

O Metanol e as Células de Combustível

Inês Fonseca ^a

Introdução

O princípio de funcionamento das células de combustível foi experimentalmente demonstrado por Sir William Grove ¹ já em 1839 quando os níveis de poluição sonora e atmosférica não haviam ainda atingido os valores elevados que hoje são detectados, particularmente em meios urbanos e áreas industriais.

Efectivamente William Grove observou que da electrólise de uma solução aquosa de H_2SO_4 com electrodos de Platina resultava O_2 e H_2 electroquimicamente activos, originando uma célula com o potencial de 1 V, em circuito aberto. Contudo, a densidade de corrente produzida era tão pequena que a referida célula não teve qualquer utilidade prática. Porém a ideia estava lançada: *é possível transformar directamente energia química em energia eléctrica, utilizando como combustíveis electroquímicos o H_2 e o O_2 do ar, sem produzir ruído, nem poluição atmosférica.*

Células H_2/O_2

Na figura 1 representa-se esquematicamente uma célula de H_2/O_2 (ar).

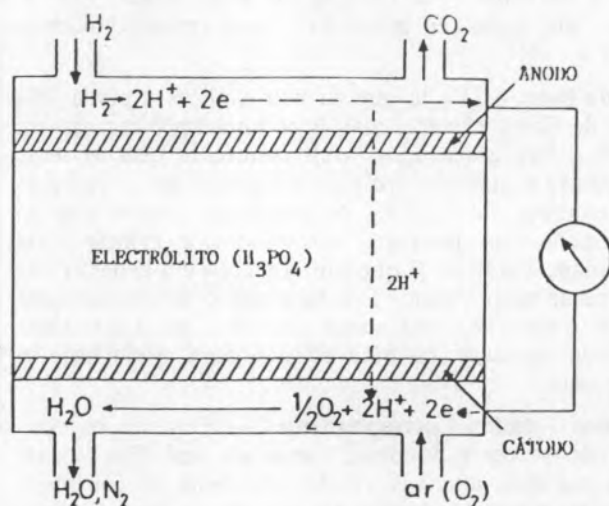


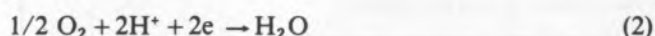
Fig. 1

Representação esquemática de uma célula de combustível.

O H_2 funciona como combustível anódico e o O_2 como combustível catódico, de acordo com as reacções descritas por,



e



ou ainda,



Sendo a Energia de Gibbs associada ao processo (3) negativa resulta naturalmente produção espontânea de energia eléctrica (fluxo de electrões), quando os dois electrodos (ânodo e cátodo) forem ligados a uma circuito exterior.

A força electromotriz da célula descrita por (1) e (2), admitindo um comportamento reversível do sistema, deverá ser de aproximadamente 1 V. Contudo, tal só se verifica na prática para temperaturas $>150^\circ C$.

Como produto da reacção química que origina a corrente eléctrica tem-se apenas H_2O (reacção 3), o que significa que as referidas células são meios potenciais de produção de energia eléctrica, sem produção de ruído, nem emissão de gases poluentes, constituindo uma forma de energia «limpa». As *combustões* são aqui substituídas por *processos de electrodo*. A célula só consome combustível quando fornece corrente eléctrica ao exterior.

Porque não há perdas inerentes ao ciclo de Carnot, uma célula de H_2/O_2 deveria, pelo menos em teoria, atingir eficiências da ordem de 96%. Contudo, tais níveis de eficiência são, ainda hoje, inatingíveis, como se pode concluir da Tabela 1. Porém, os valores já atingidos (38%-55%) são promissores, quando comparados com as eficiências globais das estações piloto de carvão (40% de eficiência), geradores eléctricos a diesel (28%) ou ainda, motores a gasolina (12%).

O H_2 é um combustível óptimo por reagir de um modo eficiente, a temperaturas próximas da ambiente, em particular nos substratos Platina/«Negro de Platina»; porém é um gás e como tal, difícil de transportar. Assim, ou é armazenado criostaticamente no estado líquido (tal como aconteceu nas missões Apollo), ou é armazenado em cilindros de transporte difícil e perigoso, já que o H_2 é um gás facilmente inflamável.

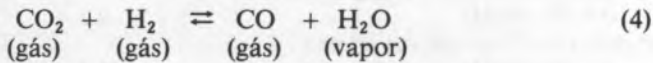
TABELA 1
Parâmetros característicos de células de combustível

Combustíveis	Electrólito	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Potencial de célula (V)	Eficiência (%)
H_2 -ar	$H_2SO_4(aq.)$	200	0,65	43
H_2 - O_2	$KOH(aq.)$	400	0,8	55
CH_3OH -ar	$H_3PO_4(aq.)$	50	0,5	38

^a Dep. de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa CECUL — Rua da Escola Politécnica, 58, 1294 LISBOA CODEX.

Os Hidrocarbonetos como alternativa ao H₂

Os hidrocarbonetos naturais surgem então como combustível anódico para substituir o H₂ nas células de H₂/O₂. Os hidrocarbonetos por reacção com água, na presença de bons catalisadores e a temperaturas elevadas ($t > 750^{\circ}\text{C}$) produzem uma mistura gasosa rica em H₂. A referida mistura contém porém, CO₂ e algum CO, este resultante do equilíbrio,

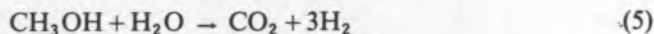


A concentração em CO na mistura, é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura a que decorre a transformação do hidrocarboneto. A presença de CO₂ e CO na mistura implica a eliminação de CO e também a substituição dos electrólitos alcalinos por electrólitos ácidos de modo a obviar a formação de carbonatos (produtos não desejáveis!).

Ao substituir-se o electrólito alcalino por um ácido, os materiais de eléctrodo poderão ter que ser substituídos por outros mais resistentes à corrosão, e em princípio mais caros. A operação de eliminação do CO tem que ser introduzida no processo, já que este conduz à perda de actividade do substrato. A inclusão daquela operação torna necessariamente o sistema mais complexo e dispendioso. O processo como um todo envolve pelo menos 3 reactores a funcionar a temperaturas bastante diferentes, respectivamente, 750°C ; $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ e $250\text{--}155^{\circ}\text{C}$.

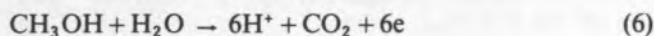
O Metanol como combustível alternativo aos Hidrocarbonetos

O metanol, derivado em grande parte do gás natural pode ser facilmente convertido em H₂ e CO₂, de acordo com a reacção descrita por,



A reacção decorre a temperaturas não muito elevadas ($250\text{--}400^{\circ}\text{C}$) desde que seja utilizado um catalisador apropriado.

De acordo com (5) não há produção de CO, pelo que a etapa de purificação da mistura é naturalmente eliminada. O metanol apresenta-se como um combustível líquido e solúvel em meio aquoso à temperatura ambiente. Em solução aquosa o Metanol origina por via electroquímica iões H⁺, de acordo com a reacção descrita por,



Diferentes protótipos de células utilizando como combustível anódico o Metanol, têm sido fabricadas numa tentativa de otimizar as suas características e de as tornar competitivas. Contudo, o preço de produção não é ainda competitivo, o que não invalida a sua utilidade e aplicação em vários domínios, mais que não fosse pelo facto de serem agentes não poluentes.

A tabela 2 sumariza algumas das características de dois protótipos de células que utilizam o metanol como combustível anódico. Um número apreciável de sistemas piloto com capacidade de vários KW tem sido testado, em especial no Japão e nos E.U.A, tendo provado funcionar bem e com tempos de vida a excederem as 10 000 h.

TABELA 2
Características de dois protótipos de células que utilizam o Metanol como combustível anódico

Fabricante	Electrólito	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ânodo	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Potencial (V)
Shell Res. Ltd.U.K.	KOH	65	Plástico poroso PVC (5 μ), superfície metalizada com Ag e activada com Pt 1 mg cm ⁻²	60	0,6-0,7
Esso Res. & Eng. Co.U.S.A.	3.7M H ₂ SO ₄ + 0,75M CH ₃ OH	60-80	20 mg de Pt/cm ⁻² de Tântalo	40	0,4

Contudo, um certo número de problemas carece de solução, para que as referidas células atinjam sucesso comercial. Os parâmetros a otimizar dependem dos fins a que se destinam as células, como se pode concluir de apenas dois exemplos que a Tabela 3 apresenta.

TABELA 3
Especificações exigidas para as células de combustível de acordo com a sua possível aplicação

	Tracção de um automóvel	Auxiliar do funcionamento do coração «Pacemaker»
V _{cel}	90-400 V	1-3 V
Capacidade	10-20 KAh	0.5 KAh
Tamanho	0.1-0.5 m ³	alguns cm ³
Temperatura	250-313 $^{\circ}\text{K}$	310 $^{\circ}\text{K}$
Custo	menor ou equivalente à gasolina	pouco importa

Há porém, parâmetros que seja qual for a aplicação interessa otimizar, nomeadamente:

- (i) potencial ou «tensão» da célula, V_{cel}
- (ii) densidade de corrente, i_{max}
- (iii) eficiência efectiva e
- (iv) custo.

A optimização de qualquer dos parâmetros interfere com os outros, dada a sua interdependência.

A Tabela 4 indica a meta a atingir na optimização.

TABELA 4
Valores já obtidos e a obter para uma optimização das células de combustível

	Valores já obtidos	Valores a obter
V _{cel}	0,6 a 0,85 V	1,2 a 1,4 V
i _{max}	50 a 150 mA cm ⁻²	200-500 mA cm ⁻²
Eficiência	35 a 47 %	80 a 100 %

Os esforços iniciados nos anos 60 neste domínio continuam hoje a merecer a dedicação de equipas de investigadores quer a nível de investigação fundamental dirigida, quer a nível de estações piloto.

A Comissão das Comunidades Europeias iniciou recentemente um projecto que visa o desenvolvimento das

células de combustível de metanol/ar, como parte do programa «Non Nuclear Energy Research and Development». Os objectivos a atingir são uma potência de 500 W/cm² com um catalisador em que a dispersão do metal nobre seja 1 mg cm⁻² para uma temperatura de funcionamento de 65° C.

Oxidação Anódica do Metanol

Em aplicações industriais interessa obter densidades de corrente elevadas (pelo menos > 100 mA cm⁻²), com sobrepotenciais pequenos, idealmente próximos do potencial reversível. Interessa pois estudar a cinética dos processos de eléctrodo, de modo a torná-los mais rápidos e eficientes, o que significa reduzir o sobrepotencial e/ou aumentar a densidade de corrente. Por outro lado, interessa também procurar substratos (eléctrodos), em que o processo mantenha as características cinéticas ideais a um custo mais baixo. Em geral, os processos que vimos referindo só ocorrem a uma velocidade apreciável a temperaturas baixas, quando o substrato é a Platina ou um metal «nobre» como se conclui da análise da Tabela 5.

TABELA 5
Efeito do substrato nos parâmetros cinéticos da oxidação electroquímica do metanol

Substrato	i _o [*] (A cm ⁻²)	Inclinação de Tafel/V ⁻¹
Pt-Fe	1 × 10 ⁻⁴	0.103
Pt-Ni	5 × 10 ⁻⁵	0.109
Pt-Co	3.2 × 10 ⁻⁶	0.084
Pt-Pb	1.0 × 10 ⁻⁶	0.085
Pt	5 × 10 ⁻⁸	0.066

* i_o representa a densidade de corrente de troca para η=0, ou seja, para E = E_{rev}.

Uma das razões que certamente contribui para que a cinética do processo descrito por (6) seja lenta e o sobrepotencial elevado, é o facto de o processo envolver vários passos, de modo a trocar os 6 electrões. Há pois, que conhecer o mecanismo conducente aos produtos finais, identificar as espécies intermediárias de modo a concluir sobre como modificar o substrato transformando-o num bom catalisador do processo global. De um modo análogo se deve proceder em relação ao processo catódico de redução do O₂, já que

V_{célula} = E_{rev}^c - E_{rev}^a - |η_a| - |η_c| - (IR)_{célula}.

Interessa pois minimizar quer o sobrepotencial anódico η_a, quer o catódico η_c, bem como a queda Óhmica IR. A diminuição da parcela IR é conseguida à custa de:

- selecção do electrolito (condutibilidade elevada, de modo a reduzir R)
- separadores quando existirem de resistência baixa, e
- design convenientemente estudado.

A literatura apresenta depois dos anos 70 resultados de projectos de investigação sobre a oxidação do metanol em diferentes substratos como por ex. ligas metálicas em vez de apenas Pt²⁻³, ou mais recentemente o substrato Pt modificado pela deposição de adatomos de metais, como o Ru, o Sn e o Ge^{4,5}, ou ainda outros como o Bi, Cd, Tl ou Pb⁶⁻⁸. O efeito catalítico referente à oxidação «anódica» do metanol, conseguido com a adição de pequenas quanti-

dades de iões metálicos, é demonstrado pelas curvas I-E da fig. 2 e pelos valores da Tabela 6.

TABELA 6
Efeito da adição de iões metálicos na oxidação do Metanol (ref. 7)

Sistemas	10 ¹⁰ i _o /A cm ⁻²
Pt/CH ₃ OH 0.15M + 0,2M NaOH	2.8
Pt/Tl ⁺ (1 × 10 ⁻⁶ M) + CH ₃ OH 0.15M + 0,2M NaOH	7.5
Pt/HPbO ₂ ⁺ (5 × 10 ⁻⁶ M) + CH ₃ OH 0,15M + 0,2M NaOH	9.2
Pt/Bi ³⁺ (1 × 10 ⁻⁶ M) + CH ₃ OH 0,15M + 0,2M NaOH	36.9

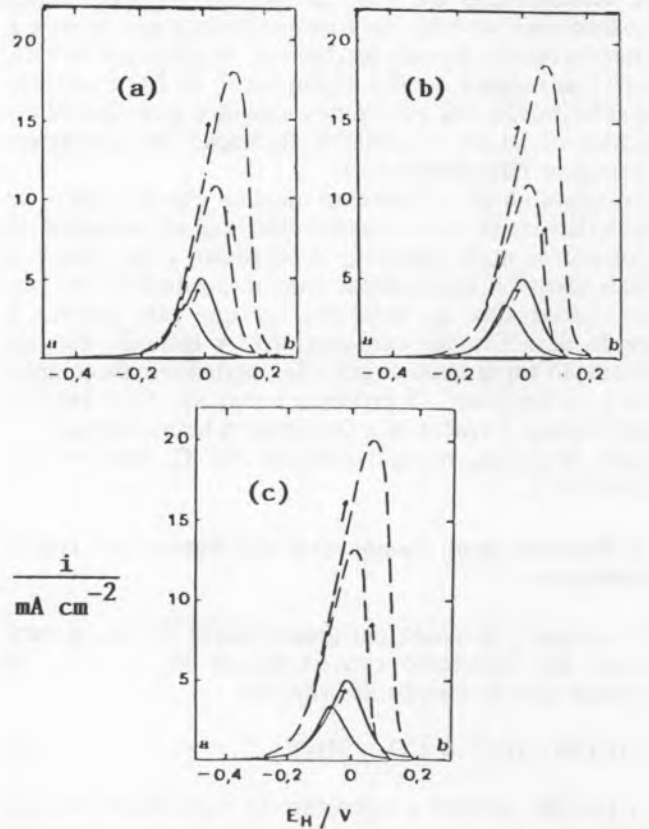


Fig. 2
Voltamogramas cíclicos do metanol em Pt na ausência (—) e na presença (---) de:
(a) 10⁻⁶M TiClO₄; (b) 5 × 10⁻⁶M Pb(ClO₄)₂;
(c) 10⁻⁶M Bi(ClO₄)₃. v = 50 mV s⁻¹ (ref. 7).

As curvas da fig. 2 mostram bem o aumento da densidade de corrente, para um mesmo valor de potencial conseguido com a adição dos referidos iões metálicos sendo o efeito particularmente significativo para E = OV vs E.N.H. Os diferentes substratos têm actividade catalítica diferente, já que para um mesmo sobrepotencial (η=0) produzem densidades de corrente i_o bastante diferentes. O papel da electrocatálise, neste contexto é compreender as razões e os factores que determinam essas diferenças de actividade catalítica, de modo a fabricar eléctrodos económicos e com uma capacidade elevada de produção de energia/por grama de catalisador e por dólar. Também no nosso laboratório e no domínio da Electrocatalise estão em curso estudos sobre a oxidação electroquímica do Metanol em Pt modificada por adatomos. Só a importância que o Metanol ganhou como combustível pode justificar o investimento que continua a

ser feito pelos países mais ricos, na montagem e aperfeiçoamento de mais estações produtoras de Metanol a partir do gás natural quando a produção, pelo menos de momento, é superior à procura no mercado.

REFERÊNCIAS

1. W.R. Grove, Phil. Mag., **14**, 127 (1839).
2. B.D. Nicol, J. Electroanal. Chem., **118**, 71 (1981).
3. W. Vielstich, Abstracts of the 36th ISE Meeting, Salamanca (1985).
4. M. Watanabe and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., **60**, 267 (1975); Ibid., **61**, 429 (1976); Ibid., **209**, 157 (1986).
5. Yu. B. Vassilev, V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova and A.A. Mikhailova, J. Electroanal. Chem., **97**, 63 (1979).
6. B. Beden, F. Kardigan, C. Lamy, and M. Leger, J. Electroanal. Chem., **127**, 85 (1981).
7. G. Kokkinidis and D. Janna Koudakis, J. Electroanal. Chem., **153**, 185 (1983).
8. G. Kokkinidis and G. Papanastasion, J. Electroanal. Chem., **221**, 175 (1987).



SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE SERVIÇO ESCOLHA - EFICIÊNCIA

PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º
TEL. (01) 259 44 62 - 259 46 15

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P