

Pile electrice

Alături de curentul electric furnizat industriilor de centralele termo- și hidroelectrice, o cantitate importantă de curent este furnizată tehnicii moderne de sursele chimice de curent. Acestea sunt pilele galvanice (elemente galvanice) prin care se înțeleg acele dispozitive care transformă energia chimică în energie electrică. Ele reprezintă un lanț electrochimic constituit din doi conductori electronici (metale, grafit), reuniți prin unul sau mai mulți conductori ionici (electroliti).

Componentele principale ale unei pile sunt cei doi electrozi ai ei. Prin electrod se înțelege, când este vorba de o pila, un conductor electric împreună cu electrolitul din jurul său. Electrozii sunt în contact electric, în interiorul pilei, prin electrolitul lor; când sunt uniți, în exteriorul pilei, printr-un conductor electric, prin acesta trece un curent electric de la electrodul negativ la cel pozitiv.

Scurt istoric

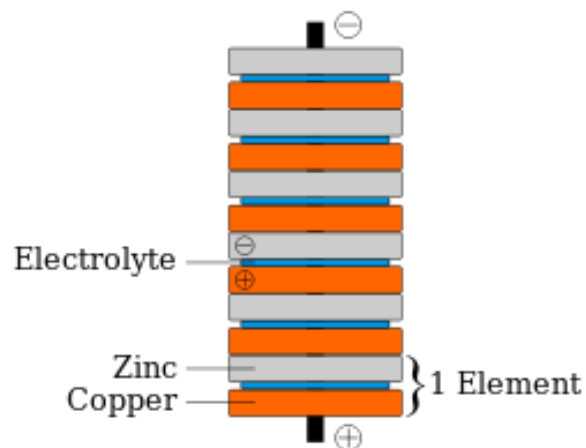
Galvani a observat (în 1789) că un picior de broască (în scopul unor experimente fiziologice) și atârnat de un nerv, prin intermediul unui carlig de aramă, de un grilaj de fier, suferă o contracție a mușchilor când vine în contact cu fierul.

Volta a arătat, mai târziu, că excitația nervoasă, care comandă contractia musculară, este declanșată de un curent electric ce ia naștere între cele două metale în contact cu un electrolit. În experiența celebră a lui Galvani, soluția de electrolit era chiar sucul din nervii și mușchii broastei.

Prima pila electrică, al cărei autor este chiar Volta, se compunea dintr-o vergea de cupru și una de zinc, scufundate în acid sulfuric diluat. Mai târziu s-a dat pilelor electrice forma unui teanc de discuri de zinc, cupru și carton imbibat cu o soluție de clorură de amoniu. Mai multe perechi de discuri Zn-Cu, despărțite prin discuri de carton imbibat cu electrolit, se așezau astfel încât la baza se afla un disc de zinc, iar la varf un disc de cupru, care constituiau polii pilei. Aceste pile se polarizau repede, încetând să mai producă curent electric.

Existența unei relații între energia reacției chimice din pila și energia electrică produsă de aceasta a fost recunoscută de lordul Kelvin în 1851. Relația termodinamică dintre aceste două forme de energie a fost stabilită de Helmholtz (1882) și de Nernst (1889).

Până la răspândirea dinamului electric, pilele de diverse feluri au fost singurele surse de curent electric cunoscute. Ele au servit, de exemplu, lui Davy și lui Faraday, în lucrările lor fundamentale.



Clasificare pile electrochimice:

- Pile primare
- Pile secundare
- Pile de combustie

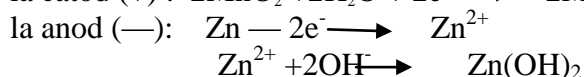
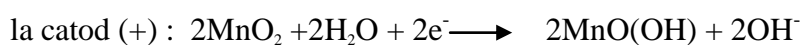
Pile electrochimice primare

Pilele electrochimice primare se caracterizează prin faptul că energia electrică se produce pe seama unor reactanți ce se găsesc în pilă în cantitate limitată, iar regenerarea lor prin electroliză, nu are loc.

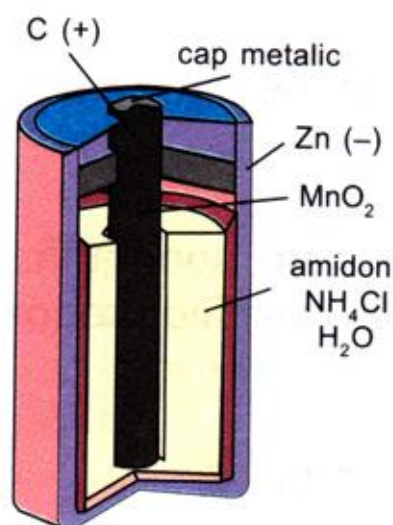
Pila Leclanche este cea mai răspândită pilă primară (uscată). Lanțul electrochimic al pilei este:



Anodul este confecționat dintr-un cilindru de zinc, iar catodul, din cărbune învelit într-un sac de panză, ori introdus într-un vas de porțelan poros, în care se găsește amestec de MnO_2 și negru de fum. Electroliul este o soluție apoasă de NH_4Cl sau KOH , trecută sub formă de pastă, cu amidon și făină de grau. Pentru a evita consumarea electrodului de zinc, în urma acțiunii corozive a atmosferei, el se izolează cu un ambalaj de masă plastică. Reacțiile care au loc în pilă se prezintă prin ecuațiile:



Reacția globală este:



Pila Leclanche

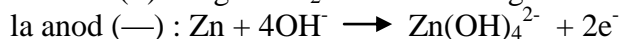
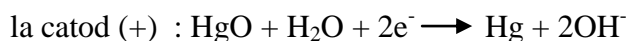
Pila are o f.e.m. de 1,5 - 1,6 V. Capacitatea ei este, pentru cele de buzunar, de 2A/h. Pila Leclanche prezintă o mare importanță economică care provine din simplitatea manipulării și ușurința transportului ei; volumul pilelor aflate în uz variază între 0,1 cm³ și 1 m³, ceea ce corespunde unor capacități disponibile variind între ordinul mAh și 10⁴ Ah și unor puteri cuprinse între câțiva μW și câțiva MW.

Aria utilizării lor este extinsă acoperind domenii extrem de diferite : alimentarea bateriilor de buzunar, a aparatelor de radio și televizoarelor tranzistorizate, a instalațiilor de semnalizare etc.

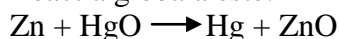
Pila cu oxid mercuric este pila la care anodul este format din pulbere de zinc amalgamată, iar masa activă la catod, din oxid roșu de mercur și cărbune: pila are la bază sistemul:



Reacțiile ce se desfășoară la cei doi electrozi sunt:



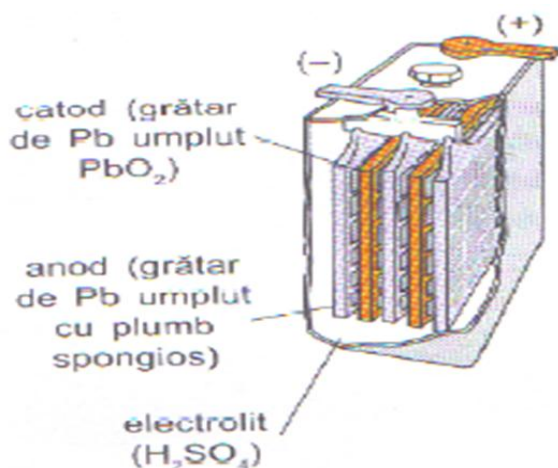
Reacția globală este:



Aceste pile se comercializează în formă de pastilă sau în formă de nasture. Costul relativ ridicat și fabricarea mai dificilă, limitează utilizarea lor pentru domenii foarte restrânse.

Pentru alimentarea unor aparate medicale (dispozitive auditive, stimulatori cardiace și altele), minicalculatoare, ceasuri fără angrenaje mecanice etc, s-au realizat unele elemente galvanice primare, tip nasture, cu o durată lungă de conservare și funcționare, cum sunt: pilele Li-Ag₂CrO₄, care după 53 luni pierde 10% din capacitate, pilele Li-CuFe₂ cu electrolit organic și pilele cu electroliți solizi de tipul Ag₃SI sau MAg₄I₅, unde M = K, Rb, care au o durată de funcționare de 10 - 20 ani.

Pile electrochimice secundare (acumulatoare)



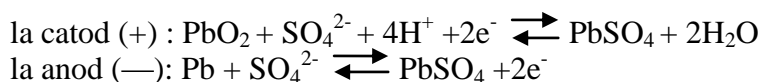
Pilele secundare (acumulatoarele) sunt acelea în care partenerii de reactive consumați în timpul producerii energiei electrice (descărcare) se pot reface cu ajutorul unui proces de electroliză, numit încărcare.

În practică se utilizează frecvent, acumulatoarele, întrucât sunt capabile să înmagazineze energie electrică care apoi, poate fi utilizată în diferite situații.

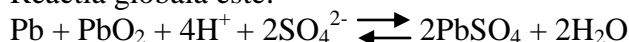
Acumulatorul cu plumb este o pila cu electrolit lichid realizat pentru prima oară, în anul 1859, de inginerul francez Gaston Planté.

Electrodul negativ este format dintr-un gratar de plumb cu ochiurile umplute cu plumb spongios, iar electrodul pozitiv este construit tot dintr-un gratar de plumb cu ochiurile umplute cu dioxid de plumb. Electrolitul este acid sulfuric de concentratie 38% ($\rho = 1,29 \text{ g/cm}^3$) pentru acumulatorul incarcat.

In timpul functionarii acumulatorului, când acesta debiteaza curent electric, la cei doi electrozi au loc procesele care pot fi reprezentate prin ecuatiile:



Reactia globala este:

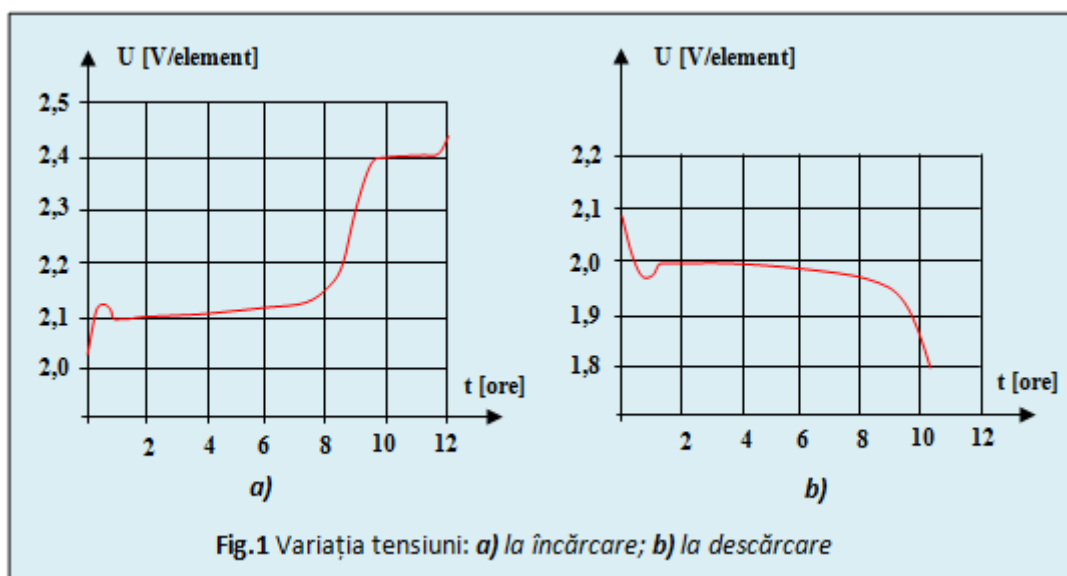


La ambii electrozi se formeaza PbSO_4 insolubil, care adera la placi si se sulfataza. Granulele fine de PbSO_4 formate initial se maresc in timpul functionarii, astfel incat randamentul acumulatorului scade.

Se poate constata daca un acumulator este incarcat sau nu prin masurarea concentratiei acidului sulfuric, mai precis prin determinarea densitatii solutiei.

Acumulatorile cu plumb dau o tensiune de 2,01 — 2,06 V, rămînînd la sarcina normală, aproape invariabilă, în timpul funcționării. Cand tensiunea scade (la 1,8 V) acumulatorul trebuie încărcat, altfel se degradează.

Acumulatorul poate fi reincarcat prin conectarea acestuia la o sursa de curent continuu astfel incat curentul debitat de sursa sa aiba sens opus celui debitat de acumulator; la electrozi se produc astfel reactiile inverse celor indicate.



Scurtcircuitele în interiorul acumulatorului provoacă descărcarea inutilă a ambelor feluri de plăci. Diferitele acțiuni locale, chimice, ca atacarea plăcilor de către impuritățile aflate accidental în electrolit, atacarea plumbului de către acidul sulfuric din electrolit, densitatea și temperatura necorespunzătoare ale electrolitului, provoacă procesul de autodescărcare a acumulatorului. Există și acțiuni locale cu caracter electrochimic, prin constituirea de elemente galvanice parazitare care produc curenți locali și duc la autodescărcări (sulfatări, coroziune etc).

Bateria plumb-acid, care este alcatuita din trei sau sase celule conectate in serie, e folosita la automobile, avioane si alte vehicule. Marele avantaj al sau este ca poate furniza un curent puternic pentru a porni un motor; totusi, se consuma repede. Un astfel de acumulator are o viata de aproximativ patru ani. Produce aproximativ 2V pe celula. Recent, bateriile cu plumb cu o viata de la 50 pana la 70 de ani au fost construite pentru aplicatii speciale.

Bateria Edison

Un alt acumulator mult folosit este bateria alcalina sau bateria nichel - fier, dezvoltata de inventatorul american Thomas Edison în 1900. Electroful negativ este din fier, cel pozitiv din oxid de nichel iar electrolitul este o solutie de hidroxid de potasiu. Are dezavantajul de a emana hidrogen in timpul încarcarii.

Aceasta baterie este folosita în principal in aplicatii în industria grea. Bateria Edison functioneaza bine timp de 10 ani si produce circa 1.15V.

O baterie alcalina similara bateriei Edison este celula nichel-cadmiu sau **bateria de cadmiu**, în care electroful de fier este înlocuit cu unul din cadmiu. Functioneaza timp de 25 de ani si produce circa 1.15 V.

Bateriile solare

Bateriile solare produc electricitate printr-un proces de conversie fotoelectrica. Sursa energiei este o substanta semiconductoare fotosensibila precum un cristal de silicon caruia i s-au adaugat impuritati. Cand cristallul este atins de lumina, electronii sunt captati de pe suprafata cristallului si migreaza catre suprafata opusa. Acolo sunt colectati ca un curent de electricitate. Bateriile solare au o viata foarte lunga si sunt folosite in special in satelittii artificiali ca o sursa de electricitate pentru a opera echipamentul de la bord.

Acumulatorul alcalin are fata de cel cu plumb urmatoarele avantaje :

- durata de serviciu mare
- etansietate si rezistenta la socuri mecanice mare
- are densitate energetica superioara

Aceste acumulatori au tensiunea pe element cuprinsa între 1,3 - 1,5 V iar descarcarea se face pana la limita de 1V.

Utilizarea acumulatorilor

- in instalatii fixe - ca baterii de rezerva pentru : iluminatul de siguranta ; iluminat si comanda in instalatiile unde alimentarea cu energie trebuie asigurata continuu
- (spitale , centarile telefonice , centrale electrice , centrale CFR , camere de comanda etc.)
- in instalatii mobile - autovehicule (pentru demaraj si iluminat) ; vagoane de calatori , avioane , vapoare , submarine (iluminat de siguranta) ; lampi portabile ; aparate portabile ; electrocare si electrostivuitoare ; microcalculatoare , ceasuri electrice , etc .

Pile electrochimice de combustie

Pilele de combustie sunt generatoare electrochimice capabile să convertească continuu energia chimică a unui combustibil în energie electrică și termică în absența unei reacții de combustie directă. Conversia energiei chimice în energie electrică se realizează pe baza unor

reacții electrochimice de oxidare care au loc în prezența unui combustibil gazos la anod și de reducere în prezența unui oxidant (oxigenul pur sau diluat— aer atmosferic) la catod .

Printre cei mai obișnuiți combustibili se menționează H_2 , CH_3OH , N_2H_4 , hidrocarburi, CO și alții.

Deși prima pilă de combustie a fost inventată în 1839 de W. R. Grove, evoluția acestor dispozitive a luat amploare în cursul anilor 60 ca urmare a dezvoltării programelor spațiale și mai ales după 1980 când s-au impus programe de realizare a tehnologiilor “curate” în fabricarea energiei sau utilizarea autovehiculelor.

Avantajele utilizării sistemelor energetice pe bază de pile de combustie sunt:

- produc curent electric continuu la tensiuni scăzute și intensități medii;
- nu produc poluarea mediului ambiant;
- funcționează fără vibrații sau zgomote, neavând elemente în mișcare etc.

Tipuri de pile de combustie

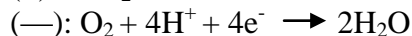
Electrolitul este elementul definitoriu care determină proprietățile principale, performanțele și temperatura de operare a pilei de combustie.

În funcție de tipul de electrolit se disting următoarele tipuri de pile de combustie:

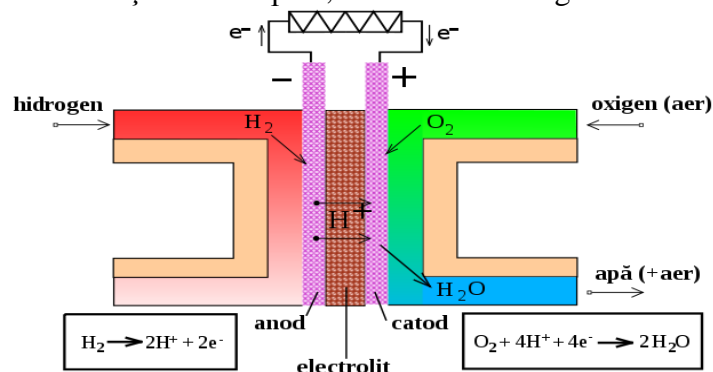
- Pile cu electrolit alcalin-AFC (Alkaline Fuel Cells) ;
- Pile cu electrolit acid fosforic – PFAC (Phosphorus Acid Fuel Cells) ;
- Pile cu electrolit de tip polimeri solizi –PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) ;
- Pile cu electrolit carbonați topiți-MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells) ;
- Pile cu electroliți oxizi solizi –SOFC (Solid Oxides Fuel Cells).

Pila hidrogen-oxigen (H_2-O_2) este cea mai bine studiată și mai răspândită; a servit ca sursă de energie electrică și apă, pe capsulele trimise în cosmos în cadrul proiectelor Gemini și Apollo.

Se precizează că hidrogenul care ocupă primul loc printre combustibilii utilizați în aceste pile, prezintă dezavantajul (în afară de pericolul inflamabilității) legat de imposibilitatea lichiefierii lui, ceea ce ridică probleme destul de dificile. În unele aplicații militare, acest dezavantaj a fost rezolvat prin folosirea hidrurii de litiu, care degajă hidrogen sub acțiunea apei. Reacțiile care au loc în pilă sunt următoarele :



Pilele se folosesc asamblate în baterii. Pe nava cosmică Gemini s-a folosit o baterie ce putea asigura 900—2000 W și furniza apă 0,56 //kWh de energie electrică.



Hidrogenul este combustibilul preferat pentru pilele de combustie deoarece asigură cel mai bun randament în energie electrică și nu produce emisii poluante.

Hidrogenul se poate obține din următoarele surse:

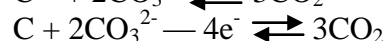
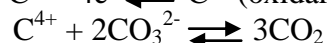
1. Din hidrocarburi:
 - Reformarea metanului cu vapori de apă
 - Oxidarea parțială a compușilor cu conținut mare de carbon (fracții petroliere reziduale, cocs, etc)
 - Din rafinării (flexicoking, reformare, dehidrogenare)
 - Piroliză
2. Din apă
 - Electroliza apei
 - Fotoelectroliza
 - Descompunerea termică
 - Fermentarea și fotosinteza biologică
3. Alte surse:
 - Gazeificarea cărbunilor sau a deșeurilor solide
 - Gazeificarea biomasei
 - Descompunerea metanolului, a amoniacului sau a apei
 - Pile de combustie regenerabile

În prezent fabricarea hidrogenului în cantități mari se realizează pornind de la combustibilii fosili. Folosirea surselor bazate pe combustibili fosili generează CO₂ care trebuie reținut fie prin diverse utilizări, fie prin sechestrare în caverne. Varianta folosirii electrolizei pentru obținerea H₂ devine atractivă în măsura în care energia electrică provine din surse economice (energie nucleară, energie solară sau eoliană) sau în momentele de exces de energie în rețelele de distribuție. Dacă energia electrică folosită la electroliză provine din surse de energie regenerabilă, (solară, geotermală, vânt, valuri) hidrogenul se obține fără emisii poluante. Utilizarea hidrogenului în pilele de combustie presupune fie transportul și stocarea acestuia la locul pilei, fie producerea acestuia în zona de utilizare.

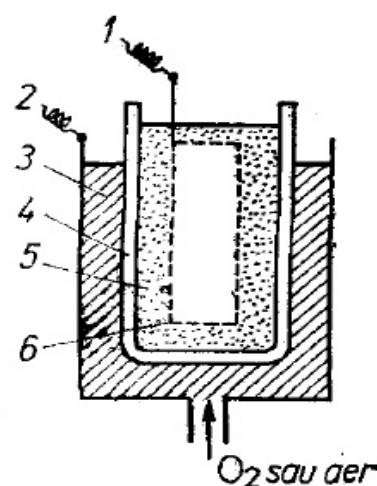
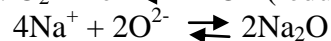
Pila Bischoff la care electrolitul este din Na₂CO₃ topit, anodul din cărbune, iar catodul din magnetită poroasă, înbibată cu oxigen sau aer (funcționează ca un electrod de oxigen), are un domeniu de utilizare mai restrans.

Folosirea de electrozi poroși este justificată prin aceea că aceștia oferă o suprafață de reacție, mult mărită, pe unitatea de volum. Reacțiile care au loc la electrozi, sunt:

la anod (—) oxidare : $C - 4e^- \rightleftharpoons C^{4+}$ (oxidare)



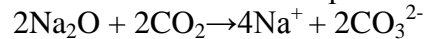
la catod (+) reducere : $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ (reducere)



Pila Bischoff:

- 1 — anod; 2 — catod; 3 — magnetită;
4 — cilindrul poros ; 5 — pulbere de cărbune; 6 — cilindrul de sarmă.

Regenerarea electrolitului are loc în masa poroasă, conform reacției:



Forța electromotoare a acestei pile este de 1,95 V, iar randamentul se pretinde a fi 98%.

Aplicații industriale ale pilelor de combustie

Pilele de combustie au fost dezvoltate și utilizate mult timp în programele spațiale ca surse de energie și apă potabilă pentru astronauți. În ultimul deceniu aplicațiile pilelor de combustie s-au extins și la nivel terestru în domeniul propulsării automobilelor și al producerii de energie electrică în centrale staționare sau portabile. Randamentul mare în producția de energie electrică și nivelul foarte redus al emisiilor poluante în comparație cu sistemele clasice bazate pe arderea combustibililor fosili, fac din pilele de combustie una din soluțiile alternative, fezabile, pentru producția de energie “curate” în viitor. La aceste avantaje se adaugă timpul mare de exploatare și întreținerea cu costuri reduse deoarece nu există dispozitive în mișcare.

Pilele de combustie încep să devină o alternativă pentru consumul de energie electrică din zonele rurale, zonele izolate, eliminând rețelele de distribuție clasice.

Un domeniu de utilizare promițător este realizarea autovehiculelor cu nivel de emisii “zero”. Folosirea pilelor de combustie alimentate cu combustibili (hidrogen, benzină sau metanol) pe infrastructura automobilelor clasice asigură un avantaj substanțial față de utilizarea bateriilor de acumulatori care necesită câteva ore pentru reîncărcare. Rezervorul de hidrogen lichid sau gaz, sau de carburant (benzină sau metanol) asigură o autonomie de rulare de cca 500km.

Curiozitati

- În anul 1993, Firma Ballard a pus în circulație un autobuz care folosește un sistem de pile format din 21 de module cu o putere de 5 kW, alimentate cu H₂ și aer, iar în anul 1995 un alt tip de autobuz alimentat cu o pilă de 250 kW. Performanțele autobuzelor cu pile sunt asemănătoare cu cele în varianta Diesel clasică. În Germania, Daimler Benz a prezentat în 1999 un autovehicul Mercedes A clase echipat cu o pilă alimentată cu H₂ obținut prin reformarea metanolului, cu o autonomie de 400 km la un consum de 38 l CH₃OH.

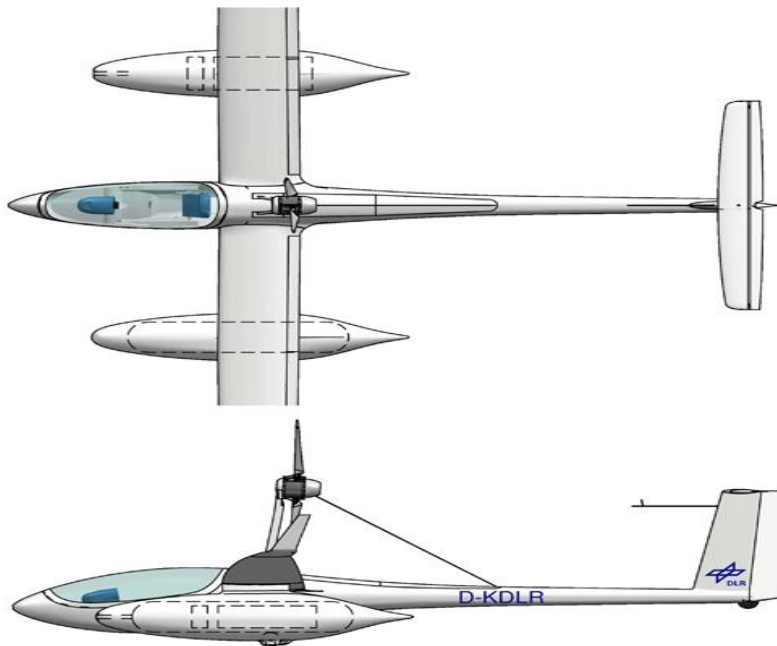
- În Franța, firma Fever împreună cu Renault și alți colaboratori au pus în circulație un Renault Laguna echipat cu o pilă de combustie de 30 kW alimentată cu H₂ stocat în rezervoare criogenice. Autonomia de mers este de 500 km la o viteză de 120 km/h și un consum de 8 l de H₂ lichid.

- În Japonia firmele Toyota și Mazda au realizat un automobil 4x4 care atinge o viteză de 125 km/h, echipat cu o pilă de 25 kW alimentată cu H₂ produs prin reformarea metanolului. USA are în dezvoltare un proiect original al firmei Chrysler care utilizează pentru obținerea hidrogenului un sistem de oxidare parțială a benzinei.

- Firma japoneză Genepax susține că a construit o mașină, capabilă să funcționeze cu apă datorită unei pile de combustie, denumită WES (Water Energy System).

- BASF participă la un program pilot pentru a promova o tehnologie inovatoare în sectorul energiei, care este aplicată în prezent la bordul primului aparat de zbor, alimentat exclusiv cu hidrogen. Pilele de combustie care fac posibilă alimentarea cu hidrogen vor putea fi folosite, în curând, și la aplicațiile portabile din turism, pentru furnizarea de electricitate și căldură în casele oamenilor și, într-un viitor nu foarte îndepărtat, chiar în mașini.

Oricine se asteapta sa auda huruitul motorului la decolarea unui motoplanor "Antares DLR-H2" va avea o mare surprinza: aparatul de zbor se inalta aproape fara zgomot de la sol. Si mai mult de atat, nici nu se simte miros de combustibil. Antares este primul aparat de zbor cu personal la bord, alimentat exclusiv cu hidrogen (H_2).



Alimentarea pe baza de hidrogen este posibila datorita sistemului de pile de combustie amplasat in rezervoarele de sub aripi. Tot aici se genereaza electricitatea pentru dispozitivele electronice de la bord si pentru motorul electric. In centrul sistemului se afla un ansamblu membrana-electrod, prescurtat MEA, proiectat de Divizia de Dezvoltare a Pilelor de Combustie BASF. In MEA, energia chimica generata de reactia dintre oxigen si hidrogen este transformata direct in

electricitate si caldura.

"In vremurile noastre in care resursele de energie sunt tot mai limitate, pila de combustie poate sa asigure rezervele necesare, intrucat hidrogenul poate fi obtinut dintr-o varietate de surse: energie eoliana, solara, gaz natural sau motorina. In plus, este mult mai eficient decat tehnologiile conventionale din sectorul energiei, si singurul gaz pe care il emite sunt vaporii de apa." precizeaza Dr. Carsten Henschel de la BASF.

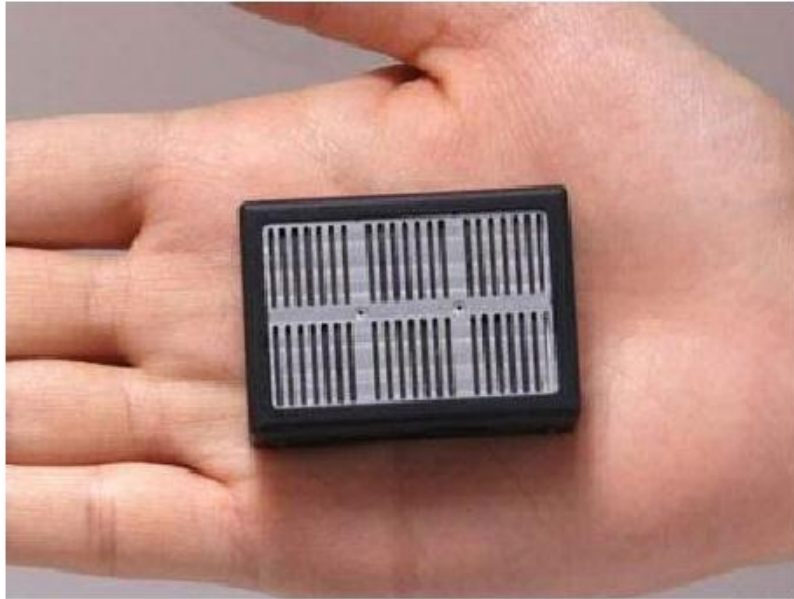
Provocarea pe care o intampina proiectantii in acest moment este sa mentina sistemul de pile de combustie cat mai redus in dimensiune si greutate pentru aplicatiile practice. Cheia succesului este reducerea pe cat de mult posibil a numarului de componente. Sistemele de pile de combustie conventionale functioneaza la maximum 80 grade Celsius.

Pentru a functiona in avioane, atat la sol cat si la altitudini mari, acestea au nevoie de un numar mare de unitati auxiliare si de un sistem de control complex. Ansamblul membrana-electrod dezvoltat de BASF deschide acum noi orizonturi pentru integratorii de sistem, intrucat incorporeaza prima membrana pentru pile de combustie din lume, disponibila pe piata, care permite temperaturi de functionare de pana la 180 grade Celsius. Pilele de combustie echipate cu acest material pot fi racite cu aer si nu este nevoie sa fie umezite cu apa, eliminand nevoia de umezitori de aer, pompe pentru apa, rezervoare, supape sau sisteme de curatare.

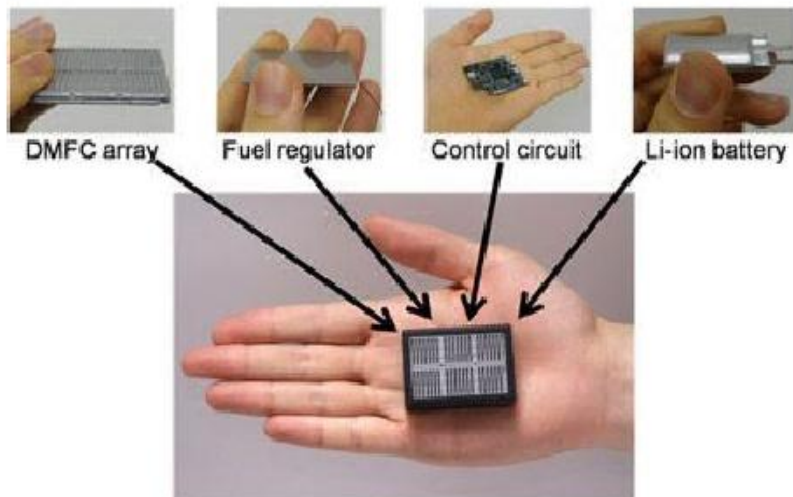
Pilele de combustie rezistente la temperaturi ridicate vor putea fi utilizate in curand la aplicatiile portabile din turism, pentru furnizarea de electricitate si caldura in casele oamenilor si in masini. Tehnologia prezinta un interes puternic si pentru industria electronicelor, care vrea sa foloseasca pila de combustie pentru a creste ciclul de viata al telefoanelor mobile, echipamentelor de radio si laptop-urilor cu pana la cinci ori mai mult.

Ca o pila de combustie sa produca suficienta electricitate pentru aplicatii practice, cum ar fi alimentarea motoplanorului Antares, mai multe pile sunt combinate sa formeze un pachet de pile de combustie.

• *Celula energetica (Fuel Cell) miniaturala Sony*



Compania Sony a prezentat pe 30 Aprilie la Small Fuel Cells 2008, Atlanta, Ga. un prototip de celula energetica (Fuel Cell) cunoscuta in chimie ca pila de combustie suficient de mica cat sa incapa in palma.



Dispozitivul de numai 50 x 30 mm este alcatuit dintr-o celula energetica, un acumulator Li-polymer secundar si un circuit de control.

Celula energetica foloseste o membrana electrolit polimer solid tip *fullerene* (engl. Membrane-Electrode Assembly sau MEA) si 10 mL de combustibil metanol, celula energetica avand o putere de 3W si o autonomie de 14 ore de functionare.

Bibliografie

1. www.descopera.ro
2. www.wikipedia.org
3. Curs chimie (www.scribd.com)