

## 51<sup>o</sup>-53<sup>o</sup> AULAS –PILHAS E BATERIAS

Pilhas electroquímicas

Pilhas recarregáveis (baterias)

Pilhas de combustível (fuel cells)

---

- 1) Uma pilha não é (em princípio) recarregável e uma bateria é.
- 2) Uma pilha (ou bateria) tem uma voltagem, em circuito aberto (f.e.m.), definida pelo par redox usado e concentração de elementos solúveis. Tem tendência a diminuir a sua f.e.m. à medida que os reagentes se esgotam.
- 3) Quando o electrólito aquoso é líquido denominam-se pilhas ou baterias húmidas ou molhadas (baterias dos automóveis), quando a água é retida num gel, pilhas secas, e quando o electrólito é sólido, pilhas sólidas.
- 4) Baterias e pilhas distinguem-se pela sua resistência interna. Normalmente a resistência interna de uma bateria é muito menor do que a de uma pilha resultando em correntes muito elevadas.
- 5) A capacidade energética total de uma bateria ou pilha é representada pelo nº de “Amperes-hora”. É o número de horas que a bateria é capaz de manter uma corrente estável. O nº de “Watts-hora” deve ser usado para comparar baterias de diferente voltagem.
- 6) As constantes de equilíbrio dependem da temperatura. Logo, a voltagem de uma bateria ou pilha, também (equação de Nernst). A cinética (velocidade) das reacções também. Logo, a corrente (resistência interna) possível varia com a temperatura.

## CARBONO-ZINCO "pilha seca"

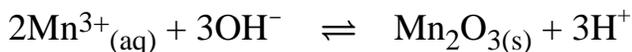
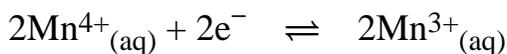
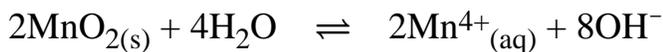
Inventada na década de 1860 pelo químico Francês Georges Leclanché "Pilha de Leclanché"

### Reacção de ânodo



### Reacção de cátodo

redução do  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) e os electrões são retirados ao eléctrodo inerte de carbono. De facto devia chamar-se “zinco-manganês em meio ácido”.

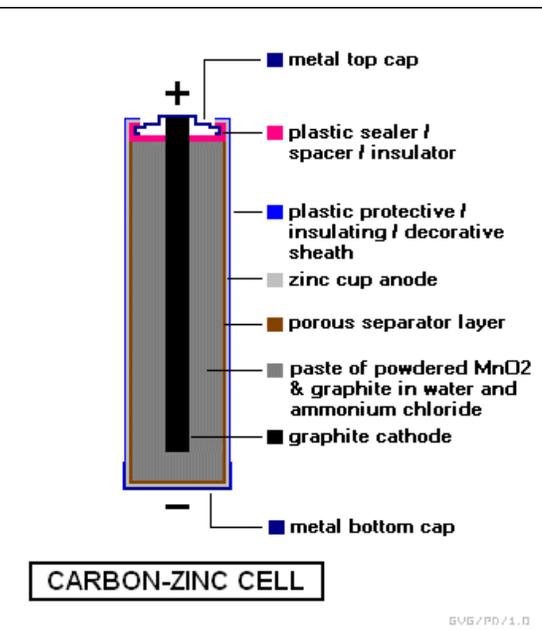


O  $\text{OH}^{-}$  é neutralizado pelo  $\text{NH}_4^{+}$ , mantendo-se assim o potencial de eléctrodo. Note-se que o  $\text{MnO}_2$  é um sólido muito pouco solúvel (baixo  $K_s$ ) e enquanto houver  $\text{MnO}_2$  sólido, a concentração de  $\text{Mn}^{4+}$  em solução é constante, logo, o potencial constante.

## PILHAS ALCALINAS

Semelhantes às anteriores, mas em meio básico. O electrólito é hidróxido de potássio (KOH). É adicionada grafite para aumentar a condutividade.

### Reacção de ânodo



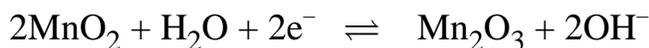
Dissociação,  $K_s$

Redução,  $E_{\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}}$

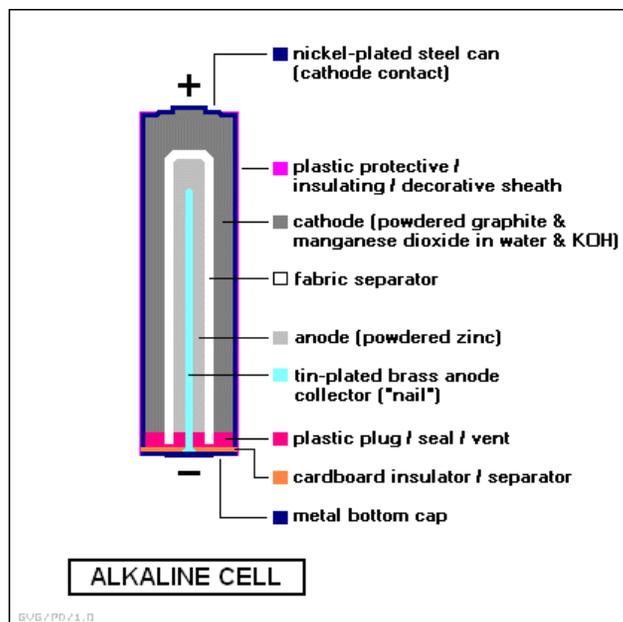
Precipitação,  $K_s$

e o  $\text{Zn}^{2+}$  é retirado da solução.

### Reacção de cátodo



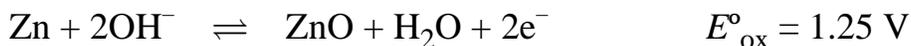
Não são recarregáveis porque ao fazer funcionar como um voltâmetro o que se dá é a decomposição da água e não uma oxidação do Mn e redução do Zn.



## MINI-PILHAS (PILHAS BOTÃO)

### MERCÚRIO

*Reacção de ânodo* : Amálgama de mercúrio e zinco (o zinco oxida-se)



*Reacção de cátodo* : óxido de mercúrio II (HgO)



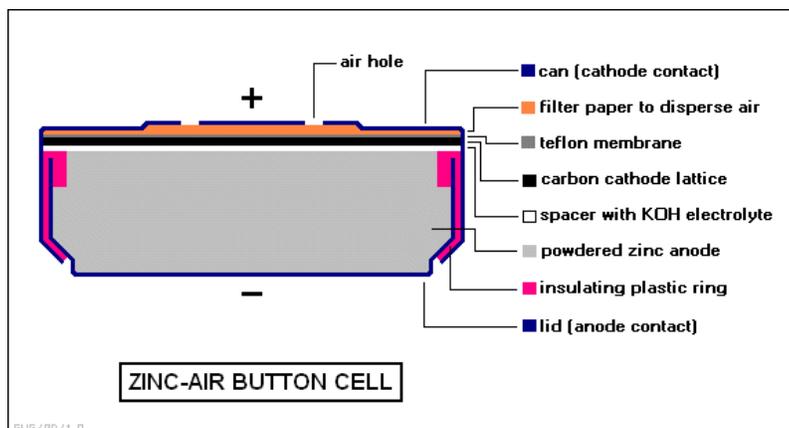
*Electrólito*: Hidróxido de potássio e hidróxido de zinco ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )

A voltagem destas pilhas é constante (era usada como padrão) 1.35 volts.

Estas pilhas são proibidas devido à toxicidade ambiental do mercúrio.

Uma pilha similar era feita com

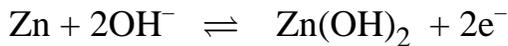
cádmio em vez de zinco. A voltagem é de 0.91 volts.



## ZINCO-AR

As pilhas actuais baseiam-se na reacção de corrosão do zinco em meio básico. São denominadas zinco-ar e usam uma membrana de teflon porosa (filtro hidrófobo) para deixar passar o ar sem permitir a passagem do electrólito.

### *Reacção de ânodo*



### *Reacção de cátodo*



Voltagem 1.65 V, alta densidade de energia mas resistência interna muito elevada.

## ÓXIDO DE PRATA

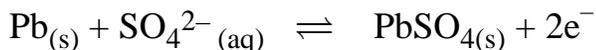
Idêntica à zinco-ar mas em vez de carbono tem níquel coberto de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) que cataliza a reacção de redução do oxigénio. Voltagem 1.55 volts.

## CHUMBO-ÁCIDO

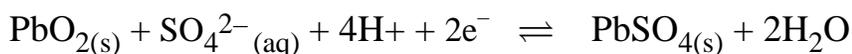
Foi inventada em 1859 pelo físico francês Gaston Planté.

*Electrólito:* ácido sulfúrico diluído.

*Reacção de ânodo :* chumbo.



*Reacção de cátodo :* óxido de chumbo.



à medida que funciona diminui a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ficando o líquido menos denso.

Revertendo a corrente dão-se as reacções inversas e volta a formar-se óxido de chumbo. A partir de um certo nível de descarga o sulfato de chumbo não adere ao eléctrodo e o processo deixa de ser reversível porque o óxido não cobre o chumbo.

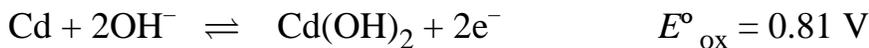
Voltagem: 2 volts.

Muito baixa resistência interna devido à elevada concentração e mobilidade dos iões no electrólito.

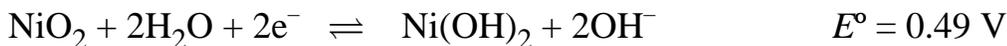
## **NiCd**

*Electrólito:* KOH em papel absorvente.

### *Reacção de ânodo*



### *Reacção de cátodo*



As folhas de cádmio, papel e níquel oxidado enrolam-se formando um cilindro. Voltagem: 1.3 volts. Tal como as de chumbo, uma vez que o óxido de níquel deixa de aderir ao substrato de níquel não funcionam.

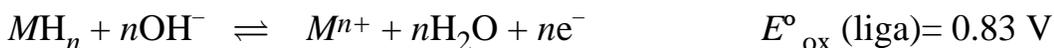
A área dos eléctrodos contribui para uma baixa resistência interna.

## **NiMH**

Design idêntico ao das NiCad mas o ânodo de cádmio é substituído pelo hidreto metálico (MH).

### *Reacção de ânodo*

Ânodo (liga de V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Fe !!!! endo/exotérmica):



**Reacção de cátodo**

Voltagem: depende do hidreto usado. Geralmente 1.2 V. Descarregam sozinhas

**LÍTIO**

O lítio é leve (pequeno) e dá electrões facilmente. Demasiado facilmente, e se entra em contacto com a água dá hidrogénio... são baterias explosivas!

Há as recarregáveis (baterias) e as pilhas de lítio (chamadas de ião lítio).

**LÍTIO – PILHAS**

O electrólito não pode ser aquoso. É um sal de lítio (LiI) ou um polímero de lítio.

**Reacção de ânodo****Reacção de cátodo**

Voltagem: 3 volts. Longa vida: pacemakers, relógios, memórias, etc.

**LÍTIO – BATERIAS**

Lítio em compostos (eg.  $\text{LiCoO}_2$ ) intercalado com grafite (ânodo inerte) onde o lítio metálico fica entre os planos da grafite. O cátodo é óxido de lítio. Tudo no estado sólido com membranas permeáveis a iões para evitar a recombinação electrão-lacuna... Muito alta tecnologia.

## Pilhas de Combustível (Fuel Cells) - Princípio de funcionamento

As pilhas de combustível são idênticas às pilhas comuns. Baseiam-se em aproveitar a passagem dos electrões do *reductor* para o *oxidante* de uma usual reacção redox usando um circuito externo.

Diferenciam-se porque utilizam combustíveis comuns (hidrogénio, metano, metanol, etc.).

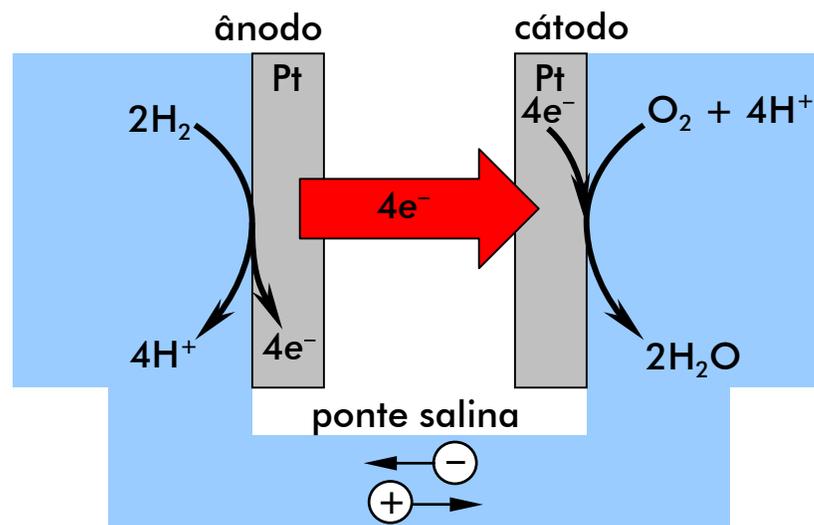
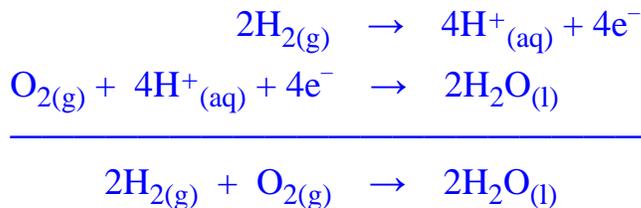
Conceptualmente simples, são de execução complexa para terem utilidade prática.

**Exemplo:** a combustão do hidrogénio (oxidação do hidrogénio e redução do oxigénio)



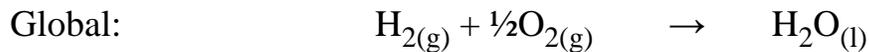
dá-se com enorme libertação de energia calorífica  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ/mol}$

Do ponto de vista entálpico a reacção é muito favorável. Posso aproveitar a passagem dos electrões, se for capaz de separar a oxidação da redução.



## Tipos de Pilhas de Combustível (Fuel Cells)

### Ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)



O electrólito é ácido fosfórico líquido

Funciona a alta temperatura 150 a 200 °C porque o ácido fosfórico é mau condutor a baixa temperatura e o monóxido de carbono (contaminante do hidrogénio) envenena os eléctrodos de platina (eléctrodos inertes).

Produz electricidade com eficiência de 40% e vapor de água que é reutilizado. É comercial e está em funcionamento, e corresponde à tecnologia mais bem estabelecida.

### Membrana de troca de protões (Proton Exchange Membrane - PEM)

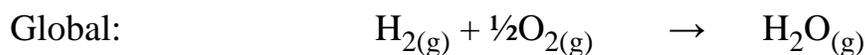
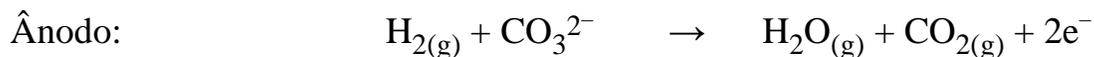
Baseia-se nas mesmas reacções.

O electrólito é um polímero iónico sólido orgânico ácido poliperfluorosulfónico que constitui a membrana permeável a protões.

A membrana é coberta de ambos os lados de partículas de platina que funciona como catalisador. O hidrogénio é injectado de um dos lados e o oxigénio fornecido do outro. Os protões viajam através da membrana (percurso pequeno para reduzir a resistência interna da pilha).

A temperatura de operação é de 80 °C.

### Carbonato fundido (Molten Carbonate - MCFC)



Electrólito: carbonato de lítio, sódio e/ou potássio fundidos a 650 °C.

Ao contrário do que seria de prever, a elevada temperatura e o meio de carbonato permitem dispensar o catalisador de platina o que as torna económicas. As

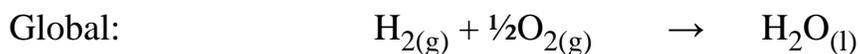
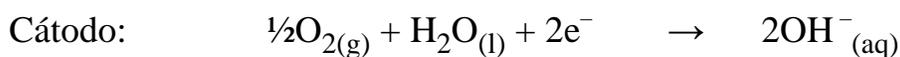
temperaturas elevadas também permitem a oxidação de outros átomos, dispensando a utilização de hidrogénio.

### **Óxido sólido (Solid Oxide - SOFC)**

As reacções são as habituais do oxigénio com o hidrogénio.

O electrólito é óxido de zircónio sólido e a pilha funciona a 1000 °C.

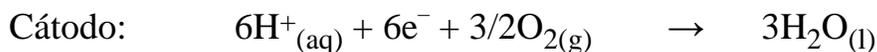
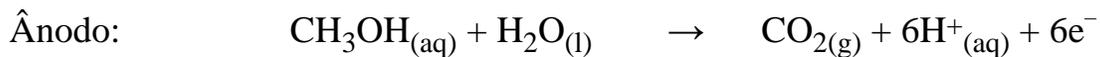
#### **Alcalina**



A temperatura de funcionamento é de 150 a 200 °C e o electrólito é hidróxido de potássio aquoso.

É a pilha usada pela NASA nas missões espaciais.

### **Metanol (Direct Methanol Fuel Cells - DMFC)**



A construção é idêntica às PEM. A diferença é que o eléctrodo inerte do ânodo catalisa a conversão do metanol. Não é necessário obter o hidrogénio a partir do combustível original. Trabalha entre 50 e 100 °C. Tem ainda problemas tecnológicos.