. D.; Misawa, M.; Rotella, F. J.; Susman, S. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2509. [CrossRef]
- ¹⁹ Anfinogenov, A. I.; Martem'yanova, Z. S. *J. Min. Metall. Sect B-* **2003**, *39*, 295. [CrossRef]
- ²⁰ Selman, J. R.; DeNuccio, D. K.; Sy, C. J.; Steunenber, R. K. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1160. [CrossRef]
- ²¹ Wen, J. C.; Huggins, R. A. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271. [CrossRef]
- ²² Okamoto, H. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2009**, *30*, 118. [CrossRef]
- ²³ Briscoe, J. D.; Durliat, E.; Salver-Disma, F.; Stewart, I.; *Proc. 43rd Power Sources Conf.* **2008**, *7.3*, 117. [Link]
- ²⁴ Wang, F. E.; Spring, S.; *US Pat. 4,110,111* **1978**. (CA 90:91191)
- ²⁵ DeVries, L. E.; Jackson, L. D.; James, S. D. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 993. [CrossRef]
- ²⁶ Szwarc, R.; Walton, R. D.; Dallek, S.; Larrick, B. F. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 1168. [CrossRef]
- ²⁷ James, S. D.; DeVries, L. E. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 321. [CrossRef]
- ²⁸ McManis, G. E.; Miles, M. H.; Fletcher, A. N. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 286. [CrossRef]
- ²⁹ McManis, III, G. E.; Fletcher, A. N.; Miles, M. H.; *US Pat. 4,535,037* **1985**. (CA 103:126588)
- ³⁰ Machado, D.; Shlomo, G.; Londner, I.; Jacobsohn, E.; *Pat. WIPO WO/2001/84650* **2001**. (CA 135:346935)
- ³¹ Lovering, D. G.; Gale, R. J. Em *Molten Salt Techniques – Vol 1*, Lovering, D. G.; Gale, R. J., eds.; Plenum Press: California, 1983, cap 1. [Link]
- ³² Masset, P.; Guidotti, R. A. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 397. [CrossRef]
- ³³ Kaun, T. D.; Jansen, A. N.; Henriksen, G. L.; Vissers, D. R.; *Proc. Electrochem. Soc.* **1996**, *96*, 342. [Link]
- ³⁴ Singh, P.; Guidotti, R. A.; Reisner, D. *J. Power Sources* **2004**, *138*, 323. [CrossRef]

- ³⁵ Sangster, J.; Pelton, A. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 509. [CrossRef]
- ³⁶ Masset, P. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 688. [CrossRef]
- ³⁷ Masset, P.; Schoeffert, S.; Poinso, J.-Y.; Poignet, J.-C. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A405. [CrossRef]
- ³⁸ Fujiwara, S.; Kato, F.; Watanabe, S.; Inaba, M.; Tasaka, A. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1180. [CrossRef]
- ³⁹ Fujiwara, S.; Inaba, M.; Tasaka, A. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7691. [CrossRef]
- ⁴⁰ Fujiwara, S.; Inaba, M.; Tasaka, A. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4012. [CrossRef]
- ⁴¹ Masset, P.; Henry, A.; Poinso, J.-Y.; Poignet, J.-C. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 752. [CrossRef]
- ⁴² Masset, P.; Schoeffert, S.; Poinso, J.-Y.; Poignet, J.-C. *J. Power Sources* **2005**, *139*, 356. [CrossRef]
- ⁴³ Swift, G.; Lamb, C.; *Pat. WIPO WO/2010/117954* **2010**. (CA 153:485825)
- ⁴⁴ Knödler, R. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 16. [CrossRef]
- ⁴⁵ Schoeffert, S. *J. Power Sources* **2005**, *142*, 361. [CrossRef]
- ⁴⁶ Thomas, D. L.; Cherng, J.-Y.; Bennion, D. N. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2674. [CrossRef]
- ⁴⁷ Zhang, X.; Xu, K.; Gao, Y. *Thermochim. Acta* **2002**, *385*, 81. [CrossRef]
- ⁴⁸ McManis, III, G. E.; Miles, M. H.; Fletcher, A. N.; *US Pat. 4,528,253* **1985**. (CA 103:107723)
- ⁴⁹ Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Pettenkofer, Ch.; Alonso-Vante, N.; Büker, K.; Bronold, M.; Höpfne, Ch.; Tributsch, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1993**, *29*, 289. [CrossRef]
- ⁵⁰ Dittrich, T.; Belaidi, A.; Ennaoui, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1527. [CrossRef]
- ⁵¹ Peled, E.; Golodnitsky, D.; Strauss, E.; Lang, J.; Lavi, Y. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1593. [CrossRef]
- ⁵² Marple, J. W.; *US Pat 6,849,360* **2005**. (CA 140:29506)
- ⁵³ Schneider, A. A.; Bowser, G. C.; *US Pat. 4,119,769* **1978**. (CA 89:62472)
- ⁵⁴ Tomczuk, Z.; Tani, B.; Otto, N. C.; Roche, M. F.; Vissers, D. R. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 925. [CrossRef]
- ⁵⁵ Masset, P. J.; Guidotti, R. A. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 595. [CrossRef]
- ⁵⁶ Tomczuk, Z.; Vissers, D. R. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2505. [CrossRef]
- ⁵⁷ Guidotti, R. A.; *US Pat. 4,731,307* **1988**. (CA 108:59454)
- ⁵⁸ Burrow, B. J.; Nebesny, K. W.; Armstrong, N. R.; Quinn, R. K.; Zurawski, D. E. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1919. [CrossRef]
- ⁵⁹ Aselage, T. L.; Hellstrom, E. E. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1932. [CrossRef]
- ⁶⁰ Chandra, A. P.; Gerson, A. R. *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 293. [CrossRef]
- ⁶¹ Godshall, N. A.; *US Pat. 4,761,487* **1988**. (CA 108:78663)
- ⁶² Dallek, S.; Larrick, B. F. *Thermochim. Acta* **1985**, *95*, 139. [CrossRef]
- ⁶³ Butler, P.; Wagner, C.; Guidotti, R.; Francis, I. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 240. [CrossRef]
- ⁶⁴ Masset, P. J.; Guidotti, R. A. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 456. [CrossRef]
- ⁶⁵ Preto, S. K.; Tomczuk, Z.; von Winbush, S.; Roche, M. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*, 264. [CrossRef]
- ⁶⁶ Au, M. *J. Power Sources* **2003**, *115*, 360. [CrossRef]
- ⁶⁷ Guidotti, R. A.; Reinhardt, F. W.; Dai, J.; Reisner, D. E. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, *730*, 207. [CrossRef]
- ⁶⁸ Guidotti, R. A.; Reinhardt, F. W.; Dai, J.; Reisner, D. E. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1456. [CrossRef]
- ⁶⁹ Machado, D. R.; Laser, D.; *US Pat. 20030017382* **2003**. (CA 138:76229)
- ⁷⁰ Guidotti, R. A.; Ye, H.; Xiao, T. D.; Reisner, D. E.; Doughty, D. H.; *US Pat. 20030138695* **2003**. (CA 139:103813)
- ⁷¹ Swift, G.; Lamb, C.; Ferraro, J.; *Eur. Pat. EP 2 400 585 A1* **2011**. (CA 156:79440)
- ⁷² Walsh, W. J.; McPheeters, C. C.; Yao, N.-P., Koura, K.; *US Pat. 3,922,222* **1976**. (CA 86:109130)
- ⁷³ Plichta, E. J.; Behl, W. K.; *US Pat. 5,045,416* **1991**. (CA 115:259912)
- ⁷⁴ Ryan, D. M.; *US Pat. 5,238,761* **1993**. (CA 120:34517)

⁷⁵ McManis, G. E.; Miles, M. H.; Fletcher, A. *N. J. Power Sources* **1985**, *16*, 243. [[CrossRef](#)]

⁷⁶ Munshi, M. Z. A.; Coowar, F.; *US Pat.* **20030211383** **2003**. (CA 139:352743)

⁷⁷ Daoud, S.; *US Pat.* **6,818,344** **2004**. (CA 139:326049)