

Química

MEEC 2008-2009

PILHAS, BATERIAS E CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL



Volta apresentando a sua pilha a Napoleão

1. Pilhas, baterias e células de combustível

1.1 Terminologia. Entende-se actualmente por *pilha* uma célula galvânica. Também se usa o termo para designar um conjunto destas células (elementos) ligadas em série. Neste último caso tem-se de facto uma *bateria*. No entanto, em muitos casos as baterias comerciais não se distinguem exteriormente das pilhas, isto é, não é óbvio se são constituídas por um ou mais elementos, e daí a designação genérica “pilha”. Em inglês seguiu-se o processo inverso, e usa-se genericamente *battery*, trate-se de baterias de células, ou de uma única célula. Assim, as designações “pilha” e “bateria” acabam por ser quase sinónimos, embora originalmente significassem coisas diferentes, e em línguas diferentes se usem hoje de forma distinta.

A designação “bateria” teve com efeito a sua origem na associação de condensadores primitivos (garrafas de Leide), e não de células electroquímicas.

Por outro lado a palavra “pilha”, devida a Alessandro Volta (1800), provém de uma sequência vertical (*empilhamento*) de lâminas de prata e de zinco, ou de cobre e de zinco, dispostas alternadamente e separadas umas das outras por tecido embebido em ácido (cada pilha é de facto uma bateria de células!). Volta associou também em série várias pilhas, criando assim baterias (de baterias!).

A descoberta de Volta iniciou uma revolução em ciência que ainda hoje continua, nomeadamente com o desenvolvimento de células de combustível e de veículos eléctricos. Em 1831, o físico e astrónomo francês Arago escreveu ser a pilha “o mais maravilhoso instrumento alguma vez inventado.”

1.2 Características. Em circuito fechado a pilha gera uma diferença de potencial aproximadamente constante durante um tempo apreciável, produzindo assim uma corrente eléctrica contínua também aproximadamente constante.

As pilhas caracterizam-se não só por uma *diferença de potencial* característica, V (sempre inferior à respectiva *força electromotriz*, que se refere ao circuito aberto), mas também pela *energia total armazenada*, E , normalmente expressa em $W h$. A duração da descarga depende da resistência do circuito. Um parâmetro importante do ponto de vista das aplicações é a chamada *densidade de energia*, que é a energia total que a pilha fornece dividida pela sua massa total, sendo pois expressa em $W h/kg$. A energia armazenada relaciona-se com a carga total por $Q = E/V$. Esta carga é habitualmente expressa em $A h$.

1.3 Pilhas primárias. Um outro aspecto muito importante é a possibilidade de recarga. As pilhas não recarregáveis, também ditas *pilhas primárias*, são cada vez menos usadas, embora existam aplicações específicas em que são as mais adequadas. No quadro seguinte apresentam-se três tipos de pilhas primárias, e respectivos parâmetros:

	Seca	Alcalina	Mercúrio
Carga total (mA h)	-	700	-
Voltagem (V)	1.5	1.54	1.35
Observações	Pode ter fugas durante armazenamento prolongado.	Substituiu a pilha seca.	O mercúrio é tóxico. Reciclar.

1.4 Pilhas secundárias. Quando a recarga é possível diz-se que se trata de *pilhas (baterias) recarregáveis, secundárias* ou *acumuladores*. Como ocorre sempre alguma degradação da pilha em cada ciclo, o *número máximo de ciclos de recarga* é também um parâmetro importante.

Existem vários outros outros parâmetros relevantes na escolha de uma pilha para uma certa aplicação, nomeadamente: *custo*, *tempo de carga*, e *tempo de auto-descarga*. Durante o armazenamento, as pilhas recarregáveis descarregam quase sempre mais depressa do que as

primárias. No quadro seguinte apresentam-se alguns tipos de pilhas recarregáveis, e respectivos parâmetros:

	Níquel-Cádmio (NiCd)	Níquel-hidreto metálico (NiMH)	Chumbo	lão lítio	Alcalina
Densidade de energia (W h/kg)	45-80	60-120	30-50	110-160	80
Ciclos de recarga	1500	300-500	200-300	150-250	50
Voltagem (V)	1.25 Normalmente usada em baterias de 5 elementos.	1.25 Normalmente usada em baterias de 5 elementos.	2.0 Normalmente usada em baterias de 6 elementos.	3.7 Normalmente usada em baterias de 2 elementos.	1.5
Observações	O cádmio é tóxico. Reciclar.	Usada em portáteis, telemóveis e veículos eléctricos.	Económico mas pesado. O chumbo é tóxico. Reciclar.	Usada em portáteis, telemóveis e veículos eléctricos. Reciclar.	Baixo custo. Substitui as pilhas não recarregáveis comuns.

1.5 Células de combustível. As reacções químicas são normalmente realizadas em recipientes fechados em que os reagentes são misturados inicialmente, evoluindo depois a composição até se atingir o equilíbrio. Estes recipientes são ditos *reactores descontínuos*. Nas células galvânicas em circuito fechado sucede o mesmo, excepto que os reagentes se encontram quase sempre em compartimentos distintos, em contacto unicamente através dos eléctrodos e de uma ponte salina. A reacção electroquímica vai-se dando, até o equilíbrio ser atingido. Assim sucede também nas pilhas, em que por razões práticas os dois eléctrodos estão no mesmo compartimento.

Também é possível realizar as reacções em recipientes abertos, em que os reagentes são fornecidos continuamente, e os produtos saem também continuamente dos mesmos. Nesses casos atinge-se ao fim de pouco tempo um estado estacionário (isto é, com composição constante, mas diferente da de equilíbrio) no interior do reactor, dito *contínuo*. As *células de combustível* são o equivalente dos reactores contínuos, em que reagentes e produtos fluem em contínuo também, mas com os reagentes presentes em compartimentos separados e em contacto eléctrico através de eléctrodos. As células de combustível permitem atingir rendimentos de conversão de energia química em energia eléctrica bastante superiores aos dos processos indirectos que passam por energia mecânica.

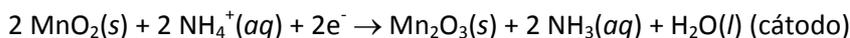
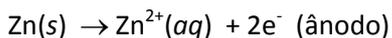
Vejamos agora alguns tipos de pilhas/baterias primárias e secundárias, e de células de combustível:

2. Pilhas primárias

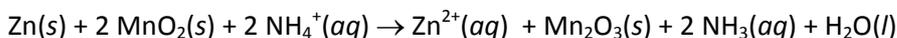
2.1 Pilha seca. A pilha seca, também dita pilha de zinco-carbono, é uma variante da pilha de Leclanché, e é baseada em zinco e em dióxido de manganês. Nestas pilhas o ânodo (exterior da pilha) é de zinco e está em contacto com uma pasta quase sólida (daí um dos nomes da pilha) contendo cloreto de zinco. O cátodo, inerte, é de grafite e está em contacto com uma pasta de grafite em pó e dióxido de manganês. As pastas estão separadas por papel húmido e condutor, e ambas as pastas e papel contêm cloreto de amónio. A pilha, com uma f.e.m. de 1.5 V, pode ser representada por:



Sendo as reacções de eléctrodo:

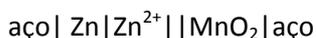


A reacção global é pois



Ao contrário do que sucede com a maior parte das pilhas, que “morrem” subitamente, a diferença de potencial das pilhas secas começa a diminuir gradualmente após algum tempo de utilização, altura em que se tornam “fracas”, e é aviso de que devem ser substituídas.

2.2 Pilha alcalina. Nesta pilha ambos os eléctrodos são de aço e inertes. O do ânodo está em contacto com zinco pulverizado. O do cátodo está em contacto com uma pasta de óxido de manganês e grafite em pó, como na pilha anterior. As pastas estão separadas por papel húmido e condutor, e ambas as pastas e papel contêm KOH, e daqui a designação “alcalina” dada à pilha. Esta, com uma f.e.m. de 1.54 V, é representada por:



Sendo as reacções de eléctrodo:



A reacção global é pois

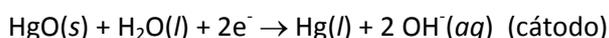
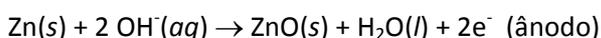


A pilha alcalina não é susceptível de fugas, dado que o seu corpo exterior é de aço. Por essa razão substituiu quase completamente a pilha seca. A pilha alcalina descrita não é recarregável, podendo produzir-se a libertação de KOH ou ocorrer mesmo uma explosão em caso de se tentar a sua recarga. Embora não muito competitivas (têm poucos ciclos de recarga), existem pilhas alcalinas recarregáveis, mas com uma estrutura e composição diferentes.

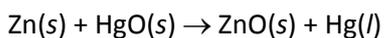
2.3 Pilha de mercúrio. Nestas pilhas os eléctrodos são de zinco amalgamado (ânodo) e de carbono (cátodo). O eléctrodo de carbono é inerte e está em contacto com óxido de mercúrio. O electrólito do compartimento é uma pasta alcalina, contendo hidróxido de potássio. A pilha, com uma f.e.m. de 1.35 V, é representada por:



Sendo as reacções de eléctrodo:



A reacção global é pois



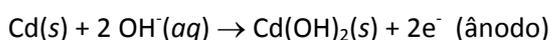
As pilhas de mercúrio devem ser recicladas uma vez que o mercúrio é tóxico.

3. Pilhas secundárias, recarregáveis, ou acumuladores

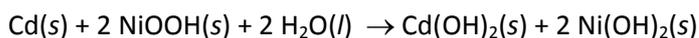
3.1 Pilha de níquel-cádmio. Nesta pilha os eléctrodos são de cádmio (ânodo) e de níquel (cátodo), ambos revestidos por hidróxidos do metal respectivo. No cátodo existe ainda uma camada de oxihidróxido de níquel. O electrólito do compartimento é uma pasta de hidróxido de potássio. A pilha, com uma f.e.m. de 1.25 V, é representada por:



Sendo as reacções de eléctrodo:



A reacção global (reversível) é pois

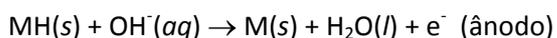


O cádmio é muito tóxico, pelo que estas pilhas devem ser recicladas.

3.2 Pilha de níquel-hidreto metálico. Devido à toxicidade do cádmio, foi concebida uma outra pilha em que o ânodo é constituído por um composto intermetálico M capaz de absorver hidrogénio para formar um hidreto MH ,



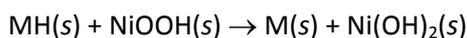
sendo a reacção de eléctrodo



A reacção catódica é de novo

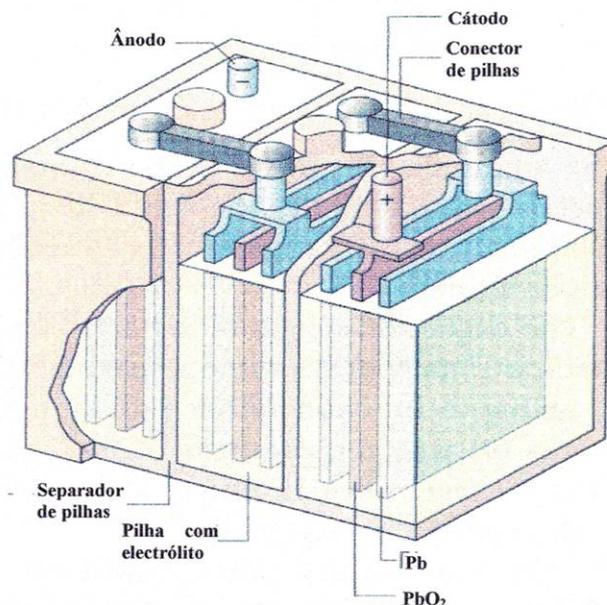


E reacção global (reversível) é pois



A f.e.m. da pilha é de 1.25 V.

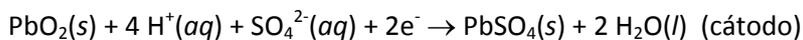
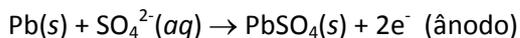
3.3 Acumulador de chumbo. No acumulador de chumbo os eléctrodos são de chumbo (ânodo) e de óxido de chumbo (cátodo), ambos revestidos por sulfato de chumbo. O electrólito do compartimento é uma solução de ácido sulfúrico. Nas baterias há usualmente 6 pilhas em série, o que corresponde a uma força electromotriz de 12 V.



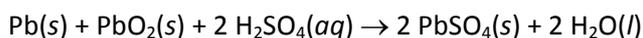
Cada pilha é representada por:



Sendo as reacções de eléctrodo:

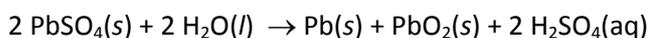


A reacção global é pois



e constitui um exemplo de reacção de comproporção, em que um mesmo elemento presente em dois reagentes em dois estados de oxidação diferentes (chumbo) é simultaneamente reduzido e oxidado, obtendo-se num único estado de oxidação nos produtos (a reacção inversa designa-se por dismutação ou disproporção).

A reacção é reversível, e a pilha pode ser recarregada por aplicação de um potencial, dando-se a reacção electrolítica de regeneração:



Como o ácido sulfúrico concentrado é substancialmente mais denso do que a água, o estado de carga de uma bateria de chumbo pode ser avaliado por medição da massa volúmica do seu eletrólito.

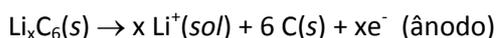
3.4 Pilha de ião lítio. Esta pilha veio substituir a pilha de lítio, em que o ânodo era de lítio metálico. Com efeito, é interessante usar o lítio para ânodo, uma vez que este metal tem um potencial de redução muito negativo, isto é, é fácil de oxidar. Mas o problema está precisamente em que é demasiado fácil de oxidar, pois reage violentamente com água, inflama-se, etc. Depois de em 1991 um telemóvel se ter incendiado e queimado a face do utilizador, a pilha recarregável de lítio foi retirada do mercado (note-se que continuam a existir pilhas primárias de lítio metálico). A substituição realizada consistiu em encontrar matrizes

sólidas em que o lítio pudesse ser alojado na forma neutra (Li), mas sem a instabilidade do metal puro. São os chamados compostos de intercalação, formados por sólidos cristalinos pouco compactos que podem alojar o lítio atómico nos seus interstícios. Entre estes sólidos está a grafite.

Uma das pilhas de íão lítio mais comuns tem um ânodo de grafite com lítio intercalado e um cátodo de óxido de lítio e cobalto em que o lítio também se intercala entre camadas de óxido de cobalto:

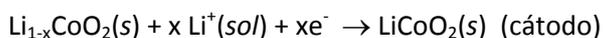


Em que o x indica uma estequiometria variável ($x < 1$). Note-se que o C_6 representa o anel benzénico característico da grafite. A reacção de oxidação é



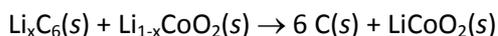
Nesta reacção o número de oxidação do lítio não se altera, e é o carbono que é formalmente oxidado.

A reacção de redução é



Nesta última reacção o número de oxidação formal do lítio não se altera, e é o cobalto que é reduzido.

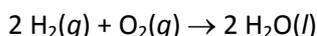
A reacção global é



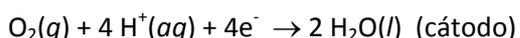
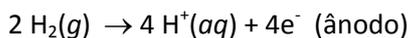
Esta pilha tem, entre outras vantagens, uma voltagem elevada, 3.7 V, uma densidade de energia também elevada, e uma auto-descarga lenta. Mesmo estas pilhas têm problemas de segurança, dada a possibilidade de se produzir lítio metálico em caso de curto-circuito, e modelos já não comercializados chegaram a provocar a combustão de computadores portáteis (um caso em cada 200.000 portáteis com esse modelo de bateria).

4. Células de combustível

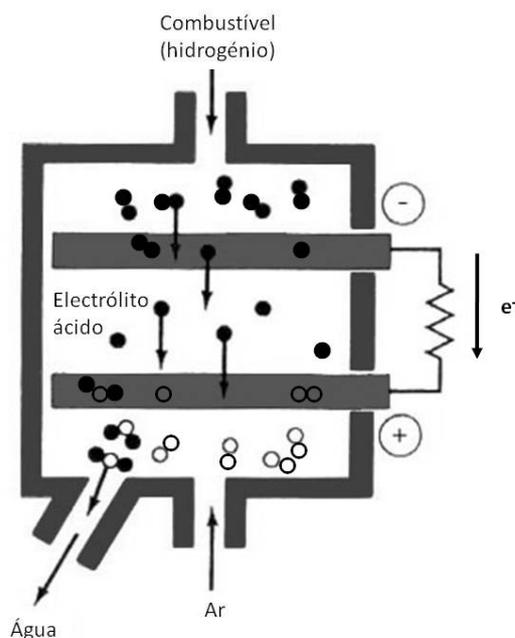
4.1 Célula de hidrogénio-oxigénio. A reacção global é a da combustão do hidrogénio,



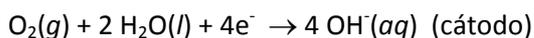
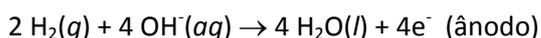
Sendo as reacções de eléctrodo, para um electrólito ácido (ácido fosfórico)



Os eléctrodos são de carbono poroso com partículas de platina (catalisador), e a temperatura de operação é de 150-200 °C. O rendimento das células ácidas é de 37 a 42 %, ligeiramente mais elevado do que o dos sistemas clássicos de combustão.



Existem também células com um electrólito alcalino (KOH). Tem-se nesse caso



E portanto a água sai do lado do hidrogénio. A temperatura de operação é de 25-150 °C. O rendimento das células de combustão alcalinas atinge os 60 %, mas têm uma duração menor e o catalisador é facilmente envenenado por vestígios de CO₂.

A força electromotriz da célula de hidrogénio-oxigénio é de 1.23 V, sendo menor a voltagem em circuito fechado. Existem outras combinações de eléctrodos e electrólito para esta reacção.

4.2 Outras células. É possível usar outros combustíveis para além do hidrogénio, por exemplo o metano, o propano e o metanol. Como foi referido, as células de combustível não armazenam energia, tendo os reagentes de ser fornecidos continuamente, e os produtos constantemente removidos.

Bibliografia

<http://www.batteryuniversity.com>

R.M. Dell, D. Rand, *Understanding Batteries*, RSC, London, 2001.

D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries* (3rd ed.), McGraw-Hill, New York, 2002.

E. Segrè, *From Falling Bodies to Radio Waves*, Freeman, New York, 1984.