

# **Sumário 20 - Baterias e Corrosão**

## **Definições e características**

### **Baterias primárias**

**Baterias de Leclanché (pilhas secas)**

**Baterias Alcalinas**

**Baterias de Lítio**

### **Baterias secundárias**

**Baterias de chumbo**

**Baterias de Níquel-Cádmio (NiCd)**

**Baterias Níquel-Hidreto Metálico( NiMH)**

**Baterias de Ião Lítio**

### **Baterias de combustível**

**Bateria de Hidrogénio**

**Bateria de Metanol**

## **Corrosão Eletroquímica**

**Potencial de Corrosão**

**Diagramas de Pourbaix**

**Tipos de corrosão e tipos de pilhas**

**Técnicas de Proteção**

# 1. Definições

**Pilha** - célula galvânica

**Bateria** - conjunto de pilhas ou células galvânicas ligadas em série



## Características

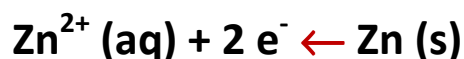
- **Diferença de potencial ( $V$ )** constante, gerada durante um certo tempo, a que corresponde uma corrente eléctrica contínua, também constante.  $V < f.e.m.$  (circuito aberto).
- **Energia total armazenada ( $E$ )**, expressa em W h.
- **Densidade de Energia** (energia total que a pilha fornece dividida pela sua massa, expressa em W h/kg).

# Baterias primárias

(não recarregáveis; reacções electroquímicas irreversíveis)

## Baterias de Leclanché (pilhas secas)

Ânodo  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763 \text{ V}$

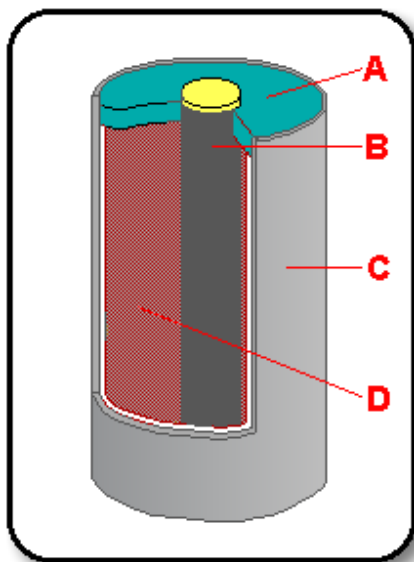


Cátodo  $E_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}_2\text{O}_3}^0 = 0.95 \text{ V}$



Electrólito  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$

*f.e.m. ~ 1.5 V*



A – Vedante, em material isolante

B – Cátodo (grafite com a ponta metálica - contacto)

C – Ânodo (zinco)

D – Mistura de  $\text{MnO}_2$  (oxidante), e **electrólito**, **constituído por  $\text{NH}_4\text{Cl}$**  (fonte de  $\text{H}^+$ ), e  $\text{ZnCl}_2$  em água.

**Aplicações:** lanternas, brinquedos, rádios, etc.

*São as mais baratas no mercado, mas possuem a menor densidade de energia e funcionam mal em aplicações que exijam corrente.*

## Baterias alcalinas

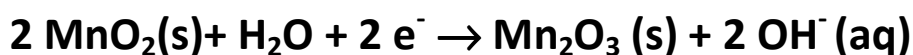
Ânodo

$$E^0_{\text{ZnO(s)}/\text{Zn(s),OH}^-} = -1.246 \text{ V}$$



Cátodo

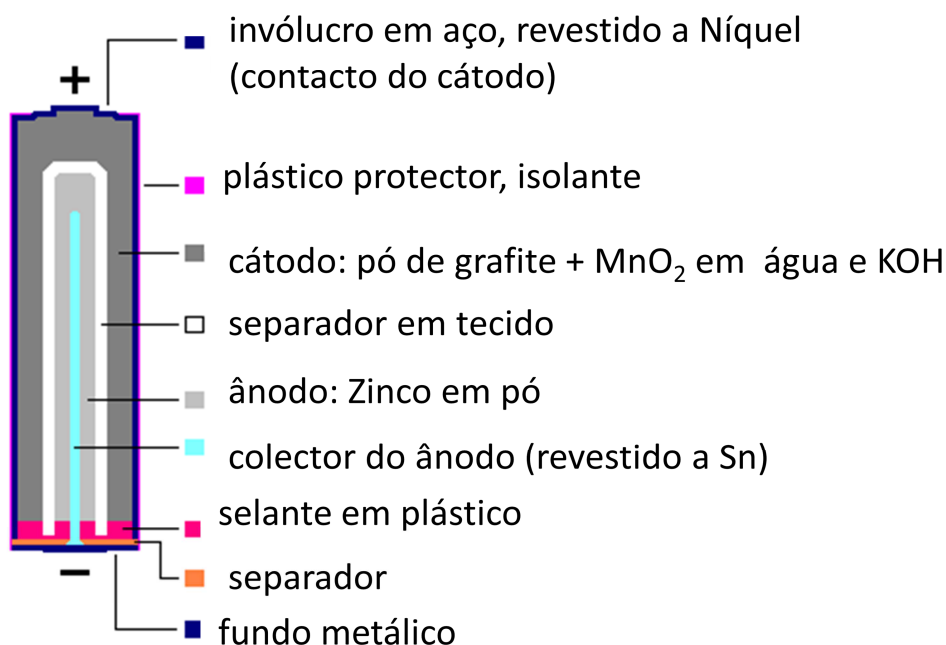
$$E^0_{\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}), \text{OH}^-} = 0.15 \text{ V}$$



$$f.e.m. \sim 1.4 \text{ V}$$

Electrólito

**solução aquosa de KOH.**



**Aplicações:** Rádios, flash de máquinas fotográficas, etc.

**Vantagens:** *Mais do dobro da densidade de energia e 4 a 9 vezes maior duração que as equivalentes de Leclanché*

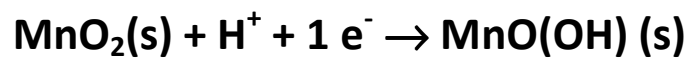
## Baterias de Lítio



Ânodo  $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3.040 \text{ V}$



Cátodo  $E_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{MnO(OH)}}^0 = 0.15 \text{ V}$



Electrólito sal de Li

f.e.m  $\sim 3.2 \text{ V}$

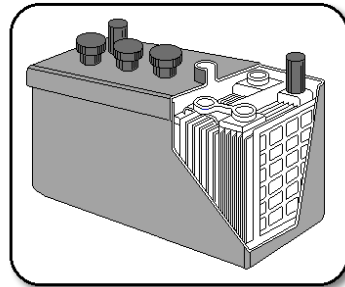
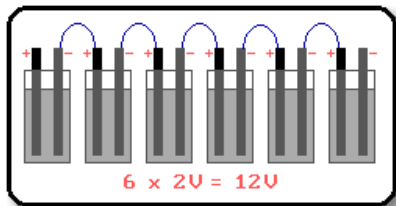
**Aplicações:** “pace-makers”, relógios, e todas as das pilhas alcalinas

**Vantagens:** elevada *f.e.m.*, pequenas dimensões e massa

# Baterias secundárias

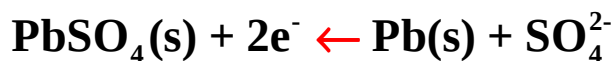
(recarregáveis; reacções electroquímicas reversíveis)

## Bateria de Chumbo



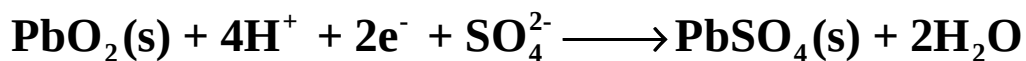
Ânodo

$$E^0_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})} = -0,35 \text{ V}$$



Cátodo

$$E^0_{\text{PbO}_2(\text{s}), \text{H}^+/\text{PbSO}_4(\text{s})} = 1,69 \text{ V}$$



Electrólito

Solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (~6 M)

**Aplicações:** motores de automóveis, equipamento de construção, barcos de recreio, sistemas de backup. Representam mais de metade das baterias comerciais.

**Desvantagens:** O Pb é pesado e tóxico

## Baterias de Níquel-Cadmio (NiCd)

Ânodo

$$E^0_{\text{Cd}^{2+}, \text{OH}^- / \text{Cd(s)}} = -0.81 \text{ V}$$



Cátodo

$$E^0_{\text{NiO(OH) (s) / Ni(OH)}_2(\text{s}), \text{OH}^-} = 0.49 \text{ V}$$



Electrólito

solução de KOH

*f.e.m.* ~ 1.3 V

**Aplicações:** Calculadoras, câmaras digitais, lap tops, desfibriladores, veículos eléctricos

**Vantagens:** Densidade de energia elevada (45-80 W h/kg, 1500 ciclos). V constante ao longo do tempo de vida. Resistência significativamente mais baixa do que a de outras pilhas com a mesma V (podem fornecer correntes mais elevadas).

**Desvantagens:** o Cd é tóxico

## Baterias de Níquel-Hidreto metálico (NiMH)



**M** é um composto intermetálico de fórmula **AB<sub>5</sub>**, onde **A** é uma mistura de terras raras (La, Ce, Ne, Pr) e **B** um metal como Ni, Co, Mn e/ou Al.



Electrólito KOH

*f.e.m. ~ 1.2 V*

**Aplicações:** Baterias dos carros híbridos



Exº **Toyota Prius**: 38 módulos prismáticos de NiMH. Cada módulo contém 6 células de 1.2 V ligadas em série (228 células)



## Baterias de Ião Lítio

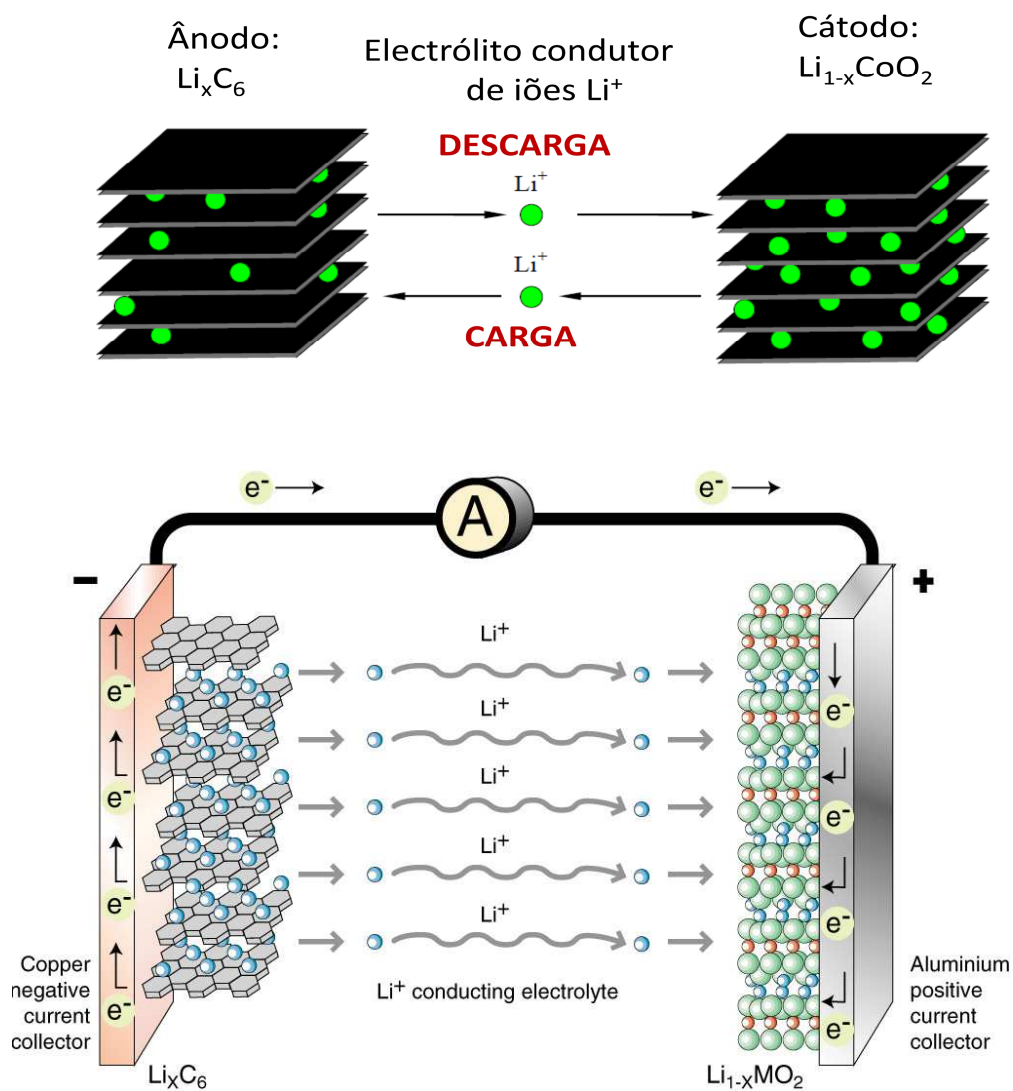
**Ânodo**  $\text{Li}_x\text{C}_6(\text{s}) \rightarrow x \text{Li}^+(\text{sol}) + 6 \text{C}(\text{s}) + x\text{e}^-$  (oxidação do C)

Grafite com  $\text{Li}^+$  intercalado ( $x < 1$ )

**Cátodo**  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2(\text{s}) + x \text{Li}^+(\text{sol}) + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2(\text{s})$  (redução do Co)

$\text{Li}^+$  intercalado no  $\text{CoO}_2$

*f.e.m.* = 3.60 V



$\text{Li}^+$  não sofre processos redox

## Baterias de Ião Lítio (outros cátodos)

Óxido de Manganês (MnO):  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  *f.e.m. ~ 4.0 V*

Fosfato de Ferro (FePo):  $\text{LiFePO}_4$  *f.e.m. ~ 3.3 V*

Níquel-Cobalto-Manganês (NCM):  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Níquel-Cobalto-Alumínio (NCA):  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

**WEDNESDAY, NOVEMBER 16, 2016**

*Scientists develop new lithium-sulphur battery. **5x the energy density of Li-ion.***

***Graphenano**, ... the batteries should be ready by mid-way through 2016.*

**Aplicações:** portáteis, telemóveis, veículos eléctricos

**Vantagens:** voltagem elevada , descarga lenta. 110-160 W h/kg. 150-250 ciclos.

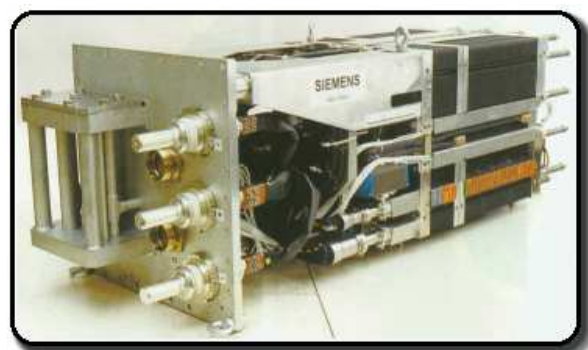
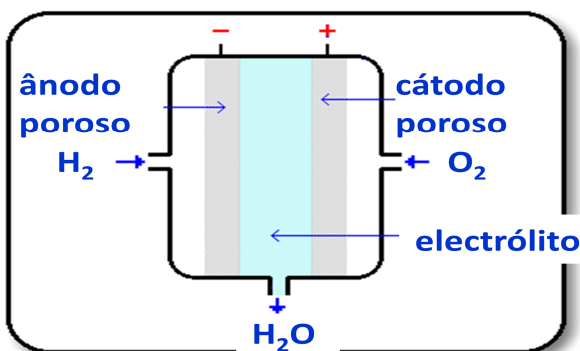
**Desvantagens:** Perigo de produzir Li metálico em caso de curto-circuito. Reciclagem.

# Baterias de combustível

Convertem a energia química (de combustão) directamente em energia eléctrica

## 4.1 – Célula de H<sub>2</sub>

Combustão do H<sub>2</sub>:  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{calor}$



**Eléctrodos de carbono poroso com partículas de Pt (catalizador)**

**Ânodo**  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

**Cátodo**  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

**Electrólito**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico) nas células ácidas

$$f.e.m. = 1.23 \text{ V}$$

**Reacção Global:**  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

**Aplicações:** submarinos não nucleares, aeronaves, automóveis (GM)

**Vantagens:** não são poluentes

**Desvantagens:** operação a 150-200 °C, custo, armazenamento e transporte do H<sub>2</sub>.

# Corrosão Electroquímica

envolve:

a) 2 pares redox com potenciais diferentes

b) electrólito (H<sub>2</sub>O)

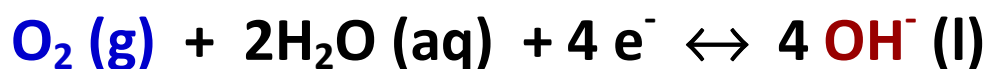
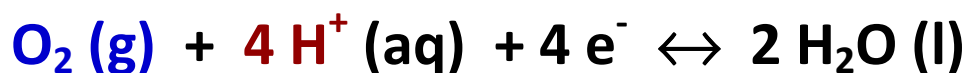
## 1. Papel da H<sub>2</sub>O

a) solvente

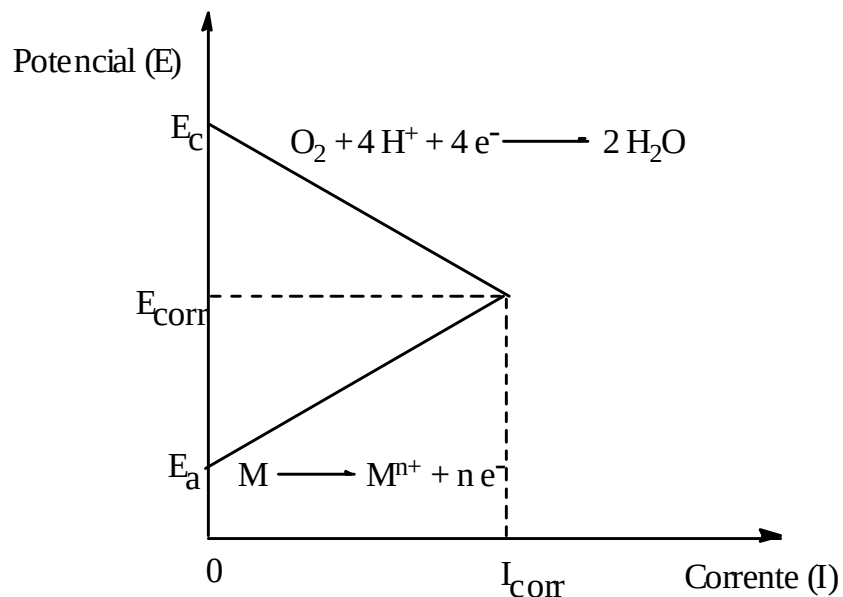
b) sistema ácido-base



c) sistema redox



## 2. Potencial ( $E_{\text{corr}}$ ) e corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ )



$I_{\text{corr}}$  - Intensidade de corrente de corrosão

## 3. Velocidade de corrosão

$$I_a = \rho_a \times A_a \qquad I_c = \rho_c \times A_c$$

$$\rho_a = \frac{A_c}{A_a} \rho_c$$

Densidade de corrosão proporcional à razão das áreas  
 $A_c/A_a$

## 4. Diagramas de Pourbaix

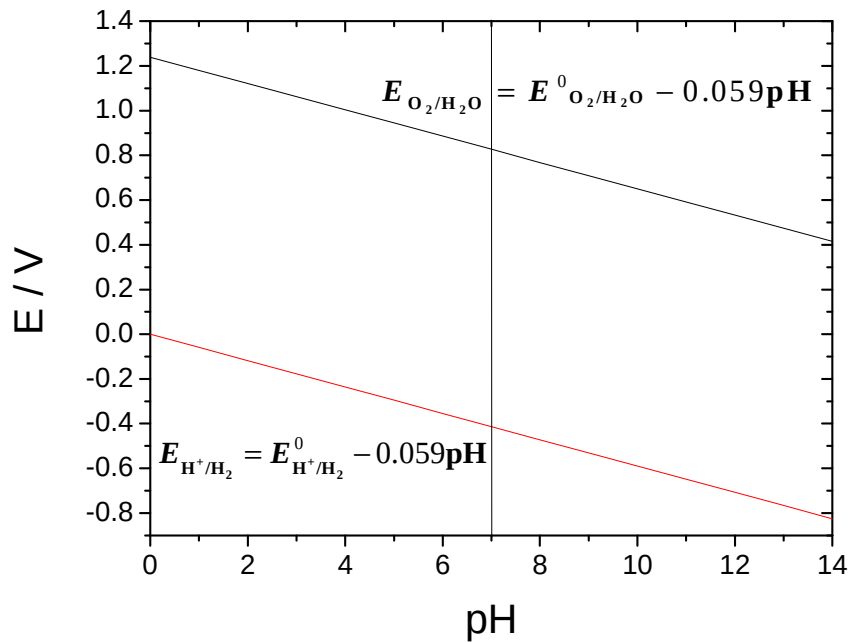
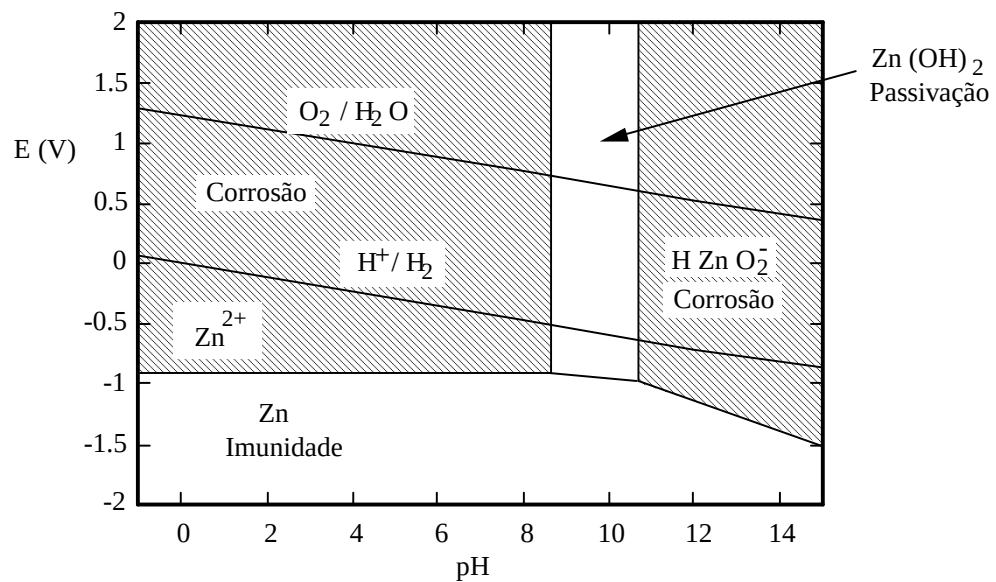
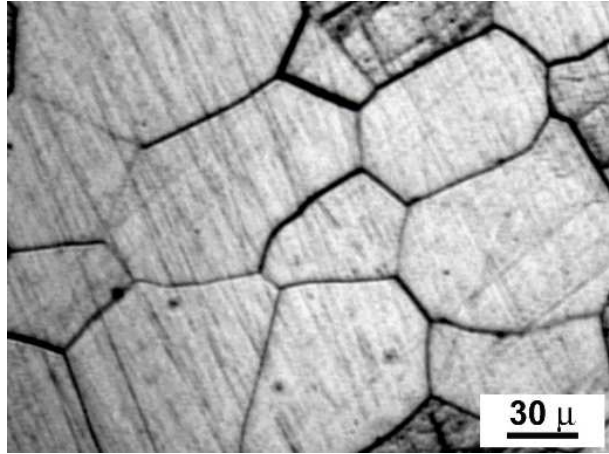
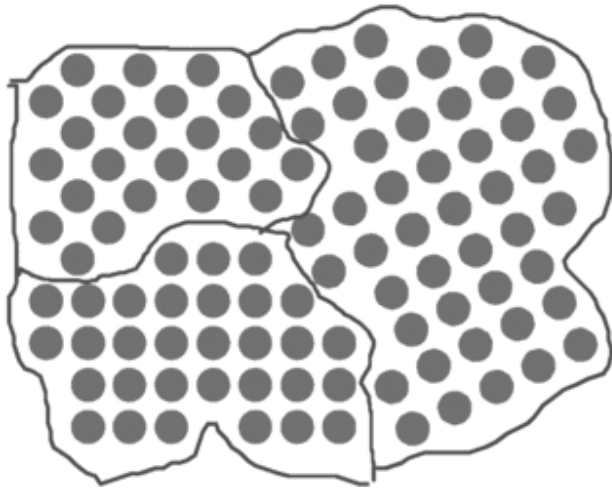


Diagrama de Pourbaix do Zinco



## Arejamento diferencial, $O_2/H_2O$

### 3. Pilhas de deformação (micropilhas)



Limites de grão funcionam como ânodos relativamente às zonas não deformadas (micropilhas).

**Corrosão ocorre preferencialmente nas zonas deformadas do metal**