

## 1.1.5 Os Objetivos do Projeto de Células Eletroquímicas

Dando continuidade vamos focar na questão crucial de quais produtos químicos são mais adequados para uso nos eletrodos negativo e positivo. A seleção desses materiais é uma etapa fundamental no projeto de baterias, pois dita diretamente o desempenho, o custo e a segurança do produto final.

Ao projetar uma célula de bateria, especialmente para aplicações portáteis, existem várias métricas de desempenho chave que os engenheiros buscam maximizar:

**Alta Energia Específica e Densidade de Energia:** Estes termos se referem à quantidade de energia que uma célula pode armazenar. A **energia específica** refere-se à energia por unidade de volume ( $\text{Wh/L}$ ), enquanto a **densidade de energia** refere-se à energia por unidade de massa ( $\text{Wh/kg}$ ). Maximizar esses valores significa obter mais armazenamento de energia em um pacote menor e mais leve.

**Alta Potência Específica e Densidade de Potência:** Estas métricas se referem à rapidez com que a energia armazenada pode ser entregue. A **potência específica** é a potência por unidade de volume ( $\text{W/L}$ ), e a **densidade de potência** é a potência por unidade de massa ( $\text{W/kg}$ ). Uma célula com alta capacidade de potência pode realizar trabalho mais rapidamente.

Alcançar alta energia e potência está fundamentalmente ligado a maximizar a tensão geral da célula e a corrente que ela pode sustentar. Enquanto a capacidade de corrente da célula é em grande parte uma função de sua construção física, sua tensão é determinada pela química específica dos materiais dos eletrodos escolhidos. Além do desempenho bruto, um projeto de bateria bem-sucedido também deve equilibrar outros fatores cruciais, incluindo baixo custo, longa vida útil, baixa toxicidade e alta reciclabilidade.

## A Tabela Periódica

Para entender como maximizar a tensão da célula, devemos primeiro compreender o conceito de potencial de eletrodo. Esta é uma medida da inclinação natural, ou propensão, de um determinado material para ganhar ou perder elétrons quando reage. Quanto maior a diferença no potencial de eletrodo entre os materiais usados para os eletrodos positivo e negativo, maior será a tensão que a célula produzirá.

Nossa paleta para criar esses materiais é limitada ao que a natureza oferece: os elementos. A Tabela Periódica dos Elementos é, portanto, o

recurso definitivo para um projetista de baterias.

|  |  | Groups                                      |                                  |                                       |                                  |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
|--|--|---|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|--|
|  |  | 1   | 2                                | 3                                     | 4                                | 5                                   | 6                                 | 7                                  | 8                                | 9                                | 10                                | 11                                 | 12                                | 13                                | 14                               | 15                               | 16                                 | 17                                | 18                                 |  |  |
| Periods  |  | Atomic #<br>Symbol<br>Name<br>Atomic weight |                                  | Solid                                 |                                  | Metalloids                          |                                   |                                    | Nonmetals                        |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
|  |  |   |                                  |                                       |                                  |                                     |                                   |                                    | Other nonmetals                  | Halogens                         | Noble gases                       |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
| 1  |  | 1<br>H<br>Hydrogen<br>1.00794               |                                  | C<br>Carbon<br>12.0107                | Liquid                           |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
| 2  |  | 3<br>Li<br>Lithium<br>6.941                 | 4<br>Be<br>Beryllium<br>9.012182 | H<br>Hydrogen<br>1.00794              | Gas                              |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
| 3  |  | 11<br>Na<br>Sodium<br>22.9897693            | 12<br>Mg<br>Magnesium<br>24.3050 | Rf<br>Rutherfordium<br>(261)          | Unknown                          |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
| State at room temperature  |  |   |                                  |                                       |                                  |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
| 4  |  | 19<br>K<br>Potassium<br>39.0983             | 20<br>Ca<br>Calcium<br>40.078    | 21<br>Sc<br>Scandium<br>44.955912     | 22<br>Ti<br>Titanium<br>47.867   | 23<br>V<br>Vanadium<br>50.9415      | 24<br>Cr<br>Chromium<br>51.9961   | 25<br>Mn<br>Manganese<br>54.938045 | 26<br>Fe<br>Iron<br>55.845       | 27<br>Co<br>Cobalt<br>58.933195  | 28<br>Ni<br>Nickel<br>58.6934     | 29<br>Cu<br>Copper<br>63.546       | 30<br>Zn<br>Zinc<br>65.38         | 31<br>Ga<br>Gallium<br>69.723     | 32<br>Ge<br>Germanium<br>72.64   | 33<br>As<br>Arsenic<br>74.92160  | 34<br>Se<br>Selenium<br>78.96      | 35<br>Br<br>Bromine<br>79.904     | 36<br>Kr<br>Krypton<br>83.798      |  |  |
| 5  |  | 37<br>Rb<br>Rubidium<br>85.4678             | 38<br>Sr<br>Strontium<br>87.62   | 39<br>Y<br>Yttrium<br>88.90585        | 40<br>Zr<br>Zirconium<br>91.224  | 41<br>Nb<br>Niobium<br>92.90638     | 42<br>Mo<br>Molybdenum<br>95.96   | 43<br>Tc<br>Technetium<br>(98)     | 44<br>Ru<br>Ruthenium<br>101.07  | 45<br>Rh<br>Rhodium<br>102.90550 | 46<br>Pd<br>Palladium<br>106.42   | 47<br>Ag<br>Silver<br>107.8682     | 48<br>Cd<br>Cadmium<br>112.411    | 49<br>In<br>Indium<br>114.818     | 50<br>Sn<br>Tin<br>118.710       | 51<br>Sb<br>Antimony<br>121.750  | 52<br>Te<br>Tellurium<br>127.60    | 53<br>I<br>Iodine<br>126.90447    | 54<br>Xe<br>Xenon<br>131.293       |  |  |
| 6  |  | 55<br>Cs<br>Cesium<br>132.90545             | 56<br>Ba<br>Barium<br>137.327    | 57 – 71                               |                                  | 72<br>Hf<br>Hafnium<br>178.49       | 73<br>Ta<br>Tantalum<br>180.94788 | 74<br>W<br>Tungsten<br>183.84      | 75<br>Re<br>Rhenium<br>186.207   | 76<br>Os<br>Osmium<br>190.23     | 77<br>Ir<br>Iridium<br>192.217    | 78<br>Pt<br>Platinum<br>195.084    | 79<br>Au<br>Gold<br>196.966569    | 80<br>Hg<br>Mercury<br>200.59     | 81<br>Tl<br>Thallium<br>204.3833 | 82<br>Pb<br>Lead<br>207.2        | 83<br>Bi<br>Bismuth<br>208.98040   | 84<br>Po<br>Polonium<br>(209)     | 85<br>At<br>Astatine<br>(210)      |  |  |
| 7  |  | 87<br>Fr<br>Francium<br>(223)               | 88<br>Ra<br>Radium<br>(226)      | 89 – 103                              |                                  | 104<br>Rf<br>Rutherfordium<br>(261) | 105<br>Db<br>Dubnium<br>(268)     | 106<br>Sg<br>Seaborgium<br>(271)   | 107<br>Bh<br>Bohrium<br>(272)    | 108<br>Hs<br>Hassium<br>(277)    | 109<br>Mt<br>Meitnerium<br>(276)  | 110<br>Ds<br>Darmstadtium<br>(281) | 111<br>Rg<br>Roentgenium<br>(280) | 112<br>Cn<br>Copernicium<br>(285) | 113<br>Uut<br>Ununtrium<br>(284) | 114<br>Fl<br>Flerovium<br>(289)  | 115<br>Uup<br>Ununpentium<br>(288) | 116<br>Lv<br>Livermorium<br>(293) | 117<br>Uus<br>Ununseptium<br>(294) |  |  |
| For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses. |  |   |                                  |                                       |                                  |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   |                                    |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |
|  |  | 57<br>La<br>Lanthanum<br>138.90547          | 58<br>Ce<br>Cerium<br>140.116    | 59<br>Pr<br>Praseodymium<br>140.90768 | 60<br>Nd<br>Neodymium<br>144.242 | 61<br>Pm<br>Promethium<br>(145)     | 62<br>Sm<br>Samarium<br>150.36    | 63<br>Eu<br>Europium<br>151.964    | 64<br>Gd<br>Gadolinium<br>157.25 | 65<br>Tb<br>Terbium<br>158.92535 | 66<br>Dy<br>Dysprosium<br>162.500 | 67<br>Ho<br>Holmium<br>164.93032   | 68<br>Er<br>Erbium<br>167.259     | 69<br>Tm<br>Thulium<br>168.93421  | 70<br>Yb<br>Ytterbium<br>173.054 | 71<br>Lu<br>Lutetium<br>174.9668 |                                    |                                   |                                    |  |  |
|  |  | 89<br>Ac<br>Actinium<br>(227)               | 90<br>Th<br>Thorium<br>232.0381  | 91<br>Pa<br>Protactinium<br>231.03688 | 92<br>U<br>Uranium<br>238.02891  | 93<br>Np<br>Neptunium<br>(237)      | 94<br>Pu<br>Plutonium<br>(244)    | 95<br>Am<br>Americium<br>(243)     | 96<br>Cm<br>Curium<br>(247)      | 97<br>Bk<br>Berkelium<br>(247)   | 98<br>Cf<br>Californium<br>(251)  | 99<br>Es<br>Einsteinium<br>(252)   | 100<br>Fm<br>Fermium<br>(257)     | 101<br>Md<br>Mendelevium<br>(258) | 102<br>No<br>Nobelium<br>(259)   | 103<br>Lr<br>Lawrencium<br>(262) |                                    |                                   |                                    |  |  |
|  |  | Reducing elements                           |                                  |                                       |                                  |                                     |                                   |                                    |                                  |                                  |                                   | Oxidizing elements                 |                                   |                                   |                                  |                                  |                                    |                                   |                                    |  |  |

Sua organização brilhante fornece um poderoso guia visual para as propriedades eletroquímicas de todos os elementos conhecidos.

Uma característica chave para o projeto de baterias é a tendência das capacidades de oxidação e redução ao longo da tabela.

**Fortes Agentes Redutores** estão localizados no lado esquerdo da tabela. Esses elementos têm uma forte tendência a perder elétrons (serem oxidados) e, portanto, são candidatos ideais para eletrodos negativos.

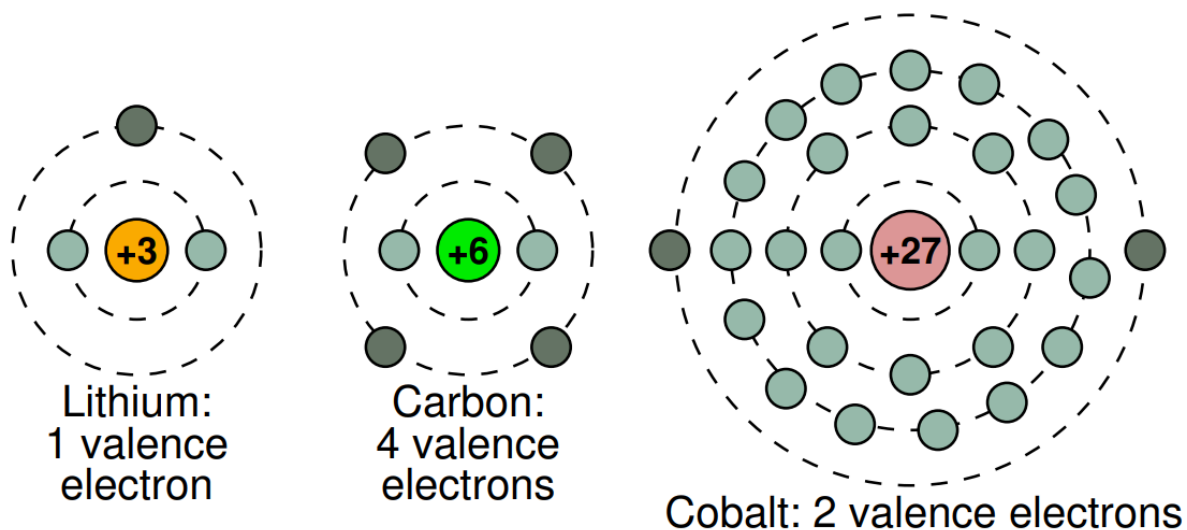
**Fortes Agentes Oxidantes** estão localizados no lado direito da tabela. Esses elementos têm uma forte tendência a ganhar elétrons (serem reduzidos) e são ideais para eletrodos positivos.

Portanto, um princípio fundamental do projeto de baterias de alta tensão é parear um elemento da extrema esquerda da tabela com um elemento da extrema direita. Um excelente exemplo disso é a promissora (embora ainda em desenvolvimento) bateria de lítio-ar, que combina lítio (Li) da extrema esquerda com oxigênio (O) da direita, teoricamente produzindo uma das maiores densidades de energia possíveis.

# Elétrons de Valência

A organização da tabela periódica não é arbitrária; ela reflete diretamente a estrutura atômica dos elementos, especificamente a disposição de seus elétrons. Para os fins deste curso, podemos usar um modelo clássico onde os elétrons ocupam camadas distintas ao redor do núcleo. Os elétrons na camada mais externa são conhecidos como **elétrons de valência**, e seu

número é o fator mais importante na determinação do comportamento químico de um elemento.



**Colunas (Grupos):** Elementos na mesma coluna vertical, ou grupo, geralmente têm o mesmo número de elétrons de valência. É por isso que os elementos dentro de um grupo compartilham propriedades químicas muito semelhantes.

**Linhas (Períodos):** Elementos na mesma linha horizontal, ou período, têm o mesmo número de camadas de elétrons.

A estabilidade de um átomo é maior quando sua camada de elétrons mais externa está completamente preenchida.

**Os Gases Nobres (Coluna da Extrema Direita):** Estes elementos têm camadas de valência perfeitamente preenchidas, não deixando elétrons livres para participar de reações. Eles são, portanto, quimicamente não reativos, ou inertes.

**Os Metais Alcalinos (Coluna da Extrema Esquerda):** Estes elementos têm apenas um único elétron de valência. Este elétron solitário é removido com muita facilidade, tornando esses elementos altamente reativos e, como observado antes, fortes agentes redutores.

**Os Halogênios (Segunda Coluna a partir da Direita):** A estes elementos faltam apenas um ou dois elétrons para ter uma camada de valência completa. Esse déficit cria um forte desejo de "roubar" ou aceitar elétrons de outros elementos, tornando-os fortes agentes oxidantes.

A troca de elétrons entre esses elementos reativos é conhecida como uma reação **redox** (uma aglutinação de redução-oxidação). Uma bateria armazena e libera energia controlando essas reações redox, que fundamentalmente envolvem a mudança na configuração dos elétrons dentro das camadas dos materiais dos eletrodos.

# Quantificando a Reatividade

Químicos mediram meticulosamente o potencial de eletrodo para milhares de reações individuais, conhecidas como **semirreações** (a reação que ocorre em um único eletrodo). Esses resultados são compilados em uma tabela chamada **Série Eletroquímica**, que lista o **potencial padrão de redução ( $E^\circ$ )** de cada semirreação.

| Strengths of oxidizing and reducing agents                                      |                         |
|---|-------------------------|
| Reduction half-reaction   | Potential $E^\circ$ (V) |
| $\text{Li}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$     | -3.04                   |
| $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$     | -2.71                   |
| $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$ | -0.76                   |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2$                              | 0.00                    |
| $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$ | 0.34                    |
| $\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{F}_{(\text{aq})}^-$    | 2.87                    |

Como a tensão é sempre uma medida relativa (uma diferença de potencial), um ponto de referência universal foi estabelecido. A semirreação do eletrodo padrão de hidrogênio foi definida para ter um potencial de exatamente 0 volts. Todos os outros potenciais de semirreação são medidos em relação a este padrão.

A tabela é organizada com os agentes redutores mais fortes (aqueles que mais querem perder elétrons) no topo com os valores de  $E^\circ$  mais negativos, e os agentes oxidantes mais fortes (aqueles que mais querem ganhar elétrons) na base com os valores de  $E^\circ$  mais positivos.

## Calculando a Tensão da Célula e as Limitações do Mundo Real

Usando a Série Eletroquímica, podemos calcular a tensão nominal teórica de uma célula de bateria criada pelo pareamento de quaisquer duas semirreações. A fórmula é:

$$\text{Tensão da Célula} = E^\circ (\text{eletrodo positivo}) - E^\circ (\text{eletrodo negativo})$$

Por exemplo, se fôssemos construir uma célula usando lítio para o eletrodo negativo ( $E^\circ = -3,04 \text{ V}$ ) e flúor para o eletrodo positivo ( $E^\circ = +2,87 \text{ V}$ ), a tensão teórica seria:

$$2,87 \text{ V} - (-3,04 \text{ V}) = 5,91 \text{ V}$$

Embora isso represente uma tensão incrivelmente alta, uma bateria com essa química não é atualmente prática. A principal razão é a limitação do eletrólito. Atualmente, não há nenhum material de eletrólito conhecido que possa suportar uma tensão tão alta sem se decompor quimicamente. Isso ilustra uma restrição crítica do mundo real: uma bateria é um sistema completo, e os eletrodos não podem ser escolhidos isoladamente. Um eletrólito estável capaz de operar na tensão da célula é um requisito absoluto.

## Conclusão: Uma Abordagem Holística para o Projeto de Baterias

Em resumo, o projeto de uma célula eletroquímica ideal é um fascinante e complexo problema de otimização multivariável. De um ponto de vista puramente científico, o objetivo é claro:

- Para alta **energia específica** e **potência**, desejamos elementos leves, que são encontrados perto do topo da tabela periódica.
- Para alta **tensão**, desejamos uma grande diferença de potencial, alcançada ao parear um forte agente redutor (da extrema esquerda) com um forte agente oxidante (da extrema direita).

No entanto, esses ideais científicos devem ser equilibrados com uma série de considerações práticas, econômicas e ambientais. Uma química de bateria viável deve não apenas oferecer alto desempenho, mas também ser suportada por um eletrólito estável, ser composta de materiais abundantes e baratos, e oferecer uma longa vida útil com toxicidade mínima e alta reciclabilidade. O desafio para os engenheiros de bateria é encontrar a combinação de materiais que melhor satisfaça todos esses requisitos concorrentes.