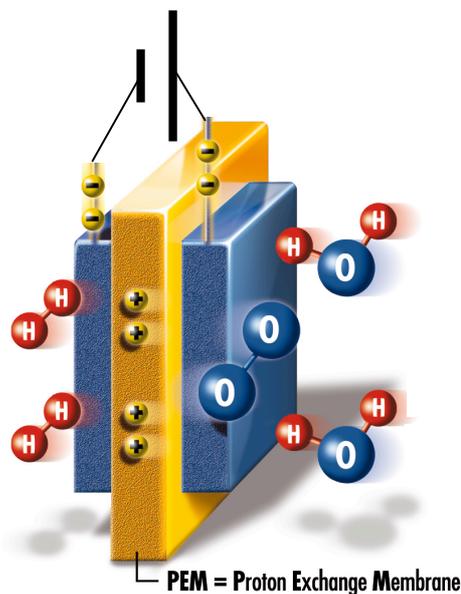


4ª sessão de preparação para a EUSO2010

Célula de combustível PEM



1 OBJECTIVO

A electrólise é um processo electroquímico no qual uma corrente eléctrica contínua (DC: *direct current*) promove a separação de elementos de uma substância, o que, espontaneamente, não ocorreria. A corrente é estabelecida por uma diferença de potencial (tensão) aplicada entre 2 eléctrodos designados por cátodo e ânodo. Entre o cátodo e o ânodo existe um material electrólito que, por conter iões livres (transportadores de carga), é condutor.

A água pode ser separada em hidrogénio e oxigénio numa célula de combustível (*fuel cell*) reversível do tipo PEM. Este acrónimo provém do material electrólito utilizado na célula – um polímero – e significa membrana de electrólito polimérico (*polymer-electrolyte-membrane*).

Numa PEM a componente central é o polímero condutor de protões (iões H^+), uma estrutura semelhante à do teflon à qual se ligam grupos de ácido sulfónico (SOH_3). A membrana polimérica é revestida com uma camada de material catalizador (Platina) de cada um dos lados. Estas camadas são os eléctrodos da célula. Quando a membrana está molhada o ácido sulfónico dissocia e conseqüentemente a membrana torna-se condutora de protões. Assim, os iões H^+ (catiões) possuem grande mobilidade na membrana mas os aniões não podem passar.

As PEM podem operar:

- no modo de carga: faz-se percorrer a célula por uma corrente que vai ser responsável pela electrólise da água, originando-se H_2 (e O_2).

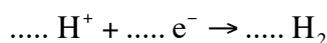
- no modo de descarga: H₂ (combustível) e O₂ combinam-se no interior da célula para originar H₂O. Durante o processo liberta-se energia.

No **modo de carga** (electrolizador), quando uma tensão superior a determinado valor limite é aplicada entre os eléctrodos, ocorre a decomposição da água (a tensão de decomposição da água: 1,23 V):

- no **ânodo** (eléctrodo positivo, à direita na figura 1) a água é oxidada, libertando-se oxigénio, prótons e electrões livres. O oxigénio é libertado neste eléctrodo onde pode ser recolhido. Os prótons migram através da membrana para o cátodo. A reacção que ocorre **no ânodo** é:



- **no cátodo** (eléctrodo negativo, à esquerda na figura 1), a corrente de electrões proveniente do circuito externo, reduz os prótons a hidrogénio:



Parte da energia que foi fornecida à célula fica armazenada no gás produzido. A restante energia corresponde a perdas que ocorrem por exemplo devido às características particulares dos eléctrodos (que implicam a aplicação de tensões mínimas superiores às teoricamente necessárias - “*overvoltages*”), à resistência interna da membrana e à difusão dos gases no interior da membrana.

ACERTAR AS EQUAÇÕES QUÍMICAS ANTERIORES.

Quantos electrões provenientes do circuito externo são necessários para produzir no cátodo uma molécula de H₂?

No **modo de descarga** (produção de energia) fornece-se O₂ ao cátodo (proveniente por exemplo do ar) enquanto o ânodo recebe hidrogénio (obtido numa célula de combustível a operar em modo de carga ou obtido a partir de combustíveis fósseis).

ESCREVER E ACERTAR AS EQUAÇÕES QUÍMICAS CORRESPONDENTES AO MODO DE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL:

Reacção que ocorre no cátodo:

Reacção que ocorre no ânodo:

Eficiência energética

Em geral usamos um sistema tendo em vista determinado objectivo. A energia útil, $E_{\text{útil}}$, é parte da energia fornecida ao sistema, $E_{\text{fornecida}}$, que reverte a favor do nosso objectivo ou, por outras palavras, que fica armazenada no produto do sistema que é do nosso interesse.

A **eficiência energética**, η , de um sistema em geral, é a razão entre as energias útil, $E_{\text{útil}}$ e a fornecida $E_{\text{fornecida}}$ num mesmo intervalo de tempo: $\eta = \frac{E_{\text{útil}}}{E_{\text{fornecida}}}$. Como a potência, P , é a energia produzida por unidade de tempo, podemos também escrever $\eta = \frac{P_{\text{útil}}}{P_{\text{fornecida}}}$.

As células de combustível oferecem altas eficiências. Células individuais podem ser facilmente associadas para obtenção de tensões de output mais elevadas.

Eficiência de Faraday

Em 1832 Faraday verificou que numa electrólise existe uma relação entre a carga, q , fornecida pela fonte (uma corrente contínua de intensidade I transporta num tempo t a quantidade de carga $q = I t$) e o número de moles de uma substância formada durante a electrólise:

$$n = \frac{1}{F} \frac{q}{z},$$

onde z representa o número de moles de electrões transferidos para que uma mole da substância se forme e F é a constante de Faraday que tem o valor $F = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$. Esta lei é habitualmente designada por lei de Faraday para a electrólise.

Usando a equação dos gases perfeitos

$$PV = n RT ,$$

onde P é a pressão atmosférica (em condições normais com o valor de 100 kPa), T a temperatura expressa em K ($0^\circ\text{C} \approx 273\text{K}$) e $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ (a constante dos gases perfeitos).

e a lei de Faraday para a electrólise é possível prever o volume de H_2 e de O_2 que se formará na electrólise da água em função da corrente, I , fornecida pela fonte e do tempo, t , de electrólise:

- **A EXPRESSÃO CORRESPONDENTE À PRODUÇÃO DE H_2 DURANTE A ELECTROLISE É:**

$$V_{\text{H}_2} = \frac{I \times t}{2 F} \frac{RT}{P}$$

- **ESCREVER A EXPRESSÃO CORRESPONDENTE À PRODUÇÃO DE O_2 DURANTE A ELECTROLISE:**

$$V_{\text{O}_2} =$$

2.2 Eficiência energética e eficiência de Faraday

O objetivo de usar a célula de combustível no modo electrolizador é produzir Hidrogénio (também se produz Oxigénio mas este gás existe em razoável abundância para que nos preocupemos em “como produzi-lo!”). Assim, para determinar a eficiência energética da célula neste modo de funcionamento devemos conhecer: a energia fornecida à célula pela fonte de tensão e a energia armazenada no Hidrogénio produzido.

Procedimento:

- Estabelecer uma tensão entre o valor superior à determinada no ponto anterior e inferior ao máximo tolerado pela célula.
- Encher os tanques de água de acordo com as instruções do manual da célula. Manter a produção de gás durante alguns minutos antes de começar a experiência.
- Registrar na tabela II a tensão, U , a corrente, I e o tempo, t (medido num cronómetro), para os volumes das graduações principais dos tanques de gás que também deve indicar na tabela II.
- Pare antes do depósito de H_2 estar cheio. Compare os volumes de H_2 e de O_2 produzidos:

Tabela II

U / V	I / A	t / s	V_{H_2} / cm^3	V_{O_2} / cm^3

ANALISE DOS RESULTADOS:

Considere os valores registados na tabela II. Representar graficamente o volume de hidrogénio produzido ΔV_{H_2} em função do tempo de electrólise Δt . Ajustar o gráfico a uma recta, $y=mx+b$, e determinar os seus parâmetros:

$$m =$$

$$b =$$

A partir do gráfico determinar em cm^3/s a taxa a que o H_2 se forma:

$$\frac{V_{H_2}}{t} =$$

Tendo em conta que:

- A quantidade máxima de energia que pode ser extraída de uma mole de H₂ é 286000 J¹.
- Uma mole de H₂ (6 × 10²³ moléculas) ocupa 24 ℓ (à temperatura ambiente normal de 25°C e à pressão atmosférica normal de 100 kPa).

Determine a eficiência energética do electrizador para a potência de funcionamento a que se refere tabela II.

$$P_{fornecida} =$$

$$P_{útil} =$$

$$\eta =$$

Determinar a eficiência de Faraday para a célula no modo de carga:

$$\eta_{Faraday}^{carga} =$$

3 MODO DE DESCARGA (PRODUÇÃO DE ENERGIA)

3.1 Características corrente-tensão e curva de potência da PEM

- Comece por produzir os gases utilizando a célula no modo de electrólise durante alguns minutos.
- Com os depósitos cheios de gás e o interruptor da célula aberto (para evitar consumo de gás), ligar uma resistência variável em série com a célula de combustível. Introduzir no circuito um amperímetro para medir a corrente fornecida pela célula à resistência.
- Na tabela IV registe a tensão da célula em circuito aberto. Para valores da resistência cada vez menores meça os valores da tensão e da corrente. Deixe passar cerca de 20 s entre medições consecutivas. Registrar na tabela IV a tensão, U , a corrente.
- No final das medições calcule a potência e preencha a última coluna da tabela IV com os valores calculados.

^{1 1} Esta energia é a libertada aquando da combustão do H₂ e inclui a energia de que o vapor de água que se produz contém. Segundo a Wikipédia este valor (Gross calorific value) é 286000 J/mol.

Tabela IV

R / Ω	U / V	I / A	P/W (calculada)

Como varia a potência fornecida pela fonte em função da corrente (ou da resistência)? Faça os gráficos

2.2 Eficiência energética e eficiência de Faraday

- Produza novamente o hidrogénio necessário para encher os tanques de gás.
- Escolha um valor de resistência a ser percorrido pela corrente gerada pela célula. Registe o valor
- Preencha a tabela V para os valores correspondentes a alguns volumes lidos na graduação principais do tanque de Hidrogénio e o tempo t correspondente medido num cronómetro.

R = _____

V_{H_2} / cm^3	t / s	U / V	I / A	P/W (calculada)
Valores médios:				

ANALISE DOS RESULTADOS:

Tendo em conta que a energia mínima libertada durante a combustão do hidrogénio é $10,8 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, calcule a eficiência energética da célula de combustível:

$$\eta =$$

Determinar o rendimento de Faraday da célula neste modo de operação:

$$\eta_{Faraday}^{carga} =$$