

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“MECANISMOS ELETROQUÍMICOS NOS PROCESSOS DE  
DESCARGA DO SISTEMA  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ”**

**Heverson Renan de Freitas\***

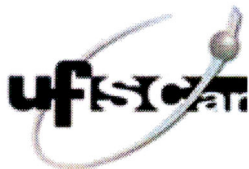
Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-  
QUÍMICA.

**Orientador(a): Prof. Dr. Carlos V. D'Alkaine**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP**  
**2017**



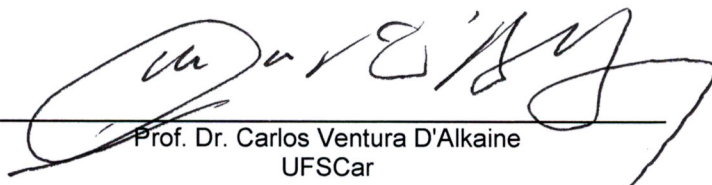


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Heverson Renan de Freitas, realizada em 17/11/2017:



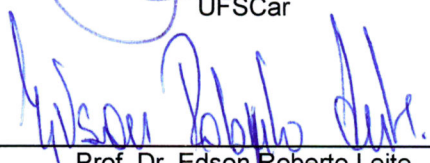
---

Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine  
UFSCar




---

Prof. Dr. Nerilso Bocchi  
UFSCar



---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite  
UFSCar



---

Prof. Dr. Patricio Rodolfo Impinnisi  
UFPR



---

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti  
UNESP





**“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim terás o que colher.”**

Cora Coralina, escritora brasileira.

**“Provamos através da lógica, mas descobrimos a partir da intuição.”**

Jules Henri Poincaré, matemático, físico e filósofo francês.

**“Não devemos acreditar nos muitos que dizem que só as pessoas livres devem ser educadas, deveríamos antes acreditar nos filósofos que dizem que apenas as pessoas educadas são livres.”**

Epictetus, filósofo grego, ex-escravo romano



## **AGRADECIMENTOS**

À minha namorada, Silvia Pienta, por todo amor, carinho e suporte. Por estar ao meu lado sempre que precisei.

Ao meu pai, Piá, também conhecido como José Vlademir de Freitas, por sempre prezar pelo bem-estar de toda a família e pela excelente referência do que é ser pai.

À minha mãe, Maria Santana Piotto de Freitas, por me ensinar o que é trabalho duro e por me ajudar a ser menos machista do que a sociedade em que vivemos.

Ao meu irmão, Rodrigo Eduardo de Freitas, pelas excelentes e variadas cervejas apreciadas no decorrer do doutorado.

À minha avó, Tereza Pavanelli Piotto, analfabeta e minha primeira professora, por me ensinar a contar e sempre me incentivar a estudar.

Ao professor Carlos Ventura D'Alkaine pelo conhecimento, por ser um profissional dedicado e pelas longas e duras discussões.

Às secretárias do PPG-Q pelo excelente trabalho prestado (e por aturarem os nossos prazos sempre no limite).

A todos os meus amigos, em especial Andrew Pitoli, Kassio Zanoni, Stanley Bilatto e Elton Barbano, pela força essencial na reta final da tese.

Aos companheiros do Grupo de Eletroquímica e Polímeros.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Rondopar Energia Acumulada Ltda., em especial ao meu primo José Claudino Bianchini, pelo fornecimento de materiais para realização dos trabalhos.

À Alexandra Asanovna Elbakyan, criadora do Sci-Hub, por disponibilizar artigos científicos e lembrar-nos de que o conhecimento não deve ser tratado como mercadoria.

Aos membros da banca examinadora.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – área

AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

CE – Contra Eletrodo

$C_t$  – capacidade para uma descarga em “t” h

$\hat{E}$  – campo elétrico através do filme

E – potencial

$E_d$  – potencial de deposição

$E_{eq}$  – potencial de equilíbrio

$E_F$  – potencial de Flade

$E_f$  – potencial final

$E_f^{est}$  – potencial estacionário final

$E_i$  – potencial inicial

$E_{i,OCP}$  – potencial inicial do OCP

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

$E_M$  – potencial misto

$E_p$  – potencial de pico

$E_{p,c}$  – potencial de pico catódico

$E_{pat.}$  – potencial de patamar

$E_{pré-trat}$  – potencial de pré-tratamento

ER – Eletrodo de Referência

ET – Eletrodo de Trabalho

$E_{trat}$  – potencial de tratamento

$E_{\lambda-}$  – potencial mínimo de varredura

$E_{\lambda+}$  – potencial máximo de varredura

F – constante de Faraday

I – corrente

$I_t$  – corrente para descarga em um regime de “t” h ( $I_t = C_t/t$ )

i – densidade de corrente

$i^0_{PbO_2/PbO_{n1}}$  – densidade de corrente de troca na interface  $PbO_2/PbO_{n1}$

$i_a$  – densidade de corrente anódica

$i_c$  – densidade de corrente catódica  
 $I_{\text{carga}}$  – corrente de carga  
 $I_{\text{desc.}}$  – corrente de descarga  
 $i_p$  – densidade de corrente de pico  
 $i_{p,a}$  – densidade de corrente de pico anódica  
 $i_{p,c}$  – densidade de corrente de pico catódica  
 $I_{\text{pat.}}$  = corrente de patamar  
 $\ell$  – espessura do filme  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
 $m_x$  – massa de “x”  
 $M_x$  – massa molar de “x”  
OCP – Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential*)  
 $q$  – densidade de carga  
 $q_a$  – densidade de carga anódica  
 $q_{a,T}$  – densidade de carga anódica total  
 $q_c$  – densidade de carga catódica  
 $q_{c,T}$  – densidade de carga catódica total  
QE – Quarto Eletrodo  
 $q_f$  – densidade de carga do filme  
 $q_p$  – densidade de carga de pico  
R – resistência  
 $R_p$  – resistência de polarização  
T – temperatura absoluta  
t – tempo  
 $t_{\text{pré-trat}}$  – tempo de pré-tratamento  
 $t_{\text{trat}}$  – tempo de tratamento  
v – velocidade de varredura  
 $v_a$  – velocidade de varredura anódica  
 $v_c$  – velocidade de varredura catódica  
 $V_f$  – volume por unidade de carga do filme  
 $V_x$  – volume de “x”  
z – carga do íon metálico no filme  
 $\alpha_a$  – coeficiente de transferência anódica

$\alpha_c$  – coeficiente de transferência catódica

$\delta_x$  – densidade de “x”

$\Delta\phi_{f/s}^e$  – diferença de potencial interno na interface filme/solução para  $i = 0$

$\Delta\phi_{PbO_2/f}^e$  – diferença de potencial interno na interface  $PbO_2$ /filme para  $i = 0$

$\Delta\phi_f$  – diferença de potencial interno no filme

$\Delta\phi_{f/s}$  – diferença de potencial interno na interface filme/solução

$\Delta\phi_{PbO_2/f}$  – diferença de potencial interno na interface  $PbO_2$ /filme

$\Delta\phi_{RE}$  – diferença de potencial interno do eletrodo de referência

$\eta_f$  – sobrepotencial do filme

$\eta_{f,p}$  – sobrepotencial do filme para condições de pico

$\eta_{f/s}$  – sobrepotencial na interface filme/solução

$\eta_{PbO_2/f}$  – sobrepotencial na interface  $PbO_2$ /filme

$\rho$  – resistividade

$\rho_f$  – resistividade iônica específica do filme

$\phi_{PbO_2}$  – potencial interno do  $PbO_2$

$\phi_{sol.}$  – potencial interno da solução





## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1 – Estrutura do  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. As estruturas são baseadas no mesmo octaedro de oxigênios, mas são empacotados de maneiras diferentes<sup>15</sup>..... 6
- FIGURA 2.2 – Perda de O<sub>2</sub> (mm<sup>3</sup>) por grama de PbO<sub>2</sub> em função do tempo a temperatura ambiente. 1:  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em ar saturado com água. 2:  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em ar seco. 3:  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> em ar saturado com água. Todos eletrodos de PbO<sub>2</sub> eletrodepositados (1  $\mu$ m de espessura) sobre Pt<sup>15</sup>..... 7
- FIGURA 2.3 – Dependência da condutividade elétrica do PbO<sub>n</sub> em função do coeficiente estequiométrico “n”<sup>18</sup>..... 8
- FIGURA 2.4 – Observação via MEV do material ativo da placa positiva (PbO<sub>2</sub>). Notam-se as partículas unidas por pescoços e os macroporos<sup>17</sup>..... 9
- FIGURA 2.5 – Observação via MEV do material ativo da placa positiva (PbO<sub>2</sub>). É possível observar a estrutura coralina que origina os microporos<sup>26</sup>..... 10
- FIGURA 2.6 – Distribuição cumulativa de: a) volume dos poros; b) área superficial dos poros. Placa positiva formada<sup>27</sup>..... 11
- FIGURA 2.7 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O a 25 °C na presença de íons sulfato com atividade unitária<sup>31</sup>..... 14
- FIGURA 2.8 – a) Voltamograma cíclico no disco de PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> varrido entre 0,6 e 1,4 V a velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> e velocidade de rotação de 2000 rpm. b) Corrente no anel polarizado em -1,02 V durante toda a medida<sup>13</sup>. Valores das cargas (em cinza) foram adicionados à figura original. .... 16
- FIGURA 2.9 – Imagem de AFM *in situ* de um eletrodo não poroso de PbO<sub>2</sub> carregado (antes da descarga mostrada na FIGURA 2.10)<sup>14</sup>..... 18
- FIGURA 2.10 – Densidade de corrente em função do tempo durante descarga potencioestática de um eletrodo não poroso de PbO<sub>2</sub>. Tempo zero indica o início da descarga. Valor da carga catódica (em cinza) foi adicionado à figura original<sup>14</sup>. .... 18
- FIGURA 2.11 – Imagem de AFM *in situ* de um eletrodo não poroso de PbO<sub>2</sub> após descarga potencioestática mostrada na FIGURA 2.10.<sup>14</sup>..... 19
- FIGURA 2.12 – Representação esquemática do crescimento de núcleos semiesféricos. A queda ôhmica através de cada núcleo gera uma distribuição não homogênea da densidade de corrente sobre a superfície. Setas representam as linhas de corrente<sup>43</sup>..... 21
- FIGURA 2.13 – Técnica voltamétrica para detecção de núcleos durante estágio inicial de crescimento de filmes de passivação. (a) inversão da voltametria antes a coalescência dos núcleos (corrente maior após inversão); (b) inversão da voltametria após a formação de um filme contínuo (corrente menor após inversão)<sup>44</sup>..... 22

FIGURA 2.14 – Representação esquemática da interface  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{H}_2\text{SO}_4$  durante descarga do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ . a) no potencial de Flade (densidade de corrente nula); b) em um dado potencial durante a descarga (densidade de corrente catódica)<sup>45</sup>. ..... 23

FIGURA 2.15 – Voltametrias na região de mais altos potenciais na qual supostamente ocorre a descarga do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}_n$  de forma invertível (igualdade nas cargas totais anódica  $q_{a,T}$  e catódicas  $q_{c,T}$ ). Sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Eletrodo de referência:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ <sup>12</sup>. ..... 24

FIGURA 2.16 – Voltametria anódica a 20  $\text{mV s}^{-1}$  de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  após descarga até -0,35 V. A descarga foi feita voltametricamente a 20  $\text{mV s}^{-1}$  de +1,6 V até +0,75 V seguida pela manutenção do eletrodo em potencial de circuito aberto durante 24 h até atingir o potencial de -0,35 V. (Voltametria referente à descarga não é mostrada na Figura).  $v_c$  = velocidade de varredura catódica;  $v_a$  = velocidade de varredura anódica. Eletrodo de referência:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ <sup>12</sup>. ..... 25

FIGURA 2.17 – Variação do potencial interno nas interfaces do sistema  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{solução}$ . a) crescimento do filme em um potencial E (linha contínua;  $i \neq 0$ ); b) sistema em equilíbrio no potencial de Flade  $E_F$  (linha tracejada;  $i = 0$ )<sup>39</sup>. Figura adaptada para o caso do crescimento do filme via reação de redução (descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). ..... 27

FIGURA 2.18 – Representação esquemática de resultados voltamétricos  $i/E$  e também da curva  $i/(E - \eta_f)$  (curva com o potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme). O potencial de Flade também foi indicado. Os valores de  $\eta_{\text{PbO}_2}/f$  e  $\eta_f$  foram assinalados para dois pontos da curva  $i/E$ <sup>40</sup>. Figura adaptada para o caso do crescimento do filme via reação de redução (descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). ..... 32

FIGURA 2.19 – Representação esquemática das interfaces metal/filme/solução de um filme parcialmente dirupto mostrando também o filme aderido remanescente<sup>43</sup>. Essa representação também se aplica ao sistema  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{solução}$ . ..... 34

FIGURA 2.20 – Distribuição de sulfato de chumbo na placa positiva ( $\text{PbO}_2$ ) durante descarga a 180  $\text{mA cm}^{-2}$  em função da profundidade da descarga. Para determinação do conteúdo de  $\text{PbSO}_4$ , a placa foi cortada e, com o auxílio de uma microsonda (*microprobe*), a intensidade da linha  $K_\alpha$  do enxofre foi obtida para diferentes posições da espessura da placa. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$ <sup>68</sup>. ..... 36

FIGURA 2.21 – Difratoogramas de raio X de eletrodos não porosos de  $\text{PbO}_2$  retirados de maneiras distintas da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . a) deixou-se a solução apenas escorrer do eletrodo, sem lavagem ou secagem; b) amostra lavada rapidamente com um forte jato de água corrente e então seca com ar comprimido; c) amostra lavada em um recipiente com água parada e então seca com ar comprimido. Os três picos mais intensos são de Pb metálico. s: sulfato de chumbo;  $\alpha$ :  $\alpha\text{-PbO}_2$ ; t:  $\text{PbO}_{(\text{tetr.})}$ ; tb: sulfato tribásico. Na figura c) os picos de sulfato de chumbo estão presentes, mas não foram assinalados. .... 37

FIGURA 2.22 – Distribuição de sulfato de chumbo na placa positiva (PbO <sub>2</sub> ) durante descarga a 6 mA cm <sup>-2</sup> em função da profundidade da descarga. Para determinação do conteúdo de PbSO <sub>4</sub> , a placa foi cortada e, com o auxílio de uma microsonda ( <i>microprobe</i> ), a intensidade da linha K <sub>α</sub> do enxofre foi obtida para diferentes posições da espessura da placas. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> 72	39
FIGURA 4.1 – Eletrodo de trabalho tipo 1 (lateral). Utilizado sempre que possível por não permitir o acúmulo de bolhas superficiais e garantir uma distribuição mais homogênea das linhas de corrente. Linha tracejada indica o nível da solução.	45
FIGURA 4.2 – Eletrodo de trabalho tipo 2 (semiesfera). Utilizado para medidas de OCP da ordem de semanas ou mais para evitar corrosão por frestas entre o metal e a resina. Linha tracejada indica o nível da solução.	45
FIGURA 4.3 – Eletrodo de trabalho tipo 3 (plano). Utilizado para medidas de MEV por ter haste removível e a área de interesse ser plana. Linha tracejada indica o nível da solução.	46
FIGURA 4.4 – Eletrodo de trabalho tipo 4 (poroso ideal). Utilizado em medidas que buscavam apontar o papel dos poros nas descargas do sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Área total de 4,84 cm <sup>2</sup> . Linha tracejada na figura da esquerda indica o plano de corte para desenho da figura da direita. Na figura da direita, a linha tracejada indica o nível da solução.	46
FIGURA 4.5 – Esquema em corte do eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup>	47
FIGURA 4.6 – Esquema em corte do eletrodo de referência Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6 mol L <sup>-1</sup>	48
FIGURA 4.7 – Esquema do contra eletrodo de Pt utilizado nos experimentos.	49
FIGURA 4.8 - Esquema em corte do quarto eletrodo de Pt utilizado para manter polarizado o eletrodo de trabalho durante imersão e retirada do mesmo.	49
FIGURA 4.9 – Esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos, exceto para medidas de impedância eletroquímica (FIGURA 4.12). Linha tracejada indica o plano de corte para desenho mostrado na FIGURA 4.10.	50
FIGURA 4.10 – Visão em corte da célula eletroquímica utilizada nos experimentos, exceto para medidas de impedância eletroquímica (FIGURA 4.12).	51
FIGURA 4.11 – Pipeta de Pasteur dobrada utilizada para remoção das bolhas da superfície dos eletrodos de trabalho tipo 3 (plano) e tipo 4 (poroso ideal).	51
FIGURA 4.12 – Visão em corte da célula eletroquímica utilizada para medidas de impedância eletroquímica. Eletrodo de referência está apenas tocando a superfície da solução, próximo do eletrodo de trabalho, para assim interferir minimamente nas linhas de corrente.	52

- FIGURA 4.13 – Esquema de uma placa positiva (eletrodo de trabalho) formada. Haste de chumbo com camada de resina epóxi foi colocada antes da formação. Linha tracejada indica o nível da solução de  $H_2SO_4$  durante os experimentos. .... 54
- FIGURA 4.14 – Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas em placas industriais. Configuração N-P-N (negativa-positiva-negativa). ..... 56
- FIGURA 4.15 – Superfície de um eletrodo de Pb polido incorretamente (aplicando-se muita pressão) em politriz com lixas 220, 320, 400 e 600. Pontos escuros são partículas de alumina. Seta indica região da análise por EDX, confirmando a composição de Al e O. a) magnificação de 500x; b) magnificação de 5.000x..... 59
- FIGURA 4.16 – Superfície de um eletrodo de Pb polido (aplicando-se uma mínima pressão necessária) em politriz com lixas 220, 320, 400 e 600. Partículas nanométricas podem ser resultado de uma oxidação ou mesmo do arraste do Pb. Amostra recoberta com ouro. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x..... 60
- FIGURA 4.17 – Eletrodeposição oxidativa de  $PbO_2$  sobre Pb para 5 eletrodos distintos. Eletrodos tipo 3 (plano).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo;  $E_d$  = potencial de deposição;  $q_{(a_5 + \text{potenciost.})}$  = densidade de carga do pico  $a_5$  e do crescimento potenciostático;  $v$  = velocidade de varredura. Picos  $a_1$  a  $a_4$  estão relacionados com a dissolução de Pb a  $Pb^{2+}$ . Pico  $a_5$  e potenciostática em +0,85 V correspondem à região de deposição de  $Pb^{4+}$  ( $PbO_2$ ). Solução NaOH 1,0 mol  $L^{-1}$ . 62
- FIGURA 4.18 – Eletrodeposição oxidativa de  $PbO_2$  sobre Pb. Eletrodo tipo 1 (lateral). Pontos assinalados em vermelho indicam o momento em que os quadros mostrados na FIGURA 4.19 foram capturados.  $E_i$  = potencial inicial;  $v$  = velocidade de varredura. Picos  $a_1$  a  $a_4$  estão relacionados com a dissolução de Pb a  $Pb^{2+}$ . Pico  $a_5$  e potenciostática em +0,85 V correspondem à região de deposição de  $Pb^{4+}$  ( $PbO_2$ ). Solução NaOH 1,0 mol  $L^{-1}$ . ..... 63
- FIGURA 4.19 – Quadros capturados da filmagem da superfície do eletrodo de Pb durante eletrodeposição oxidativa de  $PbO_2$  mostrada na FIGURA 4.18. Letras correspondem aos pontos mostrados na FIGURA 4.18. Dos pontos “a” até “m” a iluminação estava mais difusa. Dos pontos “n” até “t” a iluminação estava focalizada sobre a superfície do eletrodo. Quadros “m” e “n” referem-se praticamente à mesma superfície do eletrodo, mudando apenas a iluminação. Contra eletrodo estava posicionado atrás do eletrodo de Pb. .... 64
- FIGURA 4.20 – Densidade de corrente em função do tempo para imersão do ET em  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$  em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol  $L^{-1}$ ) após diferentes tempos de lavagem em água corrente para remoção da solução de NaOH remanescente. Eletrodo tipo 3 (plano). Todos os eletrodos foram lavados em água destilada e secos com N<sub>2</sub> gasoso após lavagem pelo tempo indicado..... 66

FIGURA 4.21 – Eletrodos de Pb/PbO<sub>2</sub> (formados através da eletrodeposição oxidativa em NaOH) após lavagem de 2 h em água corrente: a) antes da limpeza com algodão umedecido (observado via MEV na FIGURA 4.22); b) após limpeza com algodão umedecido (observado via MEV na FIGURA 4.23). Diâmetro = 1,30 cm.

..... 67

FIGURA 4.22 – Eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> (formado através da eletrodeposição oxidativa em NaOH) após lavagem de 2 h em água corrente, lavagem com água destilada e secagem com N<sub>2</sub> gasoso. Sem limpeza com algodão. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x..... 69

FIGURA 4.23 – Eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> (formado através da eletrodeposição oxidativa em NaOH) após lavagem de 2 h em água corrente, limpeza com algodão, lavagem com água destilada e secagem com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x..... 70

FIGURA 4.24 – Eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> após imersão na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) e permanência nesse potencial até uma i<sub>a</sub> constante de ≈ 50 μA cm<sup>-2</sup> (de 30 a 60 min). Eletrodo retirado polarizado da solução, lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x..... 72

FIGURA 4.25 – 8 primeiros ciclos de estabilização voltamétrica intermediados pelo pré-tratamento potencioestático em +1,35 V durante 45 a 60 min. Eletrodo tipo 3 (plano). E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo; E<sub>pré-trat</sub> = potencial de pré-tratamento; t<sub>pré-trat</sub> = tempo de pré-tratamento; v = velocidade de varredura; i<sub>a</sub> = densidade de corrente anódica. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> ..... 74

FIGURA 4.26 – 7<sup>o</sup> e 8<sup>o</sup> ciclos de estabilização mostrados na FIGURA 4.25. Reprodutibilidade obtida de ±2% (em relação à q<sub>c,T</sub>). Eletrodo tipo 3 (plano). E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo; E<sub>pré-trat</sub> = potencial de pré-tratamento; t<sub>pré-trat</sub> = tempo de pré-tratamento; v = velocidade de varredura; i<sub>a</sub> = densidade de corrente anódica; q<sub>a,T</sub> = densidade de carga total do pico a<sub>1</sub>; q<sub>c,T</sub> = densidade de carga total do pico c<sub>1</sub>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> ..... 75

FIGURA 4.27 – Reprodutibilidade obtida para 3 distintos ET obtidos e formados conforme procedimentos descritos anteriormente. Eletrodos tipo 3 (plano). E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo; v = velocidade de varredura. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> ..... 75

FIGURA 4.28 – Eletrodo não poroso (baixa rugosidade) de Pb/PbO<sub>2</sub> após estabilização voltamétrica/potenciostática em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Eletrodo retirado polarizado da solução em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x. ... 76

FIGURA 4.29 – Voltametrias obtidas após a estabilização de 2 eletrodos de trabalho distintos. O voltamograma em preto foi obtido para um ET feito seguindo todas as etapas citadas anteriormente, incluindo a limpeza com algodão úmido antes da imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em vermelho, para um ET que não passou apenas pela etapa de limpeza com algodão. ETs tipo 3 (plano). E<sub>i</sub>: potencial inicial; E<sub>λ-</sub>: potencial mínimo de varredura; E<sub>λ+</sub>: potencial máximo de varredura; v = velocidade de varredura. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. ..... 78

FIGURA 4.30 – Medidas de OCP para 3 eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub> em diferentes condições de descarga. Em preto encontra-se o OCP para um eletrodo carregado. Em vermelho é mostrado o OCP para um eletrodo após descarga até o fim da 1<sup>a</sup> etapa e, em azul, após a descarga até a 2<sup>a</sup> etapa. Setas verdes indicam o período em que cada um dos eletrodos foi removido da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, lavado por 5 min, limpo com algodão úmido, seco com N<sub>2</sub> e mergulhado novamente na mesma solução. .... 80

FIGURA 4.31 – ET após eletrodeposição oxidativa de PbO<sub>2</sub> sobre Pb em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, retirado polarizado em +0,85 V (vs. Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com N<sub>2</sub> gasoso, imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) e manutenção nesse potencial até uma i<sub>a</sub> constante de ≈ 50 μA cm<sup>-2</sup> (de 30 a 60 min). Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com N<sub>2</sub> gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x. .... 81

FIGURA 4.32 – ET após eletrodeposição oxidativa de PbO<sub>2</sub> sobre Pb em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, retirado polarizado em +0,85 V (vs. Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com N<sub>2</sub> gasoso, imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), manutenção nesse potencial até uma i<sub>a</sub> constante de ≈ 50 μA cm<sup>-2</sup> e estabilização voltamétrica/potenciostática. Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com N<sub>2</sub> gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x. .... 82

FIGURA 4.33 – ET após eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , retirado polarizado em  $+0,85 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/HgO/NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com  $\text{N}_2$  gasoso, imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  em  $+1,35 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), manutenção nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , estabilização voltamétrica/potenciostática e descarga até o final da 1ª etapa. Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com  $\text{N}_2$  gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x. .... 83

FIGURA 4.34 – ET após eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , retirado polarizado em  $+0,85 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/HgO/NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com  $\text{N}_2$  gasoso, imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  em  $+1,35 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), manutenção nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , estabilização voltamétrica/potenciostática e descarga até o final da 2ª etapa. Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com  $\text{N}_2$  gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x. .... 84

FIGURA 4.35 – Placa positiva curada (esquerda) e formada (direita). As placas foram fornecidas apenas curadas. Formação feita utilizando-se uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  (área geométrica de dupla face) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  durante 72 h. As placas foram então submetidas a três descargas a uma corrente  $I_{20}$  de  $0,40 \text{ A}$  durante 4 h (até aproximadamente 80% de estado de carga), intercaladas por cargas sob a mesma corrente por um tempo de 6 h. A colocação da haste de chumbo utilizada como contato elétrico foi realizada antes da etapa de formação. . 86

FIGURA 4.36 – Material ativo da placa positiva (amostra 1) após a formação. Possível observar as esferas unidas por pescoços e a estrutura em formato de coral. Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Amostra seca em vácuo. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x. .... 87

FIGURA 4.37– Material ativo da placa positiva (amostra 2) após a formação. Possível observar as esferas unidas por pescoços e a estrutura em formato de coral. Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Amostra seca em vácuo. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x. .... 88

FIGURA 4.38 – Massa de material precursor (placas curadas) ou material ativo (placas formadas) para 4 placas positivas curadas (cinza) e 4 positivas formadas (preto). Valor médio e erro padrão para cada conjunto estão assinalados na imagem seguindo o mesmo padrão de cores. .... 90

FIGURA 4.39 – Medida de macroporosidade para duas placas positivas formadas. Dados utilizados para cálculo da macroporosidade encontram-se na própria figura.  $m_{H_2O}$  = massa de água;  $m_{encharcada}$  = massa da placa encharcada;  $m_{seca}$  = massa da placa ao final na secagem;  $m_{PbO_2}$  = massa de material ativo da placa positiva;  $m_{grade}$  = massa da grade;  $V_{H_2O}$  = volume de água;  $\bar{\delta}_{H_2O;25^\circ C}$  = densidade da água a temperatura ambiente;  $V_{PbO_2}$  = volume de material ativo;  $\bar{\delta}_{PbO_2}$  = densidade do  $PbO_2$ .  
 ..... 92

FIGURA 4.40 – Potencial em função do tempo para a primeira descarga de uma placa positiva formada conforme método descrito anteriormente. Corrente e capacidade indicadas na própria figura. As setas indicam o começo e o fim da descarga. Solução  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Controle da carga/descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A)..... 93

FIGURA 5.1 – Voltametria de descarga/carga envolvendo toda a região de potencial estudada do sistema  $PbO_2/H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . ET tipo 1 (lateral). As setas na parte de baixo do gráfico indicam a região de potencial na qual ocorrem as respectivas etapas de descarga.  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 96

FIGURA 5.2 – Voltametrias em diferentes velocidades na região da 1ª etapa da descarga. As linhas tracejadas correspondem às varreduras anódicas originais. As curvas anódicas contínuas foram obtidas após subtração da corrente de desprendimento de  $O_2$ . A subtração para cada velocidade de varredura encontra-se no Apêndice D. ET tipo 1 (lateral).  $t_{trat}$  = tempo de tratamento (até  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu A \text{ cm}^{-2}$ ; entre 45 e 60 min);  $E_{trat}$  = potencial de tratamento;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 97

FIGURA 5.3 – Densidades de carga total catódica  $q_{c,T}$  e total anódica  $q_{a,T}$ , obtidas a partir da FIGURA 5.2, para as diferentes velocidades de varredura. A igualdade de  $q_{c,T}$  e  $q_{a,T}$  para uma mesma velocidade demonstra a total invertibilidade do processo.  
 ..... 98

FIGURA 5.4 – Eletrodo não poroso de  $PbO_2$  descarregado voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até o final da 1ª etapa (+0,90 V) em  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Eletrodo retirado polarizado da solução em +0,90 V (vs.  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com  $N_2$  gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $N_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x. . 100



FIGURA 5.5 – Comprovação do fenômeno de nucleação para 1ª etapa da descarga do sistema Pb/PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Para as duas primeiras voltametrias (verde e rosa) ainda não houve a coalescência dos núcleos no momento da inversão da varredura em E<sub>λ-</sub>. Para demais voltametrias, em E<sub>λ-</sub> já havia a presença de um filme contínuo. ET tipo 3 (plano). E<sub>trat</sub> = potencial de tratamento (até i<sub>a</sub> constante de ≈ 50 μA cm<sup>-2</sup>); E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo de varredura; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo de varredura; v = velocidade de varredura; i<sub>a</sub> = densidade de corrente anódica. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>..... 102

FIGURA 5.6 – Voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura intermediadas por tratamento para recuperação da superfície do eletrodo. ET tipo 1 (lateral). t<sub>trat</sub> = tempo de tratamento; E<sub>trat</sub> = potencial de tratamento; E<sub>i</sub>; potencial inicial; i<sub>a</sub> = densidade de corrente anódica. Região hachurada encontra-se ampliada dentro da própria figura. Linha pontilhada em +1,225 V indica o potencial em que os valores de densidade de corrente de patamar foram obtidos graficamente, conforme mostrado na FIGURA 5.7. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>..... 104

FIGURA 5.7 – Densidade de corrente catódica do patamar prévio ao pico c<sub>1</sub> em função da velocidade de varredura. A relação linear sugere se tratar de uma corrente capacitiva. Valores de densidade de corrente foram obtidos graficamente no valor de potencial de +1,225 V, conforme assinalado pela linha pontilhada na região ampliada da FIGURA 5.6. .... 104

FIGURA 5.8 – Voltametrias a diferentes velocidades de varredura na região entre +1,20 V e +1,50 V. Demonstração do caráter capacitivo da corrente na região de patamar prévio ao pico c<sub>1</sub> (FIGURA 5.6). a) voltametria começa e termina em +1,35 V; b) voltametrias cíclicas contínuas. ET tipo 1 (lateral). E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo de varredura; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo de varredura. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. .... 105

FIGURA 5.9 – Voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura (FIGURA 5.6) após subtração da corrente capacitiva (FIGURA 5.7). ET tipo 1 (lateral). Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>..... 106

FIGURA 5.10 – Densidades de carga de pico catódica em função da velocidade de varredura. Valores obtidos a partir dos voltamogramas da FIGURA 5.9..... 106

FIGURA 5.11 – Densidades de carga total catódica em função da velocidade de varredura. Valores obtidos a partir dos voltamogramas da FIGURA 5.9..... 107

FIGURA 5.12 - Densidade de corrente de pico catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura, segundo modelo ôhmico. Dados obtidos da FIGURA 5.9. Considerou-se o PbO como produto da descarga para realização dos cálculos. i<sub>p</sub> = densidade de corrente de pico; ρ<sub>f,p</sub> = resistividade iônica do filme nas condições de pico; V<sub>f</sub> = volume por unidade de carga no filme; v = velocidade de varredura; M<sub>PbO</sub> = massa molar do PbO (223,2 g mol<sup>-1</sup>); δ<sub>PbO</sub> = densidade do PbO (9,53 g cm<sup>-3</sup>). .... 108

FIGURA 5.13 – Densidade de corrente catódica versus densidade de carga catódica (espessura do filme de descarga da 1ª etapa). As linhas verticais assinalam as densidades de pico catódicas para as diferentes velocidades de varredura, conforme valores apresentados na FIGURA 5.10. .... 109

FIGURA 5.14 – Relação de Tafel (logaritmo natural da densidade de corrente de pico versus o potencial de pico corrigido pela queda ôhmica através do filme) obtida da FIGURA 5.9 para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}$ .  $E_F$  = potencial de Flade;  $E_{p,c}$  = potencial de pico catódico;  $\eta_{f,p,c}$  = sobrepotencial do filme de pico catódico;  $\alpha_c$  = coeficiente de transferência catódica;  $i_{\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}}^0$  = densidade de corrente de troca na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}$ ;  $i_{p,c}$  = densidade de corrente de pico catódica. .... 110

FIGURA 5.15 – Voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura (FIGURA 5.9). A linha tracejada refere-se à densidade de corrente catódica em função do potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme  $i/(E - \eta_f)$ . Linha pontilhada indica o potencial de Flade  $E_F$ . ET tipo 1 (lateral).  $\eta_f$  = sobrepotencial do filme;  $E$  = potencial;  $\eta_{\text{PbO}_2/f}$  = sobrepotencial na interface  $\text{PbO}_2/\text{filme}$ ;  $i$  = densidade de corrente. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 111

FIGURA 5.16 – Resistividade iônica em função da densidade de carga (espessura do filme) para crescimento do filme de  $\text{PbO}_{n1}$  (produto da 1ª etapa da descarga) para diferentes velocidades de varredura. A linha tracejada indica o valor da resistividade iônica calculado a partir da FIGURA 5.12. As linhas verticais indicam as densidades de carga de pico catódica conforme FIGURA 5.10. .... 111

FIGURA 5.17 – Varreduras catódicas (até diferentes valores de  $E_{\lambda-}$ )/anódicas/catódicas, a 10  $\text{mV s}^{-1}$  para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Região dos picos anódicos encontra-se ampliada na FIGURA 5.18. Reprodutibilidade pode ser constatada através do pico  $c_1$ . Além do tratamento em  $E_{\text{trat}}$ , ciclos extras de estabilização foram necessários para recuperação da estabilidade da superfície. ET tipo 1 (lateral).  $t_{\text{trat}}$  = tempo de tratamento;  $E_{\text{trat}}$  = potencial de tratamento;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 114

FIGURA 5.18 – Região dos picos anódicos da FIGURA 5.17 ampliada. Pico  $a_2$  só aparece para varreduras catódicas que vão além de +0,90 V.  $v$  = velocidade de varredura. ET tipo 1 (lateral). Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 114

FIGURA 5.19 – Varreduras catódicas (até  $E_{\lambda-} = -0,35$  V)/anódicas/catódicas, sempre a 10  $\text{mV s}^{-1}$ , mantendo-se o eletrodo em  $E_{\lambda-}$  por diferentes tempos, antes da varredura anódica. Região dos picos anódicos encontra-se ampliada na FIGURA 5.20. Reprodutibilidade pode ser constatada através do pico  $c_1$ . Além do tratamento em  $E_{\text{trat}}$ , ciclos extras de estabilização foram necessários para recuperação da estabilidade da superfície. ET tipo 1 (lateral).  $t_{\text{trat}}$  = tempo de tratamento;  $E_{\text{trat}}$  = potencial de tratamento;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 117

- FIGURA 5.20 – Região dos picos anódicos da FIGURA 5.21 ampliada. As setas indicam o sentido da voltametria. Os pontos assinalados em verde escuro indicam o momento em que os quadros mostrados na FIGURA 5.21 foram capturados. ET tipo 1 (lateral).  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 117
- FIGURA 5.21 – Quadros capturados da filmagem da superfície do eletrodo de trabalho durante varredura anódica/catódica após manutenção do eletrodo em  $-0,35 \text{ V}$  por 60 min (voltamograma em verde da FIGURA 5.19). As letras correspondem aos pontos mostrados na FIGURA 5.20. ET tipo 1 (lateral). ..... 118
- FIGURA 5.22 – Esquematisação, durante medida de OCP, de curvas  $i/E$  de 2 processos (I e II) para 2 momentos distintos: a) tempo  $t_1$ ; b) tempo  $t_2$ ; em que  $t_2 > t_1$ . O potencial misto  $E_M$  que o eletrodo apresenta é aquele cuja soma das correntes anódicas e catódicas é igual a zero. Em  $t_1$ , a força do atrator I é maior que a força do atrator II. Em  $t_2$ , a força do atrator II é maior que a força do atrator I.  $E_{\text{eq,I}}$  = potencial de equilíbrio do processo I;  $E_{\text{eq,II}}$  = potencial de equilíbrio do processo II;  $E_{M,t1}$  = potencial misto (OCP) no tempo  $t_1$ ;  $E_{M,t2}$  = potencial misto (OCP) no tempo  $t_2$ ;  $E$  = potencial;  $i$  = densidade de corrente. .... 122
- FIGURA 5.23 – 35 primeiros dias da medida de OCP após descarga voltamétrica até o final da 1ª etapa. A descarga foi feita voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $+0,80 \text{ V}$ . O eletrodo foi mantido nesse potencial por cerca de 2 min antes da medida de OCP ter início. As letras “a”, “b” e “c” indicam os potenciais dos atratores. A letra “d” indica o  $E_f^{\text{est}}$ . ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 124
- FIGURA 5.24 – 1ª hora da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23.  $E_{i,\text{OCP}}$  ( $+0,80 \text{ V}$ ) é o potencial inicial do OCP. O patamar em  $+0,85 \text{ V}$ , assinalado com a letra “a”, está relacionado com o atrator referente ao equilíbrio  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 125
- FIGURA 5.25 – Determinação do potencial de equilíbrio de um eletrodo de  $\text{Pt}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo foi formado com uma corrente de desprendimento de  $\text{O}_2$  de  $10 \text{ mA}$ . A linha tracejada indica o momento em que a célula foi despolarizada. .... 126
- FIGURA 5.26 – Região dos atratores “b” e “c” da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23. O patamar em  $+0,55 \text{ V}$ , assinalado com a letra “b”, estaria relacionado com o atrator referente à transformação de  $\text{PbO}_{n1}$  em  $\text{PbO}_{n2}$ . A mudança de inclinação no potencial de  $+0,12 \text{ V}$ , assinalada com a letra “c”, estaria relacionado com o atrator referente à reação de  $\text{PbO}_{n2}$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar sulfatos básicos. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 127
- FIGURA 5.27 – 840 dias da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23. Valor de  $-0,35 \text{ V}$  é potencial estacionário final  $E_f^{\text{est}}$  do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  para condições iniciais correspondentes. O eletrodo apresenta esse potencial há mais de 2 anos. Estado estacionário final do sistema, com pleno desenvolvimento dos produtos finais da descarga. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 128

FIGURA 5.28 – Variação de potencial do ET durante medida de OCP (FIGURA 5.23) versus a resistência de polarização  $R_p$  obtida a partir das medidas de EIS (Apêndice E). OCP teve início após eletrodo ser descarregado voltametricamente até o final da 1ª etapa (+0,80 V). “b” e “c” indicam os potenciais dos atratores. “d” indica o  $E_f^{est}$ . ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ..... 130

FIGURA 5.29 – Resistência de polarização  $R_p$  obtida a partir das medidas de EIS (Apêndice E) em função do tempo de medida de OCP (FIGURA 5.23). O OCP teve início após eletrodo ser descarregado voltametricamente até o final da 1ª etapa (+0,80 V).  $R$  = resistência;  $A$  = área;  $\rho$  = resistividade;  $\ell$  = espessura do filme. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ..... 131

FIGURA 5.30 – Voltametrias ao redor de -0,33 V de um eletrodo de  $PbO_2$  descarregado até o final da 2ª etapa. Descarga feita através de varredura catódica a 10  $mV s^{-1}$  até -0,35 V no qual o eletrodo foi mantido por 60 min. O eletrodo foi então deixado em OCP durante 30 dias. O potencial chegou ao  $E_f^{est}$  (-0,33 V) em cerca de 48 h no qual se manteve pelos 28 dias seguintes. ET tipo 1 (lateral).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_f$  = potencial final;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $E$  = potencial;  $i$  = densidade de corrente;  $R$  = resistência;  $A$  = área;  $\rho$  = resistividade;  $\ell$  = espessura do filme. Solução  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ..... 132

FIGURA 5.31 – Eletrodo de  $PbO_2$  descarregado até o potencial estacionário final  $E_f^{est}$  (-0,34 V) em  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$  (até o final da 2ª etapa). A descarga foi feita voltametricamente a 10  $mV s^{-1}$  até -0,35 V, no qual foi mantido por 1 h. O eletrodo foi então deixado em OCP por 60 h. Eletrodo lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com  $N_2$  gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $N_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x; c) magnificação também de 50.000x. .... 134

FIGURA 5.32 – Voltametria anódica após eletrodo de  $PbO_2$  ser descarregado até o final da 2ª etapa. Descarga feita através de varredura catódica a 10  $mV s^{-1}$  até -0,35 V no qual o eletrodo foi mantido por 60 min. O eletrodo foi então deixado em OCP até o potencial se voltar constante e  $\approx$  -0,35 V (cerca de 48 h). Somente então foi feita a varredura anódica. ET tipo 1 (lateral).  $E_i$  = potencial inicial;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ..... 135

FIGURA 5.33 – Medida de OCP após descarga galvanostática até o final da 1ª etapa. A descarga foi feita a 20  $\mu A cm^{-2}$  (durante 12 h) até +0,80 V. Poros preenchidos com  $O_2$  até 82 h de OCP. Letras “a”, “b” e “c” indicam os potenciais dos atratores. A letra “d” indica o  $E_f^{est}$ . A seta indica o momento em que as bolhas foram removidas dos poros. ET tipo 4 (poroso ideal). Solução de  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ..... 137

FIGURA 5.34 – Região do atrator “a” da medida de OCP descrita na FIGURA 5.33. Eletrodo de  $PbO_2$  descarregado galvanostaticamente a 20  $\mu A cm^{-2}$  até o final da 1ª etapa em +0,80 V.  $E_{i,OCP}$  (+0,80 V) é o potencial inicial do OCP. O patamar de +0,83 V, assinalado com a letra “a”, está relacionado com o atrator referente ao equilíbrio  $O_2/H_2O$ . ET tipo 4 (poroso ideal). Solução de  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ..... 137

FIGURA 5.35 – Região dos atratores “b” e “c” da medida de OCP descrita na FIGURA 5.33. Poros preenchidos com O<sub>2</sub>. O patamar de +0,58 V, assinalado com a letra “b”, estaria relacionado com o atrator referente à transformação de PbO<sub>n1</sub> em PbO<sub>n2</sub>. A mudança de inclinação no potencial de +0,15 V, assinalada com a letra “c”, estaria relacionado com o atrator referente à reação de PbO<sub>n2</sub> com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para formar sulfatos básicos. ET tipo 4 (poroso ideal). Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>... 138

FIGURA 5.36 – Após 82 h da medida de OCP mostrada na FIGURA 5.33, as bolhas foram removidas do interior dos poros do ET. O potencial caiu cerca de 5 mV após retirada das bolhas, indicando que o atrator O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ainda influenciava o valor do OCP..... 139

FIGURA 5.37 – Voltametrias catódicas/anódicas/catódicas a 10 mV s<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> utilizando-se os mesmos valores de E<sub>i</sub>, E<sub>λ-</sub> e E<sub>λ+</sub>. Curva em preto: ET plano sem poros (tipo 3). Curva em vermelho: ET poroso ideal (tipo 4) com poros preenchidos com solução. i = densidade de corrente; i<sub>p</sub> = densidade de corrente de pico catódica; E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo de varredura; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo de varredura; v = velocidade de varredura. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> ..... 140

FIGURA 5.38 – Esquema de crescimento de filme com caráter zonal durante descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Vermelho corresponde ao filme resultante da descarga. A seta maior indica o sentido da descarga. Demais setas representam as linhas de corrente. .... 140

FIGURA 5.39 – Potencial em função do tempo durante descarga galvanostática a 0,30 mA cm<sup>-2</sup> em ET plano sem poros (tipo 3). Presença de um patamar. Potencial de corte de +0,80 V. Filme formado ao final da descarga de 400 mC cm<sup>-2</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Controle da descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A)..... 141

FIGURA 5.40 – Potencial em função do tempo durante descarga galvanostática a 0,175 mA cm<sup>-2</sup> em ET poroso ideal (tipo 4). Poros preenchidos com O<sub>2</sub>. Presença de dois patamares. Potencial de corte de +0,80 V. Filme formado ao final da descarga de 580 mC cm<sup>-2</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Controle da carga/descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A)..... 142

FIGURA 5.41 – Potencial em função do tempo durante descarga galvanostática C<sub>5,5</sub> de uma placa positiva a 2 A. Potencial de corte de +0,80 V. Produto ao final da descarga de 11 Ah. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Controle da descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A)..... 144

FIGURA 5.42 – Superfície de uma placa positiva descarregada galvanostaticamente durante 5,5 h a 2 A (FIGURA 5.41). Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Secagem em vácuo. Mantida em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. Amostra recoberta com ouro. a) magnificação de 1.000x; b) magnificação de 10.000x; c) magnificação de 50.000x. .... 146

- FIGURA 5.43 – Potencial em função do tempo para uma placa positiva durante períodos de carga/OCP/descarga/OCP. Carga: dados em vermelho. OCP: dados em verde. Descarga: dados em azul. Descarga galvanostática a 100 mA até um potencial de corte de +0,80 V. A descarga durou 135 h e formou-se um total de 13,5 Ah ( $4,9 \cdot 10^4$  C) de produtos. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 148
- FIGURA 5.44 – Potencial (em preto) e corrente (em rosa) em função do tempo para uma descarga de placa positiva através de um resistor de  $1500 \Omega$  (precedida e sucedida por medidas de OCP). Continuação da medida mostrada na FIGURA 5.43. OCP: dados em verde. Descarga: dados em azul. Formou-se um total de 0,12 Ah (430 C) de produtos de descarga. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 148
- FIGURA 5.45 – Potencial em função do tempo para medida de OCP após descarga de placa positiva até o final da 1ª etapa. Continuação da medida mostrada na FIGURA 5.44. Potencial do atrator  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  assinalado. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 150
- FIGURA 5.46 – Potencial de uma placa positiva em função do tempo para medidas de OCP intercaladas por descargas através de um resistor de  $1500 \Omega$ . Placa previamente descarregada até o final da 1ª etapa. OCP: dados em verde. Descarga: dados em azul. As regiões assinaladas por “a”, “b”, “c” e “d” estão ampliadas na FIGURA 5.47. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 152
- FIGURA 5.47 – Regiões assinaladas pelas letras “a”, “b”, “c” e “d” na FIGURA 5.46. .... 152
- FIGURA 5.48 – Potencial em função do tempo durante medida de OCP de uma placa positiva após ser previamente descarregada até o final da 1ª etapa. As setas indicam o momento em que vácuo ( $\approx 10^{-3}$  mm Hg) foi aplicado durante 5 h para remoção das bolhas de  $\text{O}_2$ . A célula eletroquímica, contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  e a placa positiva, foi colocada em um dessecador para aplicação do vácuo. Potencial do atrator  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  assinalado. O MEV foi feito com 330 dias de medida e encontra-se na FIGURA 5.49.  $E_f^{\text{est}}$  = potencial estacionário final. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  ... 154
- FIGURA 5.49 – Superfície de uma placa positiva descarregada até o final da 2ª etapa, conforme FIGURA 5.48 (amostra retirada com 330 dias de medida). Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Secagem em vácuo. Mantida em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. Amostra recoberta com ouro. a) magnificação de 1.000x; b) magnificação de 10.000x; c) magnificação também de 10.000x; c) magnificação de 50.000x. .... 156

## RESUMO

MECANISMOS ELETROQUÍMICOS NOS PROCESSOS DE DESCARGA DO SISTEMA  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . O objetivo desse trabalho foi buscar a compreensão mecanística e morfológica da descarga das placas positivas das baterias de chumbo-ácido, as quais possuem uma complexa estrutura porosa. Devido a isso, eletrodos de  $\text{PbO}_2$  não porosos, porosos ideais e placas positivas foram investigadas. Estudos dos processos de descarga em eletrodos não porosos facilitaram a compreensão dos processos reacionais de um ponto de vista mecanístico e morfológico. Mostrou-se a existência de duas etapas durante a descarga. A 1ª etapa é facilmente invertível e segue um mecanismo de reação de estado sólido, sendo possível o cálculo da resistividade iônica durante o transiente voltamétrico. O produto da 1ª etapa parece ser um  $\text{PbO}_{n1}$  condutor eletrônico (devido à sua estequiometria) e, dada sua espessura e o fato de estar colado sobre a superfície, tal produto não pôde ser observado via MEV. Por outro lado, a 2ª etapa não é facilmente invertível e ocorre a taxas mais lentas. Durante a 2ª etapa há a mudança estequiométrica dos produtos da 1ª etapa, formando um  $\text{PbO}_{n2}$  (instável e isolante eletrônico) que reage com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em solução para formar sulfatos básicos de chumbo. Ao final da 2ª etapa, os produtos formam estruturas visíveis em MEV e são resultado de um mecanismo de dissolução/precipitação (que pode ocorrer devido aos maiores tempos decorridos). O potencial estacionário final de descarga para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  foi determinado. Os estudos em eletrodos porosos ideais deixaram clara a existência do caráter zonal da descarga. Os estudos em placas permitiram compreender como a cinética estabelecida para eletrodos não porosos se complica ao passar aos eletrodos porosos. Dada a complexidade da estrutura e a zonalidade da reação, as transformações ocorrem muito mais lentamente (da ordem de meses). Além disso, o equilíbrio  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  deve ser considerado para interpretação dos resultados em placas, devido às bolhas de  $\text{O}_2$  retidas no interior dos poros durante cargas prévias. Todas essas interpretações só foram possíveis graças à medidas de potencial de circuito aberto assistidas pelas Teorias dos Potenciais Mistos e dos Sistemas Dinâmicos, em especial o conceito de atratores. Esta metodologia permitiu uma nova aproximação aos processos eletroquímicos que implicam eletrodos múltiplos.





## ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL MECHANISMS IN THE DISCHARGE PROCESSES OF  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  SYSTEM. The goal of this work was to seek a mechanistic and morphological understanding of the discharge process of lead-acid batteries' positive plates, which exhibits a complex porous structure. Due to this fact, nonporous electrodes, ideally porous electrodes and positive plates were investigated. Studies on the discharge process of nonporous electrodes facilitated the reactional processes understanding from a mechanistic and morphological point-of-view. It was shown the existence of two steps during the discharge process. The first step is easily invertible and follows a solid state reaction mechanism, in which is possible to calculate the ionic resistivity evolution during the voltametric transient. The discharge product of the first step seems to be a  $\text{PbO}_{n1}$  electronic conductor (due to its stoichiometry) and, from the fact that it is a very thin film attached to the surface, this product was not observable by SEM measurements. On the other hand, the second step is not easily invertible and occurs at slower rates. During the second step, there is a stoichiometric change on the discharge product of the first step, giving rise to a  $\text{PbO}_{n2}$  (unstable and electronic insulator) that reacts with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on the solution and forms lead basic sulfates. By the end of the second step, the discharge products give rise to structures observable by SEM measurements, which result from a dissolution/precipitation mechanism (that may occur due to longer processes times). The final stationary potential for discharge process of the  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  system was determined. Studies on ideally porous electrodes made it clear the existence of a zonal character of the discharge reactions. Studies on positive plates allowed the understanding of how complex the kinetic processes are on porous electrodes when compared to nonporous systems. Due to the structural complexity and the reactional zonal character, the transformations are much slower (time order of months). Besides that, the equilibrium  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  must be taken into account to understand the results on positive plates, due to  $\text{O}_2$  bubbles trapped inside the pores during previous charge processes. These interpretations were made possible by Open Circuit Potential measurements assisted by concepts of Mixed Potential and Dynamical Systems Theories, specially the concept of attractor. This methodology allowed a new approach to electrochemical processes that implies multiple electrodes.



# SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – ESTADO DA ARTE: SISTEMA <math>PbO_2/H_2SO_4</math>.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 – Óxidos de chumbo .....</b>	<b>5</b>
2.1.1 – Estrutura e propriedades do $PbO_2$ .....	5
2.1.2 – Outros óxidos de chumbo .....	7
<b>2.2 – Placa positiva .....</b>	<b>9</b>
2.2.1 – Estrutura porosa .....	9
2.2.2 – Espessura dos produtos da descarga.....	12
<b>2.3 – A interpretação da descarga mais aceita.....</b>	<b>13</b>
2.3.1 – Descrição estequiométrica: Teoria do duplo sulfato .....	13
2.3.2 – Descrição cinética: Mecanismo de dissolução/precipitação .....	14
<b>2.4 – Reação de estado sólido como mecanismo fundamental.....</b>	<b>20</b>
2.4.1 – Nucleação.....	21
2.4.2 – Crescimento do produto da descarga .....	23
2.4.3 – Equações do modelo utilizado .....	26
2.4.4 – Dirupção .....	33
<b>2.5 – Zonalidade na descarga do sistema <math>PbO_2/H_2SO_4</math>.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6 – Precauções no preparo da amostra para medidas <i>ex situ</i>.....</b>	<b>36</b>
<b>3 – OBJETIVOS.....</b>	<b>41</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 – Materiais.....</b>	<b>43</b>
4.1.1 – Eletrodos não porosos .....	43
4.1.1.1 – Eletrodo de trabalho (ET).....	43

4.1.1.2	– Eletrodos de referência (ER), contra eletrodo (CE) e quarto eletrodo (QE).....	47
4.1.1.3	– Célula eletroquímica .....	50
4.1.1.4	– Soluções .....	52
4.1.1.5	– Equipamentos .....	52
4.1.2	– Placas industriais .....	53
4.1.2.1	– Eletrodo de trabalho.....	53
4.1.2.2	– Eletrodos de referência e contra eletrodo .....	54
4.1.2.3	– Célula eletroquímica .....	55
4.1.2.4	– Soluções .....	56
4.1.2.5	– Equipamentos .....	57
<b>4.2</b>	<b>– Métodos .....</b>	<b>57</b>
4.2.1	– Eletrodos não porosos .....	57
4.2.1.1	– Obtenção de eletrodos não porosos de PbO <sub>2</sub> .....	57
4.2.1.1.1	– Polimento mecânico do eletrodo de Pb.....	58
4.2.1.1.2	– Eletrodeposição oxidativa de PbO <sub>2</sub> sobre Pb em NaOH.....	61
4.2.1.1.3	– Limpeza da superfície do eletrodo após eletrodeposição de PbO <sub>2</sub> em NaOH .....	65
4.2.1.1.4	– Estabilização do eletrodo de trabalho .....	71
4.2.1.2	– Considerações sobre o preparo de amostras para medidas <i>ex situ</i> .....	77
4.2.2	– Placas industriais .....	85
4.2.2.1	– Formação das placas industriais.....	85
4.2.2.2	– Caracterização das placas.....	89
<b>5</b>	<b>– RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>95</b>
<b>5.1</b>	<b>– Eletrodos não porosos .....</b>	<b>95</b>
5.1.1	– 1 <sup>a</sup> etapa da descarga.....	96
5.1.1.1	– Total invertibilidade da 1 <sup>a</sup> etapa da descarga .....	96
5.1.1.2	– Comprovação da nucleação para a 1 <sup>a</sup> etapa da descarga do sistema PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6 mol L <sup>-1</sup> .....	101
5.1.1.3	– Aplicação das equações do modelo cinético de crescimento de filmes em condições transientes.....	103

5.1.2– 2ª etapa da descarga.....	112
5.1.2.1 – Mudança estequiométrica do $PbO_{n1}$ e a formação de um produto mais resistivo .....	112
5.1.2.2 – 2ª etapa da descarga analisada através de medidas de OCP .....	119
5.1.2.2.1 – Considerações para interpretação de medidas de OCP .....	119
5.1.2.2.2 – Medidas de OCP após descarga até o final da 1ª etapa.....	124
5.1.2.3 – Dificuldades de invertibilidade ao final da 2ª etapa da descarga ...	129
<b>5.2 – Eletrodo poroso ideal .....</b>	<b>136</b>
5.2.1– 2ª etapa da descarga analisada através de medidas de OCP.....	136
5.2.2– Zonalidade da reação de descarga.....	139
<b>5.3 – Placas industriais.....</b>	<b>142</b>
5.3.1– Zonalidade e formação de artefatos .....	143
5.3.2– 1ª etapa da descarga.....	146
5.3.3– 2ª etapa da descarga.....	150
<b>6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>157</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>159</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>165</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>175</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>189</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>193</b>
<b>APÊNDICE E.....</b>	<b>195</b>



# 1 – Introdução

A bateria de chumbo-ácido foi criada há mais de 150 anos atrás e é a mais antiga das baterias recarregáveis<sup>1</sup>. Em 1854, SINSTEDEN<sup>2</sup> utilizou, entre vários de seus testes, dois eletrodos de Pb e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído e acabou descobrindo o princípio de funcionamento da bateria de chumbo-ácido. Em 1859, sem ter conhecimento do trabalho de Sinsteden, PLANTÉ<sup>3</sup> também polarizou dois eletrodos de Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído e obteve resultados semelhantes. Planté é visto como o inventor da bateria de chumbo-ácido porque reconheceu mais claramente a importância de seu invento e começou a produzir células e acumuladores<sup>4</sup>. Até 1880 a bateria não teve muita importância, mas, com a revolução tecnológica (ou segunda revolução industrial), passou a ter um papel cada vez mais notável<sup>4</sup>.

Devido ao menor custo quando comparada com outras tecnologias<sup>5</sup>, a bateria de chumbo-ácido é utilizada em diversas aplicações como: sistemas de telecomunicação, sistemas de luzes de emergência, banco de baterias de concessionárias de energia, sistemas fotovoltaicos, arranque de motores a combustão, empilhadeiras elétricas, *nobreaks*, entre outros, sendo responsável por 70 % do mercado de baterias secundárias (recarregáveis) em 2008<sup>6</sup>. Além do menor custo, a bateria é quase que totalmente reciclável. Cerca de 99 % do chumbo utilizado em baterias de chumbo-ácido foi reciclado nos Estados Unidos entre os anos de 2009 e 2013<sup>7</sup>.

Dadas essas características (menor custo e alta taxa de reciclagem), interesses econômicos e ambientais fizeram com que a bateria de chumbo-ácido fosse se adaptando às demandas com o passar do tempo e hoje é uma das apostas das montadoras de automóveis para atingir as metas de emissão de gás carbônico por quilômetro rodado, estipuladas pela União Europeia<sup>8</sup>. A fim de atingir tais metas, as montadoras estão implantando novas tecnologias nos carros e entre elas está o *start/stop* (já presente em carros populares no Brasil), um sistema que desliga o motor quando o veículo para em um sinal, religando o mesmo assim que o motorista pisa na embreagem e engata a primeira marcha (ou pisa no acelerador, no caso de carros automáticos). Trata-se de um sistema que acrescenta apenas 100 dólares ao custo do veículo e pode resultar em uma economia de até 10 % com combustível. Um estudo realizado nos Estados Unidos<sup>9</sup> mostra que para 95% dos veículos com a

tecnologia *start/stop*, o número de partidas médio foi de 73 por dia. Este novo regime exigirá muito mais da bateria do veículo, pois, além do número de partidas, a bateria terá que manter todo o sistema elétrico do carro durante a parada. Além do sistema *start/stop*, os freios regenerativos também estão sendo usados. Por ser uma tecnologia mais cara, não está se popularizando tão rápido quanto o *start/stop*, estando presente apenas em veículos de maior valor.

Na China, o número de carros elétricos de baixa velocidade cresce a uma taxa de 50 % ao ano desde 2014. Somente em 2016 foram cerca de 1,5 milhão de unidades vendidas. São veículos leves, pequenos, atingem velocidades entre 40 km h<sup>-1</sup> e 70 km h<sup>-1</sup> e não é preciso ter carteira de habilitação para conduzi-los. A grande maioria utiliza baterias de chumbo-ácido<sup>10</sup>.

Esses exemplos citados anteriormente são algumas das novas demandas que a bateria de chumbo-ácido deverá atender caso queira permanecer no mercado. Determinadas características serão necessárias como maior aceitação de carga, resistência a ciclos de descarga profunda, aumento do número de ciclos em estado parcial de carga, entre outros. Para que os avanços possam ser feitos, faz-se necessário conhecer a fundo os mecanismos envolvidos tanto na carga quanto na descarga de tais baterias. A presente tese ficará restrita ao estudo da descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, referente à placa positiva da bateria de chumbo ácido.

Para entendimento dos processos envolvidos durante a descarga em placas positivas (que possuem uma complexa estrutura porosa) da bateria de chumbo-ácido, faz-se importante entender primeiramente o sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em eletrodos não porosos, uma vez que a presença de poros aumenta a complexidade do sistema. A produção de eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub> vem sendo objeto de estudo em outros trabalhos do grupo. PRATTA<sup>11</sup> produziu eletrodos de PbO<sub>2</sub> com alta rugosidade sobre Pb. FERNANDES<sup>12</sup> conseguiu diminuir a rugosidade desses eletrodos e obteve certa reprodutibilidade das medidas eletroquímicas. Na presente tese, buscar-se-á avançar ainda mais na obtenção de eletrodos não porosos reprodutíveis de PbO<sub>2</sub>.

A atual interpretação mais aceita na literatura<sup>13,14</sup>, sobre a descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, considera que a descarga ocorre através de um mecanismo de dissolução/precipitação em uma única etapa, resultando na formação de PbSO<sub>4</sub>.



No entanto, como será mostrado no decorrer dessa tese, a descarga parece ocorrer fundamentalmente via reação de estado sólido. FERNANDES<sup>12</sup> obteve resultados preliminares que permitiram apontar que a descarga do  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  parece ocorrer em duas etapas, uma facilmente invertível e outra não invertível. Nesse trabalho, não se teve tempo para avançar na determinação dos mecanismos e na caracterização morfológica dos produtos envolvidos. Entender e conseguir dominar a invertibilidade da descarga da placa positiva pode ter efeitos consideráveis sobre o funcionamento da bateria de chumbo-ácido. Como consequência, o presente trabalho buscou avançar na compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos no processo de descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  pelo uso de técnicas eletroquímicas e, em paralelo, analisar a morfologia dos produtos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A presente tese está dividida em 7 capítulos.

No Capítulo 2, **Estado da Arte: sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$** , encontram-se primeiramente algumas propriedades dos óxidos de chumbo e as características da placa positiva que a tornam um sistema complexo de ser estudado. Após, são mostrados os pontos falhos na atual interpretação mais aceita da descarga. O capítulo segue com os conceitos relacionados à descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  via reação de estado sólido. Por fim, apresenta-se a zonalidade da reação de descarga e como a preparação de amostras pode influenciar as medidas *ex situ*.

No Capítulo 3, **Objetivos**, estão descritos e analisados os principais objetivos desta tese.

No Capítulo 4, **Materiais e métodos**, são apresentados os métodos e técnicas utilizadas para realização das atividades durante o desenvolvimento da presente tese. Tanto a parte de materiais quanto a de métodos estão divididas entre eletrodos não porosos e placas industriais. Os materiais e métodos utilizados para eletrodos porosos ideais são os mesmos utilizados para eletrodos não porosos.

No Capítulo 5, **Resultados e discussão**, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. O capítulo está dividido em três partes: eletrodos não porosos, eletrodos porosos ideais e placas industriais. Primeiro buscou-se entender a descarga em eletrodos não porosos. O caráter zonal da descarga foi demonstrado em eletrodos porosos ideais. Por fim, as interpretações desenvolvidas para os casos anteriores foram aplicadas em placas industriais.

No Capítulo 6 encontram-se as **Conclusões**.

No Capítulo 7 estão relacionadas as **Referências Bibliográficas** utilizadas.

Ao final, encontram-se os **Apêndices**. O Apêndice A mostra o equipamento e *software* de carga/descarga desenvolvidos para a presente tese. O Apêndice B traz um conjunto de informações que surgiram durante os trabalhos para colocar em funcionamento um sistema para medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os demais apêndices (C, D e E) contêm medidas eletroquímicas que foram colocadas à parte para facilitar a discussão no decorrer da tese.

## 2 – Estado da arte: sistema $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

Neste capítulo será apresentada uma revisão sobre o estado da arte do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , referente à placa positiva da bateria de chumbo-ácido. Inicia-se com algumas propriedades dos óxidos de chumbo. Apresentam-se então algumas características da placa positiva que a tornam um sistema complexo de ser estudado. O capítulo segue com a interpretação da descarga mais aceita na literatura, tanto do ponto de vista estequiométrico (formação de  $\text{PbSO}_4$ ), quanto cinético (via dissolução/precipitação). Após mostrar as limitações da interpretação tradicional, são apresentados os principais conceitos relacionados à descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  via reação de estado sólido. Apresenta-se então alguns dados que apontam para o caráter zonal da reação de descarga. Por fim, mostram-se os poucos trabalhos que estudam a preparação de amostras para medidas *ex situ*.

É importante destacar que as referências utilizadas são antigas por dois motivos. O primeiro é o fato de tratar-se de um sistema com mais de 150 anos de idade. O segundo é que boa parte das interpretações existentes já são aceitas como definitivas, mas como será mostrado no decorrer da presente tese, o entendimento da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  está muito distante de ser completo.

### 2.1 – Óxidos de chumbo

#### 2.1.1 – Estrutura e propriedades do $\text{PbO}_2$

Dióxido de chumbo é polimórfico e as suas duas formas cristalinas são bem definidas (além do  $\text{PbO}_2$  amorfo)<sup>15</sup>.  $\alpha\text{-PbO}_2$  com estrutura ortorrômbica do tipo columbita e  $\beta\text{-PbO}_2$  com estrutura tetragonal do tipo rutila, conforme esquematizado na FIGURA 2.1.

O  $\text{PbO}_2$  é um semicondutor degenerado do tipo n. Esses tipos de semicondutores têm uma concentração tão alta de defeitos (ambas as formas  $\alpha$  e  $\beta$  não são completamente estequiométricas, apresentando vacâncias de  $\text{O}^{2-}$ ) que o nível de Fermi está dentro da banda de condução<sup>16,17</sup>. MINDT<sup>15</sup> determinou que em torno de 0,4 eV dos níveis de energia na banda de condução está ocupado por



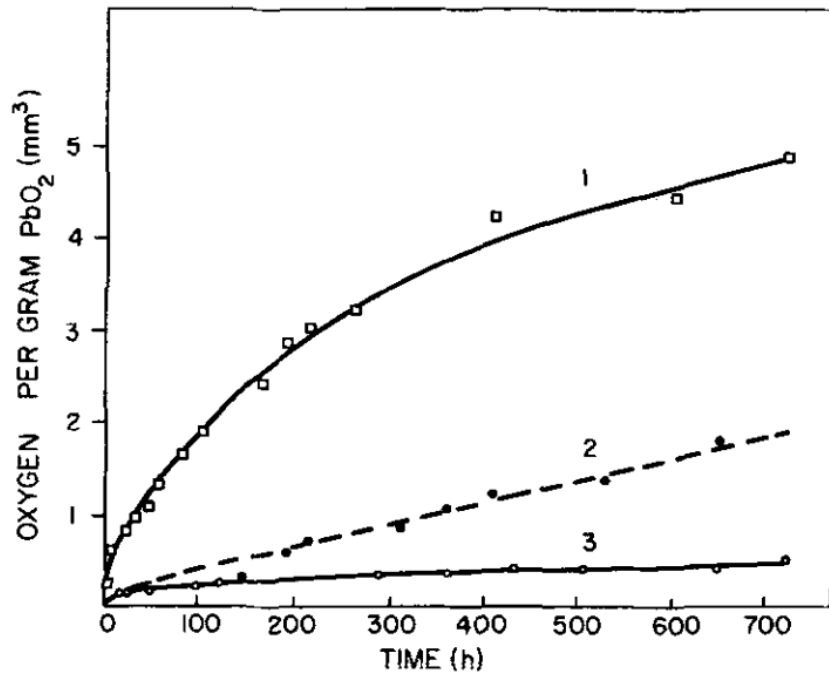
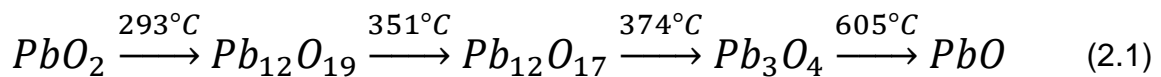


FIGURA 2.2 – Perda de  $O_2$  ( $mm^3$ ) por grama de  $PbO_2$  em função do tempo a temperatura ambiente. 1:  $\beta$ - $PbO_2$  em ar saturado com água. 2:  $\beta$ - $PbO_2$  em ar seco. 3:  $\alpha$ - $PbO_2$  em ar saturado com água. Todos eletrodos de  $PbO_2$  eletrodepositados ( $1 \mu m$  de espessura) sobre  $Pt^{15}$ .

### 2.1.2 – Outros óxidos de chumbo

Os óxidos de chumbo podem existir em diversas estequiometrias. O  $PbO_2$  se decompõe quando aquecido em ar e forma intermediários estáveis antes da formação de  $PbO^{20}$ . Os óxidos e as temperaturas de decomposição encontram-se a seguir:



Ao variar-se a pressão de  $O_2$ , é possível obter óxidos de Pb com outras estequiometrias<sup>21</sup>, diferentes das citadas anteriormente. Vale destacar que na literatura há muita controvérsia relacionada à determinação do número de óxidos existentes e da estequiometria entre o  $PbO_2$  e o  $Pb_3O_4$ <sup>22</sup>.

Como citado anteriormente, o  $\text{PbO}_2$  possui uma condutividade apreciável devido às vacâncias de  $\text{O}^{2-}$ . Ao se variar a estequiometria dos óxidos de chumbo, a condutividade também varia, como mostrado na FIGURA 2.3. Nota-se que para valores de “n” (coeficiente estequiométrico para  $\text{PbO}_n$ ) maiores ou iguais a 1,5, o óxido apresenta uma alta condutividade eletrônica, da ordem de  $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Abaixo desse valor, a condutividade cai consideravelmente com a diminuição de “n”, até o mínimo de  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para o caso do  $\text{PbO}$ .

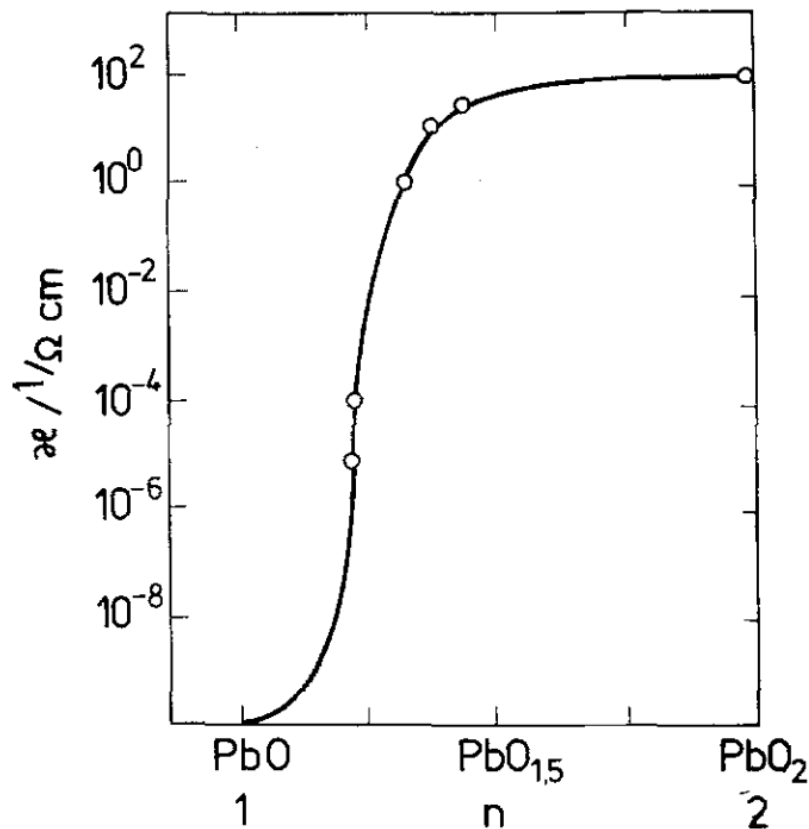


FIGURA 2.3 – Dependência da condutividade elétrica do  $\text{PbO}_n$  em função do coeficiente estequiométrico “n”<sup>18</sup>.

## 2.2 – Placa positiva

### 2.2.1 – Estrutura porosa

A estrutura da placa positiva da bateria de chumbo-ácido é bastante complexa. É composta por esferas unidas por pescoços (*Kugelrafen model*)<sup>23</sup>, conforme mostrado na FIGURA 2.4<sup>17</sup>. A esse nível de aumento é possível observar os macroporos (poros com diâmetros maiores que 1  $\mu\text{m}$ ). O tamanho e o formato das partículas depende das características de produção do  $\text{PbO}$  utilizado como material precursor<sup>17,24,25</sup>. A superfície dessas partículas é caracterizada por uma estrutura coralina (com formato de corais), conforme mostrado na FIGURA 2.5<sup>26</sup>. É a estrutura coralina que dá origem aos microporos (poros com diâmetros menores que 1  $\mu\text{m}$ ).

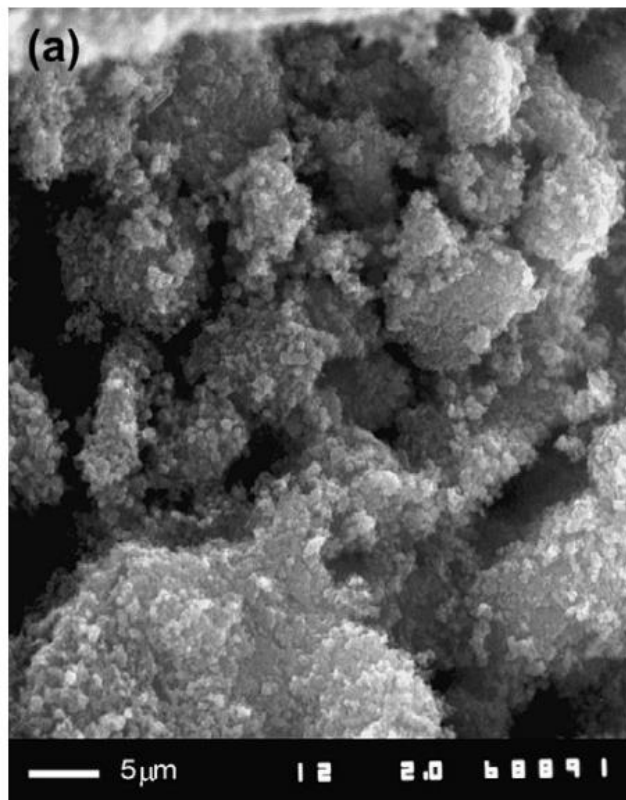


FIGURA 2.4 – Observação via MEV do material ativo da placa positiva ( $\text{PbO}_2$ ). Notam-se as partículas unidas por pescoços e os macroporos<sup>17</sup>.

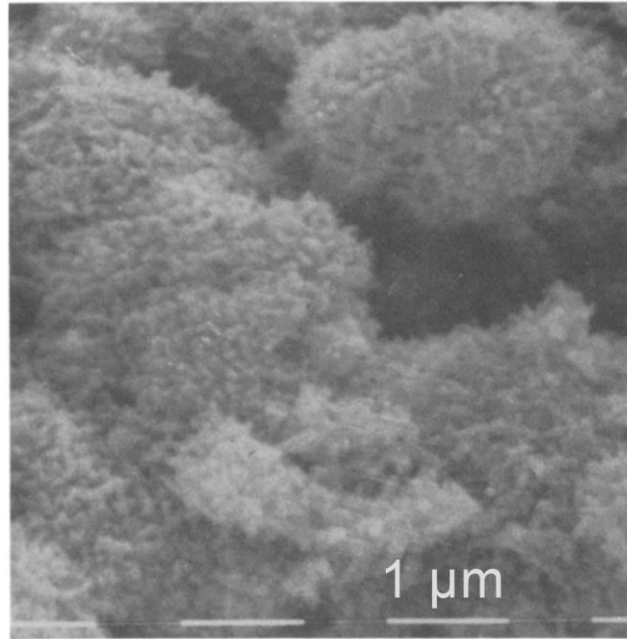
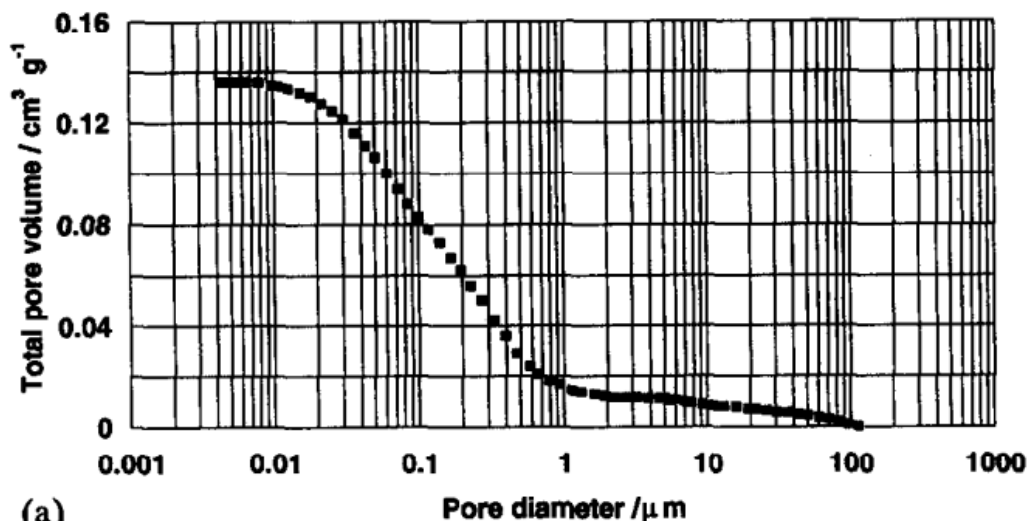


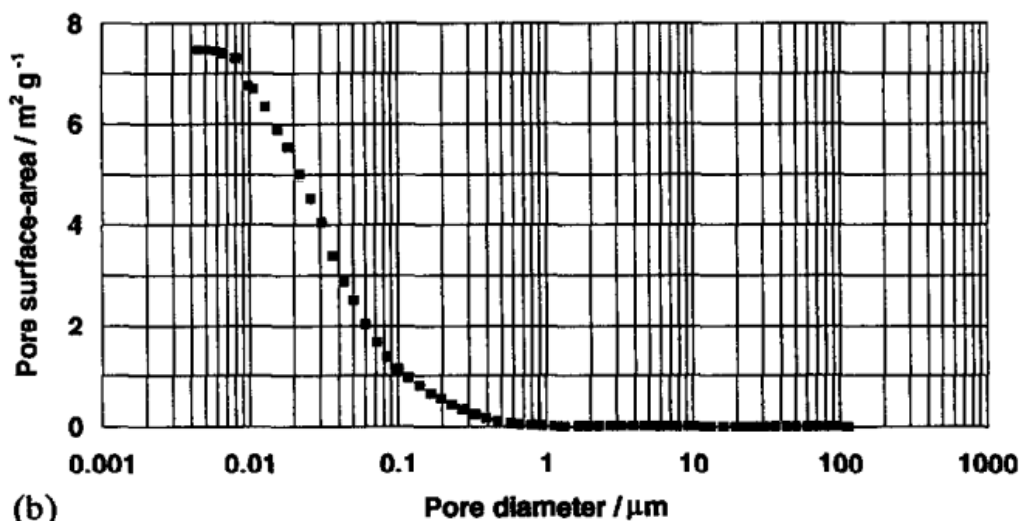
FIGURA 2.5 – Observação via MEV do material ativo da placa positiva ( $\text{PbO}_2$ ). É possível observar a estrutura coralina que origina os microporos<sup>26</sup>.

Conforme assinalado anteriormente, os poros podem ser divididos em macroporos (diâmetro acima de  $1 \mu\text{m}$ ) e microporos (diâmetro abaixo de  $1 \mu\text{m}$ ). A FIGURA 2.6 mostra a distribuição cumulativa de volume dos poros e área superficial em função do diâmetro do poro. Nota-se que os macroporos apresentam certa contribuição no volume de poros acumulado de uma placa, mas são os microporos os principais responsáveis pela maior parte da porosidade e pela grande área superficial. Para esse caso, a área superficial foi de aproximadamente  $7,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor dentro do esperado, dado que na literatura a área superficial específica do material ativo da placa positiva varia entre  $5$  e  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>17</sup>.





(a)



(b)

FIGURA 2.6 – Distribuição cumulativa de: a) volume dos poros; b) área superficial dos poros. Placa positiva formada<sup>27</sup>.

A partir do que foi assinalado nessa seção, pode-se observar o quão complexa é a estrutura do material ativo da placa positiva, o que gera complicações para entendimento dos processos de carga e descarga. É por isso que, no desenvolvimento da presente tese, buscou-se primeiro entender a descarga em eletrodos não porosos para então aplicar as interpretações nas placas industriais.

## 2.2.2 – Espessura dos produtos da descarga

Como a área verdadeira de uma placa positiva pode ser determinada, é possível estimar a espessura dos produtos de descarga. Conforme assinalado anteriormente, o material ativo positivo possui cerca de 5 a 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Nos cálculos de dimensionamento de uma bateria, para o caso da placa positiva, utilizam-se cerca de 10 g de material ativo para cada Ah de capacidade desejado (o que resulta em um coeficiente de utilização de 0,45)<sup>17,25</sup>. Cada Ah equivale a 3600 C. Ou seja, 10 g de material ativo possuem de 50 a 100 m<sup>2</sup> e fornecem 3600 C. Calculando a densidade de carga, chega-se ao valor de 36 a 72 C m<sup>-2</sup> ou 3,6 a 7,2 mC cm<sup>-2</sup>. Os cálculos encontram-se resumidos a seguir:

$$\text{densidade de carga} = \frac{g}{5 \text{ a } 10 \text{ m}^2} \cdot \frac{\text{m}^2}{10^4 \text{ cm}^2} \cdot \frac{\text{Ah}}{10 \text{ g}} \cdot \frac{3,6 \cdot 10^6 \text{ mC}}{\text{Ah}} = 3,6 \text{ a } 7,2 \frac{\text{mC}}{\text{cm}^2} \quad (2.2)$$

Como será mostrado na seção 2.4.2, o produto da descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve ser algum tipo de PbO<sub>n</sub>. A densidade de carga de uma monocamada de PtO é cerca de 0,5 mC cm<sup>-2</sup><sup>28</sup>. Esse valor não varia consideravelmente para outros óxidos (para íons metálicos com mesmo número de oxidação). Dessa forma, pelos valores calculados de densidade de carga mostrados na Equação 2.2, os produtos da descarga têm de 8 a 16 monocamadas (considerando um filme com espessura homogênea por toda a superfície). A espessura de uma monocamada do PbO possui cerca de 0,3 nm<sup>29</sup>. Isso resulta em produtos de descarga com no máximo 5 nm de espessura. A seguir encontram-se os cálculos para estimativa da espessura dos produtos da descarga da placa positiva.

$$\text{espessura dos produtos} = \frac{3,6 \text{ a } 7,2 \text{ mC}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{cm}^2}{0,5 \text{ mC}} \cdot 0,3 \text{ nm} \approx 2,5 \text{ a } 5 \text{ nm} \quad (2.3)$$

Produtos de no máximo 5 nm não podem ser observados via MEV. Se estruturas muito maiores que alguns nanômetros forem obtidas, deve-se levar em conta que são artefatos produzidos entre o momento que a célula é despolarizada e a observação microscópica. Conforme será discutido na seção 2.6, o preparo da amostra prévio às medidas *ex situ* pode influenciar os resultados obtidos.

## 2.3 – A interpretação da descarga mais aceita

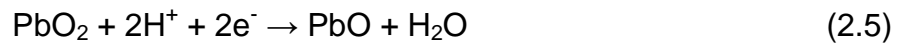
### 2.3.1 – Descrição estequiométrica: Teoria do duplo sulfato

A Teoria do Duplo Sulfato foi proposta por GLADSTONE e TRIBE em 1882<sup>30</sup>. A princípio, os autores apontaram a ocorrência das seguintes reações na bateria de chumbo-ácido:

Placa negativa:



Placa positiva:

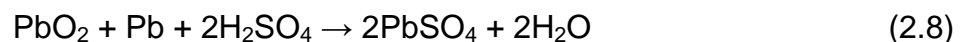


No entanto, com o passar do tempo, a reação que resulta em PbO (2.5) na placa positiva foi descartada e a seguinte reação passou a ser a única considerada:

Placa positiva:



Assim, pela Teoria do Duplo Sulfato, a reação global de descarga da bateria de chumbo ácido é:



Essa é a reação global mais aceita nos dias de hoje. Nas duas mais relevantes publicações dos últimos 10 anos<sup>17,25</sup>, vistas como livros de referência quando o assunto é baterias de chumbo-ácido, o PbSO<sub>4</sub> é considerado o produto direto da descarga da placa positiva, resultado de uma reação via dissolução/precipitação (será discutida na próxima seção).

Considerando a Teoria do Duplo Sulfato, o diagrama de Pourbaix mostrado na FIGURA 2.7 foi obtido<sup>31</sup>. Nota-se que para os valores de pH ácidos, o

único produto aceito na região do  $\text{Pb}^{2+}$  é o  $\text{PbSO}_4$ , indicando que os produtos da placa positiva e da negativa seriam iguais. Também é importante ressaltar que tanto a placa positiva quanto a negativa sofrem reações de autodescarga. No caso da positiva ocorre a reação de desprendimento de  $\text{O}_2$ , e no caso da negativa, de  $\text{H}_2$ .

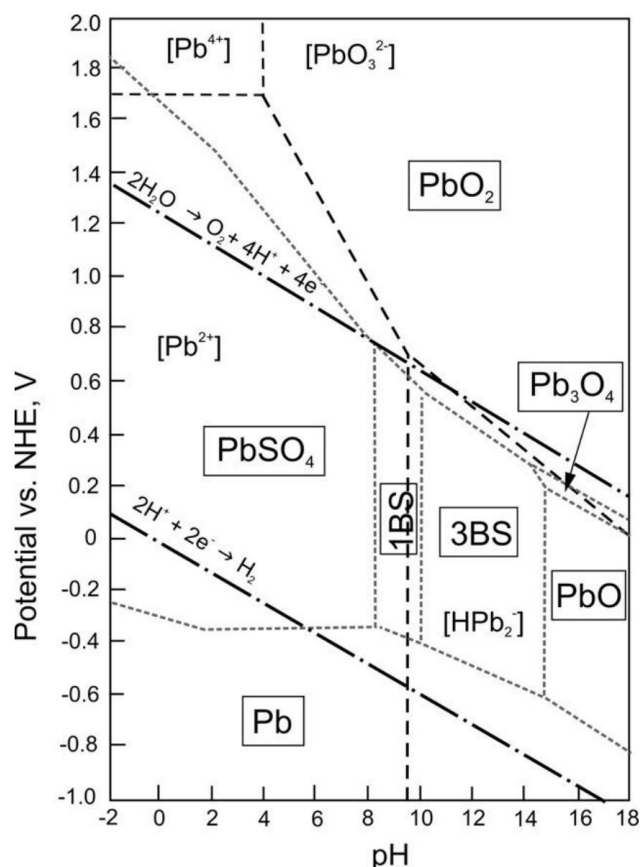


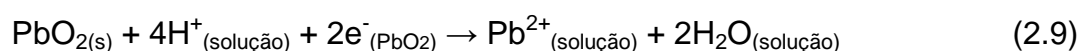
FIGURA 2.7 – Diagrama de Pourbaix para o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  na presença de íons sulfato com atividade unitária<sup>31</sup>.

### 2.3.2 – Descrição cinética: Mecanismo de dissolução/precipitação

Em um mecanismo de dissolução/precipitação, para o caso de um filme se formando sobre um metal, o filme de passivação se forma a partir da reação dos íons resultantes da dissolução do metal com os ânions provenientes da solução, precipitando sobre o metal. Dessa maneira, o filme acaba inibindo o processo de dissolução. O filme cresce pela saturação dos íons que se dissolvem na superfície do eletrodo, em meios n a solubilidade dos mesmos é considerável. O fenômeno de

dissolução/precipitação pode ser investigado através de medidas com eletrodos de disco-anel rotatórios<sup>32</sup>. Nessa técnica, as correntes de dissolução dos íons provenientes do disco são detectadas no anel, podendo assim quantificar a dissolução.

Para o caso do PbO<sub>2</sub>, a interpretação é análoga a apresentada anteriormente. A principal diferença é que em metais, o íon que se dissolve é formado através de uma reação de oxidação. Já para o PbO<sub>2</sub>, o Pb<sup>2+</sup> se forma a partir de uma reação de redução. A descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser dividida em duas etapas. A primeira seria a dissolução de Pb<sup>2+</sup> a partir do PbO<sub>2</sub>:



seguida pela reação com o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e precipitação na forma de PbSO<sub>4</sub>:



Esse é o mecanismo mais aceito na literatura. No entanto, ao se analisar os trabalhos que tentam provar que a descarga ocorre fundamentalmente via dissolução/precipitação, nota-se que os dados apontam exatamente o oposto. Investigações sobre a redução de PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando eletrodo rotatório disco-anel<sup>13</sup> mostraram que a descarga não pode ser totalmente atribuída a um mecanismo de dissolução/precipitação, mesmo não sendo essa a intenção do autor. Tanto o disco quanto o anel foram de Pb 99,9 %. A formação de β-PbO<sub>2</sub> sobre o disco foi realizada galvanostaticamente a 2 mA cm<sup>-2</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 2 h. Ainda na mesma solução, e com o eletrodo a 2000 rpm, fez-se uma voltametria cíclica de descarga/carga no disco enquanto o anel permaneceu polarizado em -1,02 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nesse potencial, ocorre a deposição de Pb. Os resultados encontram-se na FIGURA 2.8. O autor não informa as cargas envolvidas nos processos. Tais cargas foram calculadas e então adicionadas à figura original. Nota-se que para o caso da voltametria no disco (FIGURA 2.8a), a carga catódica é praticamente igual à anódica. Vale destacar que a voltametria durou quase 3 min e a rotação do eletrodo era de 2000 rpm. Caso o mecanismo fundamental fosse via dissolução/precipitação, a carga catódica deveria ser menor que a anódica. A

mesma conclusão pode ser obtida ao se analisar a carga coletada no anel (FIGURA 2.8b). Segundo o autor, o fator de coleção é de 20 %. Dessa forma, considerando que a carga coletada no anel foi de 20 mC, a carga correspondente que se dissolveu no disco seria de 100 mC, ou seja, 14 % do valor obtido para o pico anódico. Ao contrário do que o autor afirma, o processo de dissolução/precipitação até ocorre, mas não pode ser visto como mecanismo fundamental na descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

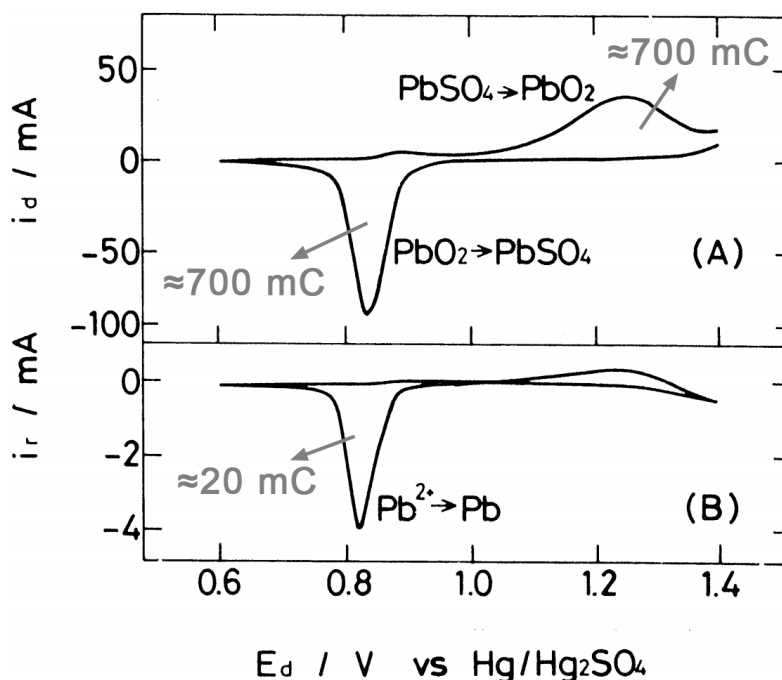


FIGURA 2.8 – a) Voltamograma cíclico no disco de  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  varrido entre 0,6 e 1,4 V a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e velocidade de rotação de 2000 rpm. b) Corrente no anel polarizado em -1,02 V durante toda a medida<sup>13</sup>. Valores das cargas (em cinza) foram adicionados à figura original.

A seguir será discutido um trabalho no qual os autores observam a superfície de um eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$ , via AFM *in situ*, antes e após a descarga em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ <sup>14</sup>. Todos os potenciais citados nesse parágrafo serão vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . O eletrodo utilizado foi uma folha de Pb (99,99 %). A formação de  $\beta\text{-PbO}_2$  sobre o eletrodo foi feita potenciostaticamente a +1,25 V por 10 min. Para aumentar a espessura do filme de  $\beta\text{-PbO}_2$ , o eletrodo foi submetido a 10 ciclos de descarga/carga potencioestáticos. Cada ciclo consistia em descarregar o eletrodo por

30 s em +0,95 V e então carregá-lo por 10 min em +1,25 V. Somente então as imagens via AFM *in situ* foram obtidas. A FIGURA 2.9 mostra a superfície do eletrodo de PbO<sub>2</sub> carregado, formado conforme método descrito anteriormente. Nota-se uma superfície com estrutura globular e com certa rugosidade. Esse eletrodo foi então descarregado potenciostaticamente em +0,95 V, conforme mostrado na FIGURA 2.10. Nesse trabalho, assim como no anterior, os autores não informam as cargas envolvidas no processo. O valor de 14 mC cm<sup>-2</sup> foi calculado e adicionado à figura original. É possível calcular a espessura dos produtos da descarga conforme discutido na seção 2.2.2. Para esse caso, seria de no máximo 10 nm, considerando a rugosidade da superfície igual a 1. Como observado na FIGURA 2.9, o eletrodo apresenta certa rugosidade, logo, os produtos devem ter menos de 10 nm de espessura. No entanto, quando a superfície do eletrodo descarregado foi analisada, os produtos observados são muito maiores que os calculados, conforme mostrado na FIGURA 2.11. Nota-se que as estruturas parecem ser cubos de aproximadamente 0,5 μm de lado. Considerando que toda a superfície do eletrodo está recoberta com essas estruturas cúbicas e sabendo que o volume por unidade de carga do PbO é igual a 1,2.10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> C<sup>-1</sup>, é possível estimar a densidade de carga necessária para que tais estruturas se formem. O valor obtido foi de 400 mC cm<sup>-2</sup>, quase 30 vezes maior que os 14 mC cm<sup>-2</sup> calculados através da FIGURA 2.9. Mesmo se o PbSO<sub>4</sub> for considerado como produto da descarga, o qual possui um volume por unidade de carga de 2,5.10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> C<sup>-1</sup>, seriam necessários 200 mC cm<sup>-2</sup> para que tais estruturas se formassem, cerca de 15 vezes maior que os 14 mC cm<sup>-2</sup>. Os autores afirmam que os cristais são PbSO<sub>4</sub> formados por um mecanismo de dissolução precipitação. É verdade que estruturas dessa magnitude não podem se formar via reação de estado sólido, no entanto, as cargas medidas e as estruturas formadas são incompatíveis, o que pode indicar erros na medida ou nos dados informados.

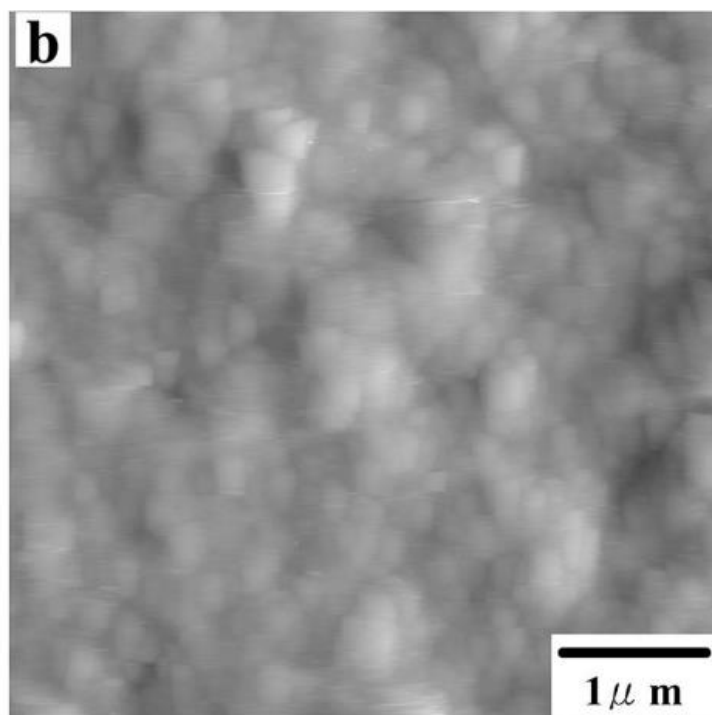


FIGURA 2.9 – Imagem de AFM *in situ* de um eletrodo não poroso de  $\text{PbO}_2$  carregado (antes da descarga mostrada na FIGURA 2.10)<sup>14</sup>.

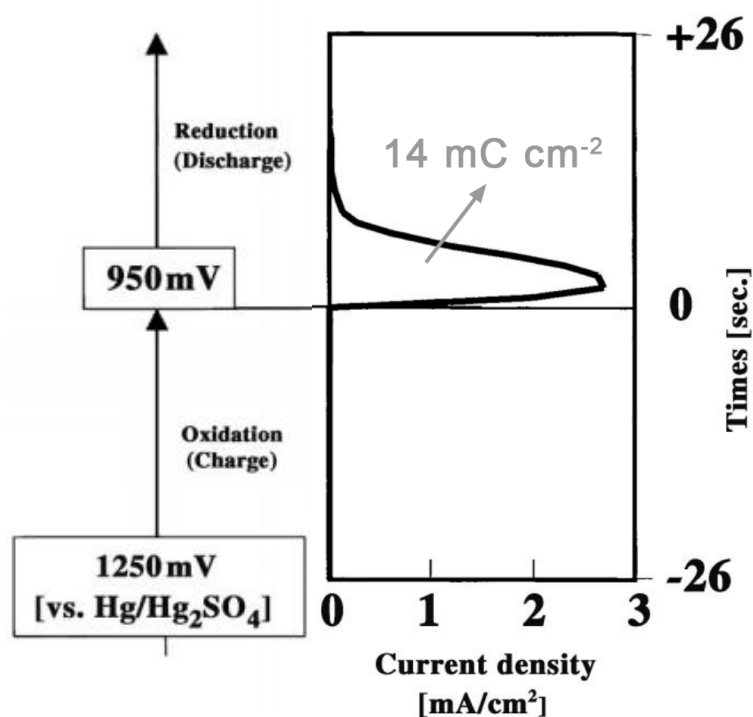


FIGURA 2.10 – Densidade de corrente em função do tempo durante descarga potencioestática de um eletrodo não poroso de  $\text{PbO}_2$ . Tempo zero indica o início da descarga. Valor da carga catódica (em cinza) foi adicionado à figura original<sup>14</sup>.



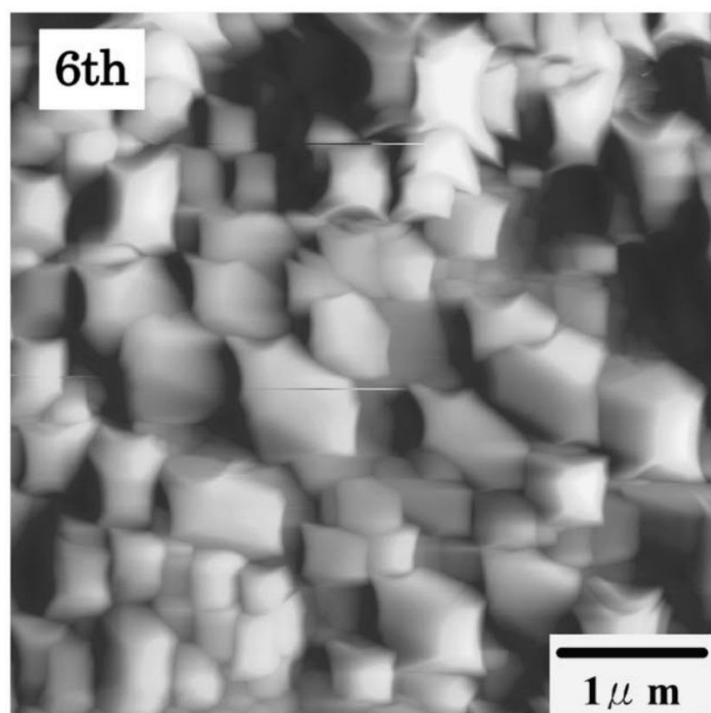


FIGURA 2.11 – Imagem de AFM *in situ* de um eletrodo não poroso de PbO<sub>2</sub> após descarga potencioestática mostrada na FIGURA 2.10.<sup>14</sup>

Os trabalhos apresentados anteriormente são vistos como referência para justificar a descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como sendo via dissolução/precipitação. No entanto, uma análise dos dados mostra que esse não é o mecanismo fundamental, ou mesmo apresentam incompatibilidades entre as estruturas formadas e as cargas envolvidas no processo. Mecanismos de dissolução/precipitação são justificáveis em meios em que os produtos apresentam uma solubilidade considerável na solução. Para o caso do Pb<sup>2+</sup> a solubilidade é baixa, sendo igual 2.10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 3.10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> <sup>33,34</sup>. Dessa forma, a descarga deve ocorrer majoritariamente via reação de estado sólido.

## 2.4 – Reação de estado sólido como mecanismo fundamental

Conforme discutido na seção anterior, os mecanismos de dissolução/precipitação são mais aceitos na literatura para interpretação dos processos de carga e descarga na bateria de chumbo-ácido. Isso provavelmente está relacionado com o fato da cinética em solução (e gases) ter surgido na segunda metade do século XIX<sup>35</sup>, na mesma época em que a bateria de chumbo-ácido foi descoberta e começou a ser estudada. Por outro lado, a cinética em estado sólido teve início apenas na segunda metade do século XX<sup>36</sup> e foi somente ao final do século que o crescimento de filmes via reação de estado sólido começou a ser investigado<sup>37</sup>. Ou seja, durante cem anos a bateria de chumbo-ácido foi estudada com o único mecanismo existente na época, o de dissolução/precipitação. Inevitavelmente, as interpretações de hoje são influenciadas pelo desenvolvimento daquela época e muitos preconceitos ainda persistem.

Em uma reação de estado sólido, para o caso de um filme de passivação se formando sobre um metal, os ânions da solução reagem diretamente com o metal para originar o filme<sup>32</sup>. Na área de passivação, os mecanismos de reação de estado sólido podem ser divididos em dois grandes grupos: condições quase estacionárias ou estacionárias<sup>38</sup>; e condições transientes<sup>39–42</sup>. Os estudos na presente tese buscaram entender a descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  em condições transientes. Dessa forma, serão apresentadas, para uma reação de estado sólido, as etapas da formação dos produtos da descarga, desde a nucleação, o crescimento do filme, as equações do modelo utilizado para análise quantitativa do crescimento e, por fim, o possível fenômeno de ruptura parcial do filme (ruptura parcial). Vale destacar que os conceitos aqui apresentados foram construídos principalmente para o crescimento de filmes sobre metais (oxidando o metal). No entanto, a descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  envolve a formação de um filme sobre um semicondutor (reduzindo o  $\text{Pb}^{4+}$ ). As interpretações são semelhantes, mas é necessário deixar claro que o campo elétrico, para o caso do  $\text{PbO}_2$ , atua impedindo a entrada de ânions através do filme, e isso é importante para entender os processos

## 2.4.1 – Nucleação

Durante o processo inicial do crescimento de um filme através de uma reação de estado sólido, o fenômeno de nucleação pode ou não aparecer. A FIGURA 2.12 apresenta uma esquematização do crescimento dos núcleos até a formação de um filme contínuo. No começo, devido ao campo elétrico aplicado, ocorre a formação de núcleos (estáveis a partir de um tamanho crítico) por toda a superfície metálica, crescendo em um primeiro momento nas três dimensões (3D). Por se tratar de uma reação de estado sólido, na qual a movimentação dos íons ocorre através do filme, as linhas de corrente tendem a se concentrar nas bordas do núcleo, através das quais a resistividade é menor devido à menor espessura. A não homogeneidade da densidade de corrente faz com que o crescimento em 3D passe para um crescimento em duas dimensões. O crescimento em 2D prossegue até a coalescência dos núcleos e a formação de um filme contínuo.

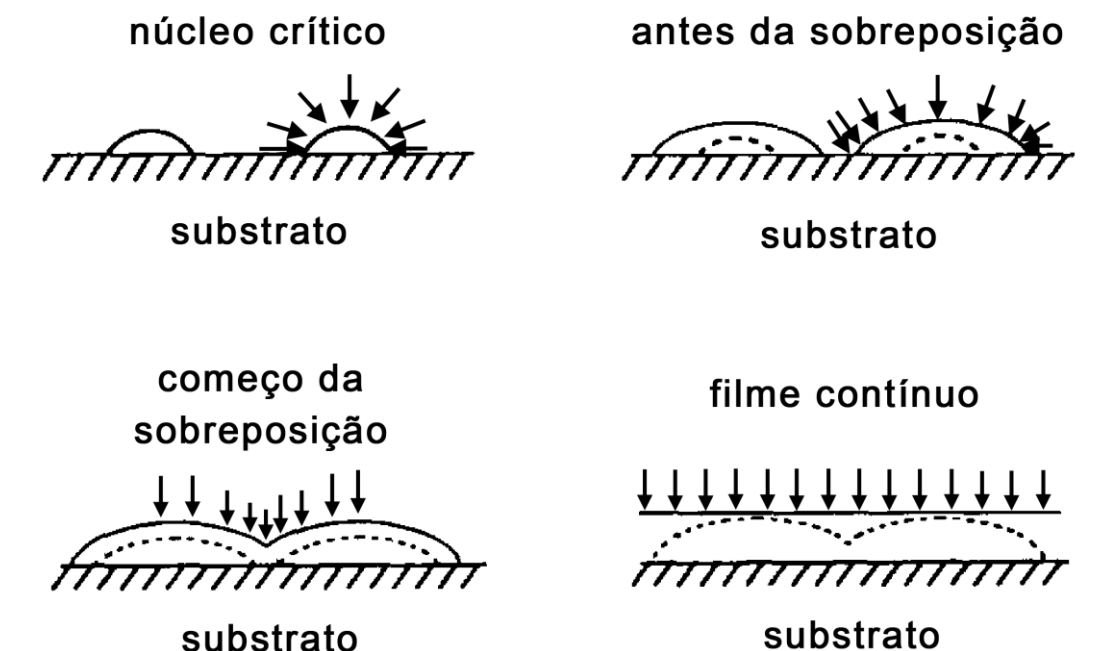


FIGURA 2.12 – Representação esquemática do crescimento de núcleos semiesféricos. A queda ôhmica através de cada núcleo gera uma distribuição não homogênea da densidade de corrente sobre a superfície. Setas representam as linhas de corrente<sup>43</sup>.

FLETCHER<sup>44</sup> propôs uma técnica voltamétrica que permite detectar a presença dos núcleos, caracterizando o fenômeno de nucleação. A FIGURA 2.13 mostra como a técnica pode ser aplicada. Na FIGURA 2.13a, a inversão da voltametria é feita em diferentes potenciais ao início do pico anódico e apresenta uma corrente, após a inversão, maior que a corrente de ida, mostrando que ainda não houve a coalescência dos núcleos e, portanto, a área eletroquimicamente ativa ainda está aumentando. Por outro lado, na FIGURA 2.13b, a corrente após a inversão é menor que a corrente de ida, indicando que um filme contínuo já está presente. O campo elétrico através do filme é menor, pois a espessura do filme na volta é maior que na ida, resultando em uma corrente menor através do filme.

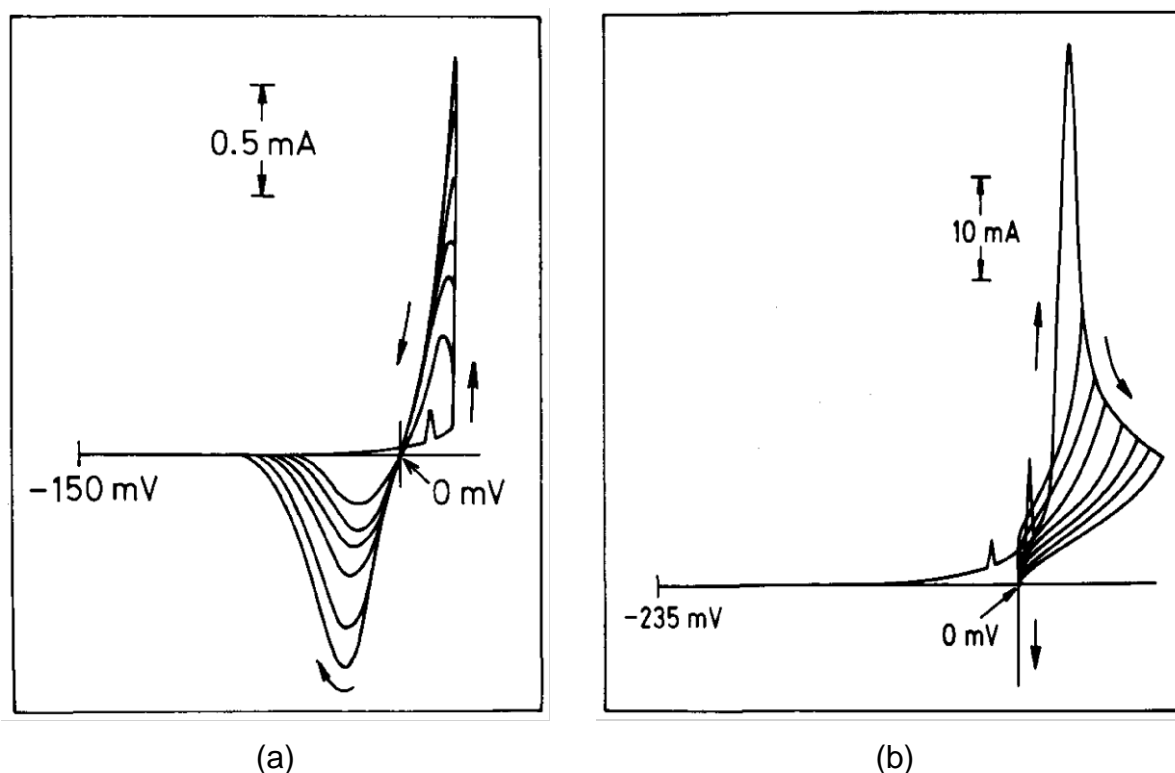


FIGURA 2.13 – Técnica voltamétrica para detecção de núcleos durante estágio inicial de crescimento de filmes de passivação. (a) inversão da voltametria antes a coalescência dos núcleos (corrente maior após inversão); (b) inversão da voltametria após a formação de um filme contínuo (corrente menor após inversão)<sup>44</sup>.

## 2.4.2 – Crescimento do produto da descarga

Uma vez que o filme contínuo se forma após a coalescência dos núcleos, o crescimento segue ocorrendo através da movimentação dos íons, provocada pela ação de um alto campo elétrico através do filme. Para o caso do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , durante a descarga, o campo elétrico aplicado impede a entrada de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  no filme em crescimento. Portanto, ao contrário do que a literatura afirma, não pode haver diretamente a formação de  $\text{PbSO}_4$ . A FIGURA 2.14 esquematiza a interface  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{H}_2\text{SO}_4$  durante a descarga, indicando quais os movimentos possíveis e impossíveis dos íons dentro do filme em crescimento<sup>45</sup>. Nota-se que, pela ação do campo, é razoável se pensar que o produto seja algum tipo de  $\text{PbO}_n$ , dado que a saída de íons  $\text{O}^{2-}$  pode ocorrer.

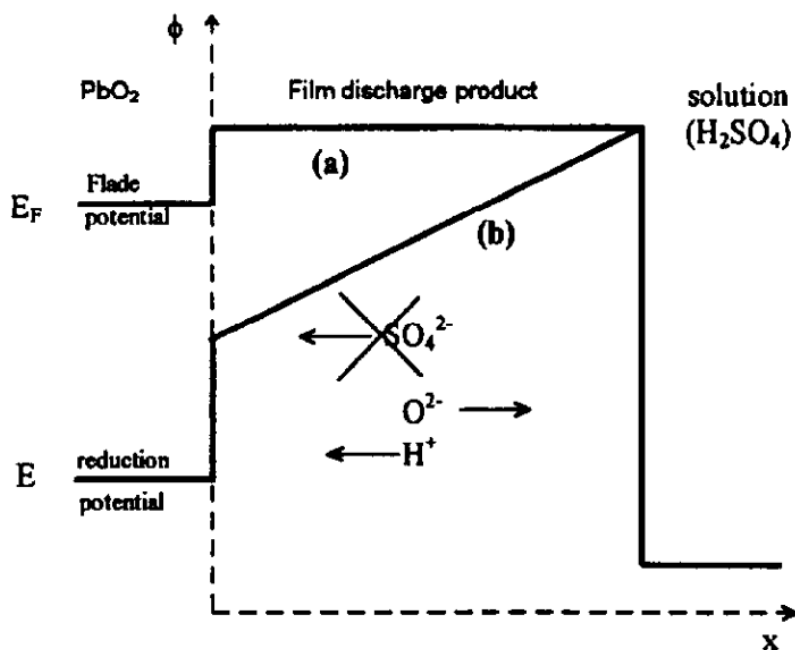


FIGURA 2.14 – Representação esquemática da interface  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{H}_2\text{SO}_4$  durante a descarga do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ . a) no potencial de Flade (densidade de corrente nula); b) em um dado potencial durante a descarga (densidade de corrente catódica)<sup>45</sup>.

FERNANDES<sup>12</sup> iniciou alguns estudos sobre o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Segundo o autor, a descarga desse sistema ocorreria em pelo menos duas etapas, uma invertível e uma não invertível. Todos os potenciais apresentados no restante dessa seção são vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Primeiramente será tratada a etapa invertível. A FIGURA 2.15 mostra voltametrias na região de potenciais mais anódicos onde, segundo FERNANDES, ocorre a descarga do  $\text{PbO}_2$  a algum tipo de  $\text{PbO}_n$ . Pelos valores aproximadamente iguais de densidades de carga totais catódicas e anódicas, o fenômeno de dirupção (seção 2.4.4) parece não ocorrer durante as transformações  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}_n \rightarrow \text{PbO}_2$  e o processo aparenta ser invertível para essa região de potenciais.

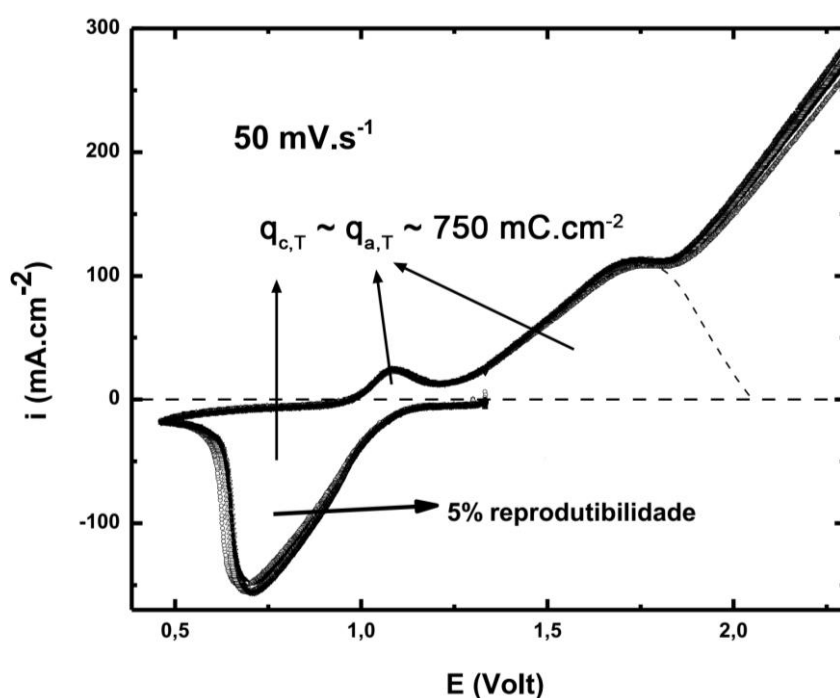


FIGURA 2.15 – Voltametrias na região de mais altos potenciais na qual supostamente ocorre a descarga do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}_n$  de forma invertível (igualdade nas cargas totais anódica  $q_{a,T}$  e catódicas  $q_{c,T}$ ). Sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Eletrodo de referência:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  <sup>12</sup>.

Ainda nesse trabalho<sup>12</sup>, um segundo experimento aponta para uma etapa não invertível na descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . O eletrodo de  $\text{PbO}_2$  foi descarregado voltametricamente a 20  $\text{mV s}^{-1}$  a partir de +1,60 V até a região logo após o pico catódico (+0,75 V) e então deixado em potencial de circuito aberto

durante 24 h, até o potencial se estabilizar em -0,35 V. Após esse período, fez-se a varredura anódica mostrada na FIGURA 2.16. Nota-se que a voltametria não apresentou picos anódicos. Segundo FERNANDES, isso indica que o  $PbO_n$  é instável em  $H_2SO_4$  e acaba por se transformar de forma não invertível no produto final, algum tipo de sulfato de chumbo. Dado que o eletrodo foi deixado em potencial de circuito aberto durante 24 h, o campo elétrico deixou de existir através do  $PbO_n$ , o que permitiria a reação com íons  $SO_4^{2-}$ . É essa última reação que poderia ser responsável pelo fenômeno de dirupção (seção 2.4.4) uma vez que o volume molar do  $PbSO_4$  por mol de Pb é duas vezes maior que o do  $PbO$  ( $48.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  contra  $23.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente). Se o filme se torna dirupto, a carga não pode ocorrer via reação de estado sólido e por isso não se observam picos anódicos na varredura mostrada na FIGURA 2.16.

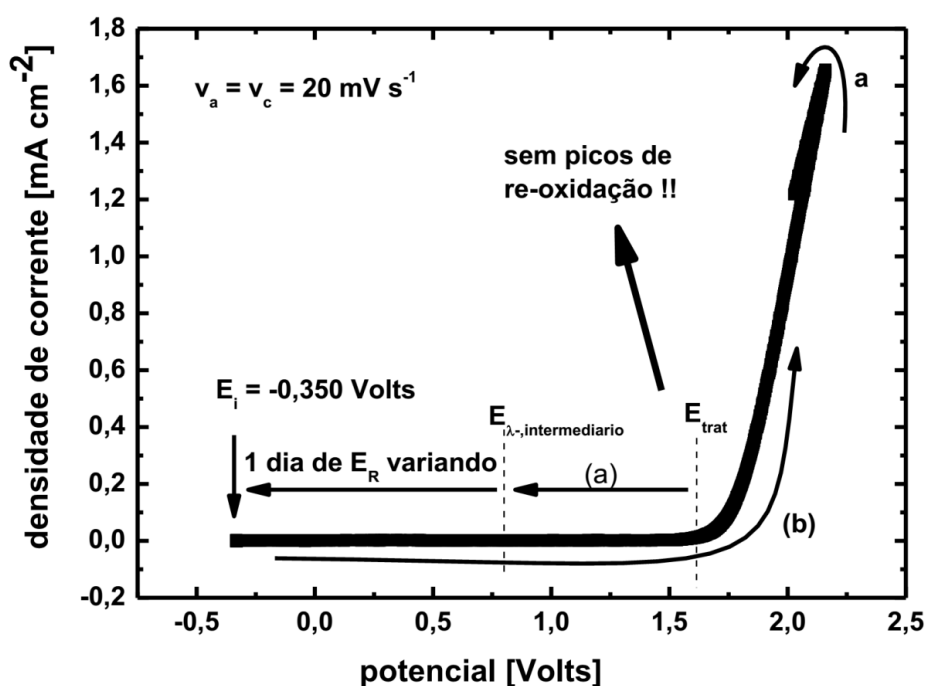


FIGURA 2.16 – Voltametria anódica a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  de um eletrodo de  $PbO_2$  em  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  após descarga até -0,35 V. A descarga foi feita voltametricamente a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  de +1,6 V até +0,75 V seguida pela manutenção do eletrodo em potencial de circuito aberto durante 24 h até atingir o potencial de -0,35 V. (Voltametria referente à descarga não é mostrada na Figura).  $v_c$  = velocidade de varredura catódica;  $v_a$  = velocidade de varredura anódica. Eletrodo de referência:  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  <sup>12</sup>.

### 2.4.3 – Equações do modelo utilizado

Na literatura há vários modelos cinéticos de crescimento de filmes de passivação sobre metais<sup>46–53</sup>. As diferenças básicas entre os vários modelos propostos foram discutidas por D'ALKAINE<sup>54–56</sup>. Dentre os modelos cinéticos, encontra-se o modelo ôhmico, aplicado para condições transientes e utilizado no presente trabalho. O crescimento de filmes sobre metais, em soluções em que a dissolução do filme é desprezível, tem sido satisfatoriamente interpretado através deste modelo<sup>12,39,40,57–63</sup>.

Nesta seção serão apresentadas as equações obtidas a partir do modelo ôhmico para o crescimento de um filme de passivação sob condições transientes para o caso voltamétrico<sup>40</sup>. Conforme assinalado anteriormente, na literatura, o modelo foi desenvolvido para o caso de crescimento de filmes sobre metais. Como a presente tese tem como objeto de estudo a descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , as equações serão apresentadas para o crescimento de um filme através de uma reação de redução, e não de oxidação como no caso dos metais.

A variação do potencial interno no sistema  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{solução}$  está esquematizada na FIGURA 2.17, em que são mostradas duas condições: a) durante crescimento do filme, com o eletrodo polarizado em um potencial catódico  $E$  com uma densidade de corrente de descarga  $i$  (linha contínua na figura); b) com o sistema em equilíbrio, estando o eletrodo no potencial de Flade  $E_F$ , e, portanto, com uma corrente nula resultante (linha tracejada na figura).



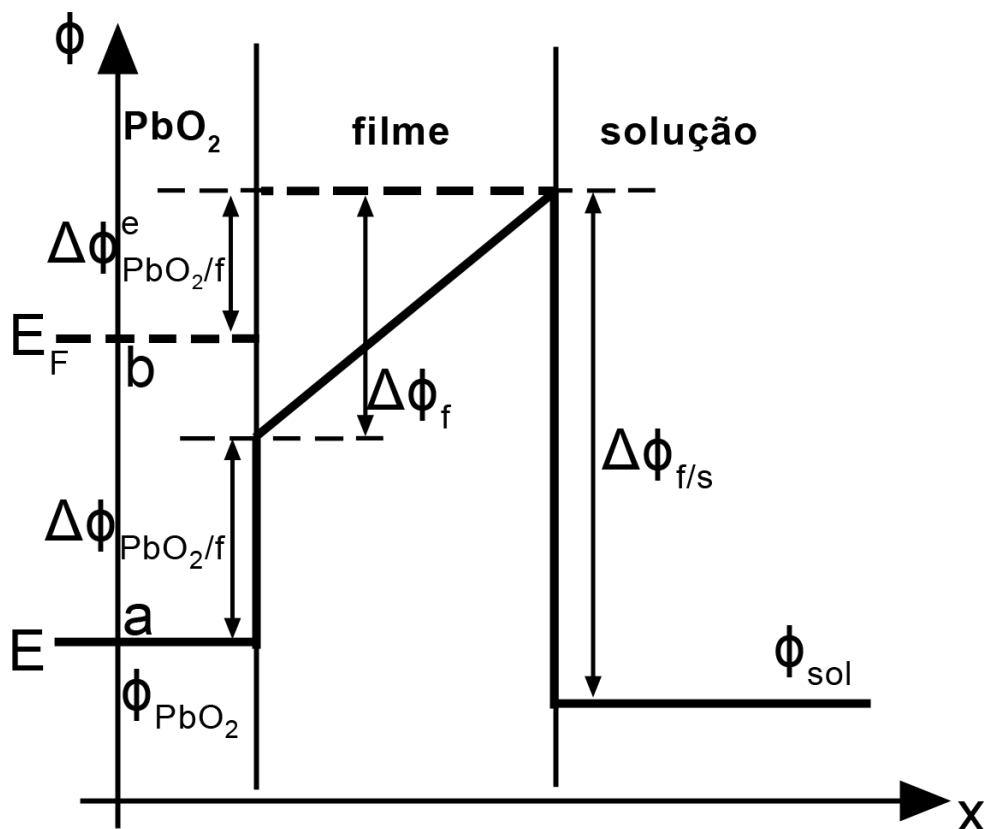


FIGURA 2.17 – Variação do potencial interno nas interfaces do sistema  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{solução}$ . a) crescimento do filme em um potencial  $E$  (linha contínua;  $i \neq 0$ ); b) sistema em equilíbrio no potencial de Flade  $E_F$  (linha tracejada;  $i = 0$ )<sup>39</sup>. Figura adaptada para o caso do crescimento do filme via reação de redução (descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

O potencial  $E$  entre o eletrodo de trabalho e o de referência para uma dada densidade de corrente, no caso em que um filme contínuo e uniforme esteja formado sobre o eletrodo, pode ser expressa por<sup>64</sup>:

$$E = \Delta\phi_{\text{PbO}_2/f} + \Delta\phi_f + \Delta\phi_{f/s} + \Delta\phi_{RE} \quad (2.11)$$

em que  $\Delta\phi_{\text{PbO}_2/f}$ ,  $\Delta\phi_f$  e  $\Delta\phi_{f/s}$  são, respectivamente, a diferença de potencial interno na interface  $\text{PbO}_2/\text{filme}$ , no filme e na interface filme/solução.  $\Delta\phi_{RE}$  é a diferença de potencial interno relacionada com o eletrodo de referência, incluindo algum possível potencial de junção líquida.

Para o caso de uma densidade de corrente nula, ou seja, com o eletrodo no potencial de Flade, a Equação 2.11 pode ser expressa como:

$$E_F = \Delta\phi_{PbO_2/f}^e + \Delta\phi_{f/s}^e + \Delta\phi_{RE} \quad (2.12)$$

em que o sobrescrito  $e$  indica a condição de densidade de corrente nula (equilíbrio), quando o potencial interno através do filme é zero.  $E_F$  é o potencial de Flade, o potencial para uma densidade de corrente nula<sup>64</sup>.

Para o sistema  $PbO_2$ /filme/solução, três sobrepotenciais podem ser definidos: sobrepotencial na interface  $PbO_2$ /filme  $\eta_{PbO_2/f}$ , sobrepotencial no filme  $\eta_f$  e sobrepotencial na interface filme/solução  $\eta_{f/s}$ . Esses sobrepotenciais podem ser definidos por:

$$\eta_j = \Delta\phi_j(i \neq 0) - \Delta\phi_j^e(i = 0) \quad (2.13)$$

em que o subscrito  $j$  representa uma interface ou o filme,  $\Delta\phi_j(i \neq 0)$  é a diferença de potencial interna quando o sistema não está em equilíbrio (densidade de corrente diferente de zero) e  $\Delta\phi_j^e(i = 0)$  é a diferença de potencial interna quando o sistema está em equilíbrio (densidade de corrente nula).

Para um sistema no qual a dissolução do filme é insignificante e, de acordo com GERISCHER<sup>65</sup>, quando o pH da superfície é mantido em um valor constante,  $\Delta\phi_{f/s}$  e  $\Delta\phi_{f/s}^e$  podem ser considerados iguais e constantes. Portanto, subtraindo a Equação 2.12 da 2.11, para um sistema no qual a dissolução do filme na solução é desprezível, obtém-se:

$$E = \eta_{PbO_2/f} + \eta_f + E_F \quad (2.14)$$

A relação entre uma densidade de corrente  $i$  e o sobrepotencial na interface  $\text{PbO}_2/\text{filme}$  é dada pela expressão geral:

$$i = i_{\text{PbO}_2/f}^0 \{ \exp(\alpha_a f \eta_{\text{PbO}_2/f}) - \exp[-(\alpha_c f \eta_{\text{PbO}_2/f})] \} \quad (2.15)$$

em que  $i_{\text{PbO}_2/f}^0$  é a densidade de corrente para  $\eta_{\text{PbO}_2/f}$  igual a zero,  $f$  é  $F/RT$ , e  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  são o coeficiente de transferência anódico e catódico. A soma dos coeficientes deve ser igual ao número de elétrons envolvidos no processo, conforme equação a seguir:

$$\alpha_a + \alpha_c = z \quad (2.16)$$

em que "z" é a carga do íon metálico no filme.

A partir da Equação 2.15, não é possível obter uma solução analítica para  $\eta_{\text{PbO}_2/f}$  como uma função de  $i$  para ser utilizada na Equação 2.14. No entanto, como resultados voltamétricos durante o crescimento de um filme resultam em um pico (ou um platô), tem-se:

$$\left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_p} = 0 \quad (2.17)$$

em que  $E_p$  é o potencial no pico. Dessa forma, no potencial de pico de uma voltametria, é válida a seguinte relação:

$$\left( \frac{\partial \eta_{\text{PbO}_2/f}}{\partial t} \right)_{E_p} = \left( \frac{\partial \eta_{\text{PbO}_2/f}}{\partial i} \right)_{E_p} \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_p} \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)_{E_p} = \left( \frac{\partial \eta_{\text{PbO}_2/f}}{\partial i} \right)_{E_p} \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_p} v = 0 \quad (2.18)$$

em que "t" é o tempo a partir do início da varredura e  $v$  é a velocidade de varredura.

Dessa forma, a partir das Equações 2.18 e 2.14, no potencial de pico é válida a seguinte equação:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)_{E_p} = v = \left( \frac{\partial \eta_f}{\partial t} \right)_{E_p} \quad (2.19)$$

A espessura  $\ell$  do filme é dada por:

$$\ell = V_f q_f \quad (2.20)$$

em que  $V_f$  é o volume por unidade de carga e  $q_f$  é a densidade de carga relacionada ao crescimento do filme. A espessura do filme pode ser considerada homogênea para condições transientes quando filmes de passivação muito finos estão crescendo sob o controle, apenas, de altos campos elétricos. Quando o efeito de gradientes de concentração torna-se tão importante quanto o do campo elétrico, os filmes podem apresentar uma espessura variável<sup>40</sup>

O valor de  $q_f$  pode ser calculado por:

$$q_f = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E i_c dE \quad (2.21)$$

em que  $E_i$  é o potencial inicial de varredura,  $E$  é o potencial atingido e  $i_c$  é a componente catódica (descarga) da densidade de corrente.

Quando um alto campo está sendo aplicado, as cargas no interior do filme podem ser desconsideradas quando comparadas com as cargas nas interfaces  $\text{PbO}_2/\text{filme}$  e  $\text{filme}/\text{solução}$ , as quais originam a principal componente do campo. Isso significa que o campo dentro do filme ( $\hat{E}$ ) pode ser considerado independente da posição dentro do filme<sup>40</sup>. Portanto, para o pico, utilizando-se as Equações 2.19 e 2.20 e levando em conta a linearidade do potencial interno com a posição dentro do filme, chega-se a:

$$\hat{E}_{E_p} = \left( \frac{\partial \eta_f}{\partial \ell} \right)_{E_p} = \frac{\eta_{f,p}}{V_f q_{f,p}} = \frac{(\partial \eta_f / \partial t)_{E_p}}{(\partial \ell / \partial t)_{E_p}} = \frac{v}{V_f i_p} \quad (2.22)$$

em que  $i_p$  é a densidade de corrente no potencial de pico. Essa equação foi derivada, em maiores detalhes, por D'ALKAINE e SANTANNA<sup>66</sup>.

Dessa forma, a partir da Equação 2.22, para condições transientes no pico durante crescimento voltamétrico de um filme, tem-se:

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} q_{f,p} \quad (2.23)$$

A partir de voltametrias em diferentes velocidades, torna-se possível calcular  $\eta_{f,p}$  para cada velocidade de varredura. Como o potencial de pico  $E_p$  para cada valor de  $v$  pode ser determinado experimentalmente, calculando  $\eta_{f,p}$  para diferentes  $v$  (Equação 2.23), a correção da queda ôhmica através do filme pode ser aplicada a  $E_p$  nas diferentes  $v$ . Dessa maneira, é possível representar  $\ln i_p$  versus o potencial de pico corrigido para a queda ôhmica através do filme ( $E_p - \eta_{f,p}$ ), como é feito normalmente para reações eletroquímicas em solução quando há queda ôhmica. A representação de  $\ln i$  vs.  $(E - \eta_f)$  deve corresponder à Equação 2.15, pois essa representação é válida para todo o transiente. Dessa forma, deve haver, como em qualquer representação de Tafel, uma região linear com coeficiente angular  $\alpha_c$  (para o caso da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{filme}/\text{solução}$ ) para valores razoavelmente grandes (em módulo) de  $\eta_{\text{PbO}_2/f}$  (onde a reação inversa é desprezível). Ainda em relação à representação de Tafel, quando  $\eta_{\text{PbO}_2/f}$  se aproxima de zero,  $\ln i_p$  tende a  $-\infty$ . Isso acontece quando  $E$  torna-se  $E_F$ . Pela extrapolação da região linear até  $E_F$ , é possível determinar  $i_{\text{PbO}_2/f}^0$ .

É possível determinar  $\eta_f$  para qualquer ponto do transiente voltamétrico pela diferença de potencial entre a curva calculada  $i/(E - \eta_f)$  e as curvas voltamétricas experimentais  $i/E$ . A FIGURA 2.18 apresenta uma curva voltamétrica típica  $i/E$  junto com uma representação esquemática da Equação 2.15 ( $i/(E - \eta_f)$ ), também indicando o potencial de Flade. Para dois valores da curva  $i/E$ , estão indicados os respectivos valores de  $\eta_{\text{PbO}_2/f}$  e  $\eta_f$ .

A relação entre  $i$  e  $\eta_f$ , mesmo para altos campos, pode ser dada por:

$$\eta_f = V_f \rho_f q_f i \quad (2.24)$$

em que  $\rho_f$  é a resistividade iônica específica média do filme.

Portanto, a partir do cálculo de  $\eta_f$  para cada potencial de cada voltametria (conforme mostrado na FIGURA 2.18), é possível determinar  $\rho_f$  e sua variação com  $E$  e  $v$  durante o transiente voltamétrico.

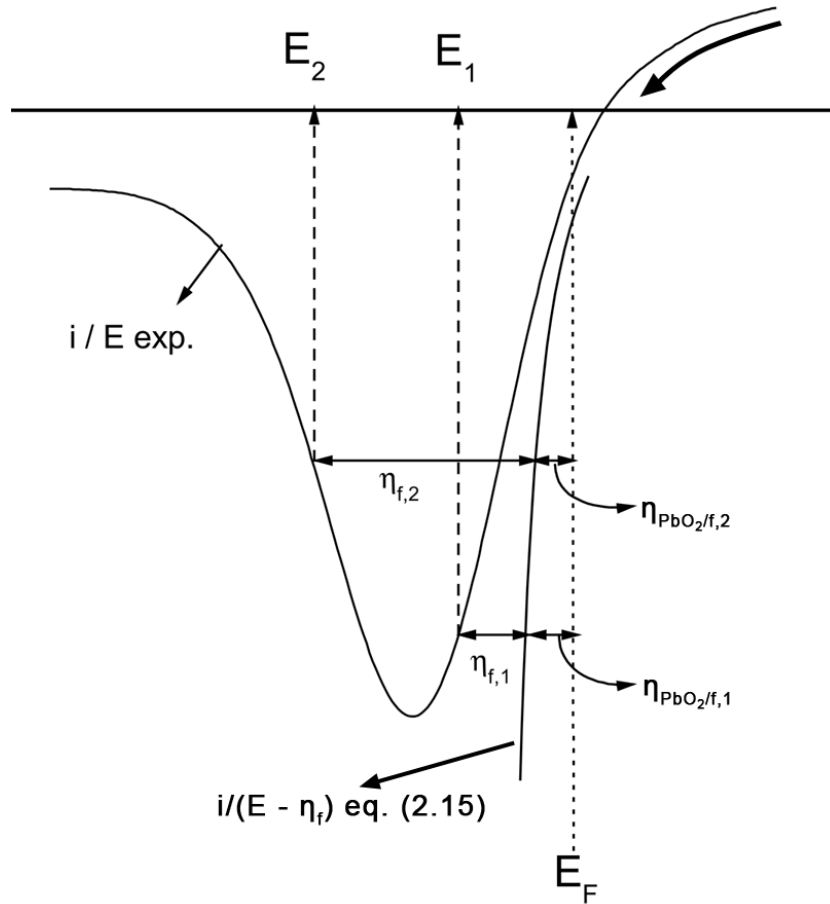


FIGURA 2.18 – Representação esquemática de resultados voltamétricos  $i/E$  e também da curva  $i/(E - \eta_f)$  (curva com o potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme). O potencial de Flade também foi indicado. Os valores de  $\eta_{PbO_2/f}$  e  $\eta_f$  foram assinalados para dois pontos da curva  $i/E$ <sup>40</sup>. Figura adaptada para o caso do crescimento do filme via reação de redução (descarga do sistema  $PbO_2/H_2SO_4$ ).

#### 2.4.4 – Dirupção

Segundo D'ALKAINE et al.<sup>43</sup>, a dirupção é entendida como a ruptura parcial de uma determinada fase de um filme de passivação em partículas muito pequenas enquanto uma outra parte permanece aderida ao metal (ou, para a presente tese, ao PbO<sub>2</sub>). De acordo com esse conceito, um filme contínuo crescido eletroquimicamente pode tornar-se dirupto mesmo após a formação de apenas algumas monocamadas. Essa dirupção pode ser devido à interrupção do campo elétrico de formação do filme, à redução do campo elétrico durante crescimentos potencioestáticos, ou às tensões que podem ocorrer durante o processo de redução do filme (ou oxidação para o caso da carga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Para o aumento da espessura de um filme de passivação de algumas monocamadas, é necessária a aplicação de altos campos elétricos através do filme para movimentação dos íons. Esses campos estabilizam os filmes através de forças de eletroestrição<sup>38</sup>. Quando tais campos são reduzidos, invertidos ou interrompidos, o fato do volume molar dos filmes serem normalmente maiores que dos metais, faz com que as forças de dirupção se tornem maiores que as de eletroestrição<sup>42</sup>. O filme pode então tornar-se parcialmente dirupto, dando origem a partículas externas finamente divididas que permanecem ligadas ao filme remanescente por forças de tensão superficial, conforme esquematizado na FIGURA 2.19<sup>43</sup>. O filme remanescente fica aderido à superfície do metal porque sempre existe uma diferença de potencial interna, em qualquer interface metal/filme/solução, que acaba por estabilizar o filme através de um campo remanescente<sup>43</sup>. Os conceitos, recém apresentados para o caso de metais, também podem ser aplicados ao sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dadas as características semicondutoras PbO<sub>2</sub>.

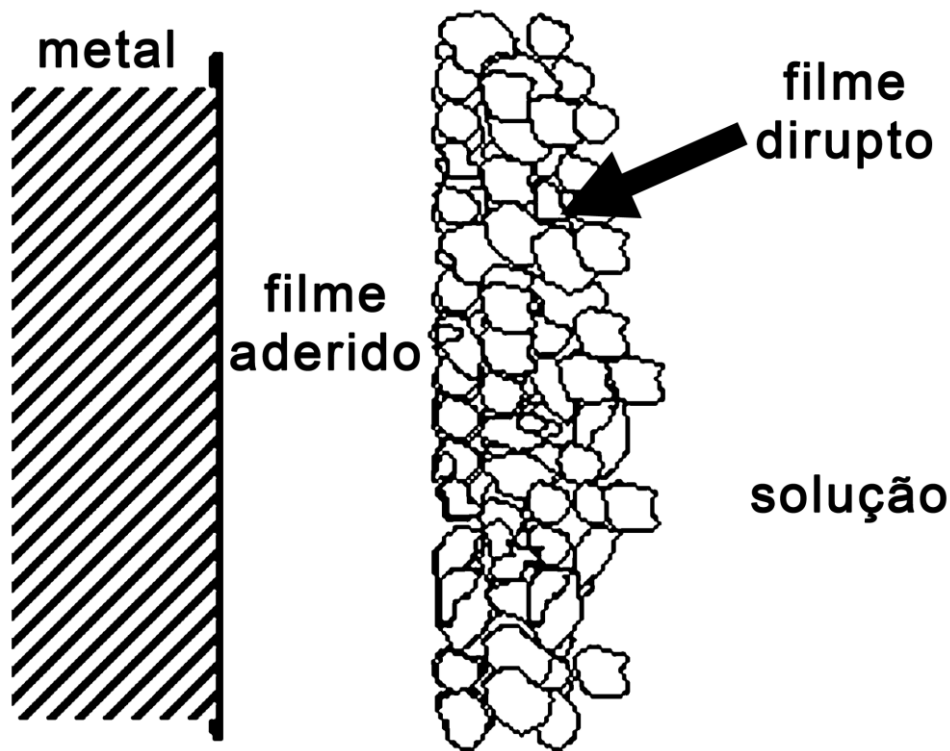


FIGURA 2.19 – Representação esquemática das interfaces metal/filme/solução de um filme parcialmente disrupto mostrando também o filme aderido remanescente<sup>43</sup>. Essa representação também se aplica ao sistema  $PbO_2$ /filme/solução.

Para o caso da bateria de chumbo-ácido, quando a dirupção ocorre, seja na placa negativa ou na positiva, o processo de carga torna-se parcialmente não invertível, pois apenas o filme remanescente aderido pode ser sujeito a campos elétricos orientados, o que possibilita os processos de oxidação ou redução via reação de estado sólido. Por outro lado, o filme disrupto não é recuperável diretamente via reação de estado sólido, pois as linhas de corrente tendem a passar através da solução por entre as partículas, dada a menor resistividade da solução quando comparada com os filmes de passivação. Dessa forma, a carga de um filme disrupto ocorre via dissolução/precipitação, o que implica maiores tempos de relaxação, dada a baixa solubilidade dos íons  $Pb^{2+}$  em  $H_2SO_4$ . Esses fenômenos mais lentos são os responsáveis pelos maiores tempos de carga de uma bateria quando comparados com os tempos de descarga (para uma mesma corrente). Em geral, é necessário 30 % a mais de tempo para que a bateria seja completamente carregada.



## 2.5 – Zonalidade na descarga do sistema $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

Na literatura, não há trabalhos que consideram o caráter zonal da reação para interpretação de descargas em baterias de chumbo-ácido. Apesar disso, há razões teóricas que apontam para a não homogeneidade nas linhas de corrente durante a descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tais razões estão relacionadas com a condutividade dos componentes de tal sistema. O material ativo da placa positiva ( $\text{PbO}_2$ ) possui uma condutividade igual a  $135 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  <sup>19</sup>, já a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  tem uma condutividade de  $0,8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  <sup>67</sup>. Dessa forma, no começo da descarga de uma placa positiva, a parte superficial se descarrega primeiro, pois as linhas de corrente buscam o caminho de menor resistividade, ou seja, o  $\text{PbO}_2$ . Os produtos da descarga formados aumentam a resistividade da superfície da placa, fazendo com que as linhas de corrente avancem, através da solução, para dentro dos poros, até encontrar uma região ainda descarregada de  $\text{PbO}_2$ .

A FIGURA 2.20 mostra a distribuição de  $\text{PbSO}_4$  na placa positiva para diferentes estados de carga<sup>68</sup>. A placa foi descarregada em uma alta taxa de  $180 \text{ mA cm}^{-2}$  (área geométrica). Para determinação do conteúdo de  $\text{PbSO}_4$ , a placa foi cortada e, com o auxílio de uma microsonda (*microprobe*), a intensidade da linha  $K_\alpha$  do enxofre foi obtida para diferentes posições da espessura da placa. Segundo os autores, os dados originais apresentaram flutuações estatísticas e as curvas mostradas na figura estão balanceadas. Nota-se que para essa corrente de  $180 \text{ mA cm}^{-2}$ , a superfície da placa é a região que mais se descarrega, indicando a zonalidade da descarga. Outro ponto que chama a atenção é que a curva obtida para a placa totalmente carregada (curva 1 da FIGURA 2.20) apresenta uma certa quantidade de  $\text{PbSO}_4$ . Como será mostrado na próxima seção, se a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não for totalmente e rapidamente removida, há a formação de sulfatos de chumbo.

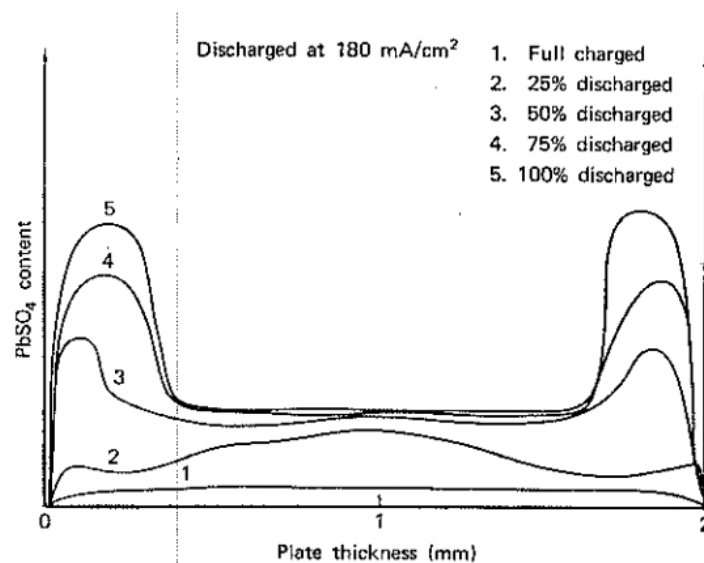


FIGURA 2.20 – Distribuição de sulfato de chumbo na placa positiva (PbO<sub>2</sub>) durante descarga a 180 mA cm<sup>-2</sup> em função da profundidade da descarga. Para determinação do conteúdo de PbSO<sub>4</sub>, a placa foi cortada e, com o auxílio de uma microsonda (*microprobe*), a intensidade da linha K<sub>α</sub> do enxofre foi obtida para diferentes posições da espessura da placa. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> <sup>68</sup>.

## 2.6 – Precauções no preparo da amostra para medidas *ex situ*

Poucos são os trabalhos envolvendo os sistemas Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>69-71</sup> que tratam das transformações que podem ocorrer entre o momento em que se despolariza um eletrodo e o momento em que este é observado ou analisado *ex situ*. O que se constata na literatura é que, de uma maneira geral, existe uma falta de rigor no preparo de amostras, não somente em trabalhos relacionados com a bateria de chumbo-ácido, mas também com diversos outros sistemas <sup>70</sup>. Mais ainda, o trabalho de 2016 de KABZINSKI et al. <sup>71</sup> cita, como única referência para o preparo de amostra prévio a uma análise *ex situ*, o estudo de LAITINEN e SUNDHOLM <sup>69</sup>, publicado em 1990, e que já chamava a atenção para a falta de estudos relacionados ao tema.

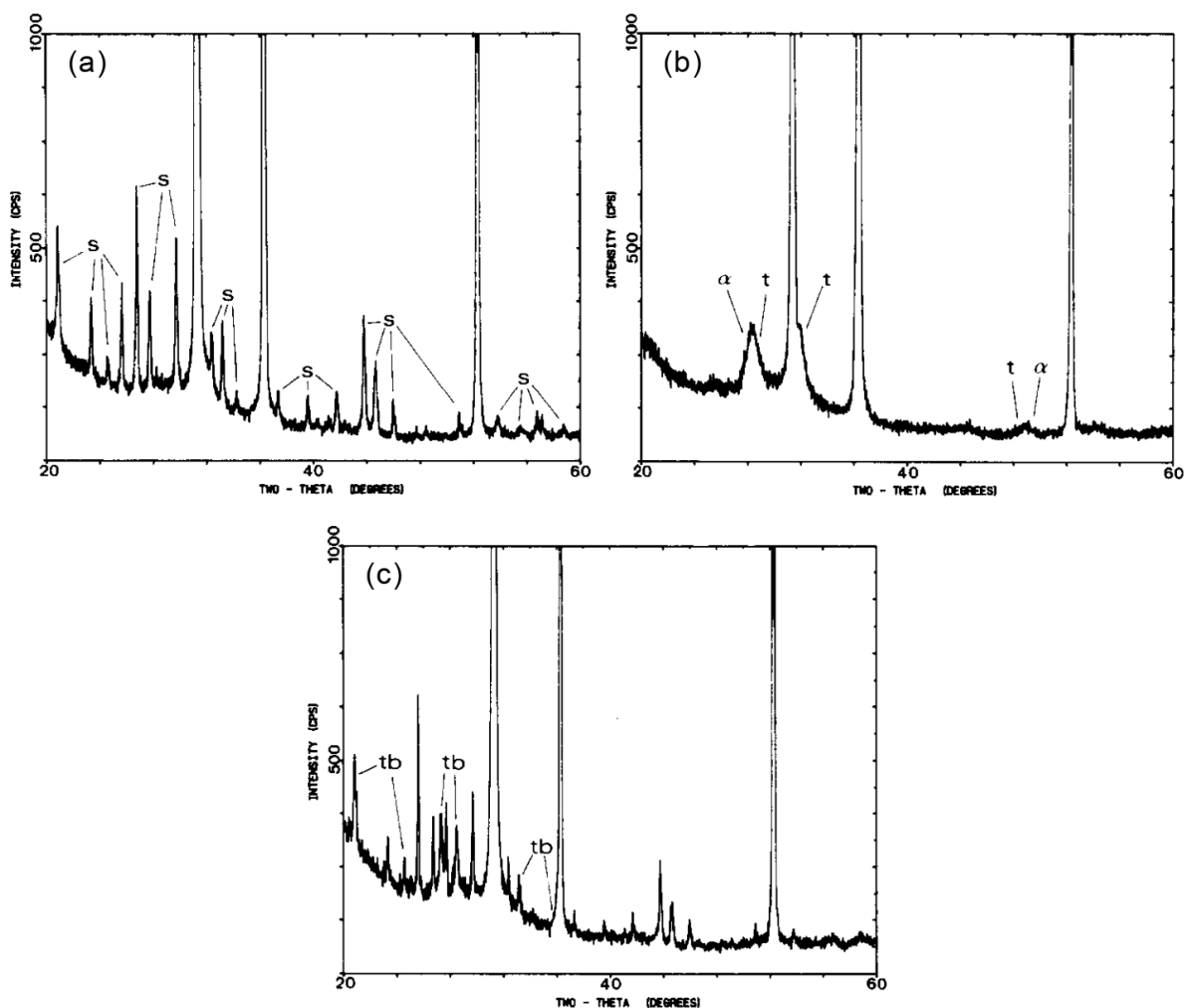


FIGURA 2.21 – Difratoogramas de raio X de eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub> retirados de maneiras distintas da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,5 mol L<sup>-1</sup>. a) deixou-se a solução apenas escorrer do eletrodo, sem lavagem ou secagem; b) amostra lavada rapidamente com um forte jato de água corrente e então seca com ar comprimido; c) amostra lavada em um recipiente com água parada e então seca com ar comprimido. Os três picos mais intensos são de Pb metálico. s: sulfato de chumbo; α: α-PbO<sub>2</sub>; t: PbO<sub>(tetr.)</sub>; tb: sulfato tribásico. Na figura c) os picos de sulfato de chumbo estão presentes, mas não foram assinalados.

A FIGURA 2.21 mostra difratogramas de Raio X para eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub> que foram retirados da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,5 mol L<sup>-1</sup> de maneiras distintas. Os eletrodos de PbO<sub>2</sub> foram obtidos a partir de folhas de Pb (99,97 %) com 0,25 mm de espessura e 1 cm<sup>2</sup> de área. Para formação do PbO<sub>2</sub>, o eletrodo de Pb foi mantido em +1,337 V por 2,5 h. Após esse período, as amostras foram retiradas

de maneiras diferentes. Para o eletrodo “a”, deixou-se apenas a solução escorrer, sem lavá-lo ou secá-lo. Nota-se a presença de picos de sulfato de chumbo, indicando que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiu com o  $\text{PbO}_2$ . Em “b”, o eletrodo foi retirado da solução, rapidamente lavado com um jato de água corrente e então seco com ar comprimido. Observa-se apenas picos de  $\alpha\text{-PbO}_2$  e  $\text{PbO}_{(\text{tetr.})}$ , indicando que essa é a maneira correta de se retirar o eletrodo. Já em “c”, o eletrodo foi retirado da solução, agitado dentro de um recipiente com água parada e também seco com ar comprimido. Para esse caso, além dos picos de sulfato de chumbo, nota-se também a presença de picos de sulfato tribásico, indicando que assim como em “a”, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acabou reagindo com a superfície do eletrodo. É importante destacar que os picos de  $\text{PbO}_{(\text{tetr.})}$  que aparecem em “b” não são observados nas outras amostras. Esse é mais um indicativo de que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiria com o  $\text{PbO}$ , na ausência de um campo elétrico, para formar sulfatos de chumbo, assim como assinalado na seção 2.4.2.

Conforme mostrado anteriormente, se a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não for rapidamente e totalmente removida da superfície de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$ , sulfatos acabam se formando. Vale destacar que trata-se de resultados obtidos em eletrodos não porosos. Em placas industriais torna-se muito difícil remover a solução de maneira rápida do interior dos poros. A FIGURA 2.22 mostra a distribuição de  $\text{PbSO}_4$  em uma placa positiva para diferentes estados de carga. A placa foi descarregada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$  a uma taxa relativamente baixa de  $6 \text{ mA cm}^{-2}$  (área geométrica). A quantidade de  $\text{PbSO}_4$  foi determinada conforme método descrito para a FIGURA 2.20. Assim como observado nessa última figura, para a FIGURA 2.22 também há a presença de  $\text{PbSO}_4$  para a placa totalmente carregada. Isso indica que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  remanescente no interior dos poros acaba reagindo com o  $\text{PbO}_2$ , resultando na formação de sulfatos. Essa é uma demonstração experimental das dificuldades de se remover a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dos poros. Além disso, deixa clara a necessidade de uma análise crítica das medidas *ex situ* para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , pois os dados obtidos podem ser resultado de uma transformação que ocorre entre o momento que o eletrodo é despolarizado e a medida.

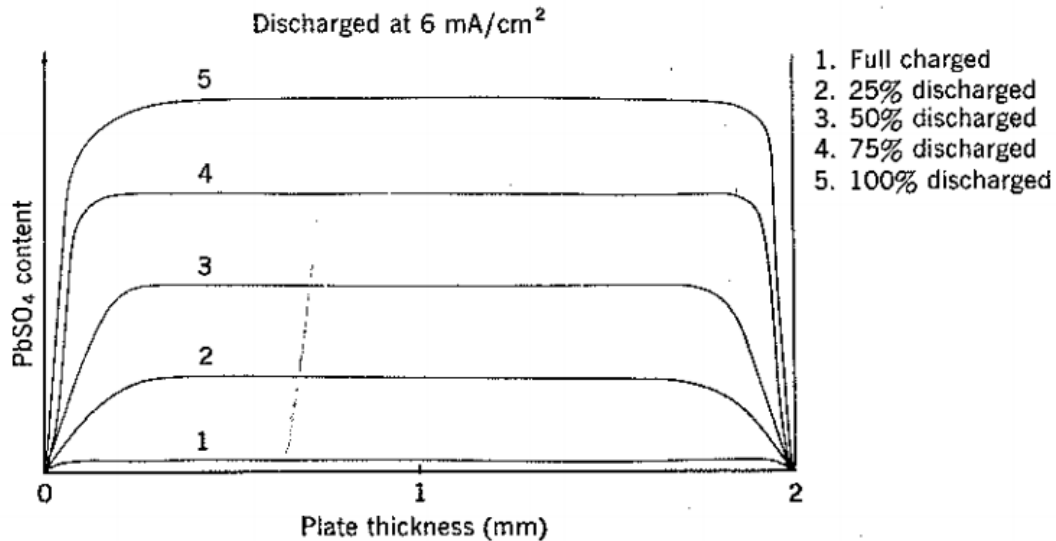


FIGURA 2.22 – Distribuição de sulfato de chumbo na placa positiva (PbO<sub>2</sub>) durante descarga a 6 mA cm<sup>-2</sup> em função da profundidade da descarga. Para determinação do conteúdo de PbSO<sub>4</sub>, a placa foi cortada e, com o auxílio de uma microsonda (*microprobe*), a intensidade da linha K<sub>α</sub> do enxofre foi obtida para diferentes posições da espessura da placas. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> 72.

Assim, conforme assinalado no decorrer desse capítulo, o sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostra-se bastante complicado de ser estudado. Faz-se importante lembrar algumas características desse sistema. Os óxidos de chumbo podem existir em diferentes estequiometrias. A estrutura da placa positiva, formada por macro e microporos, é muito complexa, o que faz com que a compreensão de certos fenômenos não possa ser obtida diretamente através de ensaios envolvendo placas. Por isso optou-se por entender a descarga primeiramente em eletrodos não porosos. A atual interpretação mais aceita da descarga, na qual a placa positiva se descarrega diretamente a PbSO<sub>4</sub> via um mecanismo de dissolução/precipitação, mostra inconsistências e algumas contradições entre a teoria e os dados. Dessa maneira, de acordo com o que já foi discutido, a descarga deve ocorrer fundamentalmente via reação de estado sólido. Outro ponto importante é o caráter zonal da descarga na bateria de chumbo-ácido, fato não levado em consideração na literatura para interpretação dos fenômenos. Por fim, uma atenção especial deve ser dada ao preparo da amostra para medidas *ex situ* visto que, conforme assinalado nessa seção, podem ocorrer várias transformações na superfície do eletrodo a partir do momento em que se despolariza a célula até a medida em si.



### 3 – Objetivos

O objetivo geral desta tese foi entender a reação de descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ , referente ao eletrodo positivo da bateria de chumbo-ácido, do ponto de vista morfológico e mecanístico. Para se realizar tal estudo, a tese pode ser dividida em três objetivos específicos.

O primeiro foi o melhoramento na produção de eletrodos não porosos de  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$ . As melhoras são no sentido de minimizar a rugosidade, que ainda não foi satisfatoriamente atingida em trabalhos anteriores, e aumentar a reprodutibilidade das medidas eletroquímicas. Trabalha-se com eletrodos não porosos para eliminar as complicações geradas pela presença de poros nas placas industriais.

O segundo objetivo foi o entendimento da descarga em eletrodos não porosos, buscando aportar dados que mostrem que a descarga, pelo menos no começo, ocorre via reação de estado sólido. Além disso, descobrir quais são as etapas envolvidas e sob quais condições a descarga é ou não invertível. Paralelamente às medidas eletroquímicas, a caracterização morfológica dos produtos também é uma das metas.

O terceiro e último objetivo foi a interpretação da descarga em placas industriais. Primeiramente, buscar-se-á provar, através de eletrodos porosos ideais, o caráter zonal da reação de descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para entender a descarga em placas, serão utilizados os conhecimento obtidos em eletrodos não porosos. Assim como no objetivo anterior, a morfologia dos produtos da descarga em placas também é uma das metas.





## **4 – Materiais e métodos**

A apresentação dos materiais e dos métodos está dividida entre eletrodos não porosos e placas industriais. Os materiais e métodos de eletrodos porosos ideais são iguais aos dos eletrodos não porosos.

Para o caso dos materiais de eletrodos não porosos, serão mostrados os diferentes desenhos de eletrodos de trabalho, os eletrodos de referência, o contra eletrodo, a célula eletroquímica, as soluções e os equipamentos utilizados. A divisão é praticamente a mesma para o caso de placas industriais.

Em relação aos métodos, para o caso de eletrodos não porosos, será dada ênfase à obtenção de eletrodos não porosos e reprodutíveis de Pb/PbO<sub>2</sub>. Além disso, serão apresentados os procedimentos necessários para evitar a formação de artefatos sobre a superfície do eletrodo antes de medidas *ex situ* (em especial para MEV). Já em relação aos métodos em placas industriais, será apresentado o procedimento de formação (transformação do material precursor em material ativo) bem como uma caracterização das mesmas, mostrando a complexa estrutura que compõe o material ativo da placa positiva.

### **4.1 – Materiais**

#### **4.1.1 – Eletrodos não porosos**

##### **4.1.1.1 – Eletrodo de trabalho (ET)**

Os eletrodos de trabalho (ET) foram confeccionados utilizando chumbo primário 99,9 % fornecido pela Rondopar Energia Acumulada Ltda na forma de tarugos. Para moldar o cilindro que daria origem ao eletrodo de trabalho, o chumbo foi fundido e então vertido dentro de um tubo de alumínio com espessura de poucos milímetros maior que a desejada para o eletrodo. Depois disso, foi realizado um resfriamento rápido em água (*quenching*), pois o resfriamento lento, devido às diferenças de densidade em função da temperatura, acaba gerando um tubo de chumbo com um furo através de toda a extensão do tarugo. O cilindro obtido foi então torneado até o diâmetro desejado (utilizaram-se eletrodos de 1,0 a 1,4 cm de

diâmetro) e cortado de acordo com o tamanho do eletrodo. Os eletrodos foram embutidos em resina epóxi de cura lenta DER 331 com agente de cura DEH 24. Antes da mistura com o agente de cura, a resina foi aquecida até 80 °C para eliminação das bolhas.

Quatro tipos de ET foram utilizados, de acordo com o experimento a ser realizado. O primeiro ET está mostrado na FIGURA 4.1. Como todas as medidas eletroquímicas foram realizadas dentro de uma gaiola de Faraday e dentro de uma caixa de isopor com temperatura controlada por um banho termostático, utilizou-se este formato de eletrodo sempre que possível, pois não se acumulavam bolhas (de H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) na superfície do eletrodo, além de garantir uma distribuição mais homogênea das linhas de corrente (devido ao contra eletrodo utilizado).

O segundo ET, mostrado na FIGURA 4.2, foi utilizado para medidas de OCP (*Open Circuit Potential*) com duração da ordem de semanas ou mais. Longos tempos de imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado podem dar origem a corrosão por frestas entre o metal e a resina, o que pode influenciar o potencial do eletrodo. Dessa forma, o eletrodo era mergulhado parcialmente a um nível que a solução não alcançava a interface Pb/epóxi. O formato arredondado é para evitar quinas e, portanto, garantir uma maior homogeneidade das linhas de corrente.

O terceiro ET foi utilizado para medidas de MEV e encontra-se na FIGURA 4.3. Este formato era necessário por permitir a utilização de uma haste removível e o formato plano facilitava as micrografias. A região onde a rosca da haste acopla-se no eletrodo foi furada e preenchida com solda Sn(60%)/Pb(40%) por ter uma maior resistência mecânica e resistir mais à oxidação que o chumbo, garantindo o contato elétrico.

O quarto ET encontra-se na FIGURA 4.4 e será denominado eletrodo poroso ideal. Este formato foi utilizado em medidas que buscavam apontar o papel dos poros nas descargas do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Foram feitos 7 furos de 0,15 cm de diâmetro por 1,0 cm de profundidade em um cilindro com diâmetro de 1,40 cm totalizando uma área de 4,84 cm<sup>2</sup>. Em cada medida eletroquímica será assinalado qual foi o tipo de eletrodo utilizado, a saber: tipo 1 (lateral); tipo 2 (semiesfera); tipo 3 (plano); tipo 4 (poroso ideal).

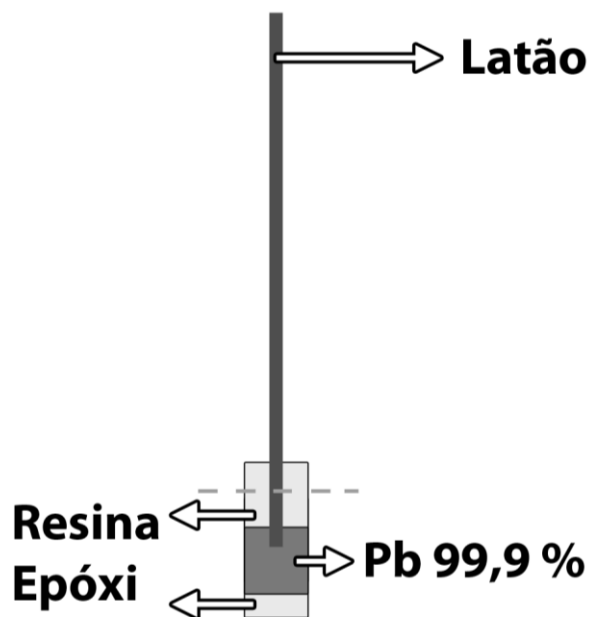


FIGURA 4.1 – Eletrodo de trabalho tipo 1 (lateral). Utilizado sempre que possível por não permitir o acúmulo de bolhas superficiais e garantir uma distribuição mais homogênea das linhas de corrente. Linha tracejada indica o nível da solução.

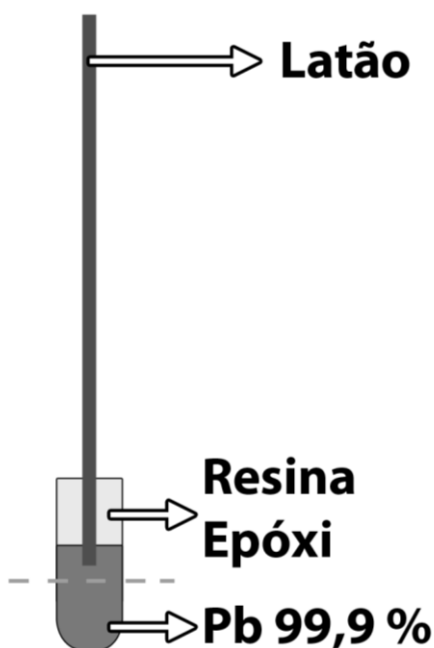


FIGURA 4.2 – Eletrodo de trabalho tipo 2 (semiesfera). Utilizado para medidas de OCP da ordem de semanas ou mais para evitar corrosão por frestas entre o metal e a resina. Linha tracejada indica o nível da solução.

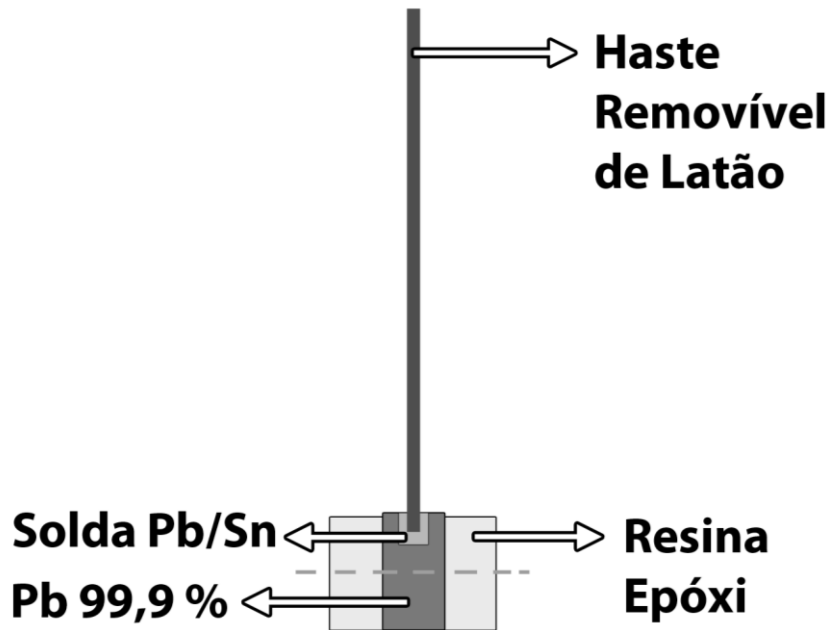


FIGURA 4.3 – Eletrodo de trabalho tipo 3 (plano). Utilizado para medidas de MEV por ter haste removível e a área de interesse ser plana. Linha tracejada indica o nível da solução.

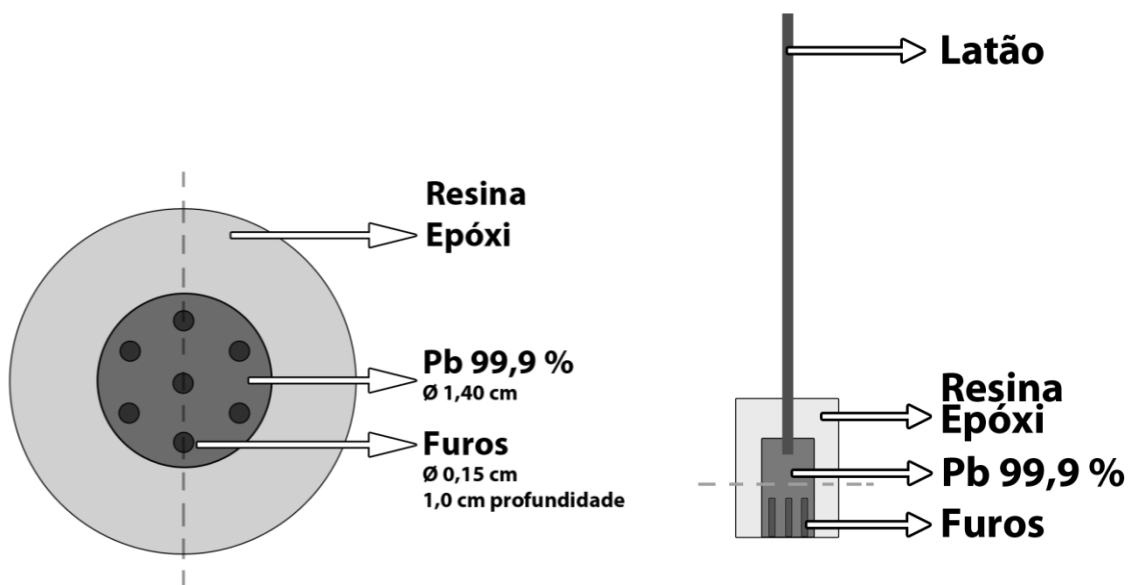


FIGURA 4.4 – Eletrodo de trabalho tipo 4 (poroso ideal). Utilizado em medidas que buscavam apontar o papel dos poros nas descargas do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Área total de  $4,84 \text{ cm}^2$ . Linha tracejada na figura da esquerda indica o plano de corte para desenho da figura da direita. Na figura da direita, a linha tracejada indica o nível da solução.

#### 4.1.1.2 – Eletrodos de referência (ER), contra eletrodo (CE) e quarto eletrodo (QE)

Foram utilizados dois tipos de eletrodo de referência (ER). Para medidas em soluções de NaOH, foi utilizado o ER Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> que encontra-se esquematizado na FIGURA 4.5. O potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é +0,108 V<sup>73</sup>. Para medidas em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o ER utilizado foi Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> e encontra-se na FIGURA 4.6. O potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é +0,615 V<sup>74</sup>. Um exemplar de cada tipo de eletrodo não foi utilizado nos experimentos, ficando restrito para o controle de possíveis variações de potencial.

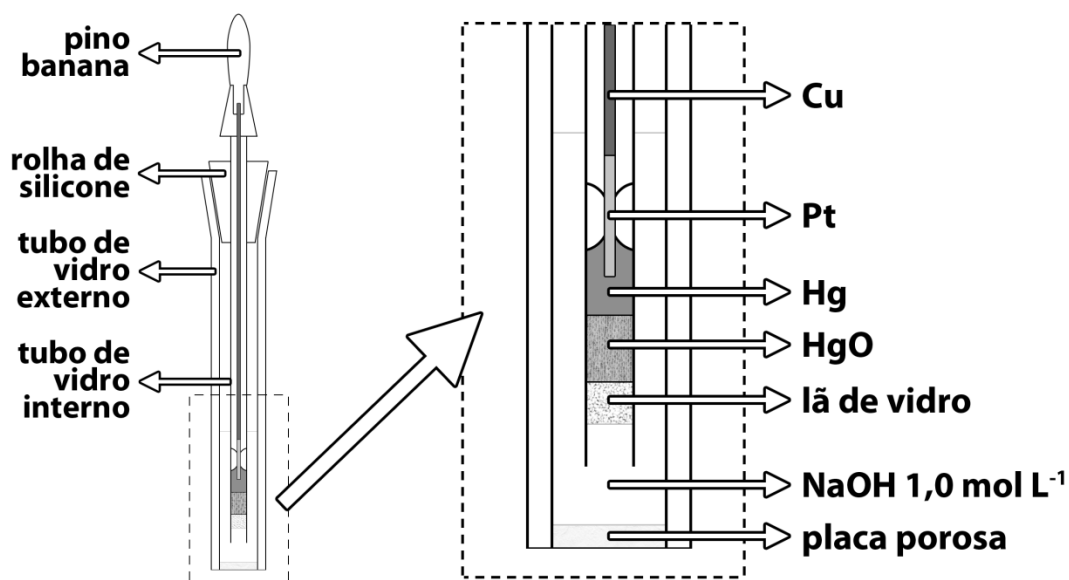


FIGURA 4.5 – Esquema em corte do eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

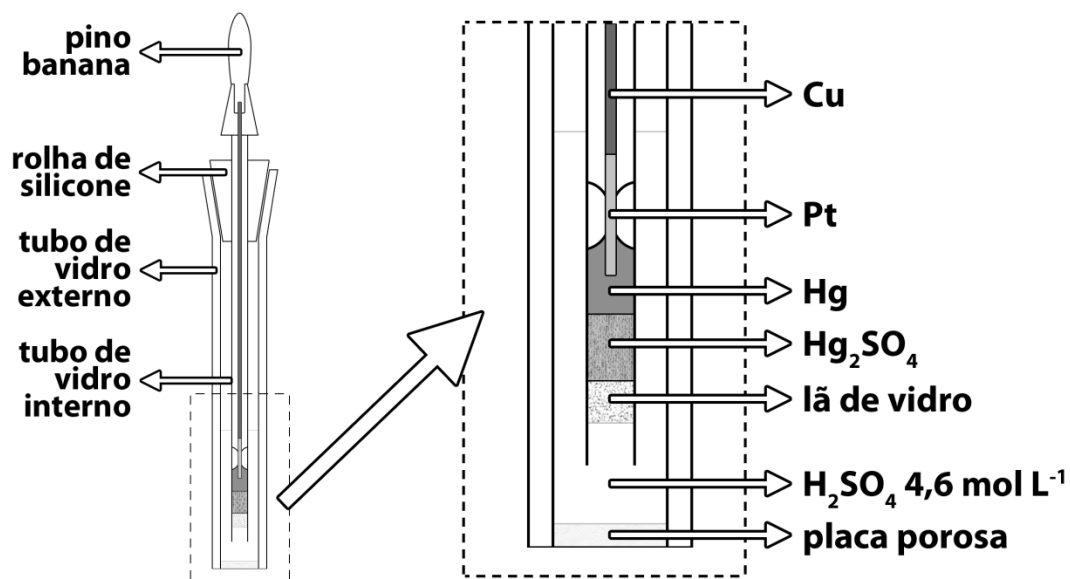


FIGURA 4.6 – Esquema em corte do eletrodo de referência  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

O contra eletrodo (CE) utilizado encontra-se esquematizado na FIGURA 4.7. Trata-se de uma malha de platina com uma grande área superficial com formato cilíndrico (mais especificamente a lateral de um cilindro). A grande área foi para assegurar que o CE não interfira nas medidas de impedância eletroquímica e o formato cilíndrico para garantir uma distribuição homogênea das linhas de corrente, dados os formatos dos eletrodos de trabalho.

O quarto eletrodo é mostrado na FIGURA 4.8. Trata-se de um fio de platina e foi utilizado para manter o eletrodo de trabalho polarizado durante a imersão ou retirada do mesmo da solução, além de evitar picos de corrente no eletrodo de trabalho durante polarização ou despolarização da célula eletroquímica.

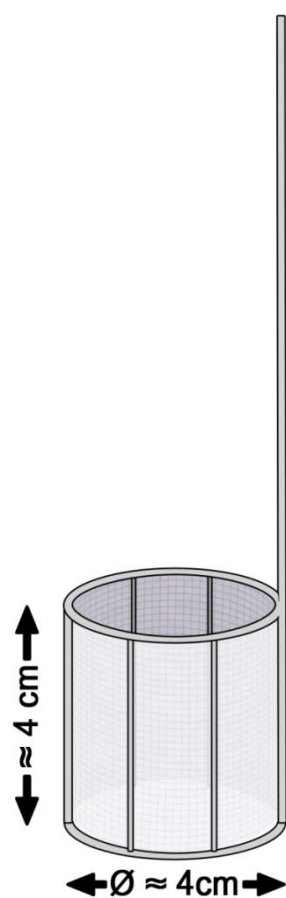


FIGURA 4.7 – Esquema do contra eletrodo de Pt utilizado nos experimentos.

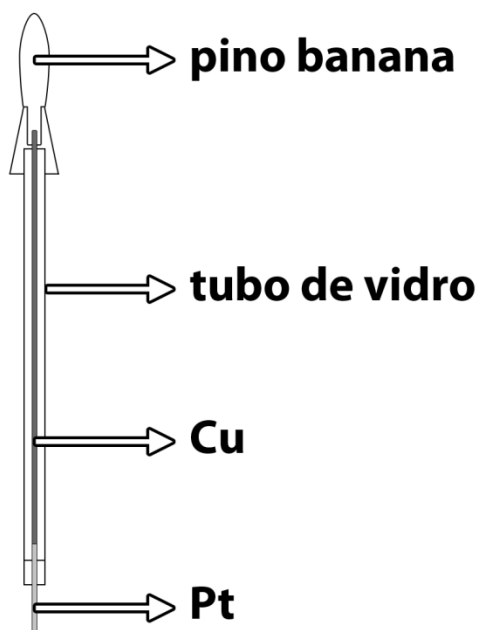


FIGURA 4.8 - Esquema em corte do quarto eletrodo de Pt utilizado para manter polarizado o eletrodo de trabalho durante imersão e retirada do mesmo.

### 4.1.1.3 – Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nos experimentos encontra-se esquematizada na FIGURA 4.9 (visão 3D) e na FIGURA 4.10 (visão em corte). É composta de um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo, um eletrodo de referência, um quarto eletrodo e uma pipeta de Pasteur para remoção de bolhas (FIGURA 4.11). A pipeta de Pasteur foi utilizada apenas nos ET tipo 3 (plano) ou tipo 4 (poroso ideal), os demais não acumulavam bolhas. O ET e o CE foram colocados de forma concêntrica para garantir uma uniformidade das linhas de corrente. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foram realizadas em uma célula com arranjo diferente, conforme FIGURA 4.12. A diferença em relação à outra célula é que o ER fica posicionado entre o ET e o CE apenas tocando a superfície da solução, próximo do eletrodo de trabalho, para assim interferir minimamente nas linhas de corrente e garantir uma medição mais acurada do potencial do eletrodo de trabalho. As demais medidas eletroquímicas não apresentaram diferenças relacionadas ao posicionamento do ER.

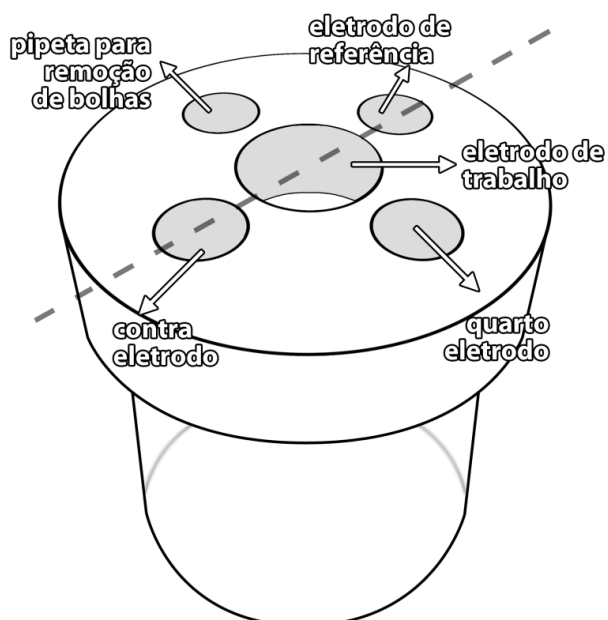


FIGURA 4.9 – Esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos, exceto para medidas de impedância eletroquímica (FIGURA 4.12). Linha tracejada indica o plano de corte para desenho mostrado na FIGURA 4.10.



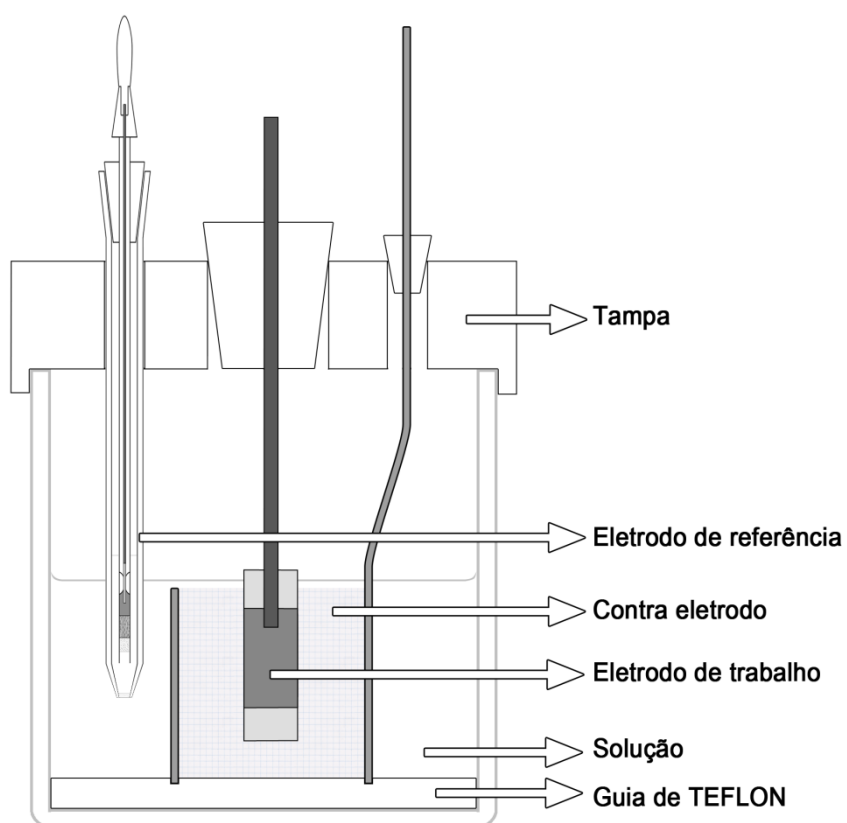


FIGURA 4.10 – Visão em corte da célula eletroquímica utilizada nos experimentos, exceto para medidas de impedância eletroquímica (FIGURA 4.12).

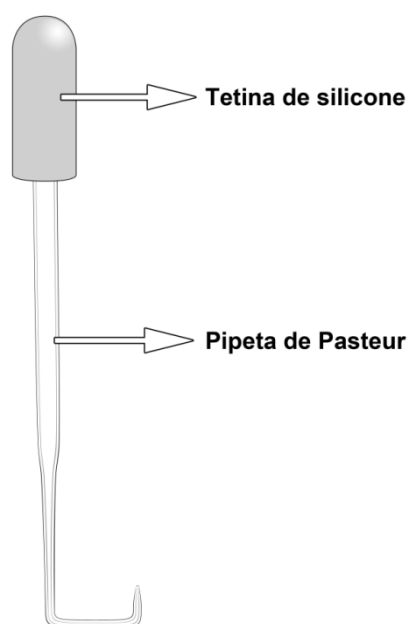


FIGURA 4.11 – Pipeta de Pasteur dobrada utilizada para remoção das bolhas da superfície dos eletrodos de trabalho tipo 3 (plano) e tipo 4 (poroso ideal).

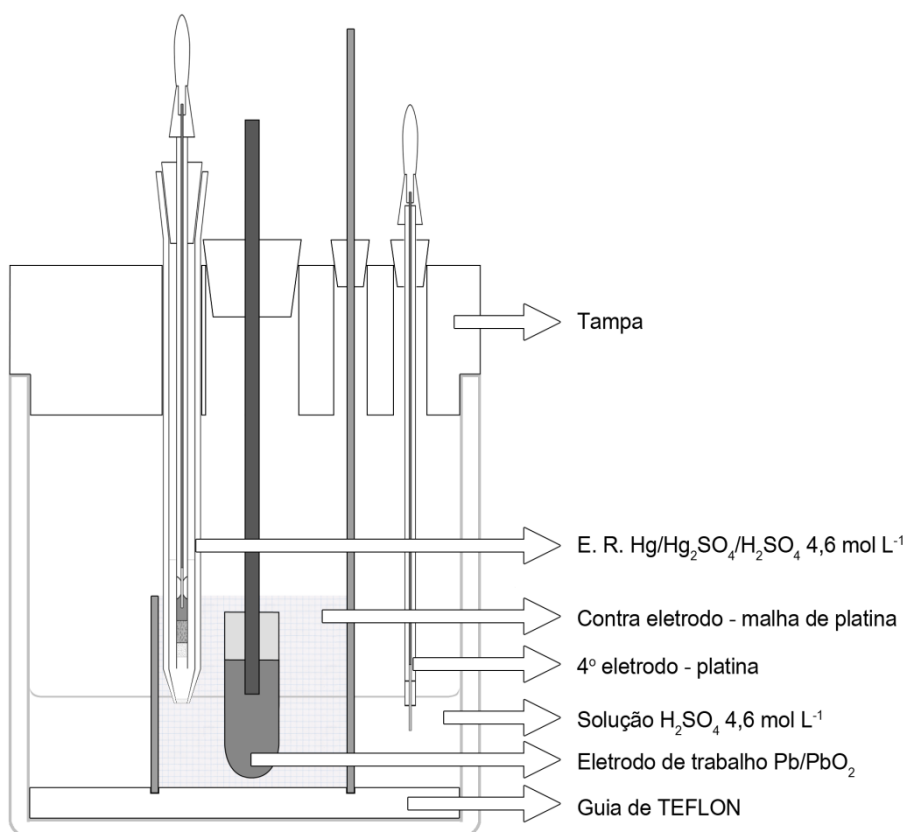


FIGURA 4.12 – Visão em corte da célula eletroquímica utilizada para medidas de impedância eletroquímica. Eletrodo de referência está apenas tocando a superfície da solução, próximo do eletrodo de trabalho, para assim interferir minimamente nas linhas de corrente.

#### 4.1.1.4 – Soluções

Foram utilizadas duas soluções nos experimentos envolvendo eletrodos não porosos. A primeira foi de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e foi feita utilizando-se NaOH PA ACS da marca Mallinckrodt e água destilada. A segunda foi de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> e foi feita utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PA ACS da marca Synth e água destilada.

#### 4.1.1.5 – Equipamentos

Os equipamentos utilizados nas medidas eletroquímicas foram um potenciostato/galvanostato Omnimetra modelo PG-19; um programador universal

(rampa potenciostática) EG&G PARC modelo 175; um coulômetro EG&G PAR 375 e um analisador de respostas de frequência Solartron 1255. Um módulo multifunção da National Instruments modelo NI USB-6210 foi utilizado para aquisição de dados.

Para as descargas galvanostáticas, utilizou-se um sistema desenvolvido pelo presente autor. Este sistema, composto por um circuito elétrico e um *software*, também pode ser utilizado em outros tipos de eletrodos e encontra-se no Apêndice A da presente tese. Todos os equipamentos foram ligados em um *nobreak* senoidal de dupla conversão da marca SMS modelo Mirage MR2000S. Todas as medidas foram realizadas a temperatura constante de 25 °C utilizando-se um banho termostático da marca Fanem modelo 116 e uma caixa de isopor. Além disso, os experimentos sempre foram feitos dentro de uma gaiola de Faraday (a caixa de isopor ficava dentro da gaiola e a temperatura era controlada pelo sistema de circulação externa do banho termostático). Todo o sistema, incluso a gaiola, foi aterrado em um sistema de aterramento construído pelo autor da tese. Todos esses cuidados foram tomados para minimizar problemas de ruído nos experimentos. Mais detalhes sobre o conjunto Omnimetra PG-19, rampa EG&G PAR 375 e Solartron 1255 podem ser encontrados no Apêndice B.

## **4.1.2 – Placas industriais**

### **4.1.2.1 – Eletrodo de trabalho**

As placas utilizadas nos experimentos foram fornecidas por uma empresa nacional produtora de baterias. Elas são do tipo *flooded* e possuem capacidade nominal  $C_{20}$  (capacidade medida em um regime de descarga de 20 h) de 8 Ah. Tais placas encontram-se curadas quando entregues. A formação (transformação do material precursor em material ativo) foi realizada no laboratório e será descrita a seguir na seção 4.2.2.1. Antes da formação, foi necessária a colocação de hastes de chumbo utilizadas como contato elétrico. Uma camada de resina epóxi foi aplicada em toda a extensão da haste, exceto nas extremidades. A resina tem a função de evitar que a solução de  $H_2SO_4$  suba por capilaridade e acabe oxidando o contato elétrico externo (jacaré). Ambas as extremidades da haste e a bandeira da placa foram polidas com o auxílio de uma escova de aço. A bandeira e

a haste foram então prensadas em uma morsa e soldadas utilizando-se soldadores elétricos, tudo isso para garantir o contato elétrico, dados os longos tempos de medida. O esquema de uma placa positiva (eletrodo de trabalho) formada e já com a haste fixada encontra-se na FIGURA 4.13.

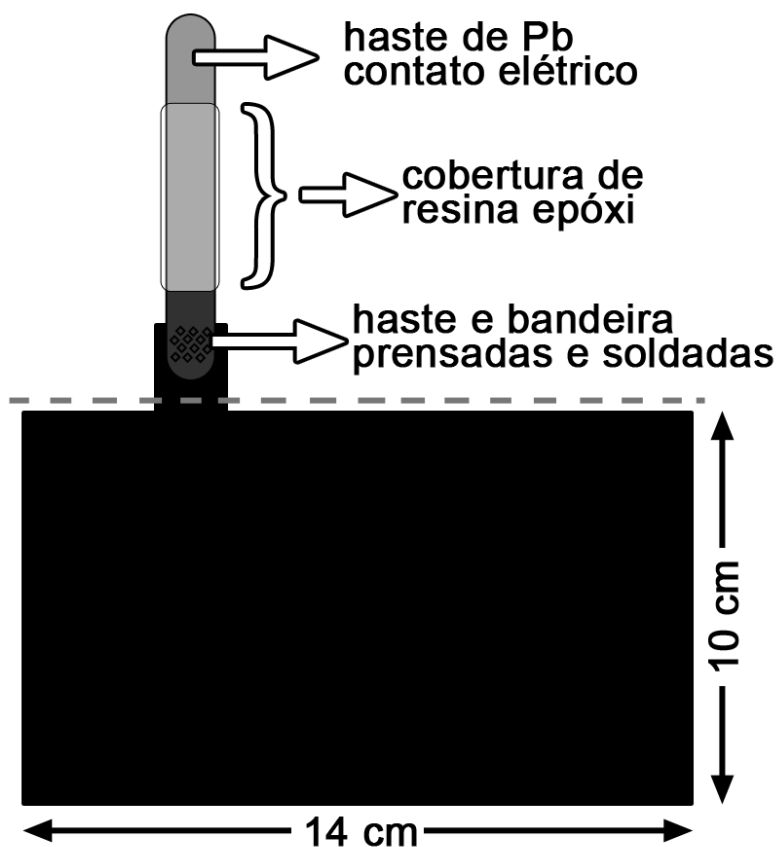


FIGURA 4.13 – Esquema de uma placa positiva (eletrodo de trabalho) formada. Haste de chumbo com camada de resina epóxi foi colocada antes da formação. Linha tracejada indica o nível da solução de  $H_2SO_4$  durante os experimentos.

#### 4.1.2.2 – Eletrodos de referência e contra eletrodo

O ER utilizado foi  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  com a mesma construção já descrita anteriormente na seção 4.1.1.2. Os contra eletrodos foram placas negativas do mesmo tipo e capacidade (8 Ah) das placas positivas descritas na seção anterior. Também foi necessária a colocação de hastes de chumbo antes da formação das mesmas. Eram utilizadas duas placas negativas para cada placa positiva, como será mostrado na próxima seção.

### 4.1.2.3 – Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para experimentos em placas industriais encontra-se esquematizada na FIGURA 4.14, feita a partir de placas de acrílico dobradas com o auxílio de resistências e coladas com clorofórmio. A célula eletroquímica foi composta por uma placa positiva (eletrodo de trabalho), duas placas negativas (contra eletrodos), um ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> e cerca de 1 L de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,0 mol L<sup>-1</sup> para a formação das placas e 4,6 mol L<sup>-1</sup> para demais medidas eletroquímicas). As placas foram alocadas de forma paralelas entre si em uma configuração N-P-N (negativa-positiva-negativa) afastadas cerca de 4 cm entre si. Essa configuração foi utilizada para garantir uma descarga uniforme de ambos os lados da placa positiva além de garantir que esta seja a limitante em capacidade. As placas ficaram posicionadas através de guias feitas com tiras de acrílico e coladas nas paredes (não mostradas na FIGURA 4.14). O tamanho da célula (placas ficam bem próximas das paredes) e o nível da solução (alguns milímetros acima das placas) garantem uma distribuição homogênea e paralela das linhas de corrente. O excesso de solução (pelo menos 1 L) evita que a concentração do ácido caia mais que 10 % durante a descarga total da placa positiva, variando aproximadamente entre 4,6 (placa totalmente carregada) e 4,2 mol L<sup>-1</sup> (placa totalmente descarregada).

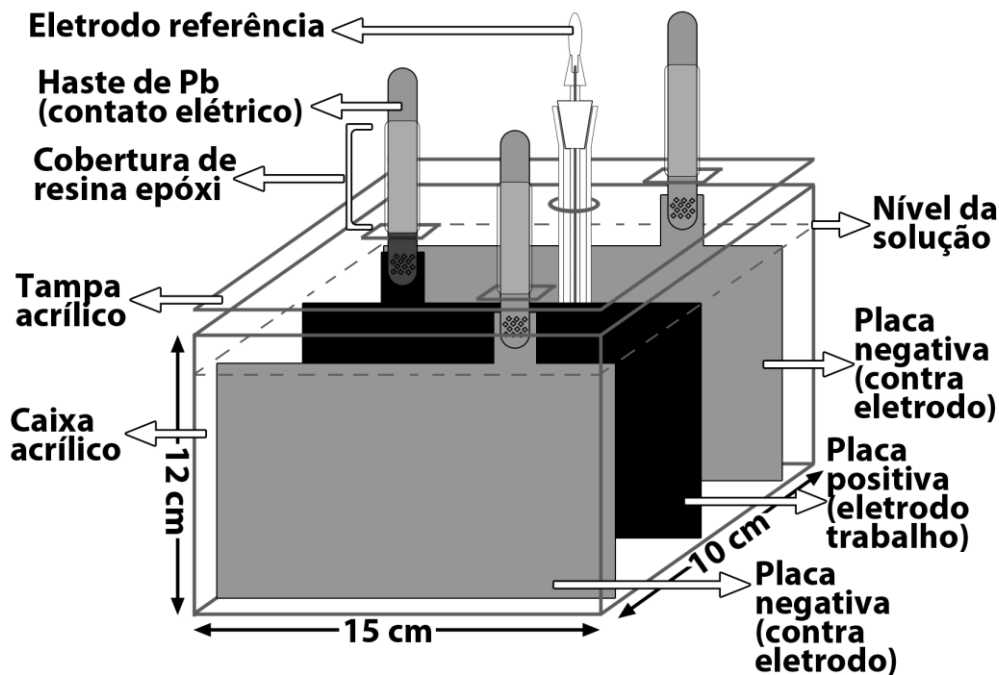


FIGURA 4.14 – Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas em placas industriais. Configuração N-P-N (negativa-positiva-negativa).

#### 4.1.2.4 – Soluções

Para a formação das placas, utilizou-se uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e para os demais experimentos,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções foram preparadas utilizando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  PA ACS da marca Synth e água destilada. Quando o nível da solução baixava, seja por evaporação ou pela eletrólise da água que ocorre durante a formação e a carga, repunha-se com água destilada. Sabe-se que há arraste de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com as bolhas que se formam durante a formação e a carga, no entanto, dados os tempos e as correntes utilizadas, a perda de água por eletrólise era mínima e ocorria apenas previamente aos ensaios. Durante os experimentos em si, havia períodos de descarga e de OCP, nunca de carga, portanto, a perda de água era apenas por evaporação (sem arraste de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por isso a reposição apenas de água destilada.

#### **4.1.2.5 – Equipamentos**

Os equipamentos utilizados nos experimentos com placas industriais foram fontes DC da marca Minipa modelo MPL-3303M (para correntes iguais ou maiores que 50 mA), potenciostato/galvanostato EG&G PAR 362 (para medidas galvanostáticas abaixo de 50 mA) e um módulo multifunção da National Instruments modelo NI USB-6210 para aquisição de dados. Este módulo também tinha a função de controlar o sistema de carga, descarga e OCP, como citado na seção 4.1.1.5 e descrito no Apêndice A da presente tese.

### **4.2 – Métodos**

#### **4.2.1 – Eletrodos não porosos**

##### **4.2.1.1 – Obtenção de eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub>**

No decorrer desta seção, serão apresentados todos os passos para a obtenção de eletrodos não porosos estabilizados e reproduzíveis de Pb/PbO<sub>2</sub>. As medidas eletroquímicas, referentes à obtenção destes eletrodos, serão discutidas paralelamente com observações da superfície do ET via MEV. Os processos podem ser resumidos nas seguintes etapas:

a) polimento do eletrodo de Pb até lixa 600, lavagem com água destilada e secagem com N<sub>2</sub> gasoso;

b) eletrodeposição oxidativa de PbO<sub>2</sub> sobre Pb em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, lavagem prolongada com água corrente, limpeza com algodão úmido, lavagem com água destilada e secagem com N<sub>2</sub> gasoso;

c) estabilização voltamétrica/potenciostática em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

Para observação do ET via MEV realizou-se, sempre, uma lavagem seguida por uma limpeza com algodão úmido para eliminar possíveis artefatos formados sobre a superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo. No decorrer das próximas seções, a limpeza com o algodão será justificada.

#### 4.2.1.1.1 – Polimento mecânico do eletrodo de Pb

Previamente à obtenção do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ , os eletrodos de Pb eram polidos até lixa 600. Os eletrodos tipo 1 (lateral) e 2 (semiesfera) eram polidos manualmente. No caso de eletrodos planos, tipo 3 (plano) e tipo 4 (poroso ideal), utilizava-se uma politriz para realizar o polimento. Os eletrodos devem ser polidos em água corrente sem aplicar uma pressão excessiva, dado o fato do Pb ser um metal facilmente deformável. Como pode ser observado na FIGURA 4.15, quando o eletrodo foi polido aplicando-se muita força sobre o mesmo, partículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ficaram encrustadas na superfície do metal. Os pontos escuros da FIGURA 4.15 são partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , confirmado por medidas de EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) e também compatível com o fato das lixas utilizadas terem alumina como material abrasivo (3M 211Q). Não se utilizou polimento com suspensão de alumina pelos mesmos motivos. A FIGURA 4.16 mostra um eletrodo de Pb polido até lixa 600 aplicando uma mínima pressão (que apenas garantisse o contato entre a superfície metálica e a lixa), lavado com água destilada e seco com jato de  $\text{N}_2$  gasoso. Este método, apesar de diminuir consideravelmente o número de partículas de alumina encrustadas, não elimina totalmente o problema. Na FIGURA 4.16 é possível observar riscos deixados pela lixa e também algumas partículas nanométricas, que podem ser resultado de uma oxidação (que pode ocorrer durante as etapas de polimento, lavagem e secagem) ou mesmo do arraste do Pb.



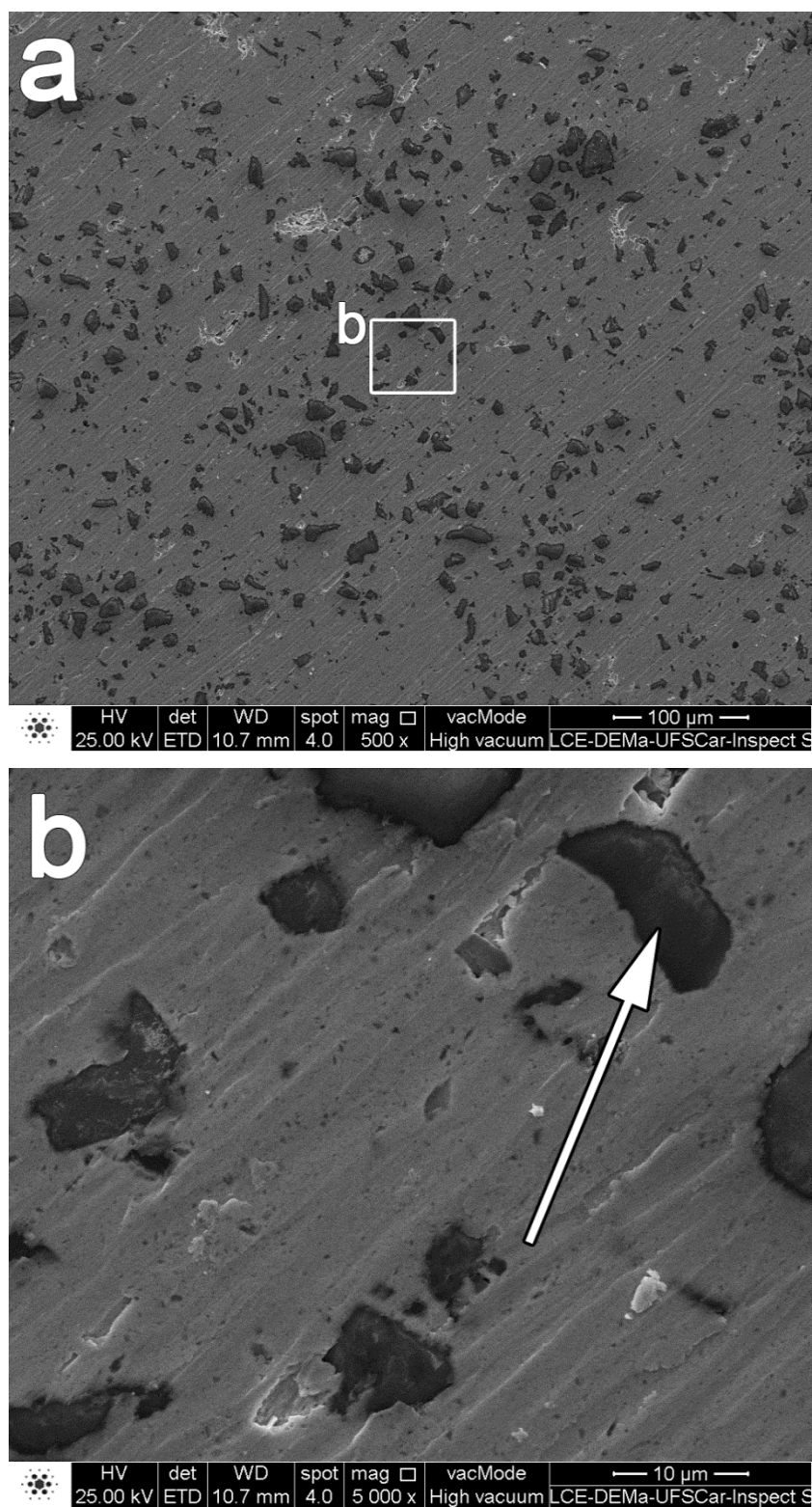


FIGURA 4.15 – Superfície de um eletrodo de Pb polido incorretamente (aplicando-se muita pressão) em politriz com lixas 220, 320, 400 e 600. Pontos escuros são partículas de alumina. Seta indica região da análise por EDX, confirmando a composição de Al e O. a) magnificação de 500x; b) magnificação de 5.000x.

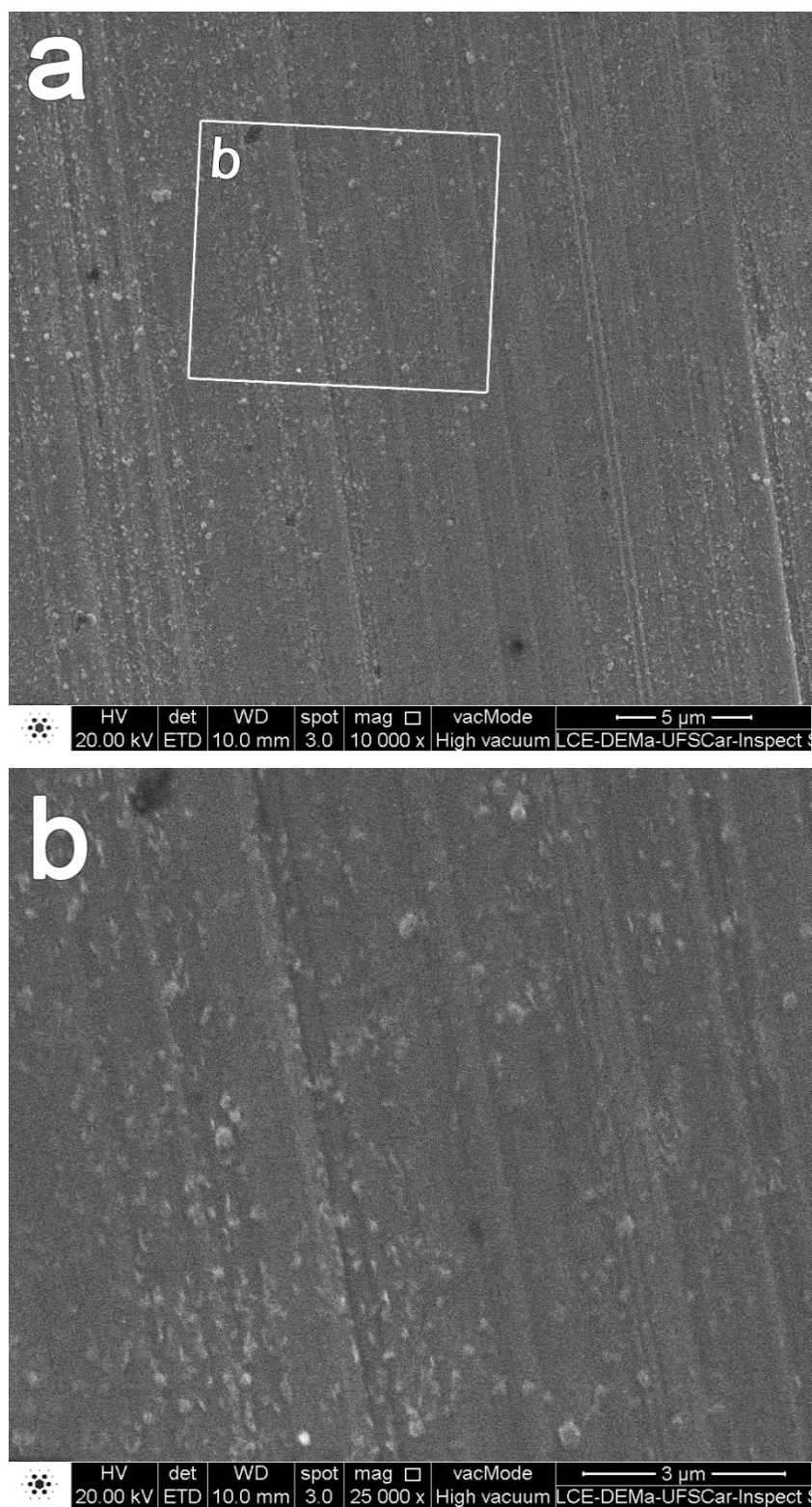


FIGURA 4.16 – Superfície de um eletrodo de Pb polido (aplicando-se uma mínima pressão necessária) em politriz com lixas 220, 320, 400 e 600. Partículas nanométricas podem ser resultado de uma oxidação ou mesmo do arraste do Pb. Amostra recoberta com ouro. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.

#### 4.2.1.1.2 – Eletrodeposição oxidativa de $\text{PbO}_2$ sobre Pb em NaOH

Após o polimento até lixa 600, lavagem com água destilada e secagem com jato de  $\text{N}_2$  gasoso, conforme método proposto por PRATTA<sup>11</sup>, o eletrodo foi imerso em um potencial de imersão  $E_{im}$  de -1,60 V (vs. Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>) com o auxílio de um quarto eletrodo em uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaOH no qual foi mantido por 15 min para redução de possíveis óxidos formados durante os processos prévios de polimento, lavagem e secagem. O potencial foi então varrido anodicamente a 10 mV s<sup>-1</sup> até o potencial inicial  $E_i$  de -1,20 V. Nesse potencial, quando necessário, as bolhas foram removidas da superfície do eletrodo antes do restante da varredura anódica. Varreu-se então a uma velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup> até o potencial de deposição  $E_d$  de +0,85 V e manteve-se o eletrodo nesse potencial até que a densidade de corrente caísse a um valor constante de aproximadamente 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (cerca de 1 h).

Voltametrias desse processo para 5 eletrodos distintos são mostradas na FIGURA 4.17. Vale destacar a reprodutibilidade obtida. Conforme discutido por PRATTA<sup>11</sup>, os picos  $a_1$  a  $a_4$  estão relacionados com a formação de óxidos e hidróxidos de  $\text{Pb}^{2+}$  e, dada a solubilidade do  $\text{Pb}^{2+}$  em soluções alcalinas, parte desses produtos acaba se dissolvendo. Durante o pico  $a_5$ , e na etapa de potencial constante, parte do  $\text{Pb}^{2+}$  em solução se oxida a  $\text{Pb}^{4+}$  e precipita na forma de  $\text{PbO}_2$  (sólido), formando o eletrodo Pb/ $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ . Como resultado desse processo, os eletrodos não porosos de  $\text{PbO}_2$  são produzidos por dissolução do Pb a  $\text{Pb}^{2+}$ , oxidação deste a  $\text{Pb}^{4+}$  e precipitação como  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  por ser o meio alcalino<sup>75</sup> (em meio ácido forma-se, em geral,  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ <sup>15</sup>). A quantidade de carga relacionada à deposição de  $\text{PbO}_2$  pode ser calculada, aproximadamente, pela quantidade de carga do pico  $a_5$  e da etapa potencioestática (em +0,85 V), descontando a corrente de  $\text{O}_2$ . As densidades de carga dos eletrodos formados variaram entre 1 a 3 C cm<sup>-2</sup>.

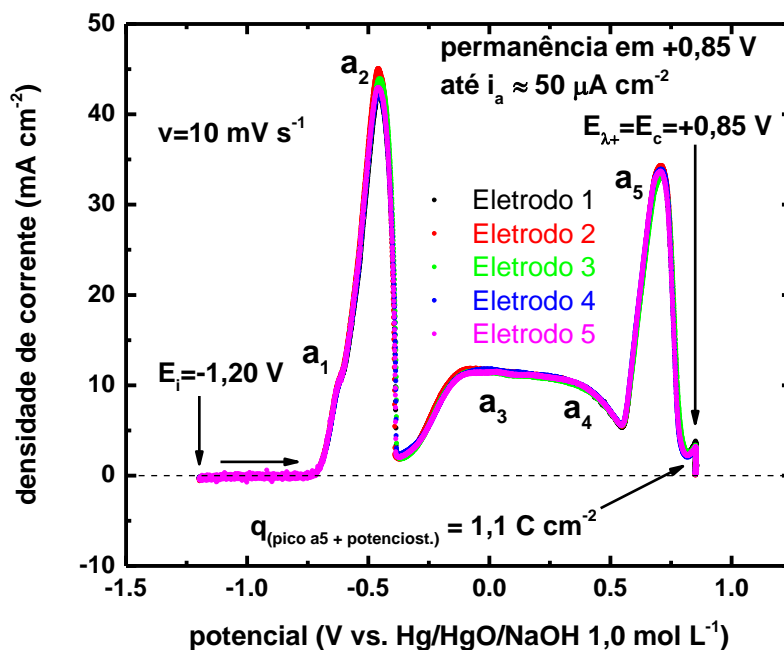


FIGURA 4.17 – Eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre  $\text{Pb}$  para 5 eletrodos distintos. Eletrodos tipo 3 (plano).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo;  $E_d$  = potencial de deposição;  $q_{(a5 + potenciost.)}$  = densidade de carga do pico  $a_5$  e do crescimento potenciostático;  $v$  = velocidade de varredura. Picos  $a_1$  a  $a_4$  estão relacionados com a dissolução de  $\text{Pb}$  a  $\text{Pb}^{2+}$ . Pico  $a_5$  e potenciostática em  $+0,85$  V correspondem à região de deposição de  $\text{Pb}^{4+}$  ( $\text{PbO}_2$ ). Solução  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

As etapas citadas anteriormente podem ser acompanhadas, a nível macro, através da FIGURA 4.18 e da FIGURA 4.19. Durante uma varredura anódica, a superfície do eletrodo foi filmada e quadros foram capturados para diferentes pontos da voltametria. Utilizou-se uma câmera Canon S100 e uma lanterna LED com controle de foco para iluminação. Os pontos na FIGURA 4.18 indicam os momentos em que os quadros mostrados na FIGURA 4.19 foram capturados. Inicialmente (ponto “a”), a superfície do eletrodo possui um aspecto metálico. No ponto “b” é possível observar pequenas mudanças que ficam mais evidentes a partir do ponto “c”, no qual o eletrodo começa a ficar opaco, indicando o começo da dissolução do  $\text{Pb}^{2+}$ . Nos quadros seguintes, de “d” até “i”, é possível ver o avanço da frente de dissolução, alcançando toda a superfície do eletrodo ao final do pico  $a_2$ . Do ponto “i” até o ponto “m”, ou seja, do final do pico  $a_2$  até começo do pico  $a_5$ , não são observadas modificações na superfície do eletrodo (pelo menos para este nível de observação), o que pode ser interpretado como a continuação da dissolução de

$\text{Pb}^{2+}$ . A partir deste ponto, a iluminação que era mais difusa (do ponto “a” até o “m”), foi focalizada sobre a superfície do eletrodo. Desse modo, o quadro “n” corresponde praticamente a mesma superfície do eletrodo mostrada no quadro “m”, porém mais iluminada. A partir do quadro “o” é possível observar o surgimento de regiões mais escuras na superfície do eletrodo (canto inferior direito), indicando o começo da deposição do  $\text{Pb}^{4+}$  como  $\text{PbO}_2$ . Dos pontos “o” até “r”, a frente de deposição de  $\text{PbO}_2$  segue avançando, porém, a linha de avanço não é tão clara quanto a de dissolução. No ponto “s” o eletrodo está completamente recoberto com  $\text{PbO}_2$  e, no ponto “t” começa o desprendimento de  $\text{O}_2$ . Para realização dessa filmagem, utilizou-se um contra eletrodo diferente do mostrado na seção 4.1.1.2 porque, obviamente, a malha de Pt impediria a visualização do eletrodo de Pb. Utilizou-se um CE igual ao quarto eletrodo mostrado também na seção 4.1.1.2. Esse CE estava posicionado atrás do ET (do ponto de vista da câmera), e é por isso que as frentes de reação avançam da parte de trás para frente do eletrodo de Pb.

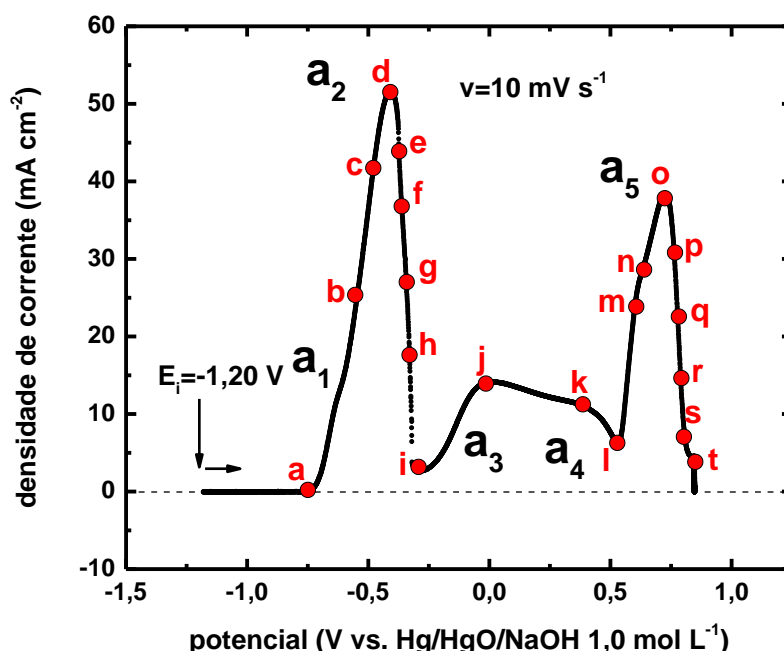


FIGURA 4.18 – Eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb. Eletrodo tipo 1 (lateral). Pontos assinalados em vermelho indicam o momento em que os quadros mostrados na FIGURA 4.19 foram capturados.  $E_i$  = potencial inicial;  $v$  = velocidade de varredura. Picos  $a_1$  a  $a_4$  estão relacionados com a dissolução de Pb a  $\text{Pb}^{2+}$ . Pico  $a_5$  e potenciostática em +0,85 V correspondem à região de deposição de  $\text{Pb}^{4+}$  ( $\text{PbO}_2$ ). Solução NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.



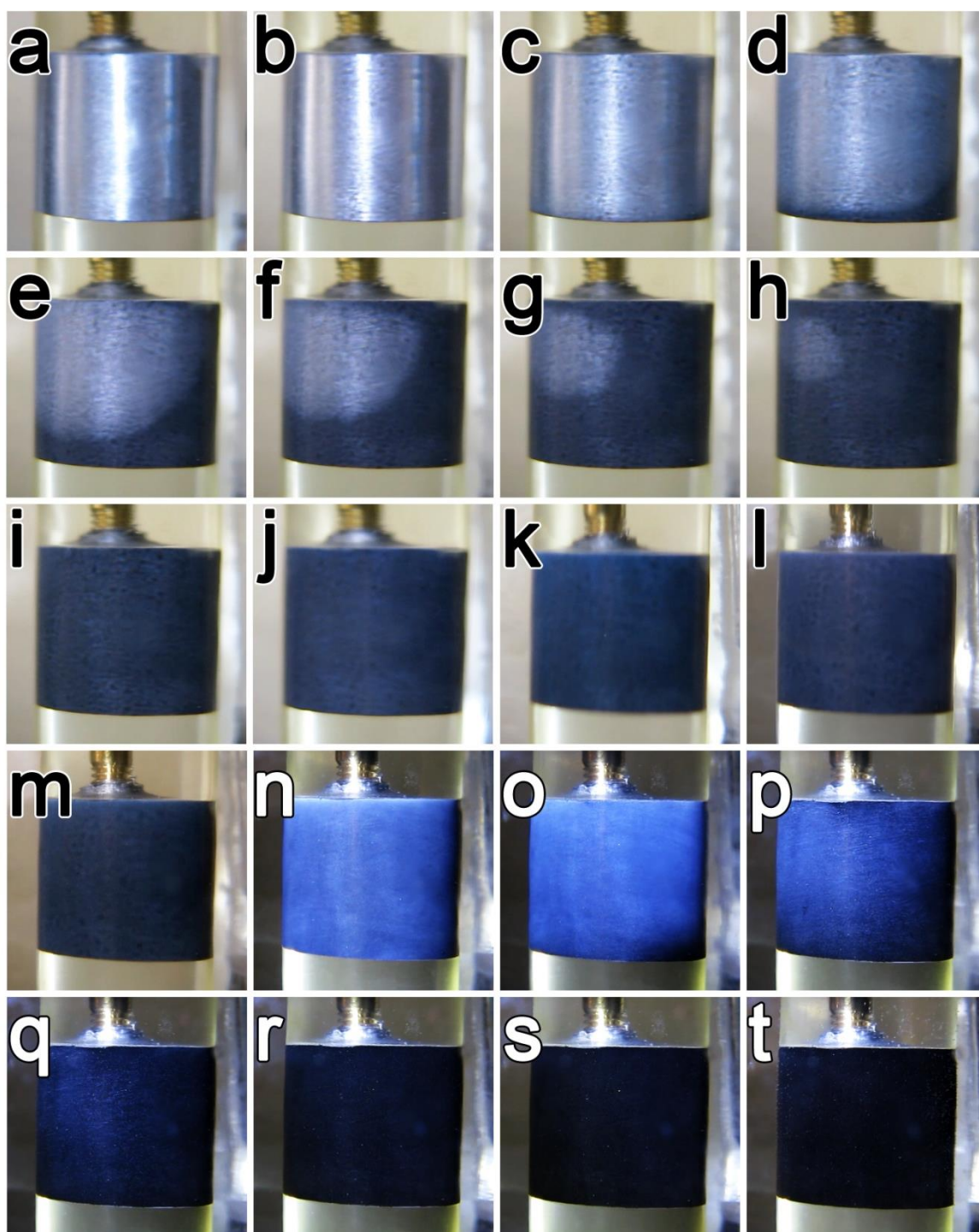


FIGURA 4.19 – Quadros capturados da filmagem da superfície do eletrodo de Pb durante eletrodeposição oxidativa de  $PbO_2$  mostrada na FIGURA 4.18. Letras correspondem aos pontos mostrados na FIGURA 4.18. Dos pontos “a” até “m” a iluminação estava mais difusa. Dos pontos “n” até “t” a iluminação estava focalizada sobre a superfície do eletrodo. Quadros “m” e “n” referem-se praticamente à mesma superfície do eletrodo, mudando apenas a iluminação. Contra eletrodo estava posicionado atrás do eletrodo de Pb.

#### 4.2.1.1.3 – Limpeza da superfície do eletrodo após eletrodeposição de PbO<sub>2</sub> em NaOH

Após a eletrodeposição descrita na seção anterior, o eletrodo foi retirado da solução ainda polarizado em +0,85 V (com o auxílio de um quarto eletrodo). Depois de retirar o eletrodo, o mesmo foi lavado por 2 h em água corrente, limpo com um algodão úmido, lavado em água destilada e então seco com um jato de N<sub>2</sub> gasoso. Esse procedimento teve como objetivo remover ou evitar a formação de possíveis artefatos sobre o PbO<sub>2</sub> e surgiu a partir da análise paralela entre medidas eletroquímicas e observações via MEV. Tal análise mostrou que muitas vezes as estruturas observadas via MEV não são compatíveis com as densidades de carga envolvidas nas medidas eletroquímicas. Essas estruturas seriam resultado de processos que ocorrem na superfície do eletrodo no período entre a despolarização da célula até a observação por MEV. Maiores detalhes serão discutidos na seção 4.2.1.2.

A lavagem prolongada citada anteriormente teve a função de remover todo o NaOH retido na superfície do eletrodo. Isso porque a próxima etapa eletroquímica para produção de eletrodos não porosos foi a estabilização em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, na qual o eletrodo é imerso já polarizado em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) numa região onde, para esse pH, há um pequeno desprendimento de O<sub>2</sub> (de aproximadamente 50 μA cm<sup>-2</sup>). No entanto, nas regiões onde a solução de NaOH ficar retida, haverá um maior desprendimento de O<sub>2</sub>, dado que para um mesmo potencial, quanto maior o pH, maior a corrente de O<sub>2</sub> (FIGURA 2.7). Como será mostrado na próxima seção (4.2.1.1.4), devem-se evitar altas correntes de desprendimento de O<sub>2</sub>, pois isso acaba por aumentar a área eletroquimicamente ativa do ET (provavelmente devido ao aumento de rugosidade) e o objetivo é a obtenção de um eletrodo com a menor rugosidade possível. Além disso, em meio alcalino pode ocorrer a formação de plumbitos<sup>21</sup> e plumbatos<sup>76</sup> parcialmente solúveis, o que pode gerar produtos indesejados durante a lavagem do eletrodo, interferindo nas observações via MEV.

Foram testados diferentes tempos de lavagem do ET para remoção do NaOH, conforme pode ser visto na FIGURA 4.20 (todos os eletrodos foram lavados com um forte jato de água de torneira durante o tempo indicado, seguido por uma

rápida lavagem em água destilada e secagem com  $N_2$  gasoso). A figura mostra a corrente durante os primeiros 60 s da imersão do eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> já polarizado em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>). Após apenas 1 min de lavagem, se observa um pico de densidade de corrente de quase 65 mA cm<sup>-2</sup>, totalizando uma densidade de carga de 450 mC cm<sup>-2</sup> (relacionada com o desprendimento de O<sub>2</sub>). Mesmo lavando-se por 1 h, ainda se observa um pico de quase 60 mA cm<sup>-2</sup>, apesar da densidade de carga diminuir para 125 mC cm<sup>-2</sup>. Isso indica a dificuldade de se remover a solução de NaOH da superfície do eletrodo. Um fato experimental que chamou a atenção foi que a superfície do eletrodo mudava de cor durante a lavagem, passando de um marrom mais escuro (cor do PbO<sub>2</sub>) para um marrom-amarelado. Essa camada amarelada, apesar de não ser removida pela lavagem, pôde ser retirada utilizando-se um algodão umedecido e o eletrodo voltou a apresentar a coloração inicial. Ainda em relação à FIGURA 4.20, após uma lavagem de 2 h e limpeza com algodão úmido, o pico de corrente inicial desaparece, indicando que praticamente toda a solução de NaOH foi removida da superfície do eletrodo.

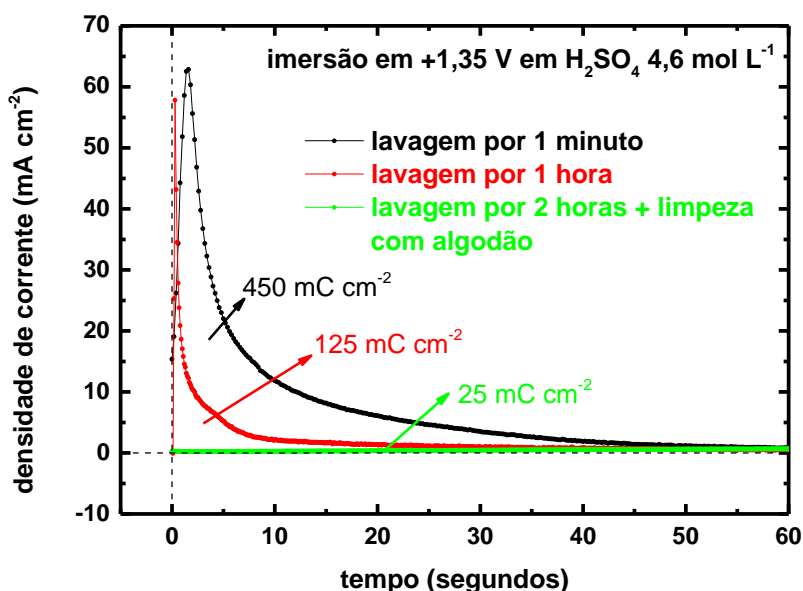


FIGURA 4.20 – Densidade de corrente em função do tempo para imersão do ET em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) após diferentes tempos de lavagem em água corrente para remoção da solução de NaOH remanescente. Eletrodo tipo 3 (plano). Todos os eletrodos foram lavados em água destilada e secos com  $N_2$  gasoso após lavagem pelo tempo indicado.



O produto amarelo que se formou na superfície do ET durante a lavagem pode ser observado na FIGURA 4.21a. Uma explicação seria que, mesmo com a lavagem sendo feita o mais rápido possível com um forte jato de água, parte do  $Pb^{2+}$  previamente solubilizado em meio alcalino acaba se precipitando, provavelmente como  $PbO$ . Um dos sais que poderiam se formar em uma solução de  $NaOH$  é o hidróxi-plumbito de sódio  $NaPb(OH)_3$ , o qual se decompõe a  $PbO$  em água<sup>77</sup>. Esse depósito amarelado foi facilmente removido com um algodão úmido (FIGURA 4.21b), indicando que o mesmo não estava fortemente aderido à superfície do eletrodo. Isso é compatível com a interpretação de que esse produto é resultado de uma precipitação durante a lavagem. Maiores detalhes sobre o ET, antes e após a limpeza com algodão, serão dados a seguir através da observação da superfície via MEV.

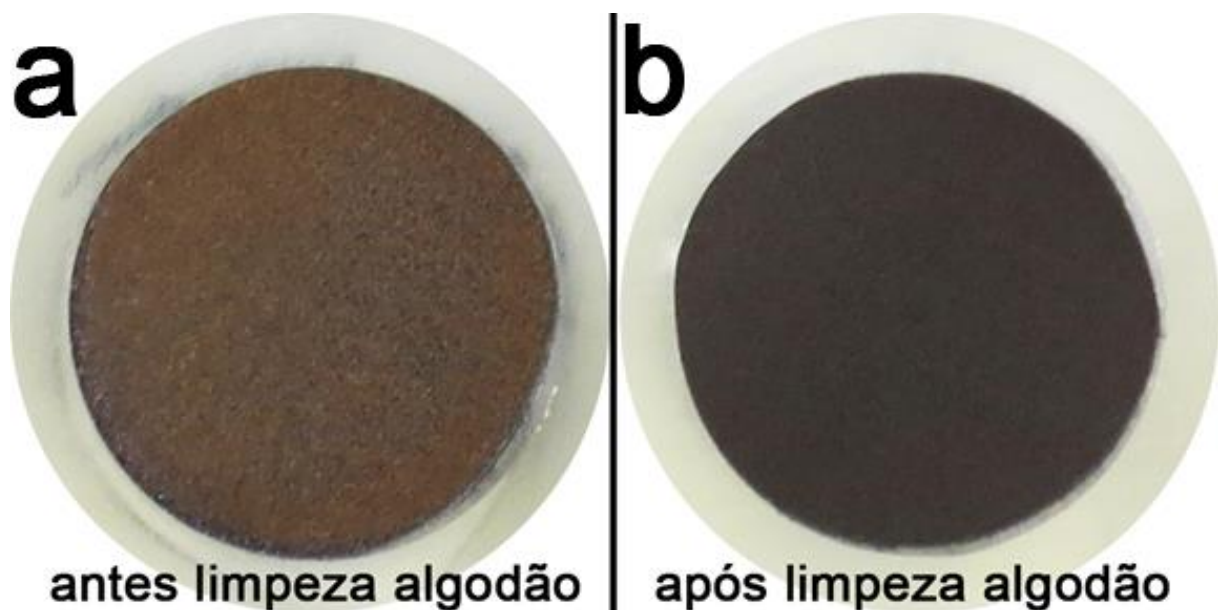


FIGURA 4.21 – Eletrodos de  $Pb/PbO_2$  (formados através da eletrodeposição oxidativa em  $NaOH$ ) após lavagem de 2 h em água corrente: a) antes da limpeza com algodão umedecido (observado via MEV na FIGURA 4.22); b) após limpeza com algodão umedecido (observado via MEV na FIGURA 4.23). Diâmetro = 1,30 cm.

A superfície do ET antes da limpeza com algodão (com precipitado amarelo mostrado na FIGURA 4.21a) pode ser observada na FIGURA 4.22. Notam-se partículas que possuem um formato compatível com um processo de dissolução/precipitação, isto é, arredondadas e acumuladas umas sobre as outras. Apesar das partículas menores estarem na forma de aglomerados, é possível observar pequenos poros entre elas. É provavelmente nesses canalículos onde a solução de NaOH fica retida, por isso a necessidade da limpeza com algodão úmido. Isso foi possível, pois estes produtos de precipitação são pouco aderentes. Deve destacar-se ainda que estes produtos permitem a circulação de corrente através de suas estruturas porosas, de tal forma que voltametrias realizadas em eletrodos com ou sem a limpeza com algodão dão resultados semelhantes (como será discutido adiante na seção 4.2.1.2). Isso mostra que, para a eletroquímica de estado sólido, a relação corrente/potencial pode “ver” diretamente a superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo, ignorando a presença destes precipitados não aderentes.

A FIGURA 4.23 mostra a superfície do eletrodo após a limpeza com algodão úmido (sem precipitado amarelo conforme FIGURA 4.21b). Tal procedimento deixa observável a verdadeira superfície que está abaixo do depósito não aderente, ou seja, a região eletroquimicamente ativa do ET. Nota-se que a superfície dos eletrodos produzidos apresentou certa rugosidade e alguns microporos, onde a solução de NaOH também pode ficar retida. Essa rugosidade foi consideravelmente reduzida na próxima etapa, durante a estabilização voltamétrica/potenciostática do ET, conforme será discutido na próxima seção.

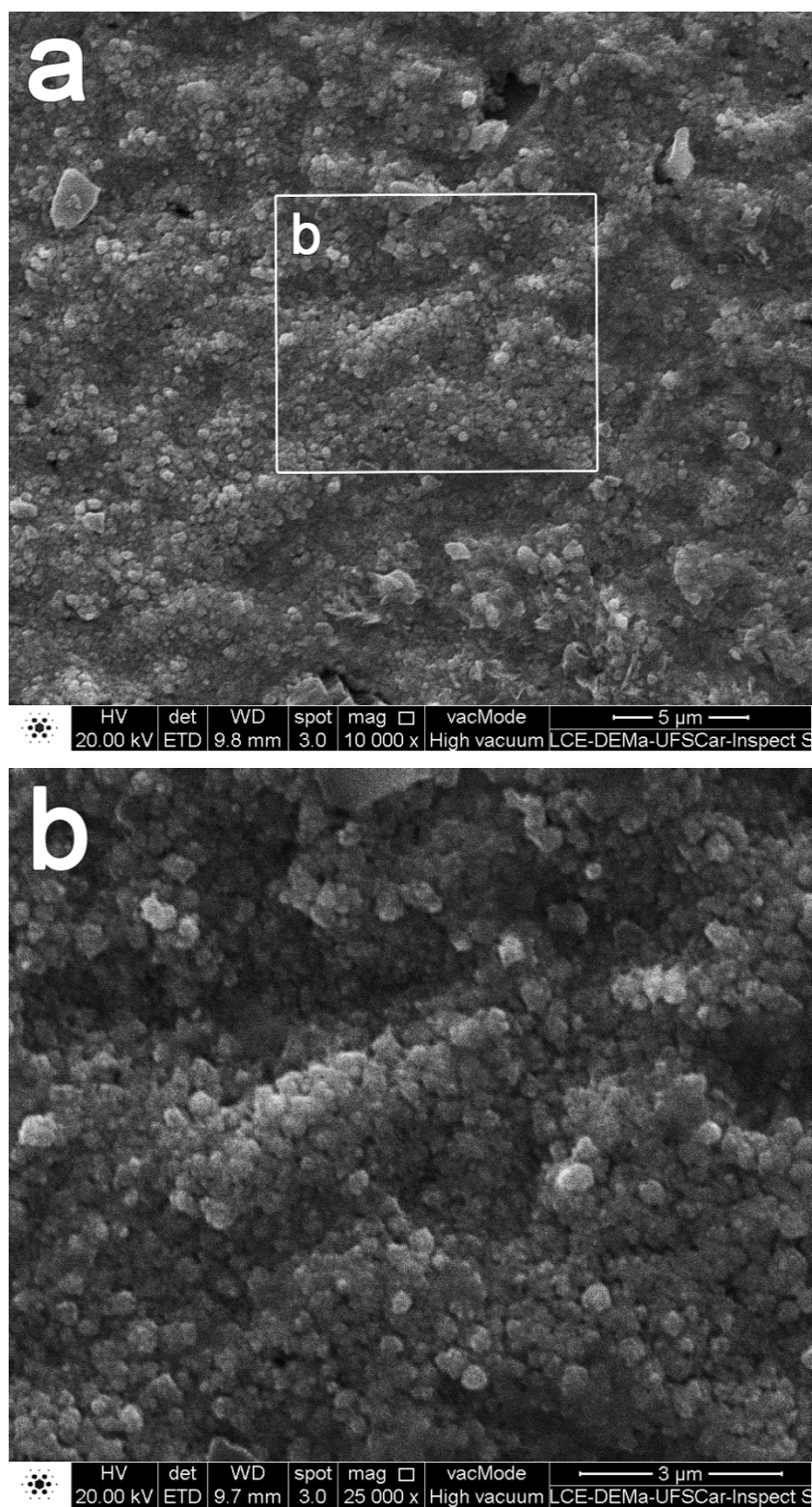


FIGURA 4.22 – Eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> (formado através da eletrodeposição oxidativa em NaOH) após lavagem de 2 h em água corrente, lavagem com água destilada e secagem com N<sub>2</sub> gasoso. Sem limpeza com algodão. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.

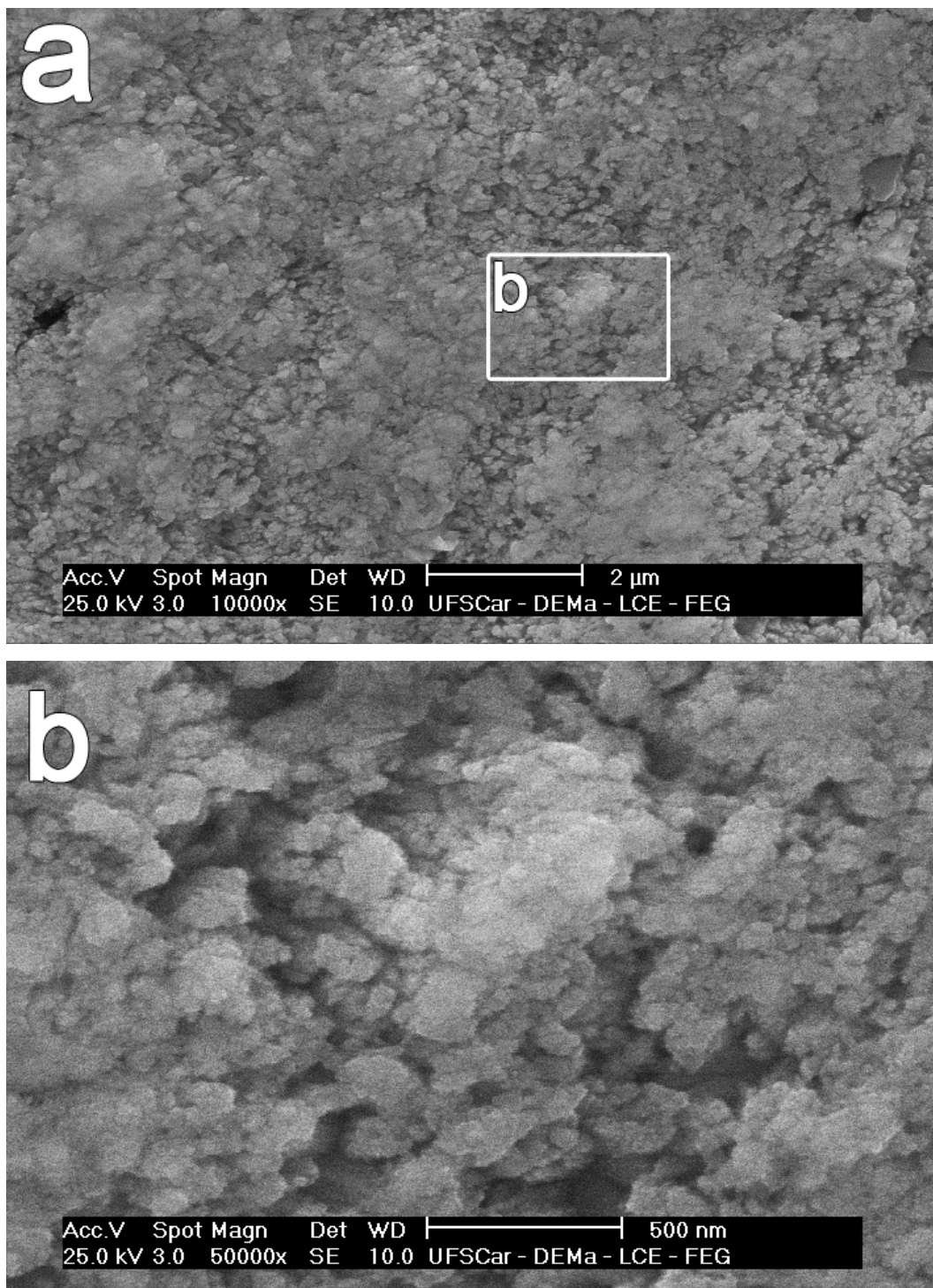


FIGURA 4.23 – Eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> (formado através da eletrodeposição oxidativa em NaOH) após lavagem de 2 h em água corrente, limpeza com algodão, lavagem com água destilada e secagem com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x.

#### 4.2.1.1.4 – Estabilização do eletrodo de trabalho

A reprodutibilidade em medidas eletroquímicas em eletrodos sólidos é um importante fator a ser levado em consideração, ainda mais para o caso do Pb, por se tratar de um metal não nobre e mole. Além disso, o objetivo foi obter um eletrodo não poroso com a menor rugosidade possível, e como visto anteriormente, a eletrodeposição de PbO<sub>2</sub> sobre Pb em NaOH produziu um eletrodo com considerável rugosidade. Ambos os objetivos foram atingidos através da estabilização voltamétrica/potenciostática conforme método proposto por D'ALKAINE et al.<sup>43</sup> Essa estabilização é definida como um pré-tratamento e foi realizada através de sucessivas varreduras catódicas(descarga)/anódicas(carga) intermediadas por estágios de recuperação potenciostática (num potencial de carga) do eletrodo até que as voltametrias se tornassem reprodutíveis. Como será mostrado, a reprodutibilidade obtida foi da ordem de  $\pm 2\%$  (em relação à densidade de carga do pico catódico). Vale destacar que para medidas intermediadas por polimentos mecânicos para recuperação da superfície, a reprodutibilidade é da ordem de  $\pm 20\%$ <sup>78</sup>.

Antes da estabilização, o eletrodo foi imerso já polarizado, com o auxílio do quarto eletrodo, no potencial de imersão  $E_{im} +1,35$  V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Se todas as etapas de lavagem (por 2 h) e limpeza da superfície (com algodão) foram realizadas conforme descrito na seção anterior, não são observados picos de corrente durante a imersão do eletrodo, conforme já mostrado na FIGURA 4.20. Mantém-se nesse potencial até que a densidade de corrente anódica  $i_a$  se volte constante e próxima de 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (de 30 a 60 min). A FIGURA 4.24 mostra a superfície do eletrodo após essa etapa de imersão. Comparando-se a FIGURA 4.24a com a FIGURA 4.23a, não se observam grandes modificações. No entanto, ao se analisar a FIGURA 4.24b e a FIGURA 4.23b, nota-se um pequeno aumento da rugosidade da superfície. Como será mostrado adiante, a estabilização diminuiu consideravelmente essa rugosidade.

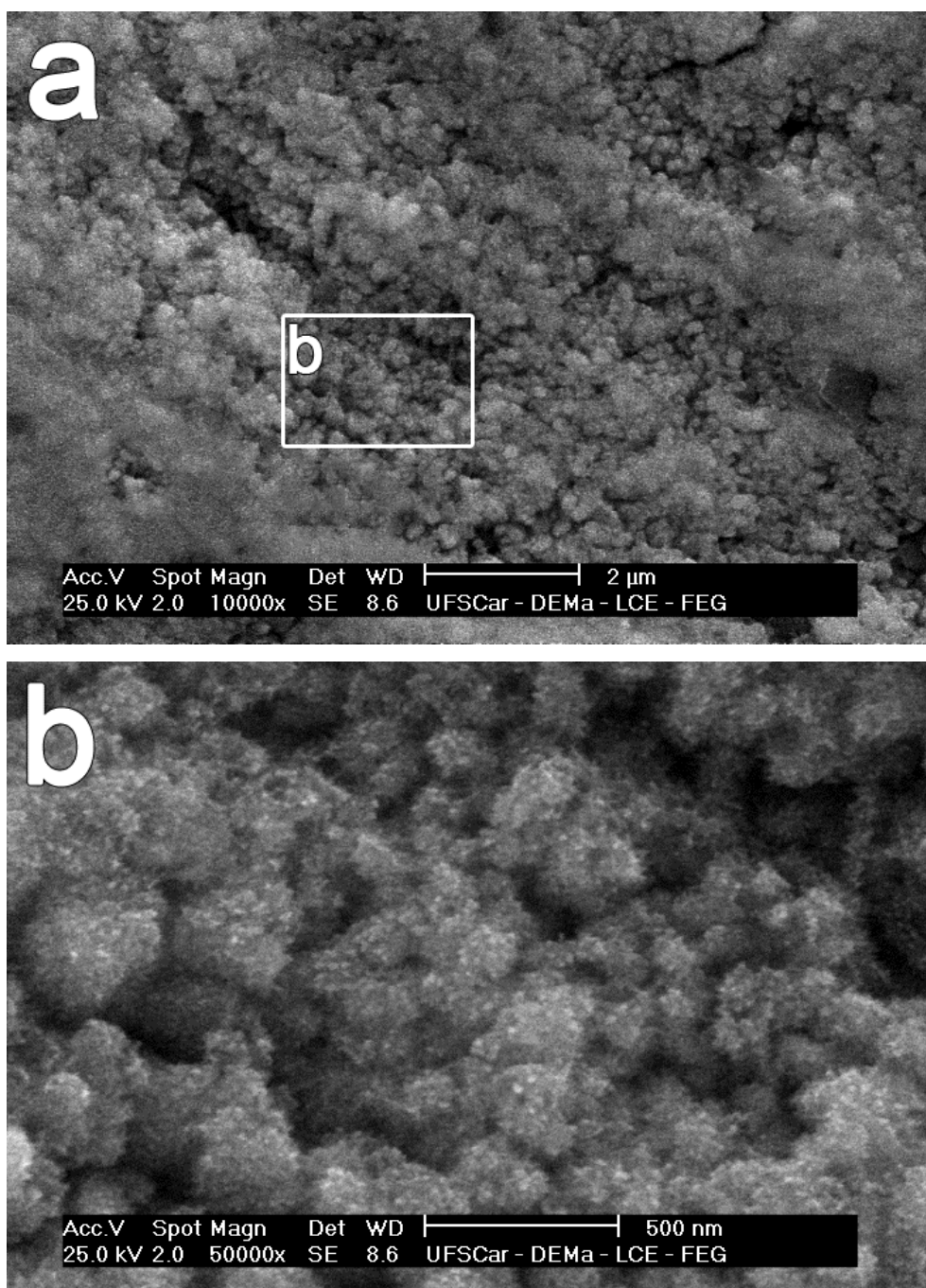


FIGURA 4.24 – Eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> após imersão na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) e permanência nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$  (de 30 a 60 min). Eletrodo retirado polarizado da solução, lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x.

Após a etapa de imersão, uma vez que a densidade de corrente anódica  $i_a$  tenha se voltado constante e próxima de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , fez-se uma varredura catódica (descarga) até um potencial mínimo  $E_{\lambda-}$  de  $+0,90 \text{ V}$ , seguida por uma varredura anódica (carga) até um potencial máximo  $E_{\lambda+}$  de  $+1,70 \text{ V}$ , e então uma varredura catódica até o potencial de pré-tratamento  $E_{\text{pré-trat}}$  de  $+1,35 \text{ V}$  (potencial na região de carga), no qual se esperava até uma  $i_a$  constante e próxima de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  (45 a 60 min). Mais detalhes sobre a escolha do valor do  $E_{\text{pré-trat}}$  podem ser encontrados no Apêndice C. Logo após, se iniciava um novo ciclo de descarga/carga e manutenção em  $E_{\text{pré-trat}}$  e isso se repetia até que as voltametrias se tornassem reproduzíveis. Todos os potenciais dados são vs. ER Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> e todas as varreduras feitas a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Para essa velocidade, os cálculos da carga anódica são facilitados, pois o pico anódico termina antes da região de desprendimento de O<sub>2</sub>, por isso a escolha da mesma.

Conforme mostrado na FIGURA 4.25, foram necessários pelo menos 8 ciclos de estabilização para que as voltametrias fossem reproduzíveis. Nota-se que o 1º ciclo foi o que mais se diferenciou dos demais. Isso provavelmente está relacionado com o fato de que o eletrodo obtido, após eletrodeposição oxidativa em solução de NaOH, foi formado por  $\alpha\text{-PbO}_2$  (por ser o meio alcalino). Já em meio ácido, a forma  $\beta$  é a mais estável<sup>11</sup>. Seria no primeiro ciclo que o  $\alpha\text{-PbO}_2$  superficial se transformaria em  $\beta\text{-PbO}_2$ . Nos ciclos subsequentes, a transformação da forma  $\alpha$  em  $\beta$  segue avançando, até atingir uma condição limite. Vale destacar que o depósito de  $\alpha\text{-PbO}_2$  tem uma espessura correspondente a pelo menos  $1,0 \text{ C cm}^{-2}$ . Por outro lado, as densidades de carga envolvidas nos ciclos de estabilização chegam a um valor máximo de aproximadamente  $250 \text{ mC cm}^{-2}$  (FIGURA 4.26). Dessa forma, após a estabilização, o eletrodo é formado por Pb, uma camada de  $\alpha\text{-PbO}_2$  e uma camada superficial de  $\beta\text{-PbO}_2$ . A título de comparação, em placas positivas da bateria de chumbo-ácido, o  $\alpha\text{-PbO}_2$  tem caráter estrutural, enquanto o  $\beta\text{-PbO}_2$  sofre os processos de carga e descarga.



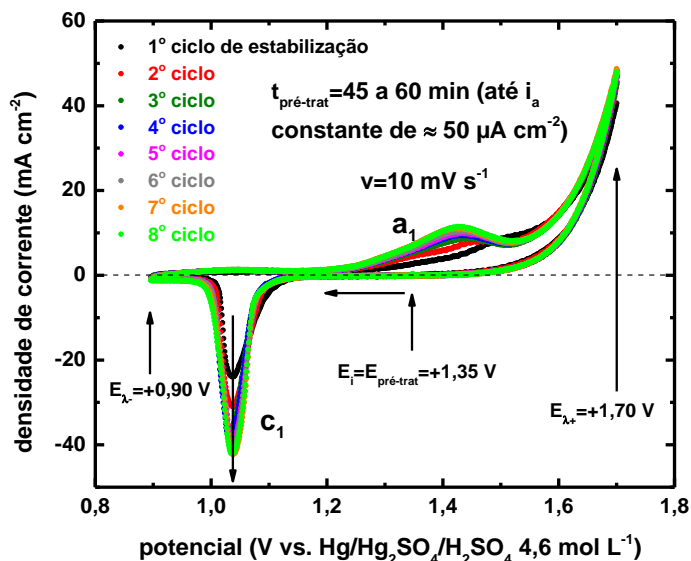


FIGURA 4.25 – 8 primeiros ciclos de estabilização voltamétrica intermediados pelo pré-tratamento potencioestático em +1,35 V durante 45 a 60 min. Eletrodo tipo 3 (plano).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$  = potencial mínimo;  $E_{\lambda^+}$  = potencial máximo;  $E_{\text{pré-trat}}$  = potencial de pré-tratamento;  $t_{\text{pré-trat}}$  = tempo de pré-tratamento;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Após 8 ciclos de estabilização, a reprodutibilidade obtida é da ordem de  $\pm 2\%$  (em relação à densidade de carga do pico  $c_1$ ), conforme mostrado na FIGURA 4.26. Tal figura mostra o 7º e o 8º ciclos de estabilização da FIGURA 4.25. Já a FIGURA 4.27 mostra a reprodutibilidade obtida mesmo para diferentes ET. Isso indica que o método proposto permite, para distintos eletrodos, uma excelente reprodutibilidade nas medidas eletroquímicas.

A FIGURA 4.28 mostra a superfície do eletrodo após a estabilização descrita. Observa-se que a rugosidade diminuiu drasticamente quando comparada com o eletrodo recém-depositado em NaOH. Isso está relacionado com as sucessivas descargas e cargas intermediadas por períodos de carga potencioestática. Todo esse processo envolve a passagem de certa quantidade de carga, que acaba por homogeneizar a superfície do eletrodo. Além disso, é possível notar o aparecimento de algumas trincas (que no conjunto são poucas) e que não existiam nas observações até as etapas anteriores. Elas possivelmente foram produzidas durante a etapa de vácuo prévia à observação por MEV, o que pode provocar a secagem do material e, conseqüentemente, a contração do mesmo.



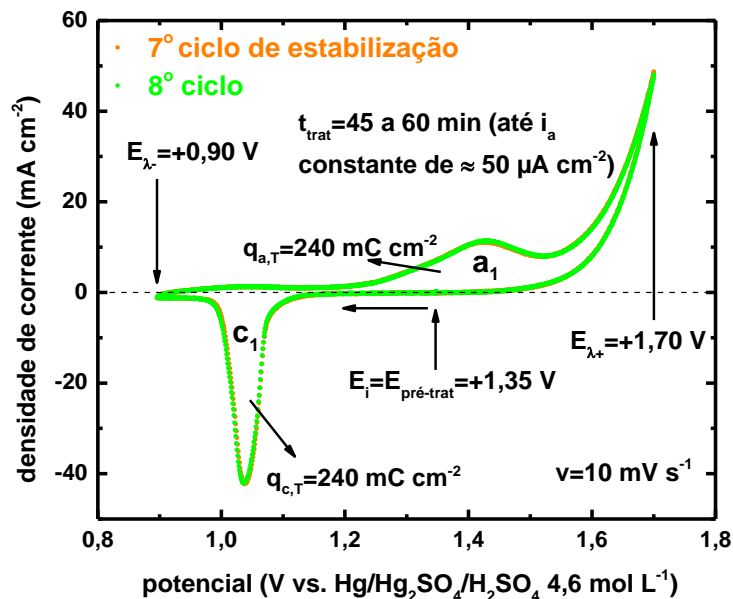


FIGURA 4.26 – 7º e 8º ciclos de estabilização mostrados na FIGURA 4.25. Reprodutibilidade obtida de  $\pm 2\%$  (em relação à  $q_{c,T}$ ). Eletrodo tipo 3 (plano).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$  = potencial mínimo;  $E_{\lambda^+}$  = potencial máximo;  $E_{\text{pré-trat}}$  = potencial de pré-tratamento;  $t_{\text{pré-trat}}$  = tempo de pré-tratamento;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica;  $q_{a,T}$  = densidade de carga total do pico  $a_1$ ;  $q_{c,T}$  = densidade de carga total do pico  $c_1$ . Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

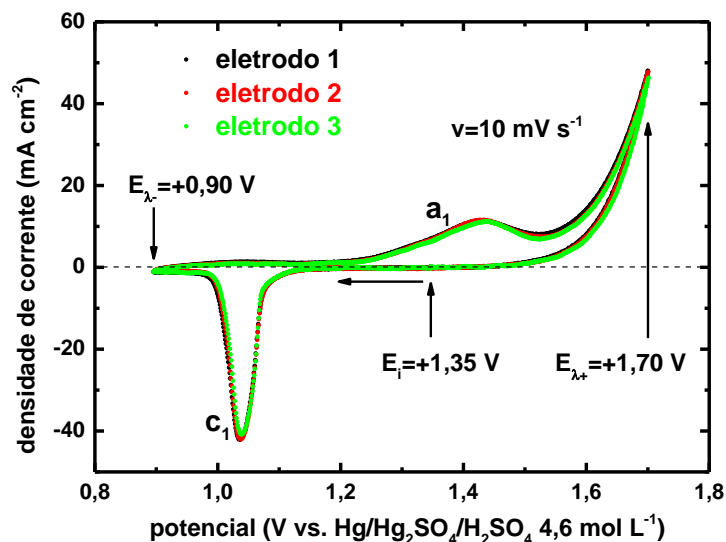


FIGURA 4.27 – Reprodutibilidade obtida para 3 distintos ET obtidos e formados conforme procedimentos descritos anteriormente. Eletrodos tipo 3 (plano).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$  = potencial mínimo;  $E_{\lambda^+}$  = potencial máximo;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

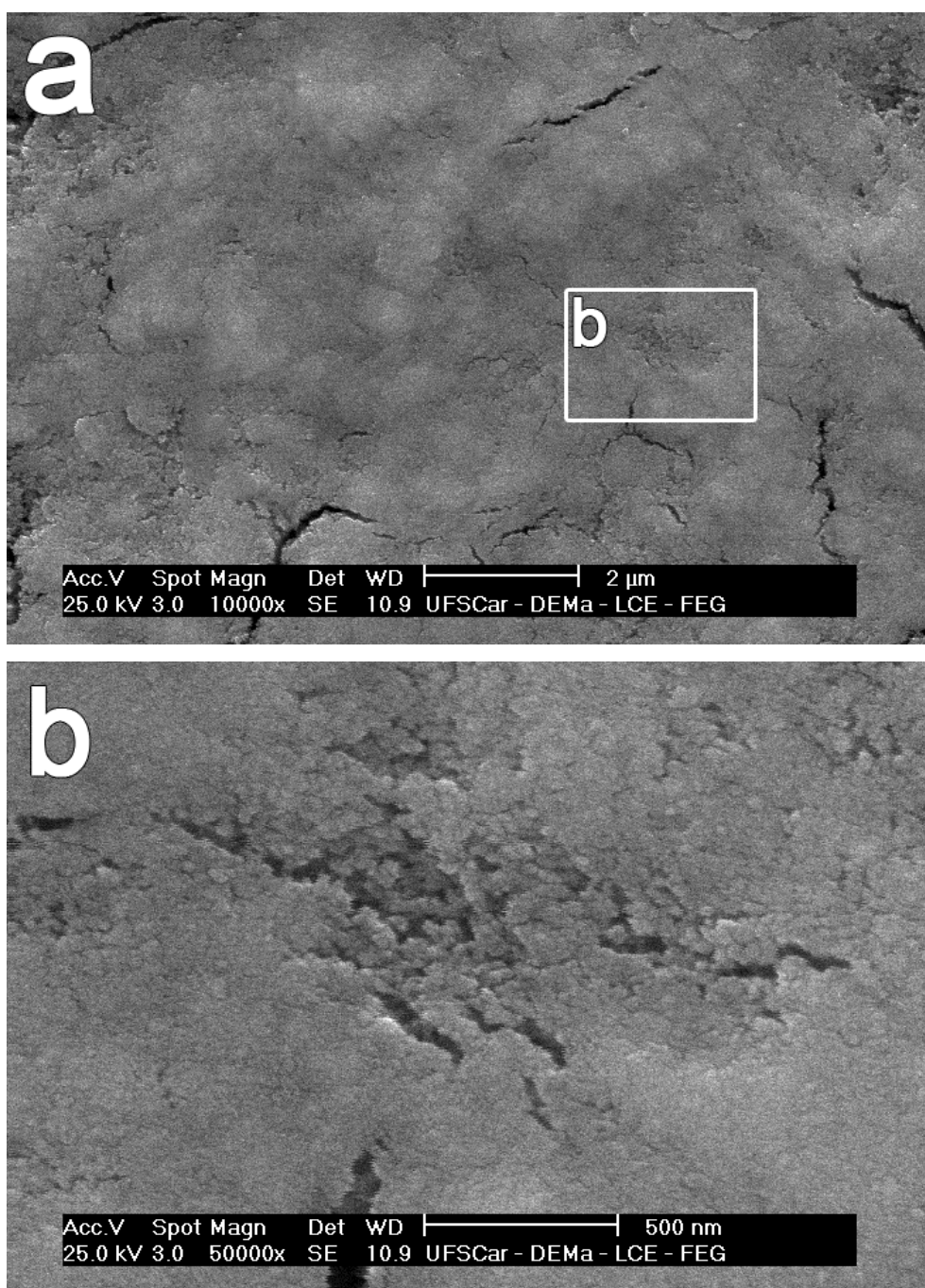


FIGURA 4.28 – Eletrodo não poroso (baixa rugosidade) de Pb/PbO<sub>2</sub> após estabilização voltamétrica/potenciostática em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Eletrodo retirado polarizado da solução em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x.

As medidas eletroquímicas em si foram realizadas somente após a estabilização do ET. Entre as medidas, o ET foi mantido polarizado no potencial de tratamento  $E_{\text{trat}}$  para recuperação da condição inicial estabilizada da superfície. O valor utilizado foi +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), o mesmo do potencial de pré-tratamento  $E_{\text{pré-trat}}$ . Apesar dos valores iguais, conceitualmente os dois são distintos. O  $E_{\text{pré-trat}}$  é o potencial no qual se mantém o eletrodo, entre os ciclos de carga e descarga, como parte do processo de estabilização do ET. Já a manutenção no  $E_{\text{trat}}$  tem a função de recuperação da condição inicial estabilizada da superfície.

#### **4.2.1.2 – Considerações sobre o preparo de amostras para medidas *ex situ***

Conforme já assinalado, a análise paralela entre medidas eletroquímicas e observações via MEV mostrou que nem sempre as estruturas observadas são compatíveis com as cargas medidas. Tais estruturas podem ser resultado de processos relacionados com a corrosão atmosférica ou mesmo com a reação entre a solução e a superfície do eletrodo, como discutido na seção 2.6. O método desenvolvido de lavagens prolongadas e limpeza com algodão visou prevenir a formação de artefatos ou ainda removê-los, deixando visível a verdadeira superfície eletroquimicamente ativa.

Uma característica desses artefatos, pelo menos para o sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, é que eles pareceram ser porosos, o que permitiria a passagem de corrente através dos canais de sua estrutura. Dessa forma, a presença ou não desses produtos não poderia ser observada por medidas eletroquímicas envolvendo reação de estado sólido, como está mostrado na FIGURA 4.29. Nessa figura são mostradas voltametrias obtidas após a estabilização de 2 ETs distintos. O eletrodo referente à curva em preto passou por todas as etapas de produção de eletrodos não porosos citadas anteriormente, incluindo a limpeza com algodão úmido, antes da imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, para remover o precipitado amarelo que se formava sobre o eletrodo durante a lavagem para remoção da solução de NaOH. Já o outro, da cor vermelha, também passou por todas as etapas, exceto pela limpeza com algodão antes da imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Apesar das diferenças aparentes, as densidades de corrente permaneceram na

mesma ordem, não havendo o aparecimento de novos picos e ambos os eletrodos chegaram a uma condição estabilizada (reprodutiva) e que, portanto, a presença de artefatos na superfície não alteraram as medidas eletroquímicas, apesar de atrapalharem as observações por MEV.

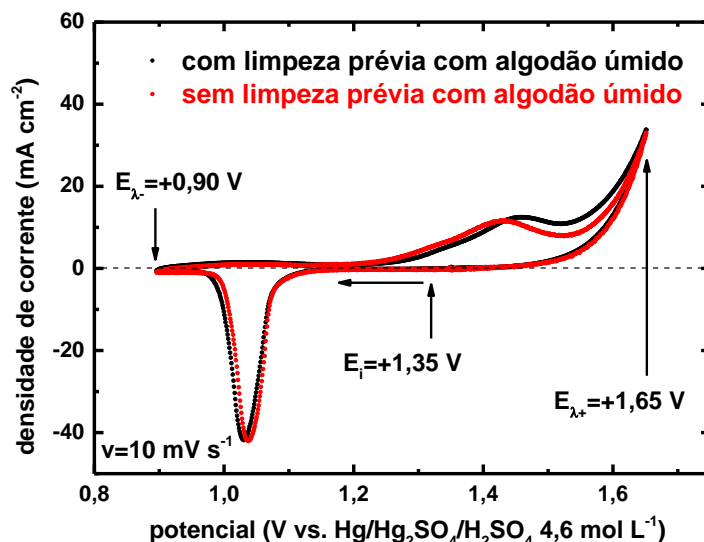


FIGURA 4.29 – Voltametrias obtidas após a estabilização de 2 eletrodos de trabalho distintos. O voltamograma em preto foi obtido para um ET feito seguindo todas as etapas citadas anteriormente, incluindo a limpeza com algodão úmido antes da imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em vermelho, para um ET que não passou apenas pela etapa de limpeza com algodão. ETs tipo 3 (plano).  $E_i$ : potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$ : potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda^+}$ : potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na seção 4.2.1.1.3 foi mostrada uma observação por MEV do precipitado amarelo (artefato) que se forma durante a lavagem após a eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  em  $\text{NaOH}$ . Foi possível observar que a verdadeira superfície eletroquimicamente ativa pode estar recoberta por um filme não aderente. Como será exemplificado a seguir, também podem surgir artefatos durante a retirada do eletrodo da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Para eliminar esses artefatos, o melhor procedimento encontrado foi a retirada do eletrodo polarizado da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  seguida, rapidamente, por uma lavagem por 5 min em água corrente. 5 min foram suficientes para eliminar o ácido da superfície do eletrodo. O pH da solução da superfície foi medido (utilizando-se papel indicador)

para distintos tempos de lavagem. Após a lavagem, o eletrodo foi limpo com algodão úmido e então seco com  $N_2$  gasoso.

Uma questão que surgiu em relação à limpeza com algodão úmido, após a retirada da solução de  $H_2SO_4$ , é se esse processo removeria apenas artefatos não aderentes ou se afetaria também a verdadeira superfície do eletrodo que sofre os processos de carga e descarga. O esperado é que o algodão, por ser um material macio, remova apenas os filmes não aderentes. O experimento mostrado na FIGURA 4.30 vai a favor disso. As etapas da descarga serão tratadas em detalhes apenas no próximo capítulo, mas isso não deve atrapalhar o entendimento desse experimento. Antes dessa medida, os 3 eletrodos foram formados em solução de NaOH, lavados e limpos antes da imersão em solução de  $H_2SO_4$  e então estabilizados, conforme descrito anteriormente. A figura mostra medidas de OCP (*Open Circuit Potential*) para 3 eletrodos não porosos de  $PbO_2$  em diferentes estados de carga. Em preto encontra-se o OCP para um eletrodo carregado (e que apresenta o mesmo potencial de uma placa positiva carregada). Em vermelho é mostrado o OCP para um eletrodo após descarga até o fim da 1ª etapa e, em azul, após a descarga até a 2ª etapa (essas etapas serão discutidas no próximo capítulo, mas o importante aqui são os valores de potencial). Em um determinado momento da medida de OCP, cada um dos eletrodos foi removido da solução de  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ , lavado por 5 min, limpo com algodão úmido, seco com  $N_2$  e mergulhado novamente na mesma solução. Todo esse procedimento corresponde ao intervalo indicado pelas setas verdes da FIGURA 4.30. Nota-se que não houve mudanças significativas dos potenciais antes e após a retirada. Se o algodão removesse alguma fase superficial da área eletroquimicamente ativa, expondo camadas internas do eletrodo, deveria ser observada uma mudança do potencial. Ou seja, se os produtos da descarga fossem removidos pela limpeza expondo o  $PbO_2$  interno, o potencial do eletrodo deveria se aproximar do potencial do eletrodo carregado, mas não é o que ocorre.

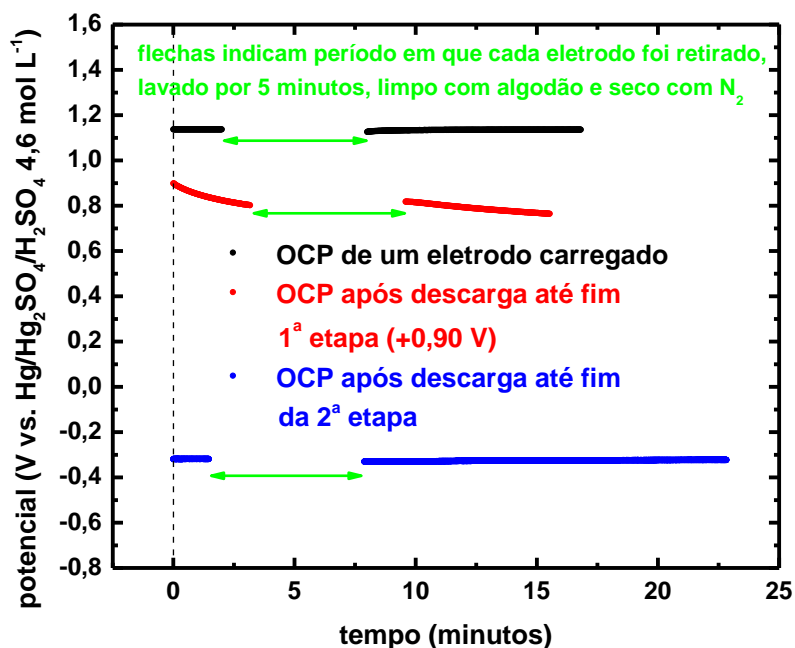


FIGURA 4.30 – Medidas de OCP para 3 eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub> em diferentes condições de descarga. Em preto encontra-se o OCP para um eletrodo carregado. Em vermelho é mostrado o OCP para um eletrodo após descarga até o fim da 1<sup>a</sup> etapa e, em azul, após a descarga até a 2<sup>a</sup> etapa. Setas verdes indicam o período em que cada um dos eletrodos foi removido da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, lavado por 5 min, limpo com algodão úmido, seco com N<sub>2</sub> e mergulhado novamente na mesma solução.

Produtos de diferentes morfologias podem surgir na superfície de um eletrodo após a retirada da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, caso este não seja corretamente lavado e limpo. Alguns exemplos são mostrados na FIGURA 4.31 (após imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), FIGURA 4.32 (após estabilização em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), FIGURA 4.33 (descarregado até o final da 1<sup>a</sup> etapa) e FIGURA 4.34 (descarregado até o final da 2<sup>a</sup> etapa). Novamente, as etapas serão discutidas a seguir, mas ao invés de mostrar as imagens de artefatos no decorrer do próximo capítulo, preferiu-se colocá-las reunidas nessa seção para facilitar a discussão. Maiores detalhes sobre os processos que o eletrodo sofreu até o momento da observação por MEV são dados na legenda de cada figura. Todas as imagens correspondem a artefatos resultantes do incorreto preparo das amostras.

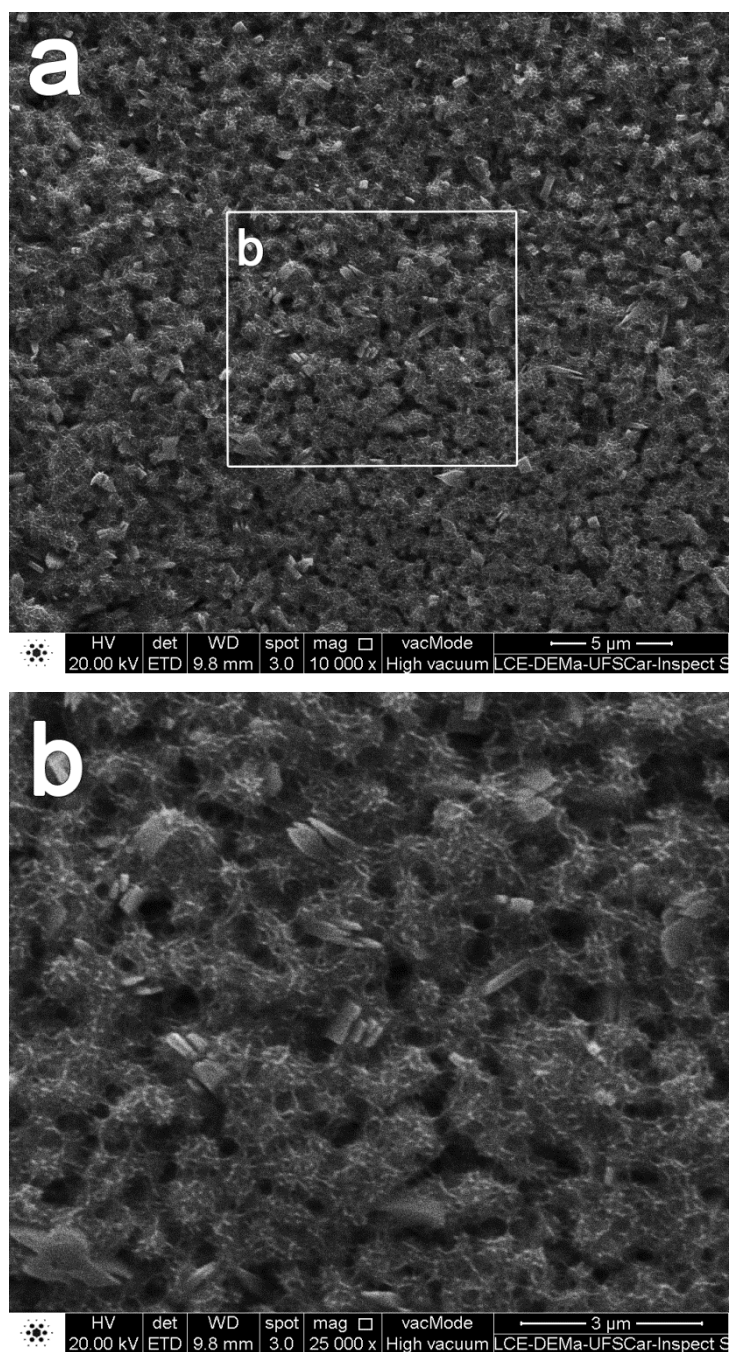


FIGURA 4.31 – ET após eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , retirado polarizado em  $+0,85 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/HgO/NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com  $\text{N}_2$  gasoso, imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  em  $+1,35 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e manutenção nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$  (de 30 a 60 min). Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com  $\text{N}_2$  gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.

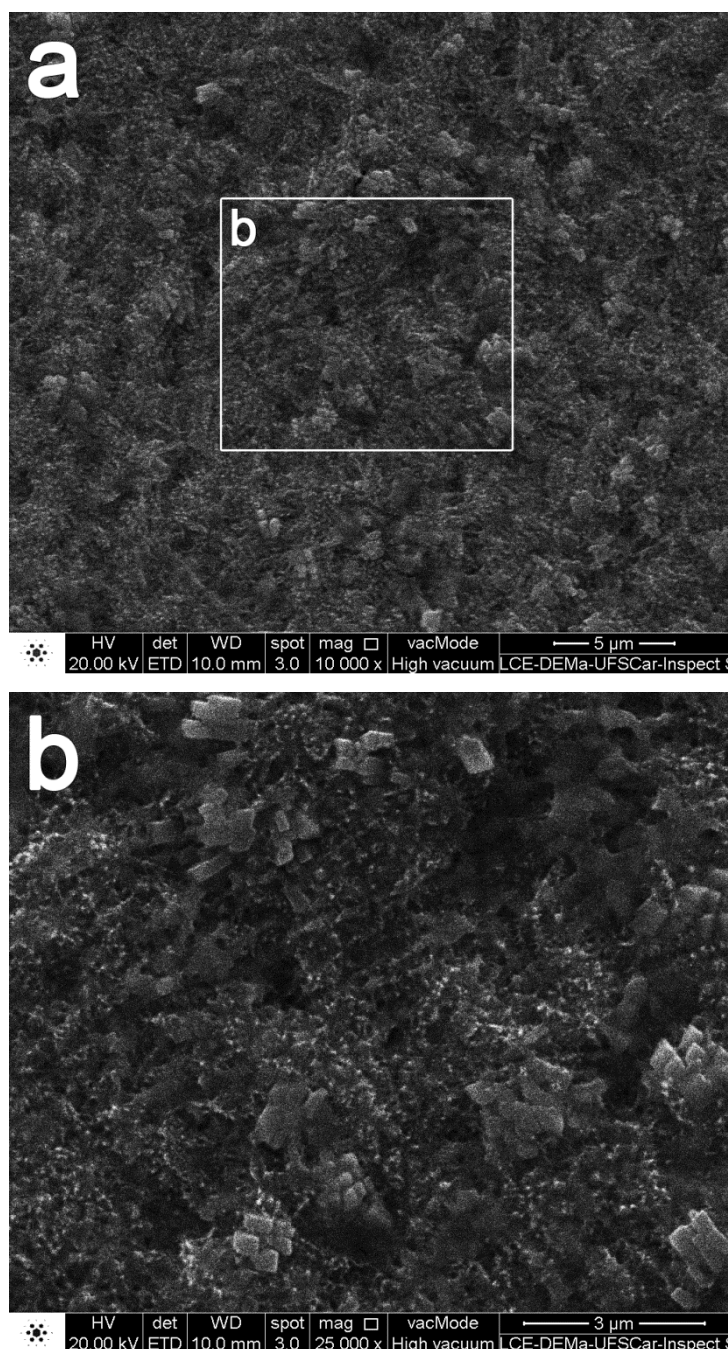


FIGURA 4.32 – ET após eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , retirado polarizado em  $+0,85 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/HgO/NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com  $\text{N}_2$  gasoso, imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  em  $+1,35 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), manutenção nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$  e estabilização voltamétrica/potenciostática. Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com  $\text{N}_2$  gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.



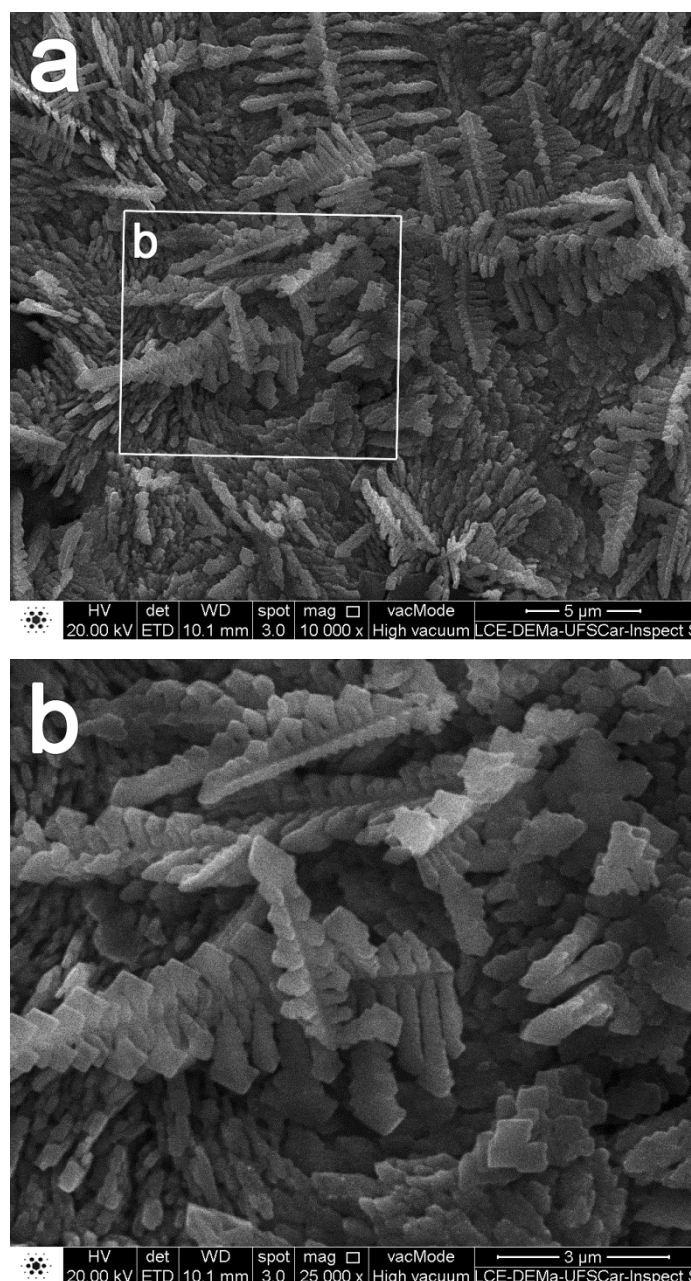


FIGURA 4.33 – ET após eletrodeposição oxidativa de  $\text{PbO}_2$  sobre Pb em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , retirado polarizado em  $+0,85 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/HgO/NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com  $\text{N}_2$  gasoso, imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  em  $+1,35 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), manutenção nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , estabilização voltamétrica/potenciostática e descarga até o final da 1ª etapa. Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com  $\text{N}_2$  gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.

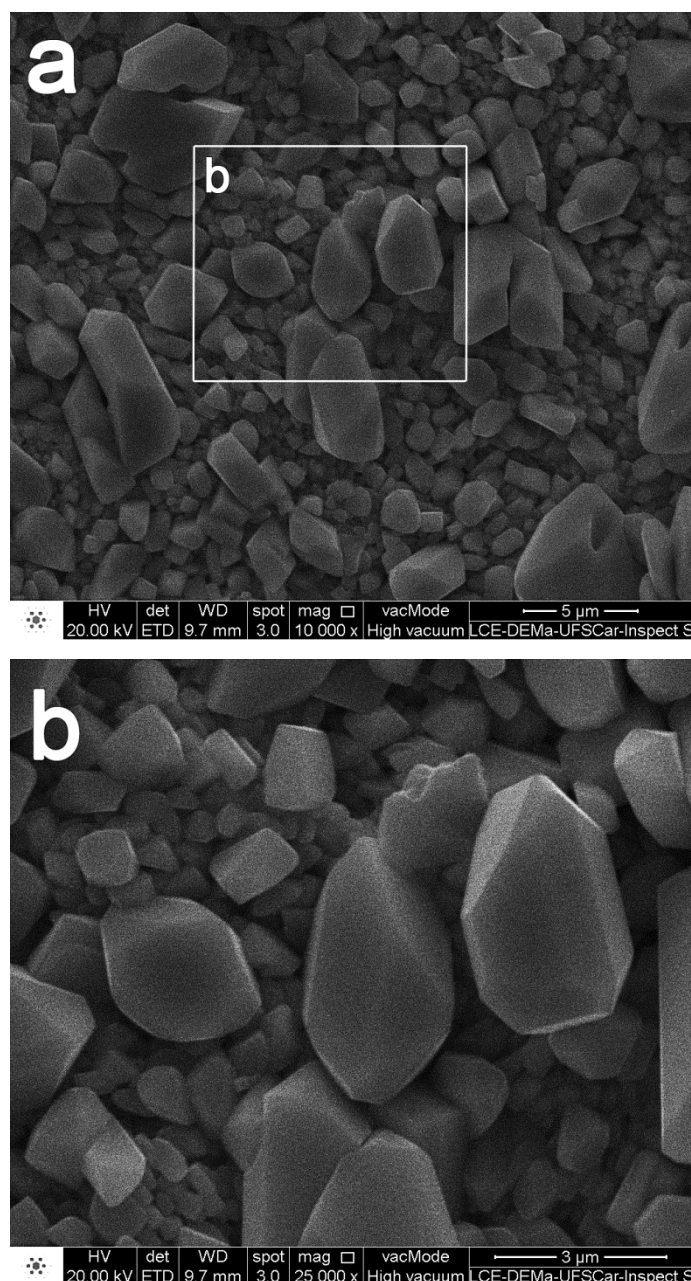


FIGURA 4.34 – ET após eletrodeposição oxidativa de PbO<sub>2</sub> sobre Pb em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, retirado polarizado em +0,85 V (vs. Hg/HgO/NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>), lavagem por 1 min em água destilada, secagem com N<sub>2</sub> gasoso, imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> em +1,35 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), manutenção nesse potencial até uma  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , estabilização voltamétrica/potenciostática e descarga até o final da 2<sup>a</sup> etapa. Eletrodo retirado polarizado da solução e seco com N<sub>2</sub> gasoso (sem lavagem). Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.

## 4.2.2 – Placas industriais

### 4.2.2.1 – Formação das placas industriais

As placas possuem capacidade nominal  $C_{20}$  de 8 Ah e encontravam-se curadas quando foram entregues. A formação (transformação do material precursor em material ativo) foi realizada no laboratório utilizando-se uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  (área geométrica de dupla face). Como as placas possuem 10 cm de altura por 14 cm de comprimento ( $140 \text{ cm}^2$  em cada face), utilizou-se uma corrente de 1,4 A. A formação foi realizada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  por 72 h, totalizando uma carga de 100,8 Ah, 12,6 vezes maior que a capacidade nominal. Após este período, a placa foi transferida para uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  sendo então ciclada (3 ciclos) em regimes não profundos de descarga (até 80% de estado de carga  $C_{20}$ ) utilizando-se uma corrente  $I_{20}$  de 0,40 A ( $I_{20}$  é a corrente para uma descarga num regime de 20 h e é igual a  $C_{20}/20\text{h}$ ). Foram 4 h de descarga a 0,40 A e 6 h de carga com a mesma corrente. Esse excesso de carga (tanto na etapa de formação em si quanto na ciclagem) se fez necessário para garantir a completa formação da placa, visto que praticamente durante todo o processo ocorre desprendimento de  $\text{O}_2$  (reação paralela) na placa positiva. A FIGURA 4.35 mostra a placa positiva curada (esquerda) e formada (direita). As placas negativas (utilizadas como contra eletrodo) também passaram pelo mesmo processo de formação.

O material ativo da placa positiva formada foi observado via MEV. Os resultados encontram-se na FIGURA 4.36 (amostra 1) e na FIGURA 4.37 (amostra 2). As amostras referem-se a duas placas distintas após passarem pelo processo de formação. Vale destacar a complexidade da estrutura. É possível observar as esferas unidas por pescoços (*Kugelhaufen Model*<sup>23</sup>) formando os macroporos (acima de  $1 \mu\text{m}$ ). Na superfície dessas esferas é possível ver a estrutura coralina (com forma de coral) que dá origem aos microporos (abaixo de  $1 \mu\text{m}$ ). A microporosidade é a responsável pela grande área superficial que o material positivo da placa positiva apresenta (da ordem de  $5$  a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Toda essa complexidade dificulta o entendimento dos processos de carga e descarga e é por isso que primeiro buscou-se entender a descarga em eletrodos não porosos, para então estudar as placas industriais.

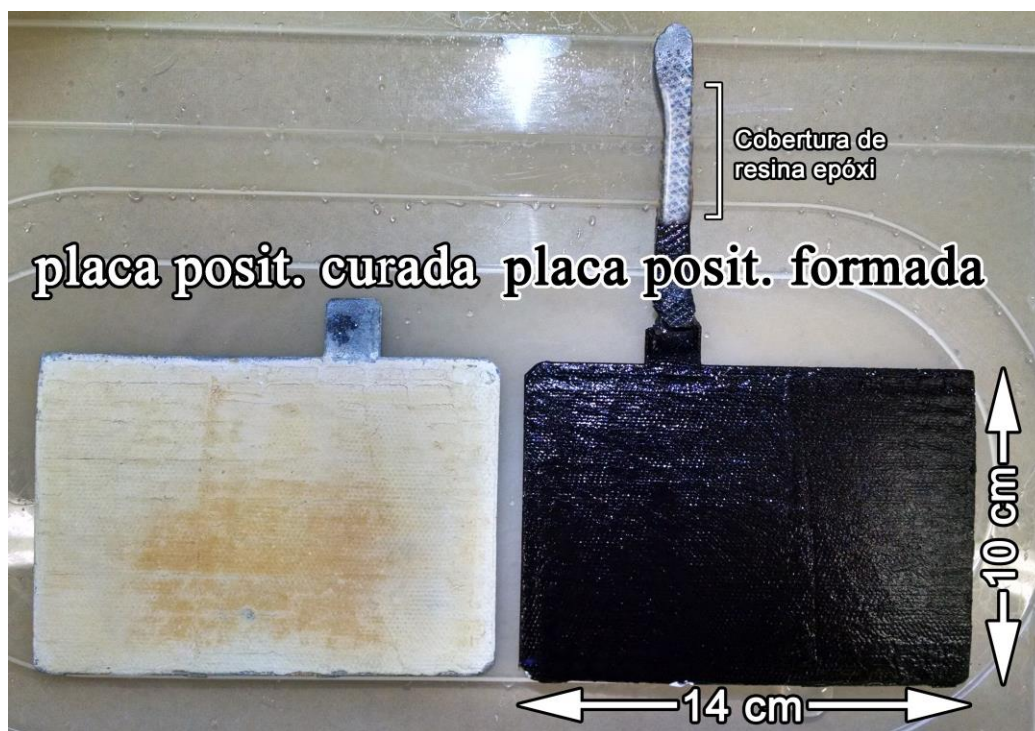


FIGURA 4.35 – Placa positiva curada (esquerda) e formada (direita). As placas foram fornecidas apenas curadas. Formação feita utilizando-se uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  (área geométrica de dupla face) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  durante 72 h. As placas foram então submetidas a três descargas a uma corrente  $I_{20}$  de 0,40 A durante 4 h (até aproximadamente 80% de estado de carga), intercaladas por cargas sob a mesma corrente por um tempo de 6 h. A colocação da haste de chumbo utilizada como contato elétrico foi realizada antes da etapa de formação.

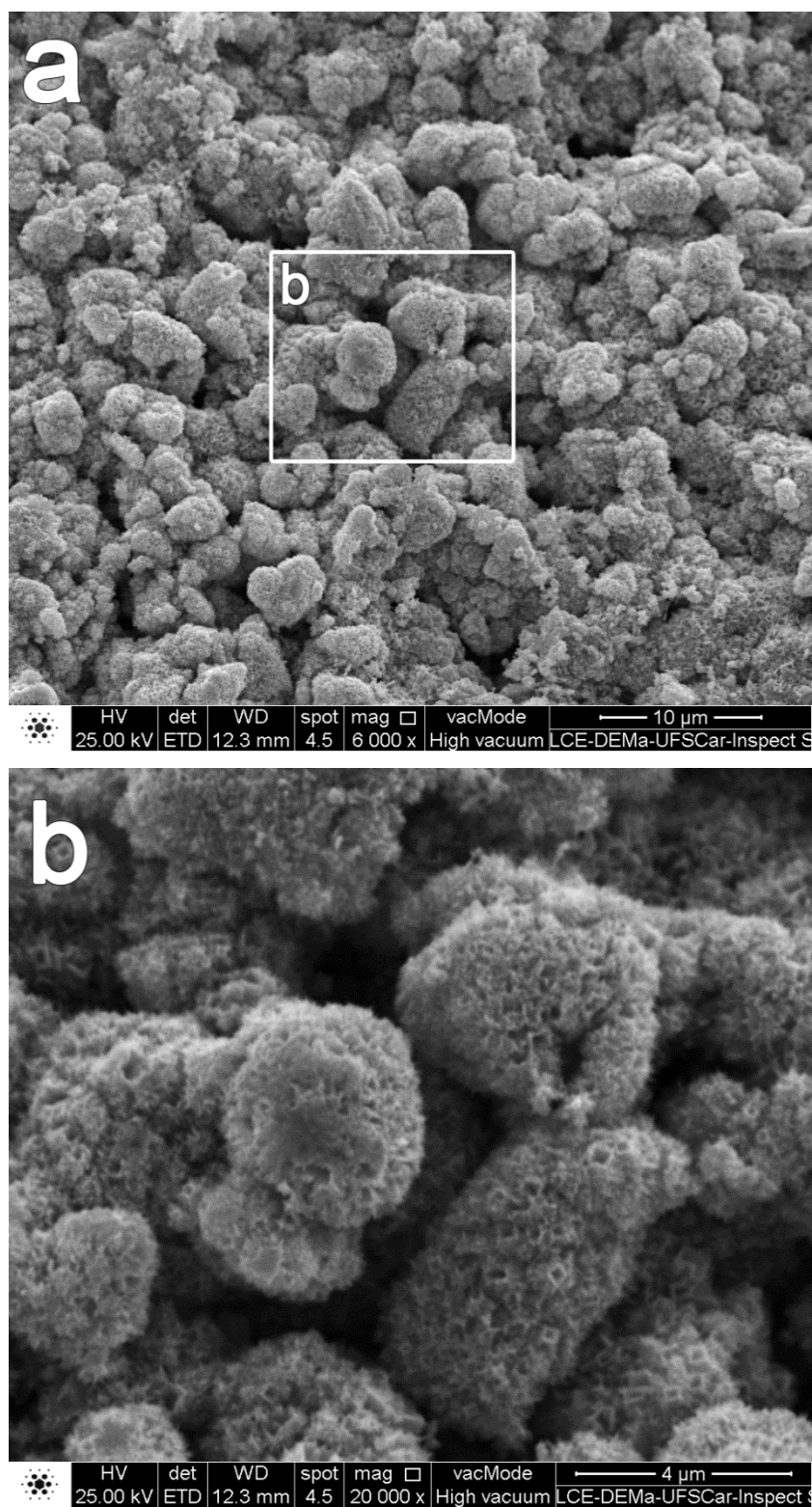


FIGURA 4.36 – Material ativo da placa positiva (amostra 1) após a formação. Possível observar as esferas unidas por pescoços e a estrutura em formato de coral. Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Amostra seca em vácuo. Mantido em atmosfera de  $N_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.



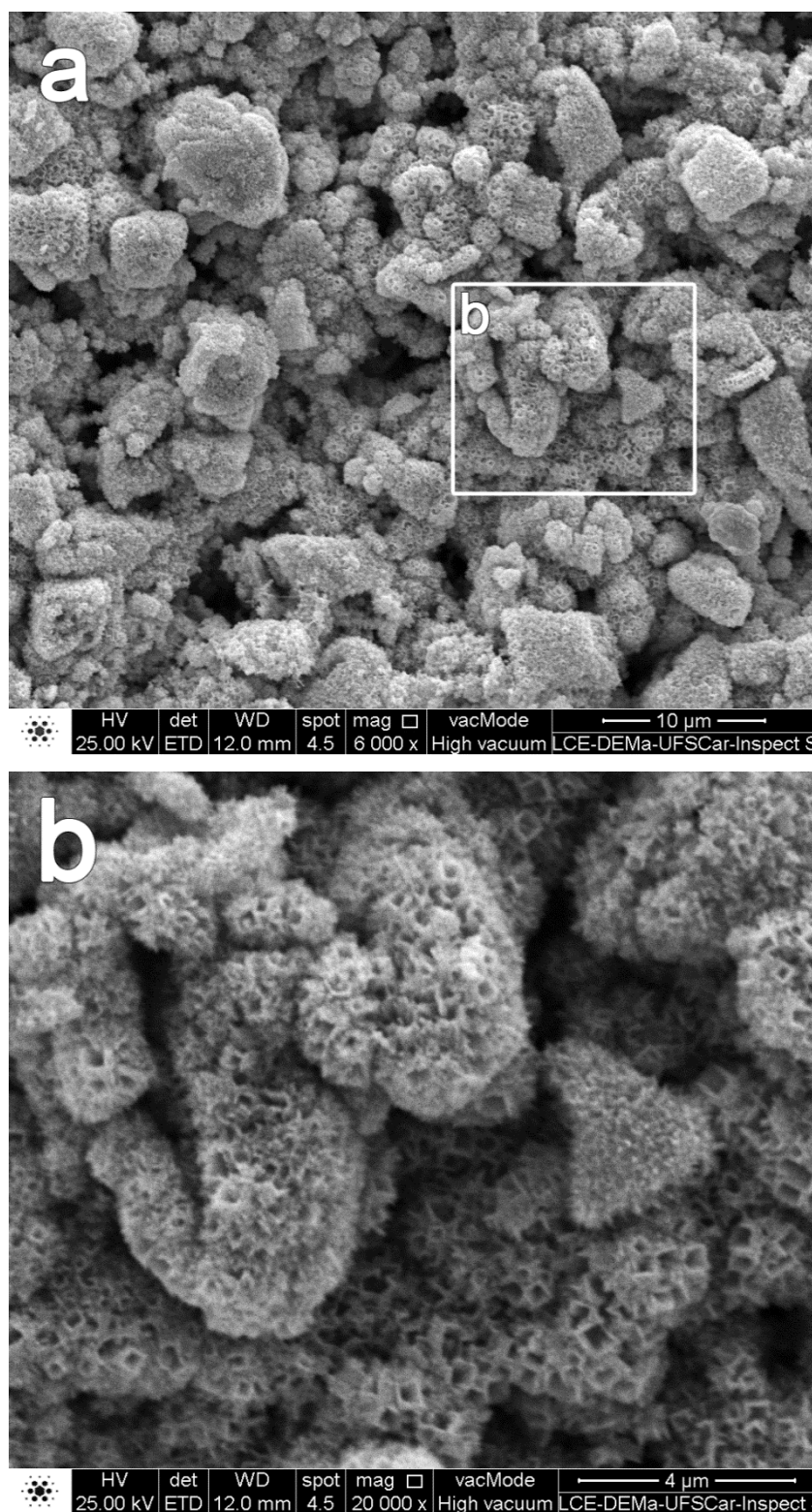


FIGURA 4.37– Material ativo da placa positiva (amostra 2) após a formação. Possível observar as esferas unidas por pescoços e a estrutura em formato de coral. Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Amostra seca em vácuo. Mantido em atmosfera de  $N_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 25.000x.

#### 4.2.2.2 – Caracterização das placas

A primeira caracterização foi o dimensionamento das placas. Uma amostra de 4 placas positivas curadas e 4 positivas formadas foi utilizada para as medidas citadas a seguir. As dimensões são aproximadamente 14 cm de comprimento por 10 cm de altura. As placas positivas formadas possuem 2,0 mm de espessura em média. A FIGURA 4.38 mostra a massa de material ativo das 4 placas de cada um dos conjuntos assinalados anteriormente (positiva curada em cinza e positiva formada em preto) e também o valor médio e o erro padrão de cada conjunto. Para obter esses valores, as placas foram secas em estufa a 130 °C durante duas h e então pesadas. Removeu-se então o material precursor (no caso das placas curadas) ou o material ativo (no caso das placas formadas) com o auxílio de uma espátula. A grade foi então pesada e o valor de material precursor ou ativo pôde ser calculado. No caso das placas formadas, o ácido era retirado antes da secagem em estufa através de sucessivas lavagens em água destilada até o pH da água se manter o mesmo de antes da imersão da placa. Nota-se que a massa média da placa positiva curada aumenta após a formação, o que é esperado dado que a massa molar do PbO (principal componente do material precursor) é  $223,2 \text{ g mol}^{-1}$  e a do PbO<sub>2</sub> (material ativo da placa positiva) é  $239,2 \text{ g mol}^{-1}$ . Dado que essas placas positivas possuem uma C<sub>20</sub> de 8 Ah, a massa de material ativo por Ah é de aproximadamente  $10 \text{ g Ah}^{-1}$ , valor dentro da média para placas do tipo *flooded*<sup>17</sup>. As placas negativas foram dimensionadas e os valores também se encontraram dentro do esperado.

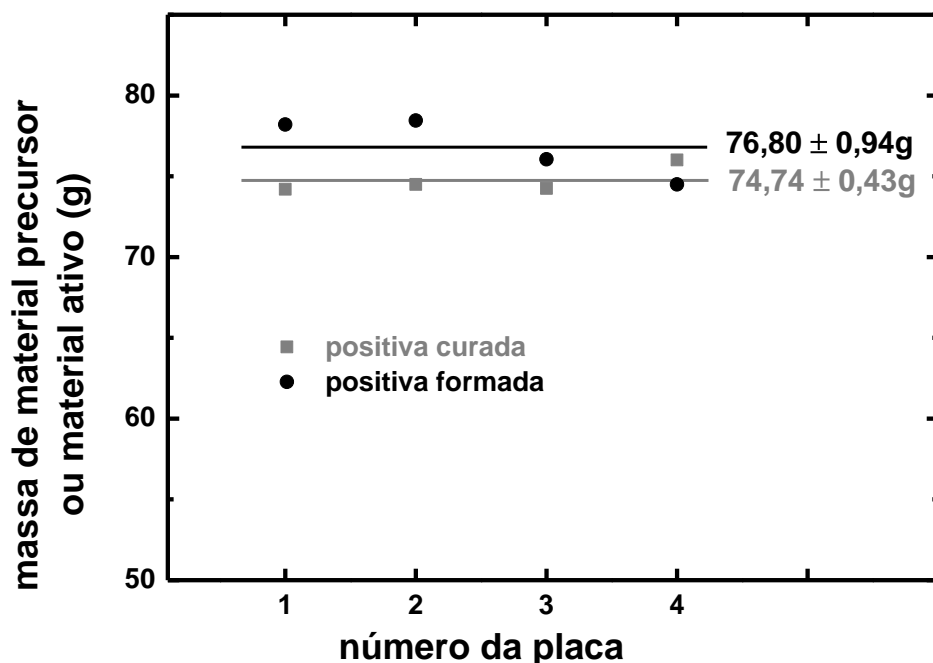


FIGURA 4.38 – Massa de material precursor (placas curadas) ou material ativo (placas formadas) para 4 placas positivas curadas (cinza) e 4 positivas formadas (preto). Valor médio e erro padrão para cada conjunto estão assinalados na imagem seguindo o mesmo padrão de cores.

A segunda medida de caracterização foi a determinação da macroporosidade das placas formadas. Duas placas positivas formadas foram utilizadas. Cada placa foi lavada diversas vezes em água destilada até que o pH da água permanecesse o mesmo após a imersão da placa. A placa foi então, ainda imersa em água, submetida a vácuo para remoção de bolhas remanescentes no interior do material ativo. Depois disso, retirava-se a placa da água e deixava-se o excesso de água escorrer por 1 min. A partir de então, a massa da placa era medida e registrada em função do tempo. A FIGURA 4.39 mostra a evolução da massa das 2 placas positivas formadas. A queda é constante desde o início (desconsiderando as pequenas mudanças na inclinação muito provavelmente devido a variações na temperatura ambiente, o que influencia a taxa de evaporação da água). O registro segue até a massa da placa se tornar constante. Como a queda foi linear desde o início, considera-se a massa medida no tempo zero como a massa da placa encharcada (com os poros cheios de água). A massa de água presente nos poros é dada por:



$$m_{H_2O} = m_{encharcada} - m_{seca} \quad (4.1)$$

em que  $m_{H_2O}$  é a massa de água,  $m_{encharcada}$  é a massa da placa encharcada no tempo zero e  $m_{seca}$  é a massa da placa ao final na secagem.

O material ativo foi então removido com o auxílio de uma espátula e a massa da grade foi obtida. A massa de material ativo é dada por:

$$m_{PbO_2} = m_{seca} - m_{grade} \quad (4.2)$$

em que  $m_{PbO_2}$  é a massa de material ativo da placa positiva e  $m_{grade}$  é a massa da grade.

A partir desses dados e das densidades da água e do material ativo foi possível calcular o volume desses componentes (assumiu-se para os cálculos que todo material ativo era composto apenas por  $PbO_2$ ), conforme Equações 4.3 e 4.4.

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\delta_{H_2O; 25^\circ C}} \quad (4.3)$$

$$V_{PbO_2} = \frac{m_{PbO_2}}{\delta_{PbO_2}} \quad (4.4)$$

em que  $V_{H_2O}$  é o volume de água,  $\delta_{H_2O; 25^\circ C}$  é a densidade da água a temperatura ambiente,  $V_{PbO_2}$  é o volume de material ativo e  $\delta_{PbO_2}$  é a densidade do  $PbO_2$ .

A relação entre o volume de água pelo volume total (água + material ativo) dá o valor da macroporosidade.

$$macroporosidade = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + V_{PbO_2}} \quad (4.5)$$

Os dados para cada uma das placas encontram-se nos gráficos. Os valores obtidos de 55,0 e 56,0 % estão dentro do esperado para placas positivas do tipo *flooded*<sup>25</sup>. As placas negativas apresentaram 52,8 % de macroporosidade, valor também dentro do esperado<sup>25</sup>.

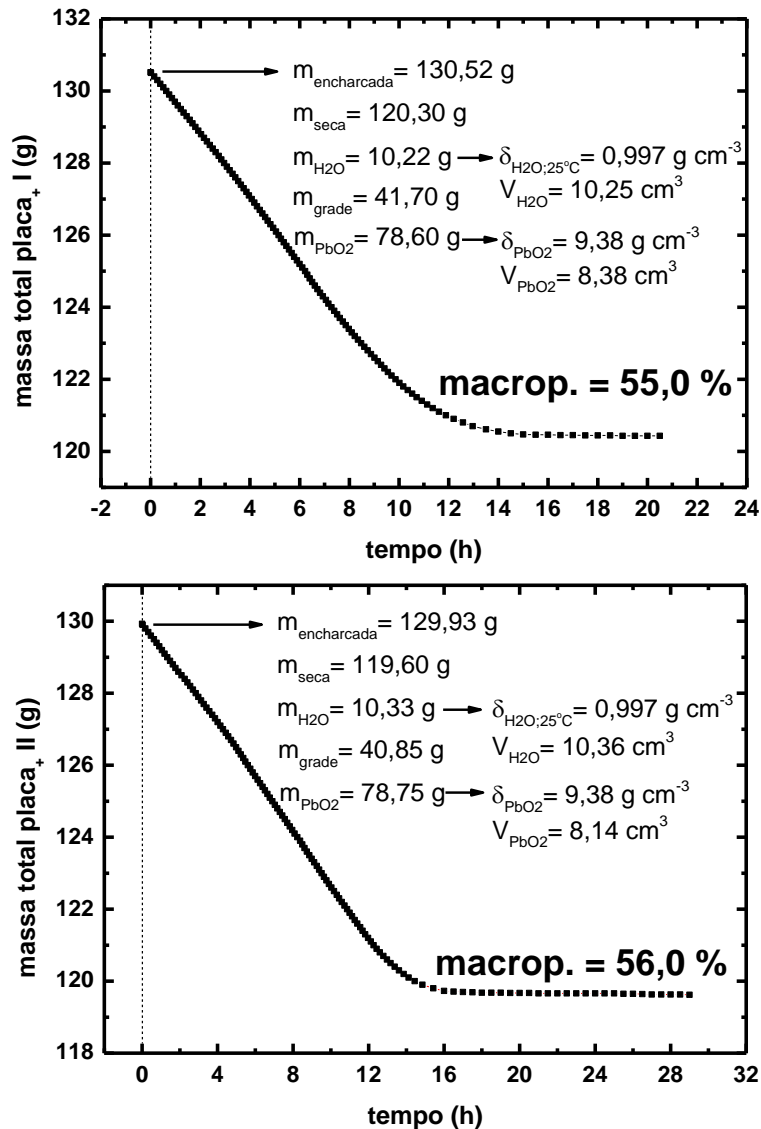


FIGURA 4.39 – Medida de macroporosidade para duas placas positivas formadas. Dados utilizados para cálculo da macroporosidade encontram-se na própria figura.  $m_{H_2O}$  = massa de água;  $m_{encharcada}$  = massa da placa encharcada;  $m_{seca}$  = massa da placa ao final na secagem;  $m_{PbO_2}$  = massa de material ativo da placa positiva;  $m_{grade}$  = massa da grade;  $V_{H_2O}$  = volume de água;  $\delta_{H_2O;25^\circ C}$  = densidade da água a temperatura ambiente;  $V_{PbO_2}$  = volume de material ativo;  $\delta_{PbO_2}$  = densidade do  $PbO_2$ .

Por fim será mostrada a 1ª descarga profunda de uma placa positiva após a formação. A FIGURA 4.40 mostra o potencial em função do tempo durante a primeira descarga. Para uma corrente de 0,60 A, a placa suportou 17,4 h de descarga até atingir um potencial de corte de +0,85 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>). Isso corresponde a uma capacidade inicial  $C_{17,4}$  de 10,40 Ah, valor 30 %

maior que a capacidade nominal  $C_{20}$  de 8 Ah. Vale lembrar que essa capacidade nominal é calculada para o funcionamento da placa em um vaso de bateria no qual o ácido sulfúrico é limitado. Nos cálculos<sup>17</sup> de dimensionamento de um vaso são utilizados 12,4 mL de ácido sulfúrico  $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  por Ah de capacidade, ou seja, um vaso de 8 Ah teria cerca de 100 mL de solução. Dado que são consumidos 37,3 mmol (ou 3,66 g) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por Ah durante a descarga (levando em consideração as reações que ocorrem tanto na placa negativa quanto na positiva), para 8 Ah são utilizados cerca de 0,30 mol de ácido. Para um vaso contendo 100 mL de solução, isso equivale a uma variação na concentração de  $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  (totalmente carregada) até algo em torno de  $1,6 \text{ mol L}^{-1}$  (totalmente descarregada). Nas células de acrílico utilizadas nos testes, utilizou-se pelo menos 1 L de ácido sulfúrico  $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Assim sendo, mesmo com o aumento da capacidade, isso correspondeu ao consumo de 0,45 mol de ácido, o que resulta em uma variação de concentração de 4,6 para  $4,15 \text{ mol L}^{-1}$  ao fim da descarga (menos de 10 %). As placas negativas apresentaram, para essa mesma corrente, uma  $C_{19,3}$  de 11,6 Ah, valor quase 50 % maior que a capacidade nominal  $C_{20}$  de 8 Ah.

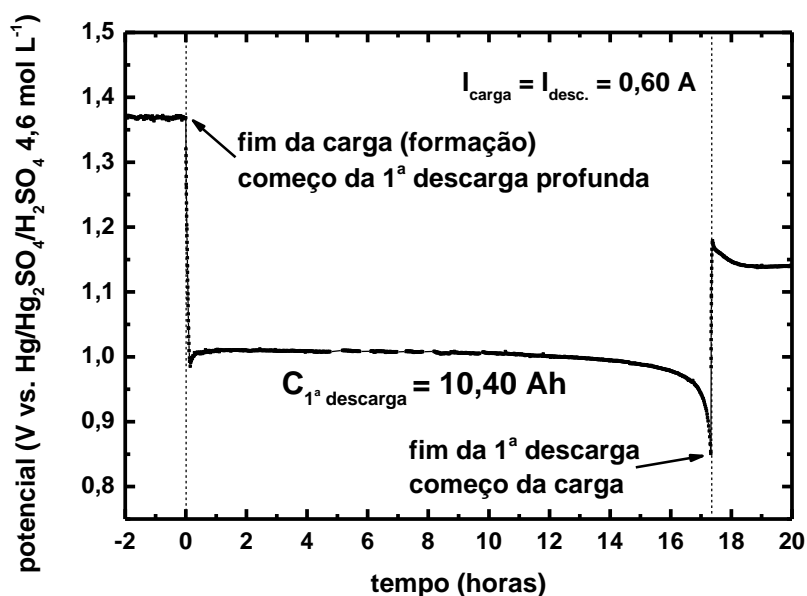


FIGURA 4.40 – Potencial em função do tempo para a primeira descarga de uma placa positiva formada conforme método descrito anteriormente. Corrente e capacidade indicadas na própria figura. As setas indicam o começo e o fim da descarga. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Controle da carga/descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A).



## 5 – Resultados e discussão

Serão discutidos nesse capítulo os resultados obtidos no estudo mecanístico e morfológico da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . O capítulo está dividido entre eletrodos não porosos, porosos ideais e placas industriais. Dadas as dificuldades de se estudar mecanismos reacionais em placas, a ideia é entender primeiramente a descarga em eletrodos não porosos e somente depois analisar os resultados para placas industriais. A transição entre as partes será feita através da análise de experimentos envolvendo eletrodos porosos ideais, apontando para a questão da zonalidade da reação que surge com a presença de poros.

### 5.1 – Eletrodos não porosos

Antes da discussão sobre os resultados envolvendo eletrodos não porosos, vale destacar que todos os resultados apresentados foram obtidos sobre eletrodos formados conforme métodos descritos anteriormente, incluindo a etapa de estabilização voltamétrica/potenciostática, apresentando uma reprodutibilidade da ordem de  $\pm 2\%$ . Entre uma medida e outra, o eletrodo foi mantido no potencial de tratamento  $E_{\text{trat}}$  até uma densidade de corrente anódica constante de  $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$  (entre 45 e 60 min). Do ponto de vista morfológico, os produtos da descarga foram formados sobre a superfície do eletrodo já estabilizado, como mostrado na FIGURA 4.28. Todos os potenciais apresentados nessa seção foram medidos vs. o ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

A FIGURA 5.1 mostra uma voltametria catódica (até  $-0,35 \text{ V}$ )/anódica (até  $+1,70 \text{ V}$ )/catódica (até  $+1,35 \text{ V}$ ) (descarga/carga) envolvendo toda a região de potencial estudada do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura exemplifica uma voltametria típica dos eletrodos estudados, na qual nota-se a existência de um pico catódico ( $c_1$ ), correspondente ao pico de descarga, e 2 picos anódicos ( $a_1$  e  $a_2$ ), correspondentes aos picos de carga. É possível observar que o pico de descarga começa em  $\approx +1,15 \text{ V}$ . Os picos  $c_1$  e  $a_1$  estão relacionados ao mesmo processo, correspondente à 1ª etapa da descarga, que ocorre, dependendo das condições experimentais, na região aproximadamente entre  $+0,90$  e  $+1,15 \text{ V}$ . O pico  $a_2$ , apesar de parecer estar relacionado com pico  $c_1$ , na verdade é a oxidação de produtos de

descarga formados na região abaixo de +0,90 V (de fato, o pico  $a_2$  só aparece quando a varredura catódica alcança valores abaixo de +0,90 V, conforme mostrado adiante). O desprendimento de  $O_2$  ocorre em taxas consideráveis acima de +1,40 V. Todas essas afirmações tratarão de ser confirmadas no decorrer da discussão.

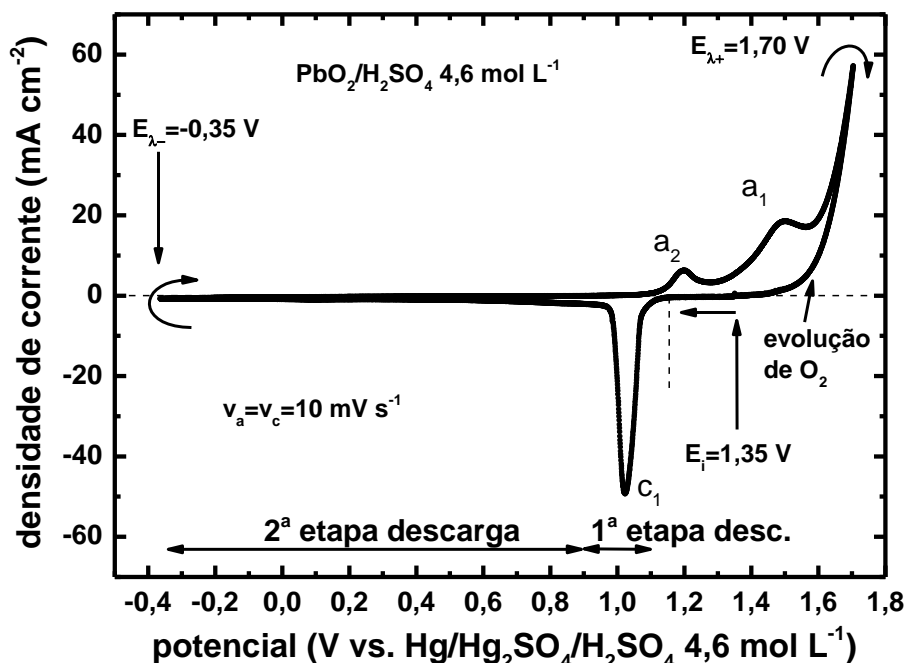


FIGURA 5.1 – Voltametria de descarga/carga envolvendo toda a região de potencial estudada do sistema  $PbO_2/H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . ET tipo 1 (lateral). As setas na parte de baixo do gráfico indicam a região de potencial na qual ocorrem as respectivas etapas de descarga.  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ .

## 5.1.1 – 1ª etapa da descarga

### 5.1.1.1 – Total invertibilidade da 1ª etapa da descarga

A FIGURA 5.2 mostra voltametrias catódicas (até +0,90 V)/anódicas em diferentes velocidades na região da 1ª etapa da descarga. Nessas condições, nota-se a presença dos picos  $c_1$  e  $a_1$  e a ausência do pico  $a_2$ , que volta a estar presente somente quando a voltametria catódica alcança valores abaixo de +0,90 V.

Como o pico  $a_1$  se sobrepõe parcialmente com a região de desprendimento de  $O_2$ , foi necessária a subtração da corrente de  $O_2$  para o cálculo da densidade de carga referente ao pico  $a_1$ . As linhas tracejadas indicam a varredura anódica original. A subtração para cada velocidade encontra-se no Apêndice D.

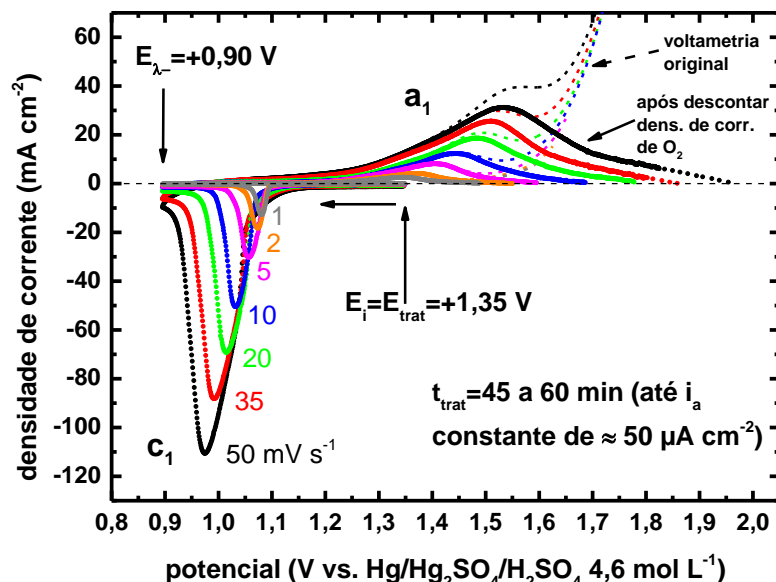


FIGURA 5.2 – Voltametrias em diferentes velocidades na região da 1ª etapa da descarga. As linhas tracejadas correspondem às varreduras anódicas originais. As curvas anódicas contínuas foram obtidas após subtração da corrente de desprendimento de  $O_2$ . A subtração para cada velocidade de varredura encontra-se no Apêndice D. ET tipo 1 (lateral).  $t_{trat}$  = tempo de tratamento (até  $i_a$  constante de  $\approx 50 \mu A cm^{-2}$ ; entre 45 e 60 min);  $E_{trat}$  = potencial de tratamento;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda^+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ .

Após a subtração da corrente de desprendimento de  $O_2$  para cada velocidade, foi possível calcular as densidades de carga dos picos  $c_1$  e  $a_1$  e os resultados encontram-se na FIGURA 5.3. As densidades de carga total catódica  $q_{c,T}$  e total anódica  $q_{a,T}$  obtidas mostram que as cargas variam com a velocidade, mas são a mesma para cada velocidade. O fato de  $q_{c,T}$  ser igual a  $q_{a,T}$  demonstra a total invertibilidade do processo na 1ª etapa da descarga. A invertibilidade, por sua vez, mostra que o processo está relacionado a uma reação de estado sólido, na qual o

crescimento e o desaparecimento de filmes aderidos ocorrem pela ação de elevados campos sendo aplicados através dos mesmos. Pode-se ainda assinalar que a 1ª etapa, dependendo das condições experimentais, ocorre somente até potenciais de descarga da ordem de + 0,90 V, sendo que abaixo desse valor outras transformações passam a acontecer. Como a descarga segue um mecanismo de reação de estado sólido, os campos elétricos impedem a entrada de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , impedindo, portanto, a formação de sulfatos. Como a saída de  $\text{O}^{2-}$  pode acontecer, é razoável se pensar que o produto da 1ª etapa seja algum tipo de óxido de Pb e, dessa forma, será chamado de  $\text{PbO}_{n1}$  (com vacâncias de  $\text{O}^{2-}$ ).

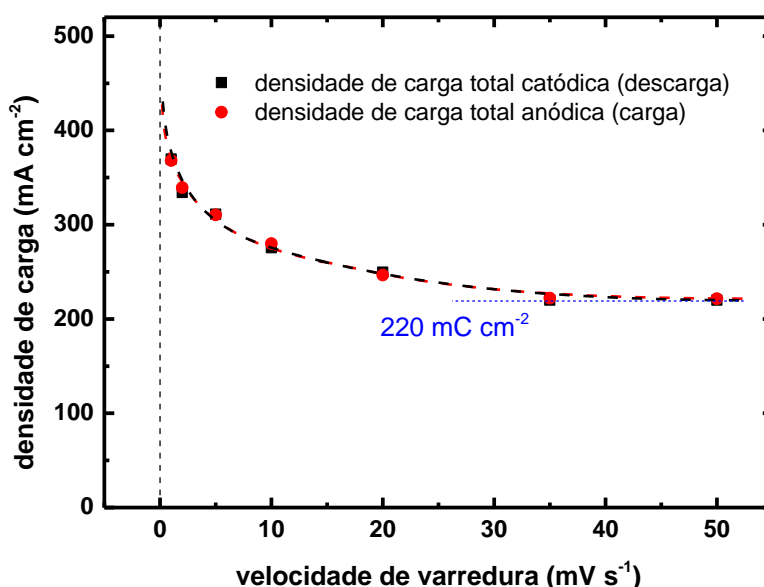


FIGURA 5.3 – Densidades de carga total catódica  $q_{c,T}$  e total anódica  $q_{a,T}$ , obtidas a partir da FIGURA 5.2, para as diferentes velocidades de varredura. A igualdade de  $q_{c,T}$  e  $q_{a,T}$  para uma mesma velocidade demonstra a total invertibilidade do processo.

Agora será analisada a morfologia do produto de descarga da 1ª etapa ( $\text{PbO}_{n1}$ ). A FIGURA 5.4 mostra a superfície de um eletrodo não poroso de  $\text{PbO}_2$  descarregado voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até o final da 1ª etapa (+0,90 V) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . A superfície é equivalente à observada, antes da descarga, na FIGURA 4.28, portanto não se observam produtos de descarga. Ainda, diferentemente do observado na FIGURA 4.28, a ausência de trincas na FIGURA 5.4 é mais um indicativo de que as mesmas somente ocorrem durante a secagem pelo alto vácuo para a observação via MEV. Caso tais fissuras se formassem



durante o tempo em que o eletrodo está em solução, elas deveriam ser vistas nessa etapa da descarga. Ao que parece, o produto de descarga da 1ª etapa evita a formação de trincas quando o eletrodo é submetido a um alto vácuo.

A não observação de produtos de descarga na FIGURA 5.4 se deve principalmente ao fato de os filmes do produto de descarga serem contínuos e colados sobre a superfície do  $\text{PbO}_2$ . Conforme a FIGURA 5.3, para uma descarga voltamétrica a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $+0,90 \text{ V}$ , as cargas relacionadas são da ordem de  $250 \text{ mC cm}^{-2}$  por área geométrica. Conforme discutido na seção 2.2.2, isso equivale a 500 monocamadas de produto  $\text{PbO}_{n1}$  (ou seja,  $0,5 \text{ mC cm}^{-2}$  por monocamada). Acontece que, apesar de ser um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  não poroso, a superfície apresenta certa rugosidade. Sendo assim, para uma rugosidade hipotética da ordem de 10 (superfícies metálicas polidas têm uma rugosidade de 2-3), o produto  $\text{PbO}_{n1}$  teria uma espessura de 50 monocamadas. Considerando que uma monocamada de  $\text{PbO}$  tem  $0,3 \text{ nm}$  de espessura<sup>29</sup>, a espessura final do filme de  $\text{PbO}_{n1}$  deve estar em torno de  $15 \text{ nm}$ . Juntando-se a isso, o filme fino encontra-se fortemente aderido ao eletrodo, dificultando sua observação mesmo via MEV com elevados níveis de aumento.

Na verdade, a real espessura do filme de  $\text{PbO}_{n1}$  deve ser ainda menor. Em geral, quanto mais lenta é uma descarga, maior a espessura dos filmes formados<sup>41</sup> e, para o caso de uma bateria, quanto mais lenta a descarga, maior será a capacidade resultante, assim como mostra a Lei de Peukert<sup>79</sup>. Como indicado na seção 2.2.2, os produtos da descarga em placas industriais são da ordem de  $5$  a  $10 \text{ nm}$  (valores típicos para uma descarga galvanostática em regime de  $20 \text{ h}$ ). Dessa forma, é de se esperar que uma descarga voltamétrica (que dura segundos ou minutos) produza um filme mais fino que uma descarga galvanostática de  $20 \text{ h}$ .

Quando se compara a FIGURA 5.4 com a FIGURA 4.33 (que não foi devidamente preparada para observação via MEV, apesar de também ter sido descarregada até o final da 1ª etapa) nota-se que as superfícies são completamente diferentes. As cargas envolvidas durante a descarga não são compatíveis com o tamanho dos produtos dendríticos observados na FIGURA 4.33, portanto indicam a formação de artefatos. Esse exemplo, assim como outros mostrados na seção 4.2.1.2, permite afirmar que quando se faz MEV, por ser uma técnica *ex situ*, deve-se saber o que se espera observar tendo em conta as densidades de carga

envolvidas. Sendo assim, fica evidente que o preparo de amostras para caracterização *ex situ* (em especial MEV) é de fundamental importância, embora na literatura, em geral, há pouquíssimas discussões relacionadas a isso<sup>69-71</sup>.

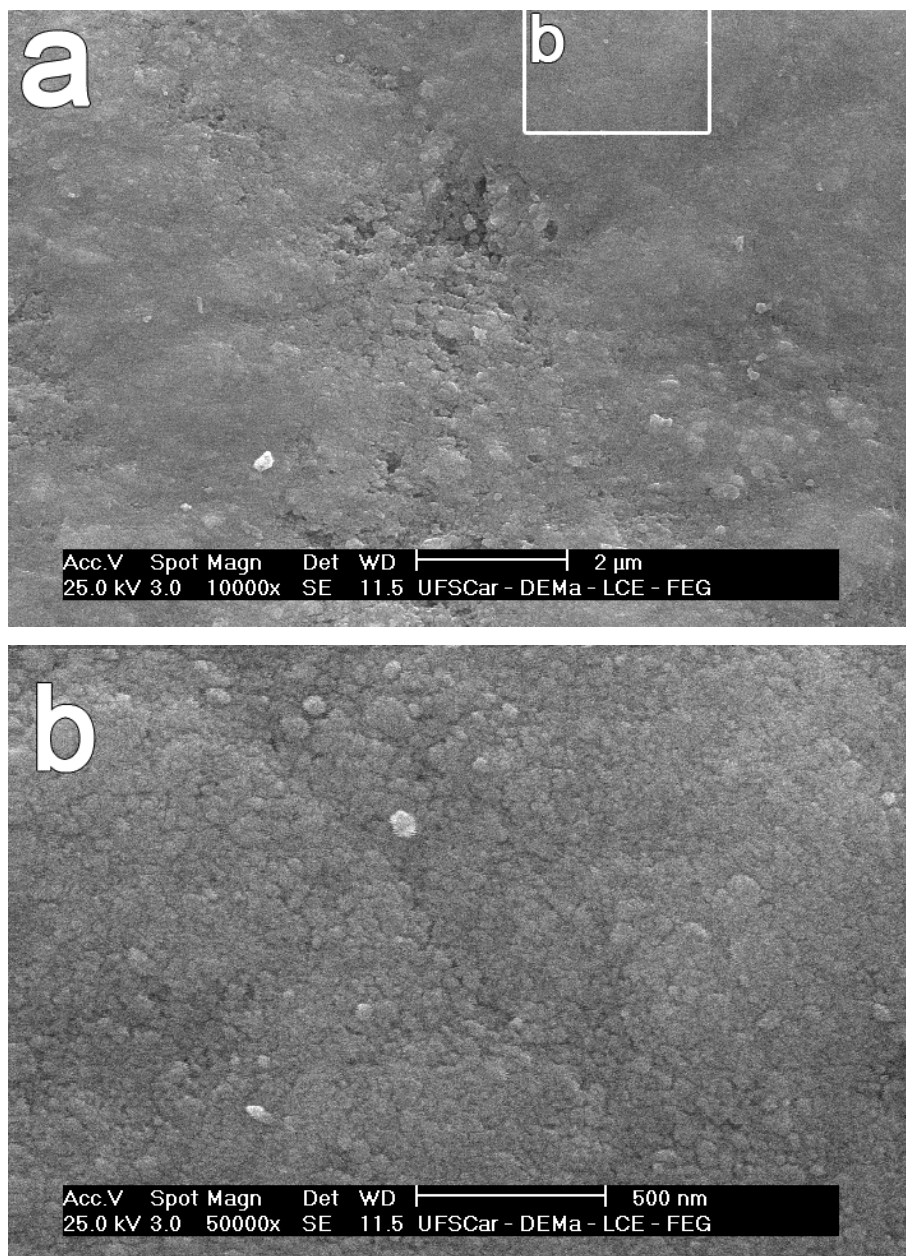


FIGURA 5.4 – Eletrodo não poroso de PbO<sub>2</sub> descarregado voltametricamente a 10 mV s<sup>-1</sup> até o final da 1<sup>a</sup> etapa (+0,90 V) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Eletrodo retirado polarizado da solução em +0,90 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>), lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com N<sub>2</sub> gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x.

### 5.1.1.2 – Comprovação da nucleação para a 1ª etapa da descarga do sistema $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 mol $\text{L}^{-1}$

O mecanismo de reação de estado sólido consegue explicar não somente a invertibilidade da 1ª etapa da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ , mas também o fenômeno de nucleação no início do crescimento do filme de  $\text{PbO}_{n1}$  (diferentemente, o fenômeno de nucleação não é compatível com o mecanismo de dissolução/precipitação). A FIGURA 5.5 apresenta os resultados de um método proposto por FLETCHER<sup>44</sup> para comprovação da nucleação. Observa-se que, para as duas primeiras voltametrias (verde e rosa), a densidade de corrente é maior após a inversão do sentido da varredura no início do pico catódico. Isso é condizente com o início do processo de nucleação, pois significa que ainda não houve a coalescência dos núcleos e a área eletroquimicamente ativa é maior na volta. Quando os núcleos se chocam antes da inversão, o campo elétrico através do filme diminui com o aumento de espessura, resultando em uma densidade de corrente menor após a inversão, como se observa para as demais voltametrias da FIGURA 5.5 (azul, vermelha e preta). Dessa forma, pode-se afirmar que a nucleação esteve presente no início da 1ª etapa da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  e, portanto, é mais uma demonstração que o mecanismo é via reação de estado sólido.

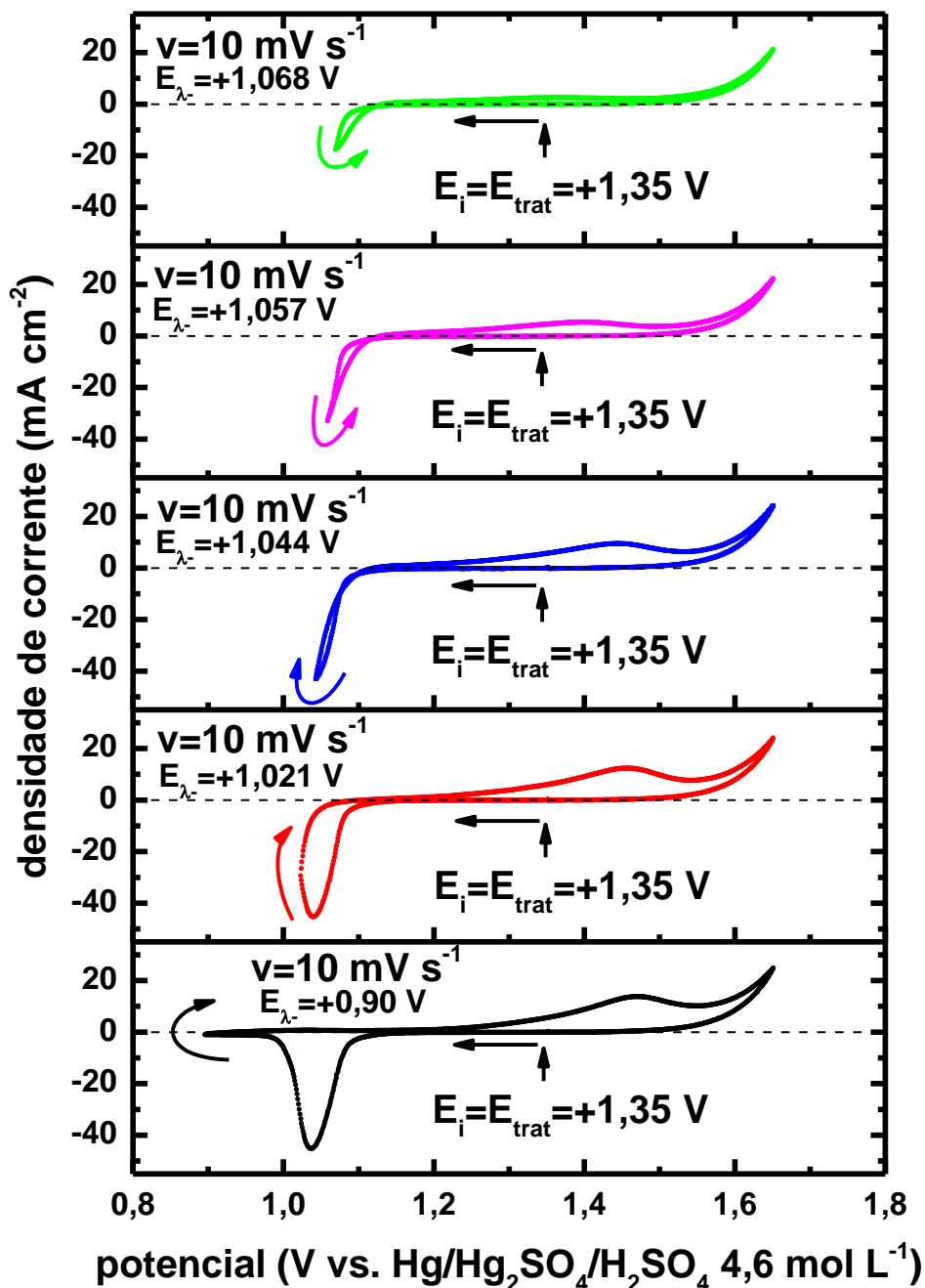


FIGURA 5.5 – Comprovação do fenômeno de nucleação para 1ª etapa da descarga do sistema Pb/PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Para as duas primeiras voltametrias (verde e rosa) ainda não houve a coalescência dos núcleos no momento da inversão da varredura em E<sub>λ-</sub>. Para demais voltametrias, em E<sub>λ-</sub> já havia a presença de um filme contínuo. ET tipo 3 (plano). E<sub>trat</sub> = potencial de tratamento (até i<sub>a</sub> constante de ≈ 50 μA cm<sup>-2</sup>); E<sub>i</sub> = potencial inicial; E<sub>λ-</sub> = potencial mínimo de varredura; E<sub>λ+</sub> = potencial máximo de varredura; v = velocidade de varredura; i<sub>a</sub> = densidade de corrente anódica. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

### 5.1.1.3 – Aplicação das equações do modelo cinético de crescimento de filmes em condições transientes

D'ALKAINE et al.<sup>40</sup> desenvolveram as equações para calcular a resistividade iônica durante o transiente voltamétrico de crescimento de filmes resistivos sobre metais. Na seção 2.4.3, tais equações foram apresentadas para o caso do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . A principal diferença é que, para o caso dos metais, o filme se forma através de uma reação de oxidação enquanto que para o caso do  $\text{PbO}_2$  é uma reação de redução que dá origem ao filme. Portanto, o sobrepotencial aplicado para o crescimento do produto da descarga é catódico.

A FIGURA 5.6 mostra as voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura de crescimento do produto  $\text{PbO}_{n1}$ . Para a região do começo do pico  $c_1$ , observa-se uma densidade de corrente de patamar que aumenta com o aumento da velocidade de varredura, conforme mostrado na região ampliada dentro da própria FIGURA 5.6. Esse aumento das densidades de corrente de patamar em função da velocidade de varredura é mostrado na FIGURA 5.7. Os valores de densidade de corrente foram obtidos graficamente no valor de potencial de +1,225 V, conforme assinalado pela linha pontilhada na região ampliada da FIGURA 5.6. Nota-se uma relação linear, o que sugere se tratar de uma corrente capacitiva. A fim de se descobrir se esse patamar realmente está relacionado com processos não-faradaicos, varreduras a diferentes velocidades foram feitas na região entre +1,20 V e +1,50 V, conforme FIGURA 5.8. O fato da corrente catódica se voltar anódica (com aproximadamente o mesmo valor, em módulo, da catódica) assim que a varredura muda de direção demonstra se tratar de uma corrente capacitiva. Além disso, quando a varredura catódica se inicia (para o caso da FIGURA 5.8b), a densidade de corrente rapidamente alcança um valor aproximadamente constante. Dessa forma, deve-se descontar essa linha base de corrente antes das equações serem aplicadas.

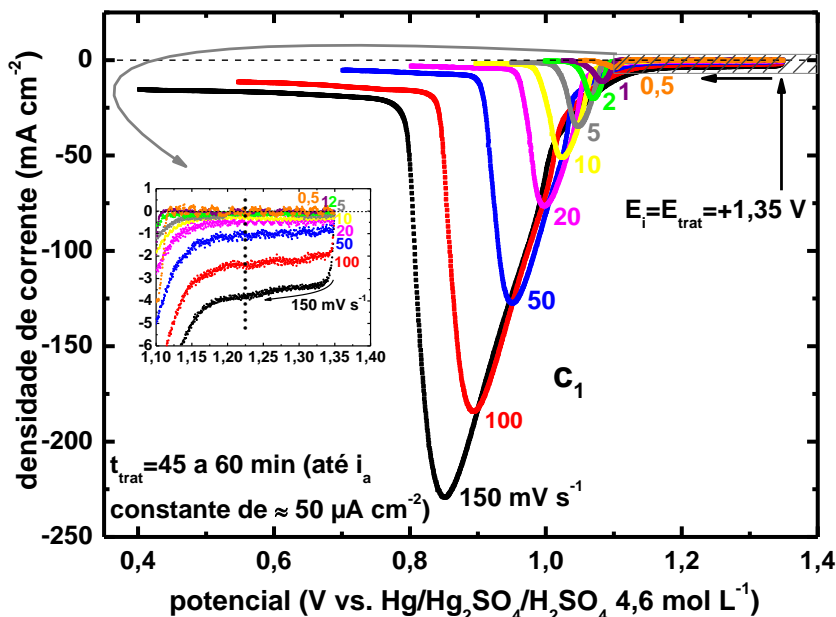


FIGURA 5.6 – Voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura intermediadas por tratamento para recuperação da superfície do eletrodo. ET tipo 1 (lateral).  $t_{\text{trat}}$  = tempo de tratamento;  $E_{\text{trat}}$  = potencial de tratamento;  $E_i$ : potencial inicial;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Região hachurada encontra-se ampliada dentro da própria figura. Linha pontilhada em +1,225 V indica o potencial em que os valores de densidade de corrente de patamar foram obtidos graficamente, conforme mostrado na FIGURA 5.7. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

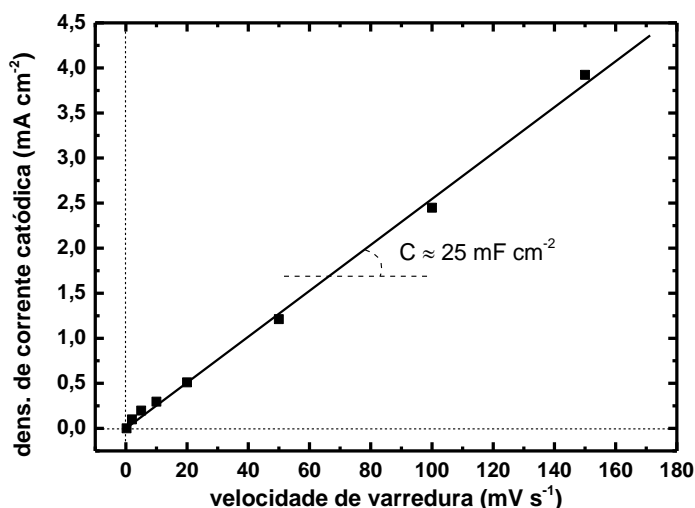


FIGURA 5.7 – Densidade de corrente catódica do patamar prévio ao pico  $c_1$  em função da velocidade de varredura. A relação linear sugere se tratar de uma corrente capacitiva. Valores de densidade de corrente foram obtidos graficamente no valor de potencial de +1,225 V, conforme assinalado pela linha pontilhada na região ampliada da FIGURA 5.6.

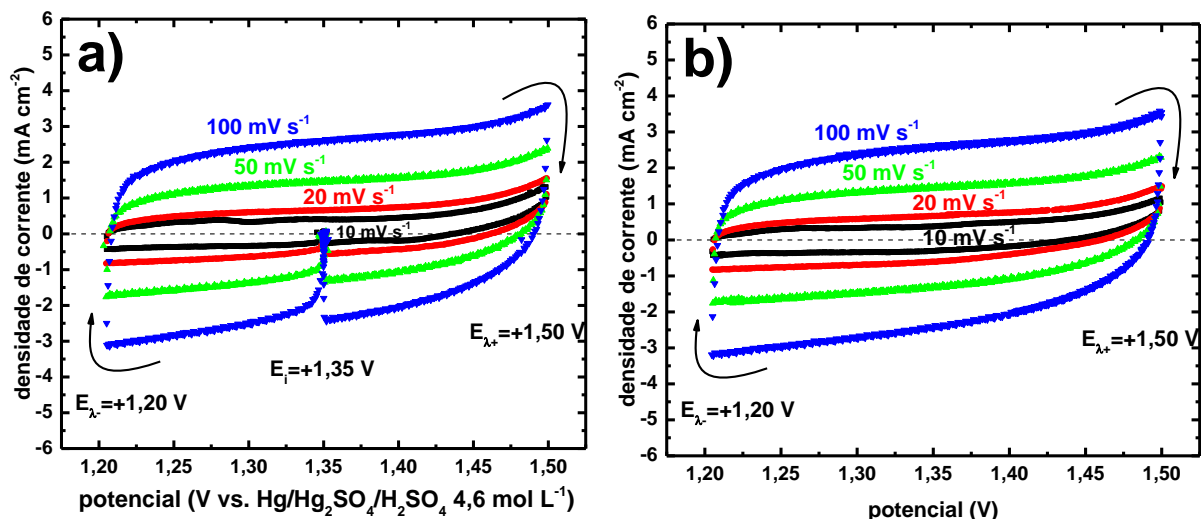


FIGURA 5.8 – Voltametrias a diferentes velocidades de varredura na região entre +1,20 V e +1,50 V. Demonstração do caráter capacitivo da corrente na região de patamar prévio ao pico  $c_1$  (FIGURA 5.6). a) voltametria começa e termina em +1,35 V; b) voltametrias cíclicas contínuas. ET tipo 1 (lateral).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda^+}$  = potencial máximo de varredura. Solução  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ .

A FIGURA 5.9 mostra as varreduras catódicas a diferentes velocidades após subtração da corrente capacitiva. Pode-se notar que a queda da densidade de corrente após o pico é mais abrupta para as maiores velocidades de varredura. Conforme a velocidade diminui, a queda após o pico se estende mais que a subida. Isso pode ser mais bem observado por meio das densidades de carga catódicas, calculadas a partir dos voltamogramas da FIGURA 5.9. Na FIGURA 5.10 encontram-se as densidades de pico catódicas e na FIGURA 5.11, as densidades de carga catódicas totais, ambas em função da velocidade. Nota-se que a densidade de carga de pico (FIGURA 5.10) é menor para velocidades mais lentas e alcança um patamar máximo estacionário de 165  $mC\ cm^{-2}$  a partir de 10  $mV\ s^{-1}$ . Isso indicaria um envelhecimento do filme para menores velocidades de varredura, compatível com os maiores tempos transcorridos. Por outro lado, ao analisar a FIGURA 5.11, nota-se que as maiores densidades de carga totais são obtidas para as velocidades de varredura mais lentas, havendo uma diminuição conforme se aumenta a velocidade, chegando a um patamar mínimo estacionário de 255  $mC\ cm^{-2}$ . Isso é compatível com o fato de que no caso das menores velocidades há mais tempo para

ocorrer a recombinação de defeitos pontuais, pois as densidades de corrente são menores (menos defeitos são injetados)<sup>40,80</sup>.

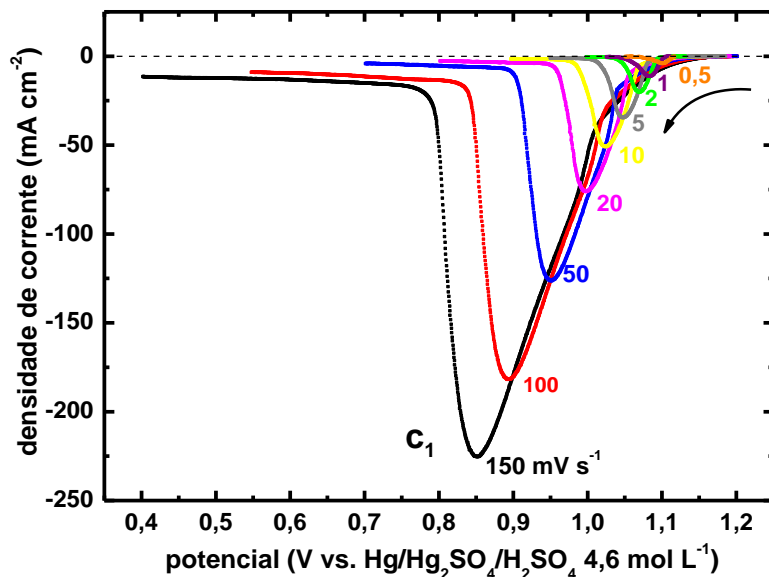


FIGURA 5.9 – Voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura (FIGURA 5.6) após subtração da corrente capacitiva (FIGURA 5.7). ET tipo 1 (lateral). Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

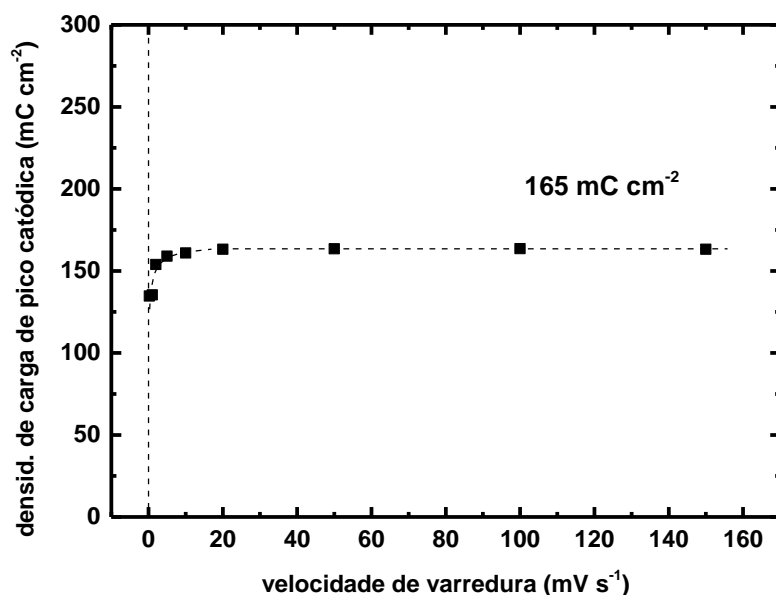


FIGURA 5.10 – Densidades de carga de pico catódica em função da velocidade de varredura. Valores obtidos a partir dos voltamogramas da FIGURA 5.9.



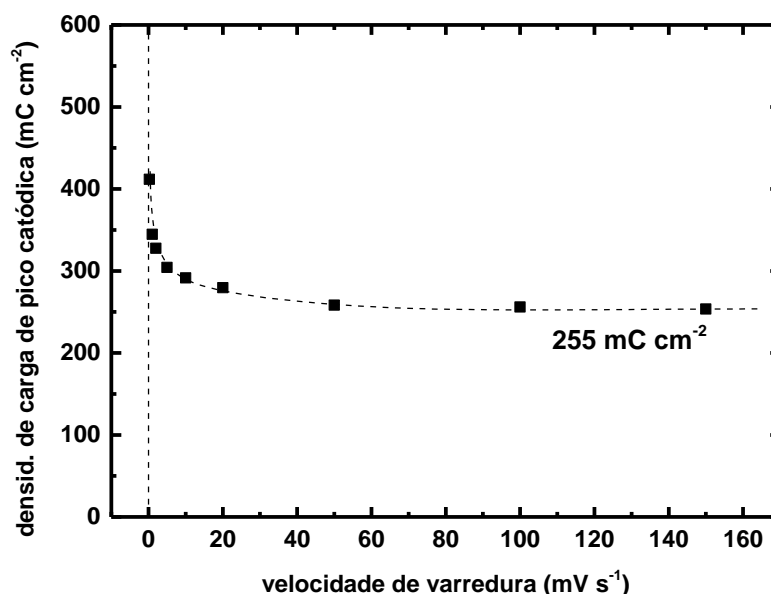


FIGURA 5.11 – Densidades de carga total catódica em função da velocidade de varredura. Valores obtidos a partir dos voltamogramas da FIGURA 5.9.

O envelhecimento do filme (aumento da resistividade) para velocidades de varredura mais lentas fica evidente quando as densidades de corrente de pico catódica  $i_{p,c}$  são analisadas em função da raiz da velocidade, conforme mostrado na FIGURA 5.12 e de acordo com as equações que regem o crescimento. Essa representação é típica para o crescimento de um filme aderido sobre a fase da qual se origina e confirma o fato de tratar-se de um filme sólido contínuo, que cresce sobre alto campo elétrico e com resistividade variável durante o crescimento. Ainda em relação à FIGURA 5.10, fica clara a existência de uma região linear para maiores velocidades que correspondem a uma resistividade iônica específica constante de  $2,8 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$  (equações encontram-se na própria figura). Ao mesmo tempo, a inclinação diminui para menores velocidades de varredura, o que indica o envelhecimento do filme, dado que assinala um aumento da resistividade iônica para essas velocidades. A extrapolação, tendo em conta essa curvatura para menores velocidades, acaba por passar pela origem na escala de análise, indicando uma corrente de dissolução praticamente nula nessa escala. Este é um comportamento típico da maioria dos filmes de passivação de metais e semicondutores<sup>12,39,40,62,66,80</sup>.

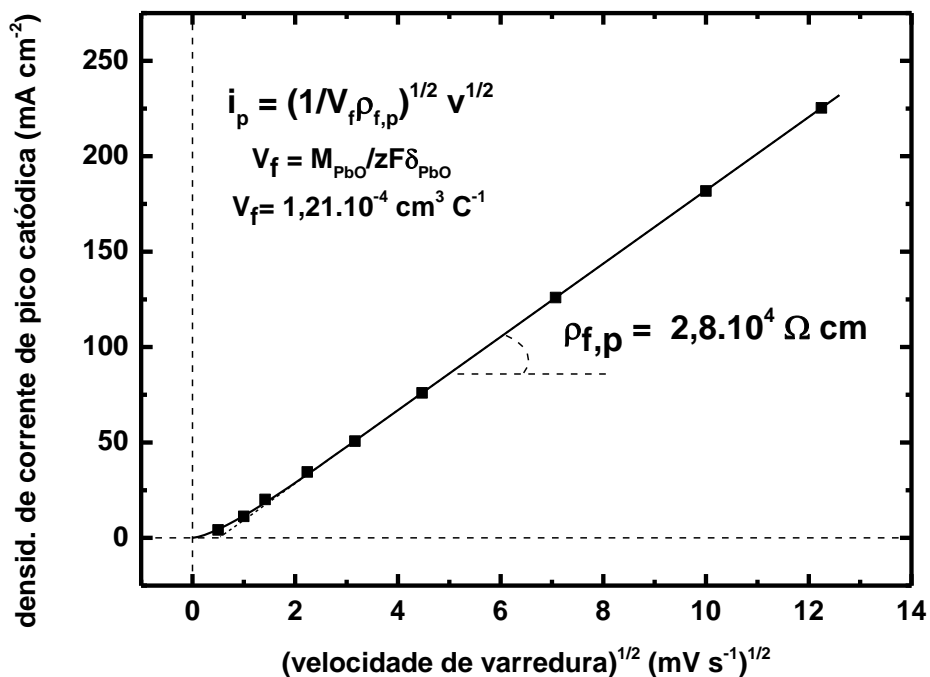


FIGURA 5.12 - Densidade de corrente de pico catódica versus raiz quadrada da velocidade de varredura, segundo modelo ôhmico. Dados obtidos da FIGURA 5.9. Considerou-se o PbO como produto da descarga para realização dos cálculos.  $i_p$  = densidade de corrente de pico;  $\rho_{f,p}$  = resistividade iônica do filme nas condições de pico;  $V_f$  = volume por unidade de carga no filme;  $v$  = velocidade de varredura;  $M_{PbO}$  = massa molar do PbO (223,2 g mol<sup>-1</sup>);  $\delta_{PbO}$  = densidade do PbO (9,53 g cm<sup>-3</sup>).

A FIGURA 5.13 mostra a densidade de corrente em função da densidade de carga catódica (espessura do filme da 1ª etapa da descarga). Para essa representação, fica mais evidente a simetria entre os picos para as maiores velocidades na região de pico de corrente. Isso mostra a equivalência dos filmes para uma mesma espessura nas proximidades do máximo de corrente, ou seja, filmes com características semelhantes para uma mesma espessura. Essa equivalência ficará mais clara adiante, quando a resistividade iônica for calculada para o transiente. Para menores velocidades, o pico se deforma e o máximo de corrente (em módulo) se desloca para menores valores de carga, indicando o envelhecimento do filme para essas condições.

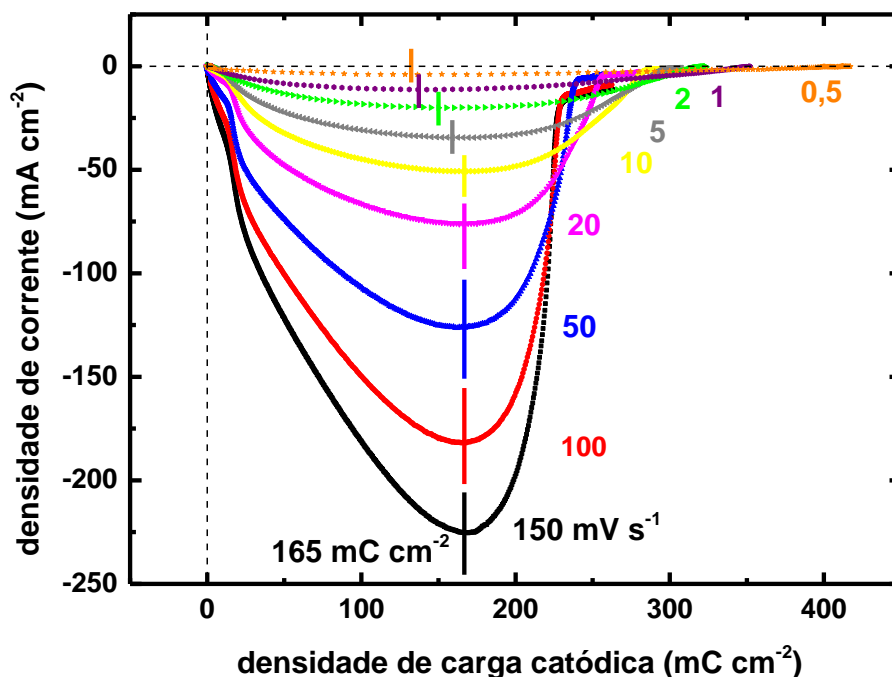


FIGURA 5.13 – Densidade de corrente catódica versus densidade de carga catódica (espessura do filme de descarga da 1ª etapa). As linhas verticais assinalam as densidades de pico catódicas para as diferentes velocidades de varredura, conforme valores apresentados na FIGURA 5.10.

A partir da equação 2.23, foi possível calcular o sobrepotencial através do filme de  $\text{PbO}_{n1}$  no potencial de pico ( $\eta_{f,p}$ ). Isso permite calcular, para as condições de pico, a relação densidade de corrente/potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme  $i_p/(E_p - \eta_{f,p})$  para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}$ . A FIGURA 5.14 mostra a relação de Tafel (logaritmo natural da densidade de corrente versus o potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme) obtida a partir dos voltamogramas mostrados na FIGURA 5.9. A partir da FIGURA 5.14 é possível determinar: a) o potencial de Flade  $E_F$ . O valor obtido foi de +1,12 V, mesmo valor do potencial livre de repouso encontrado para as placas positivas (seção 5.3.2); b) a densidade de corrente de troca do processo (quando o sobrepotencial na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  é zero)  $i_{\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}}^0$  que resultou ser de  $42,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e c) o coeficiente de transferência catódica  $\alpha_c$  do processo que resultou ser de 0,27 quando teoricamente se deveria esperar um valor de 1,0. Este último dado mostraria que a barreira de energia de ativação se apresenta deformada, neste caso, no sentido do filme. Todos estes dados estão assinalados na FIGURA 5.14.

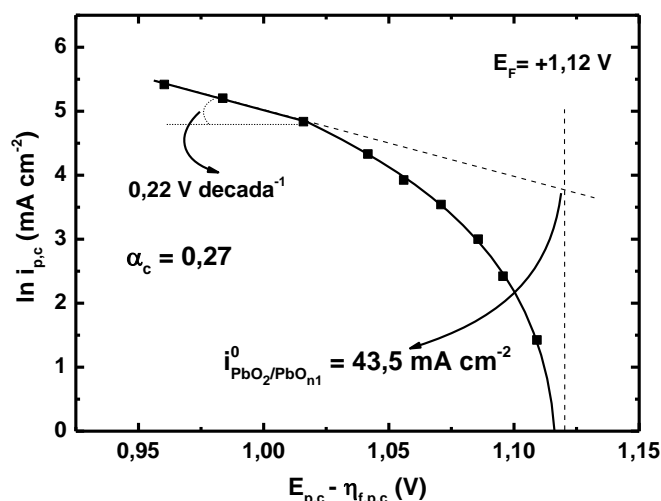


FIGURA 5.14 – Relação de Tafel (logaritmo natural da densidade de corrente de pico versus o potencial de pico corrigido pela queda ôhmica através do filme) obtida da FIGURA 5.9 para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}$ .  $E_F$  = potencial de Flade;  $E_{p,c}$  = potencial de pico catódico;  $\eta_{f,p,c}$  = sobrepotencial do filme de pico catódico;  $\alpha_c$  = coeficiente de transferência catódica;  $i^0_{\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}}$  = densidade de corrente de troca na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}_{n1}$ ;  $i_{p,c}$  = densidade de corrente de pico catódica.

A partir da relação de Tafel obtida (para as condições de pico), foi possível traçar a curva de densidade de corrente catódica em função do potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme  $i/(E - \eta_f)$  (válida para todo o transiente, e não apenas para o pico). Tal curva refere-se à linha tracejada da FIGURA 5.15. A partir desse gráfico, é possível determinar para todo o transiente o sobrepotencial através do filme  $\eta_f$  (dado pela diferença de potencial entre a voltametria e a curva  $i/(E - \eta_f)$ ). Com o valor de  $\eta_f$  para qualquer momento durante a voltametria e utilizando-se a equação 2.24 é possível calcular a resistividade iônica do filme  $\rho_f$  para todo o transiente. Os resultados encontram-se na FIGURA 5.16. Nota-se que a resistividade varia durante o transiente, passando por um mínimo, em concordância com os modelos de injeção e recombinação de defeitos para outros sistemas que seguem uma reação de estado sólido<sup>12,39,40,62</sup>. Para as maiores velocidades de varredura, próximo à região do mínimo de resistividade (que equivale ao pico de corrente), observa-se a equivalência dos filmes, ou seja, apresentam a mesma resistividade para uma mesma espessura. Assim como já assinalado para a FIGURA 5.12, o aumento da resistividade (envelhecimento do filme) fica evidente para as menores velocidades de varredura.

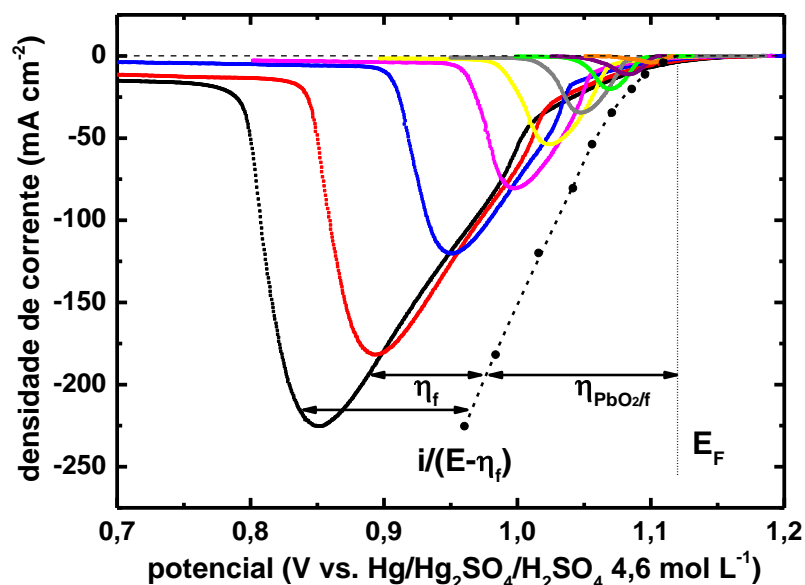


FIGURA 5.15 – Voltametrias catódicas (descarga) a diferentes velocidades de varredura (FIGURA 5.9). A linha tracejada refere-se à densidade de corrente catódica em função do potencial corrigido pela queda ôhmica através do filme  $i/(E - \eta_f)$ . Linha pontilhada indica o potencial de Flade  $E_F$ . ET tipo 1 (lateral).  $\eta_f$  = sobrepotencial do filme;  $E$  = potencial;  $\eta_{PbO_2/f}$  = sobrepotencial na interface  $PbO_2$ /filme;  $i$  = densidade de corrente. Solução  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

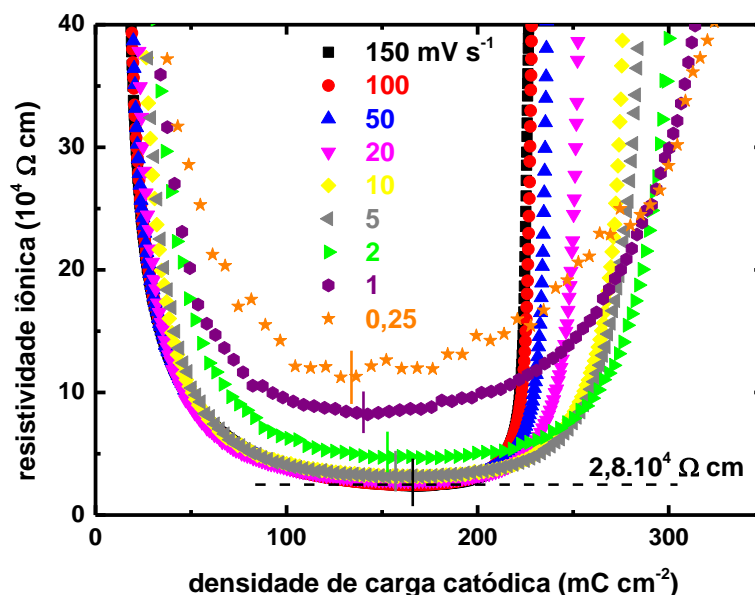


FIGURA 5.16 – Resistividade iônica em função da densidade de carga (espessura do filme) para crescimento do filme de  $PbO_{n1}$  (produto da 1ª etapa da descarga) para diferentes velocidades de varredura. A linha tracejada indica o valor da resistividade iônica calculado a partir da FIGURA 5.12. As linhas verticais indicam as densidades de carga de pico catódica conforme FIGURA 5.10.

### 5.1.2 – 2ª etapa da descarga

Até esse ponto da discussão, foram analisadas as transformações (via reação de estado sólido) que envolvem a 1ª etapa da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  e que resultam na formação de algum tipo de óxido de chumbo, chamado de  $\text{PbO}_{n1}$ . Nessa seção serão analisados os processos que ocorrem abaixo do potencial de +0,90 V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e que acabam por transformar o  $\text{PbO}_{n1}$  em outros produtos. Como será mostrado, a 2ª etapa não é facilmente invertível como a 1ª. Durante a 2ª etapa da descarga, há pelo menos 2 processos: a) a mudança estequiométrica do  $\text{PbO}_{n1}$  resultando em outro óxido de chumbo ( $\text{PbO}_{n2}$ ); b) a reação do  $\text{PbO}_{n2}$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formando sulfatos básicos de chumbo. O ponto exato em que um processo termina e o outro começa ainda não está totalmente definido e estudos nesse sentido deverão ser realizados. O que está claro é que ambos os processos diminuem a invertibilidade da descarga e por isso serão analisados dentro do que foi chamada de 2ª etapa. Há condições em que, aparentemente, somente a mudança estequiométrica ocorre ( $\text{PbO}_{n1}$  resultando em  $\text{PbO}_{n2}$ ), o que permite que ela seja analisada a parte. Isso será tratado na seção 5.1.2.1. Nas demais seções, 5.1.2.2 e 5.1.2.3, ambos os processos serão analisados em uma discussão sobre a 2ª etapa como um todo.

#### 5.1.2.1 – Mudança estequiométrica do $\text{PbO}_{n1}$ e a formação de um produto mais resistivo

A FIGURA 5.17 mostra varreduras catódicas (até diferentes valores de  $E_{\lambda}$ )/anódicas/catódicas, sempre a 10  $\text{mV s}^{-1}$ , para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Uma ampliação na região dos picos anódicos é mostrada na FIGURA 5.18. A reprodutibilidade das voltametrias pode ser constatada através do pico  $c_1$ . Além do tratamento em  $E_{\text{trat}}$ , em alguns casos, ciclos extras de estabilização (FIGURA 4.25) foram necessários para recuperação da estabilidade da superfície. Quanto menor o valor de  $E_{\lambda}$ , mais ciclos eram necessários. Quando a varredura catódica vai até o potencial de +0,90 V (voltamograma em verde), há a presença de apenas um pico anódico ( $a_1$ ) e que está relacionado à oxidação do produto da 1ª etapa  $\text{PbO}_{n1}$  a  $\text{PbO}_2$ , conforme discutido em seções anteriores. Por outro lado,

quando a varredura catódica vai além de +0,90 V (voltamogramas rosa, azul, vermelho e preto), um segundo pico anódico ( $a_2$ ) surge na varredura anódica subsequente, indicando a existência de outro processo abaixo de +0,90 V. Quanto menor era o potencial mínimo  $E_{\lambda-}$ , maior era o pico  $a_2$  bem como maior era o deslocamento dos picos  $a_1$  e  $a_2$  para valores mais anódicos (o deslocamento é maior para o pico  $a_2$  que para o pico  $a_1$ ).

Esse deslocamento indica uma necessidade de sobrepotencial maior para que a corrente comece a circular. Dessa forma, pode-se afirmar que o produto formado possui uma resistividade maior que o da 1ª etapa. Acontece que, assim como ocorre para a 1ª etapa, o campo elétrico que está sendo aplicado impede a entrada de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , logo o produto não pode ser um sulfato. É razoável se pensar em outro tipo de óxido de chumbo, pois, como mostrado na seção 2.1.2, os óxidos de chumbo  $\text{PbO}_n$  podem existir em diversas estequiometrias, com “n” variando entre 1 e 2<sup>81</sup>. De fato, uma mudança de estequiometria é compatível com as pequenas correntes catódicas envolvidas durante as voltametrias na região de potencial entre -0,35 e +0,90 V. Conforme mostrado por PAVLOV<sup>18</sup> (FIGURA 2.3), a resistividade elétrica dos  $\text{PbO}_n$  é dependente do valor de “n”. Os óxidos apresentam um caráter condutivo quando  $1,5 \leq n < 2$  e resistivo quando  $1 \leq n < 1,5$ . Dessa forma, em relação ao sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol L<sup>-1</sup>, propõe-se que o produto da 1ª etapa seja o  $\text{PbO}_{n_1}$ , em que  $1,5 \leq n_1 < 2$ . O  $\text{PbO}_{n_1}$ , por uma mudança de estequiometrias, se transforma no  $\text{PbO}_{n_2}$  com  $1 \leq n_2 < 1,5$ .

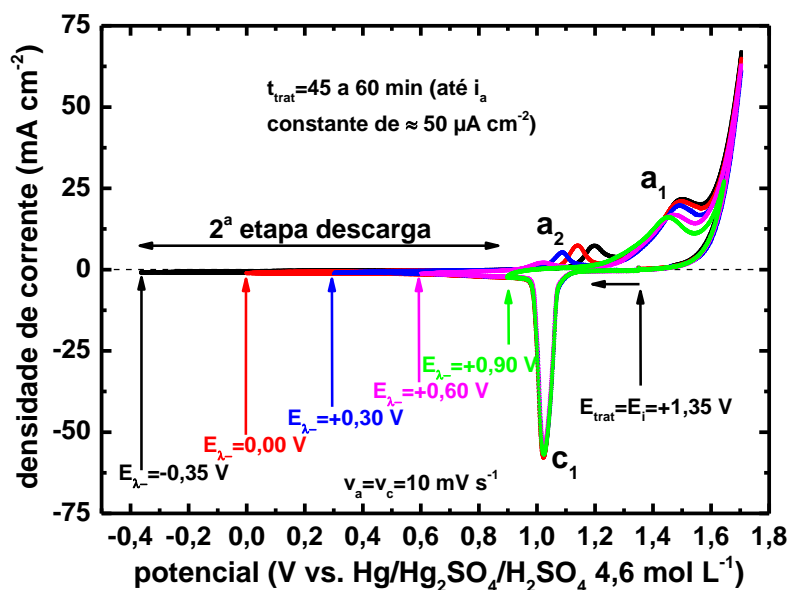


FIGURA 5.17 – Varreduras catódicas (até diferentes valores de  $E_{\lambda^-}$ )/anódicas/catódicas, a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Região dos picos anódicos encontra-se ampliada na FIGURA 5.18. Reprodutibilidade pode ser constatada através do pico  $c_1$ . Além do tratamento em  $E_{\text{trat}}$ , ciclos extras de estabilização foram necessários para recuperação da estabilidade da superfície. ET tipo 1 (lateral).  $t_{\text{trat}}$  = tempo de tratamento;  $E_{\text{trat}}$  = potencial de tratamento;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$  = potencial mínimo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

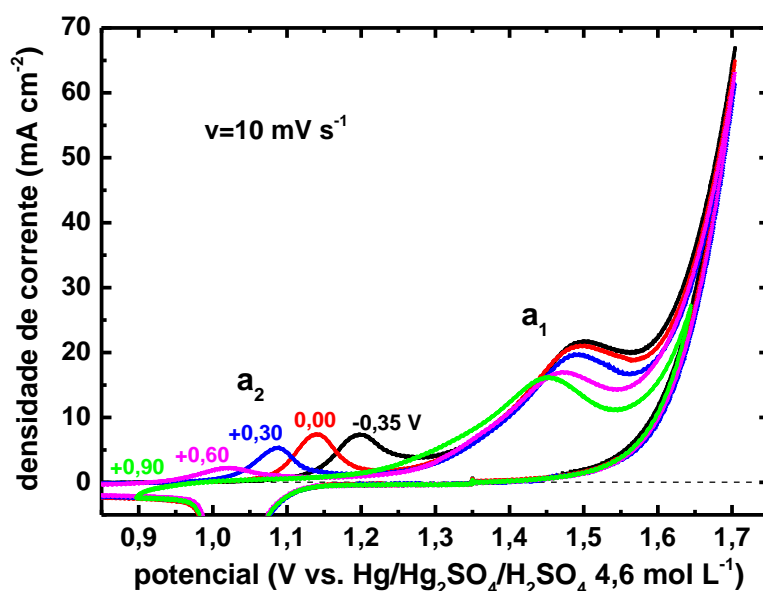


FIGURA 5.18 – Região dos picos anódicos da FIGURA 5.17 ampliada. Pico  $a_2$  só aparece para varreduras catódicas que vão além de  $+0,90 \text{ V}$ .  $v$  = velocidade de varredura. ET tipo 1 (lateral). Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .



A formação de um produto de alta resistividade ( $\text{PbO}_{n2}$ ) também pode ser analisada através da FIGURA 5.19, além das dificuldades na invertibilidade que começam a surgir quando o  $\text{PbO}_{n2}$  se forma. Tal figura mostra varreduras catódicas (até  $E_{\lambda-}$  de  $-0,35 \text{ V}$ )/anódicas/catódicas, sempre a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , mantendo-se o eletrodo potenciostatizado em  $E_{\lambda-}$  por diferentes tempos, antes da varredura anódica. Os picos anódicos são mostrados em maiores detalhes na FIGURA 5.20. A reprodutibilidade das voltametrias pode ser constatada através do pico  $c_1$ . Além do tratamento em  $E_{\text{trat}}$ , em alguns casos, ciclos extras de estabilização (FIGURA 4.25) foram necessários para recuperação da estabilidade da superfície. Quanto mais tempo o eletrodo foi mantido em  $E_{\lambda-}$ , mais ciclos foram necessários. Observa-se que a manutenção prolongada do eletrodo em  $-0,35 \text{ V}$  resulta em um deslocamento dos picos anódicos para maiores valores de potencial, a ponto de deslocar, inclusive, o desprendimento de  $\text{O}_2$  para valores mais anódicos. Analogamente ao discutido anteriormente, a manutenção do eletrodo em  $E_{\lambda-}$  permite que uma maior quantidade de  $\text{PbO}_{n1}$  (menor resistividade) se transforme em  $\text{PbO}_{n2}$  (maior resistividade). Para as medidas de 0, 2 e 10 min de manutenção em  $-0,35 \text{ V}$  (curvas em preto, vermelho e azul, respectivamente), o  $\text{PbO}_{n2}$  formado acaba por deslocar apenas os picos anódicos, sem interferir consideravelmente no desprendimento de  $\text{O}_2$  e fazendo com que a varredura anódica apresente correntes maiores que a catódica subsequente (corrente retorna por baixo, conforme indicam as setas). Já para as medidas em rosa e verde (25 e 60 min em  $E_{\lambda-}$ , respectivamente), a quantidade de  $\text{PbO}_{n2}$  formado é maior e desloca o desprendimento de  $\text{O}_2$  para valores mais anódicos. O deslocamento é de cerca de  $50 \text{ mV}$  para o voltamograma em rosa e  $200 \text{ mV}$  para o voltamograma em verde. Isso faz com que a corrente durante a varredura anódica seja menor que a corrente durante a varredura catódica subsequente (corrente volta por cima após inversão no potencial máximo de varredura, indicado pelas setas). Uma maior necessidade de sobrepotencial anódico aponta para uma maior dificuldade na invertibilidade da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  quando o  $\text{PbO}_{n2}$  se forma.

A superfície do eletrodo de trabalho foi filmada durante a varredura anódica/catódica após a manutenção do eletrodo em  $-0,35 \text{ V}$  por 60 min (voltamograma em verde na FIGURA 5.19). Quadros foram capturados em diferentes momentos da voltametria durante o desprendimento de  $\text{O}_2$ . Os pontos em

verde escuro na FIGURA 5.20 indicam os momentos em que os quadros mostrados na FIGURA 5.21 foram capturados. Inicialmente, nos pontos “a” e “b”, não há formação de bolhas sobre a superfície do eletrodo. O desprendimento de  $O_2$  pode ser notada a partir do quadro “c”, principalmente em alguns pontos do lado esquerdo desse quadro. Nos quadros seguintes, de “d” até “g”, é possível ver que o desprendimento de  $O_2$  não ocorre por toda a superfície, mas sim em apenas alguns pontos, provavelmente pontos de menor resistividade. O número de sítios de desprendimento de  $O_2$  vai aumentando conforme o sobrepotencial anódico também aumenta. No ponto “h”, apesar do sobrepotencial anódico menor (em relação ao ponto “g”), a densidade de corrente de  $O_2$  é maior, o que indica que durante o desprendimento gasoso, paralelamente, a resistividade do produto da descarga diminui, provavelmente devido à sua oxidação a  $PbO_2$ . No entanto, ainda se observa que as bolhas não estão uniformemente espalhadas pela superfície do eletrodo. Por fim, no ponto “i” o desprendimento parece ocorrer por toda a superfície do eletrodo. A partir desse ponto a corrente volta, ao que parece, pela curva de desprendimento de  $O_2$  como se não houvesse filmes resistivos sobre a superfície do eletrodo. Vale destacar que as bolhas de  $O_2$  parecem não se unir com facilidade, formando uma espécie de espuma.

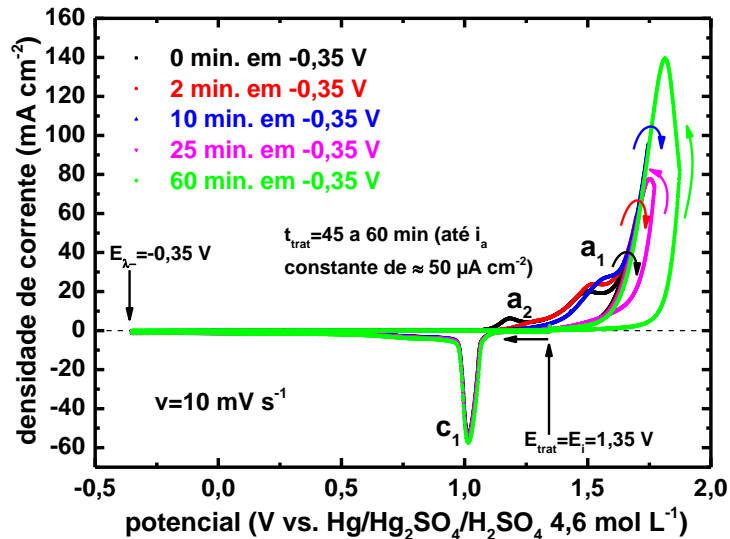


FIGURA 5.19 – Varreduras catódicas (até  $E_{\lambda} = -0,35 \text{ V}$ )/anódicas/catódicas, sempre a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , mantendo-se o eletrodo em  $E_{\lambda}$  por diferentes tempos, antes da varredura anódica. Região dos picos anódicos encontra-se ampliada na FIGURA 5.20. Reprodutibilidade pode ser constatada através do pico  $c_1$ . Além do tratamento em  $E_{\text{trat}}$ , ciclos extras de estabilização foram necessários para recuperação da estabilidade da superfície. ET tipo 1 (lateral).  $t_{\text{trat}}$  = tempo de tratamento;  $E_{\text{trat}}$  = potencial de tratamento;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda}$  = potencial mínimo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $i_a$  = densidade de corrente anódica. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

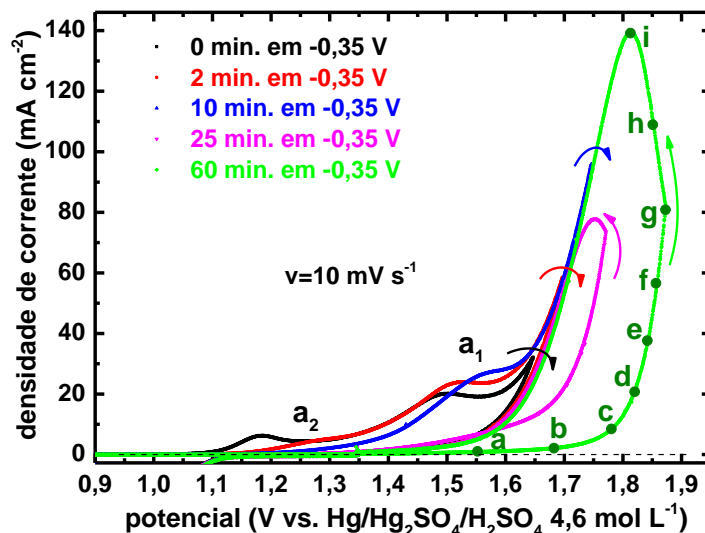


FIGURA 5.20 – Região dos picos anódicos da FIGURA 5.21 ampliada. As setas indicam o sentido da voltametria. Os pontos assinalados em verde escuro indicam o momento em que os quadros mostrados na FIGURA 5.21 foram capturados. ET tipo 1 (lateral).  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

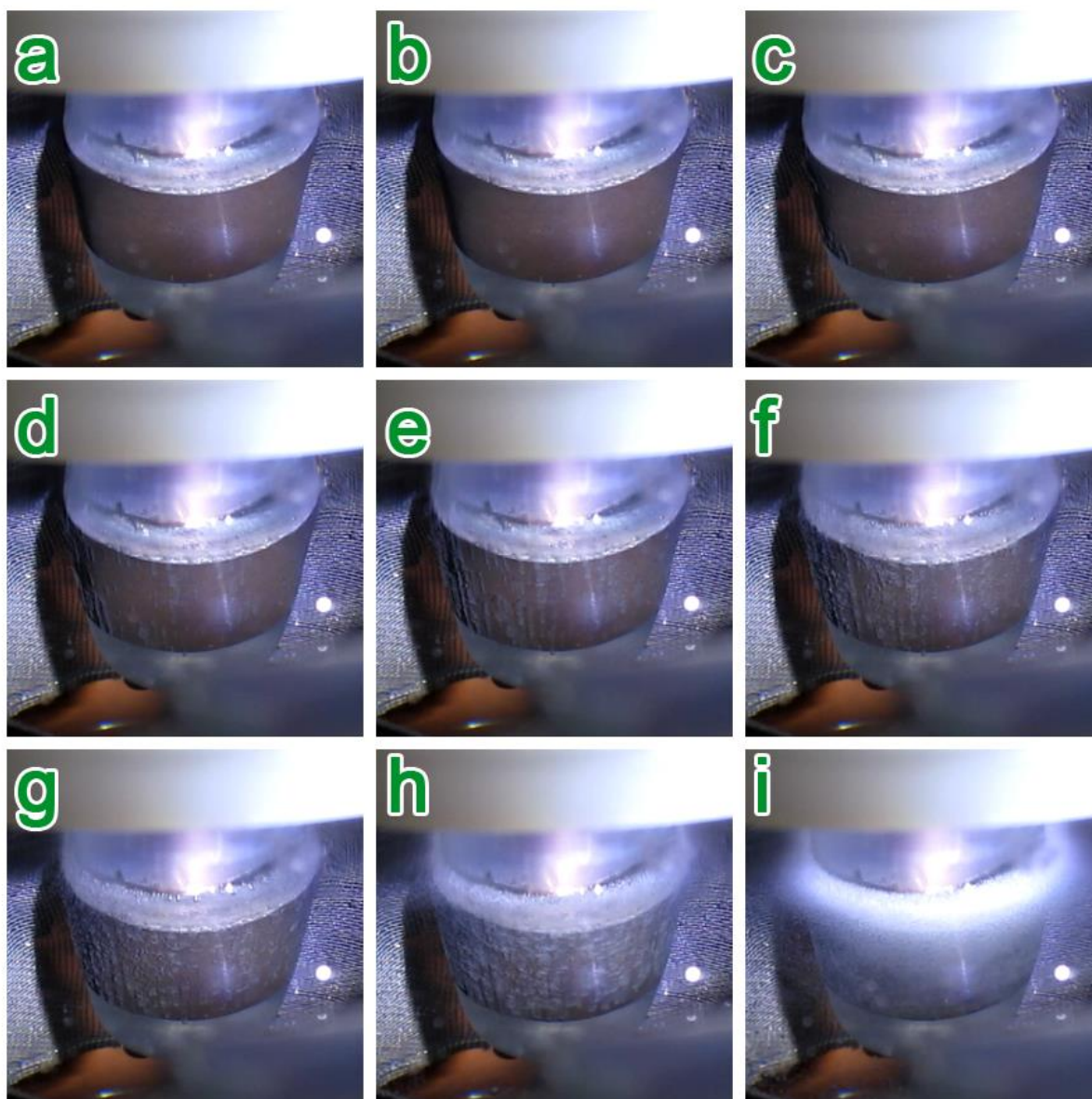


FIGURA 5.21 – Quadros capturados da filmagem da superfície do eletrodo de trabalho durante varredura anódica/catódica após manutenção do eletrodo em  $-0,35$  V por 60 min (voltamograma em verde da FIGURA 5.19). As letras correspondem aos pontos mostrados na FIGURA 5.20. ET tipo 1 (lateral).

## 5.1.2.2 – 2ª etapa da descarga analisada através de medidas de OCP

### 5.1.2.2.1 – Considerações para interpretação de medidas de OCP

Para a presente tese, se desenvolveram interpretações dos resultados das medidas de OCP baseados no desenvolvimento em andamento da Teoria dos Sistemas Dinâmicos<sup>82,83</sup> aplicada aos fenômenos eletroquímicos. Esta teoria não será aqui desenvolvida, mas se utilizarão alguns de seus conceitos fundamentais para explicar os resultados de OCP, em particular o conceito de “atrator” e seu papel em tais resultados. A seguir estão algumas considerações iniciais que foram elaboradas para entendimento das medidas de OCP que serão apresentadas.

As medidas de *Open Circuit Potential* (OCP) (também denominadas potencial de circuito aberto ou potencial livre) são medidas de potencial (E) em função do tempo (t) durante as quais os eletrodos não são perturbados externamente. Elas devem ser realizadas a partir de uma determinada condição estacionária inicial e, portanto, a partir de um potencial inicial  $E_i$ . Essa condição inicial é obtida após uma perturbação capaz de gerar um estado estacionário inicial do eletrodo (por exemplo, um eletrodo de  $PbO_2$  descarregado voltametricamente a  $10\text{ mV s}^{-1}$  até o final da 1ª etapa em  $H_2SO_4\ 4,6\text{ mol L}^{-1}$  terá um potencial inicial  $E_i$  de cerca de  $+0,90\text{ V vs. Hg/Hg}_2SO_4/H_2SO_4\ 4,6\text{ mol L}^{-1}$ ). Elas permitem, a partir da evolução de E com o tempo, observar a evolução do sistema na direção de um potencial (ou região de potenciais) que corresponda a um mínimo de energia livre do sistema.

Através da presença de certas características nessas evoluções (chamadas de trajetórias na Teoria dos Sistemas Dinâmicos), as medidas de OCP são capazes de detectar fenômenos não necessariamente observáveis por outras técnicas. Por exemplo, transformações que necessitam de tempos da ordem de h ou dias não serão observadas durante uma voltametria. Outra questão é que nessas outras técnicas (por exemplo cargas e descargas voltamétricas ou galvanostáticas) as medidas em si podem implicar perturbações capazes de modificar as características próprias do sistema. Por exemplo, numa descarga galvanostática, uma determinada passagem de corrente total é imposta ao eletrodo. O potencial irá

se manter em uma determinada região enquanto houver processos capazes de fornecer aquela determinada corrente. Para o sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ , a descarga se manterá na região de +1,1 V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ ) enquanto a reação  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}_{n_1} + [2(2 - n_1)]e^-$  conseguir fornecer a corrente determinada, evoluindo para uma região mais negativa de potencial ao final da 1ª etapa da descarga, de forma a ser mantida a condição galvanostática. Neste ponto, o eletrodo evoluirá até a 2ª etapa da descarga (mudança estequiométrica do filme de  $\text{PbO}_n$ ), etapa em que as reações correspondem a correntes muito menores que as da 1ª etapa da descarga. O potencial provavelmente diminuirá até uma região em que  $\text{Pb}^{2+}$  seja reduzido a Pb metálico ( $\approx -1,0$  V vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e a 2ª etapa da descarga não será detectada enquanto a perturbação galvanostática se manter. Isso é o que se observa em descargas de placas positivas, mesmo em regimes lentos (da ordem de 130 h). Ao fim do patamar de potencial na região de +1,1 V (após 130 h), o potencial cai e, após alguns minutos, evolui até a região de potenciais da placa negativa ( $\approx -1,0$  V) na qual volta a apresentar um novo patamar.

Os fenômenos observáveis durante as medidas de OCP podem se apresentar na forma de patamares (estados estacionários de E) ou mudanças de inclinação (estados transientes de E). Essas modificações da trajetória são, segundo a Teoria dos Sistemas Dinâmicos, provocadas pelos atratores. A força de um atrator será maior quanto maior for sua capacidade de desacelerar a evolução de potencial no tempo. Para o caso da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  e em OCP, a cada mudança de inclinação da trajetória de potencial, o atrator que mais influenciava as transformações no eletrodo perde força e/ou um novo atrator (associado a um novo conjunto de transformações) ganha força. A seguir serão explicados os dois elementos característicos da evolução de E em função do tempo: a) patamares e b) mudanças de inclinação.

A presença de patamares (caso “a”) pode ser explicada através da Teoria dos Potenciais Mistos<sup>64,84</sup>, desenvolvida para os processos de corrosão. Ela estabelece que, em um sistema eletrodo/solução no qual múltiplos processos de oxirredução possam ocorrer em um mesmo potencial, o eletrodo assumirá o potencial no qual a soma das correntes anódicas e catódicas for igual a zero (para uma medida de potencial de circuito aberto). A FIGURA 5.22 exemplifica esse

conceito, mostrando a dependência do OCP (assinalado como potencial misto  $E_M$ ), em 2 momentos distintos ( $t_1$  e  $t_2$ , em que  $t_2 > t_1$ ), para uma região de potencial na qual 2 reações de oxirredução ocorrem (I e II). O valor do potencial misto  $E_M$  é intermediário entre os potenciais de equilíbrio  $E_{eq,I}$  e  $E_{eq,II}$ . O valor de  $E_M$  depende das curvas  $i/E$  de cada um dos processos, as quais variam muito dependendo das propriedades da superfície e da solução<sup>64</sup>. Quando as características da superfície ou da solução se modificarem com o tempo, as curvas  $i/E$  também se modificarão. O atrator mais “forte” será aquele que apresentar a curva  $i/E$  com as maiores inclinações, ou seja, um pequeno sobrepotencial em relação ao  $E_{eq}$  resultará em uma alta corrente. Dessa forma, o valor de  $E_M$  será mais próximo do potencial de equilíbrio do atrator mais forte. À medida que um atrator “perde força” (curva  $i/E$  diminuiu a inclinação) e/ou outro atrator “ganha força” (curva  $i/E$  aumenta a inclinação), o valor de  $E_M$  muda em direção ao  $E_{eq}$  deste último. Portanto, numa medida de OCP, a duração de um patamar será proporcional ao tempo que o atrator se mantiver como o “mais forte”. Voltando à FIGURA 5.22, no tempo  $t_1$  (FIGURA 5.22a), o atrator I é mais forte que o II, fazendo com que a soma das correntes catódicas e anódicas seja nula na região mais próxima do potencial de equilíbrio do processo I. O valor de  $E_{M,t1}$  é mais próximo de  $E_{eq,I}$ . No tempo  $t_2$  (FIGURA 5.22b), as modificações da superfície e/ou da solução fizeram com que o atrator I perdesse força e o atrator II ganhasse força. Isso fez com que o valor de  $E_{M,t2}$  se deslocasse em direção ao potencial de equilíbrio do atrator que ganhou força, ou seja, em direção ao  $E_{eq,II}$ .

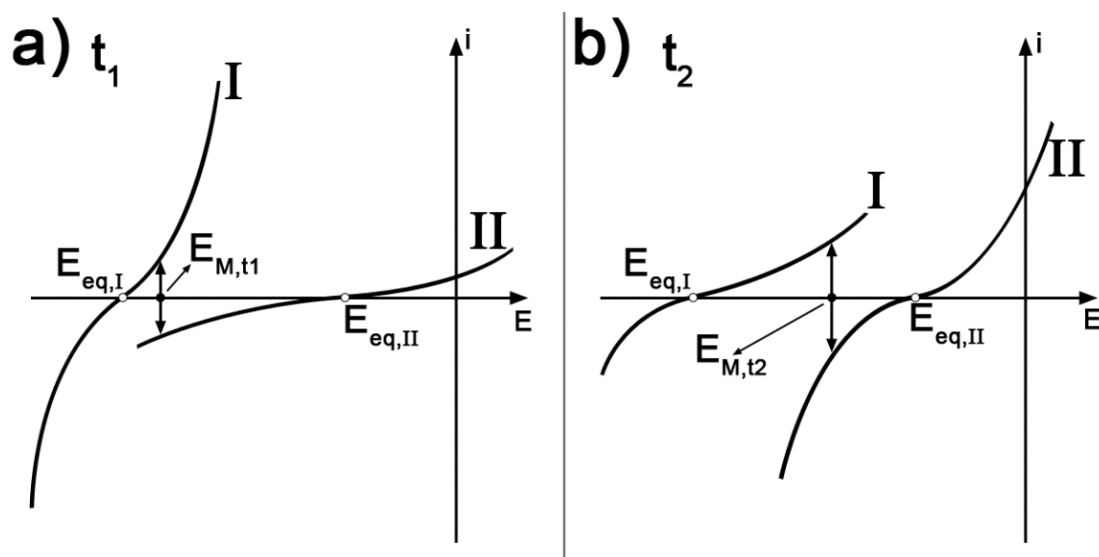


FIGURA 5.22 – Esquemática, durante medida de OCP, de curvas  $i/E$  de 2 processos (I e II) para 2 momentos distintos: a) tempo  $t_1$ ; b) tempo  $t_2$ ; em que  $t_2 > t_1$ . O potencial misto  $E_M$  que o eletrodo apresenta é aquele cuja soma das correntes anódicas e catódicas é igual a zero. Em  $t_1$ , a força do atrator I é maior que a força do atrator II. Em  $t_2$ , a força do atrator II é maior que a força do atrator I.  $E_{eq,I}$  = potencial de equilíbrio do processo I;  $E_{eq,II}$  = potencial de equilíbrio do processo II;  $E_{M,t1}$  = potencial misto (OCP) no tempo  $t_1$ ;  $E_{M,t2}$  = potencial misto (OCP) no tempo  $t_2$ ;  $E$  = potencial;  $i$  = densidade de corrente.

As mudanças de inclinação das trajetórias são outro tipo de modificação da evolução de  $E$  em função do tempo (caso “b” citado anteriormente). Tais mudanças podem ser separadas em duas categorias: as que ocorrem em tempos curtos e as que ocorrem em tempos longos.

As primeiras são as que ocorrem em tempos da ordem de segundos a alguns minutos. Podem ser explicadas como processos capacitivos que podem surgir a partir do acúmulo de cargas em uma interface, gerando uma variação de potencial interno. Por exemplo, para o caso das medidas de OCP que serão apresentadas na próxima seção, estes processos só aparecem no começo do OCP quando ocorre a despolarização da célula.

O segundo caso, envolvendo tempos longos, se faz mais importante para o entendimento das medidas de OCP, dados os tempos de duração dos experimentos a serem apresentados (da ordem de dias a anos). Este segundo caso envolve transformações que ocorrem em tempos da ordem de h a dias e está



relacionado às modificações, ocasionadas por reações químicas, na estrutura e composição química dos eletrodos. Como as transformações cinéticas a serem avaliadas ocorrem em eletrodos sólidos, os longos intervalos de tempo observados são justificados pelos fenômenos difusionais. A transformação de fases pode ocorrer através de uma reação entre espécies em solução e a fase cristalina na superfície do eletrodo, gerando uma nova fase, de composição química distinta da inicial. Durante uma medida de OCP, o eletrodo pode alcançar certos potenciais nos quais o material eletrodico, ou uma parte dele, pode perder sua estabilidade. Essa estabilidade pode estar ligada, por exemplo, à estequiometria do  $\text{PbO}_n$ . A partir de um determinado valor de “n”, o óxido perderia a estabilidade e poderia reagir com espécies em solução, gerando, portanto, a formação de uma nova fase, com  $n$  diminuindo de 2 a 1. Isso ocorreria inicialmente através da nucleação dessa nova fase que, à medida que cresce, dá origem a novas interfaces, as quais variam as diferenças de potencial interno, e resultam na mudança da trajetória do potencial em função do tempo durante uma medida de OCP.

Como assinalado anteriormente, durante uma medida de OCP, o potencial se dirige a um potencial final estacionário  $E_f^{\text{est}}$  que corresponde a um mínimo de energia livre do sistema para as condições estacionárias selecionadas (incluída a condição inicial). Este  $E_f^{\text{est}}$  pode ser justificado pela Teoria dos Potenciais Mistos. Conforme assinalado anteriormente, ela estabelece que, em uma medida de OCP, o eletrodo assumirá o potencial no qual a soma das correntes anódicas e catódicas for igual a zero. Este  $E$  será um potencial final estacionário  $E_f^{\text{est}}$  quando as correntes anódicas e catódicas passando pela interface eletrodo/solução não a modifiquem. Isso será satisfeito no caso em que as correntes não modifiquem (nos tempos das experiências) nem a superfície eletrodica, nem a solução em contato. Para essas condições, e pelo tempo das experiências, o  $E$  poderá ser considerado como um potencial estacionário final  $E_f^{\text{est}}$  característico para o sistema. Em corrosão este potencial é denominado “potencial livre de corrosão”.

### 5.1.2.2.2 – Medidas de OCP após descarga até o final da 1ª etapa

A FIGURA 5.23 mostra os 35 primeiros dias de uma medida de OCP após o eletrodo de  $\text{PbO}_2$  ser descarregado até o final da 1ª etapa em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . A descarga foi feita voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $+0,80 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), formando um filme de  $300 \text{ mC cm}^{-2}$ . O eletrodo foi mantido nesse potencial por cerca de 2 min antes de ser despolarizado e o OCP ter início. Paralelamente ao OCP, foram feitas medidas de EIS, as quais serão analisadas na próxima seção. Na FIGURA 5.23, 4 potenciais estão destacados e identificados com as letras “a”, “b”, “c” e “d”. O ponto “d” ( $-0,35 \text{ V}$ ) é o potencial estacionário final  $E_f^{\text{est}}$  do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  para essas condições iniciais (descarregado voltametricamente até o final da 1ª etapa). Entre o potencial inicial do OCP  $E_{i,\text{OCP}}$  de  $+0,80 \text{ V}$  e o  $E_f^{\text{est}}$ , os pontos “a”, “b” e “c” são atratores que desviam a trajetória de  $E$  em função de  $t$ . Cada um desses pontos será discutido a seguir.

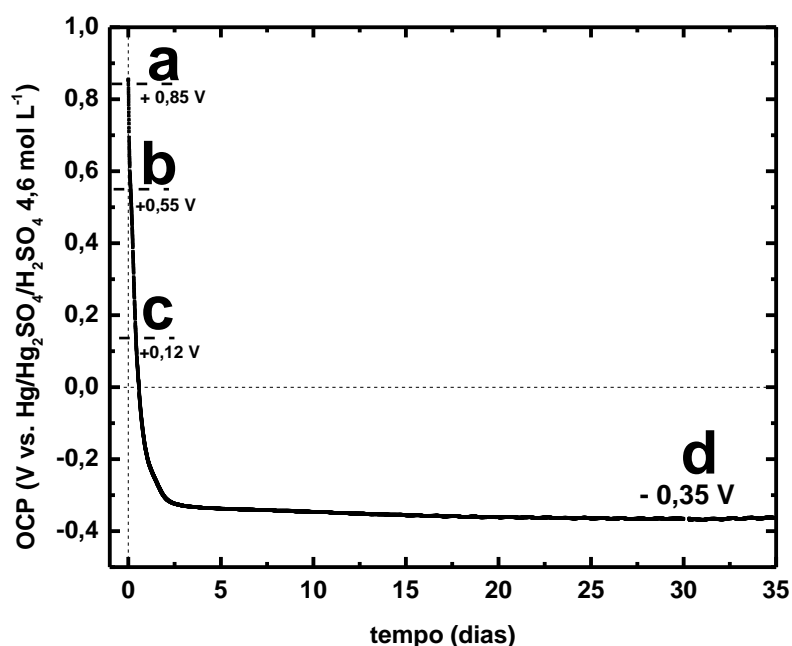


FIGURA 5.23 – 35 primeiros dias da medida de OCP após descarga voltamétrica até o final da 1ª etapa. A descarga foi feita voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $+0,80 \text{ V}$ . O eletrodo foi mantido nesse potencial por cerca de 2 min antes da medida de OCP ter início. As letras “a”, “b” e “c” indicam os potenciais dos atratores. A letra “d” indica o  $E_f^{\text{est}}$ . ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

A FIGURA 5.24 mostra a 1ª hora da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23. É possível ver com mais detalhes a região do atrator “a”. Nota-se que o atrator gera um patamar na trajetória de E/t no potencial de +0,85 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>). Por ser um patamar, deve estar relacionado a uma reação de oxirredução, conforme discutido na seção 5.1.2.2.1. Na verdade, está relacionado com o equilíbrio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Isso pôde ser confirmado através do experimento mostrado na FIGURA 5.25. Nota-se que o potencial de equilíbrio do eletrodo Pt/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> é +0,86 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>). De volta à FIGURA 5.24, bolhas de O<sub>2</sub> podem ficar retidas na superfície do eletrodo durante a necessária carga prévia a qualquer descarga. Por ser um eletrodo não poroso, esse atrator é “fraco”, pois apenas uma pequena quantidade de O<sub>2</sub> pode ficar retida na superfície. O resultado disso é que o atrator consegue reter o potencial nesse patamar por apenas alguns minutos, antes que o potencial continue sua queda em direção ao E<sub>f</sub><sup>est</sup>. Em uma placa industrial, uma maior quantidade de O<sub>2</sub> pode ficar retida (devido à estrutura porosa) e o atrator do equilíbrio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O é mais forte. Isso será mostrado com mais detalhes na seção 5.3.2.

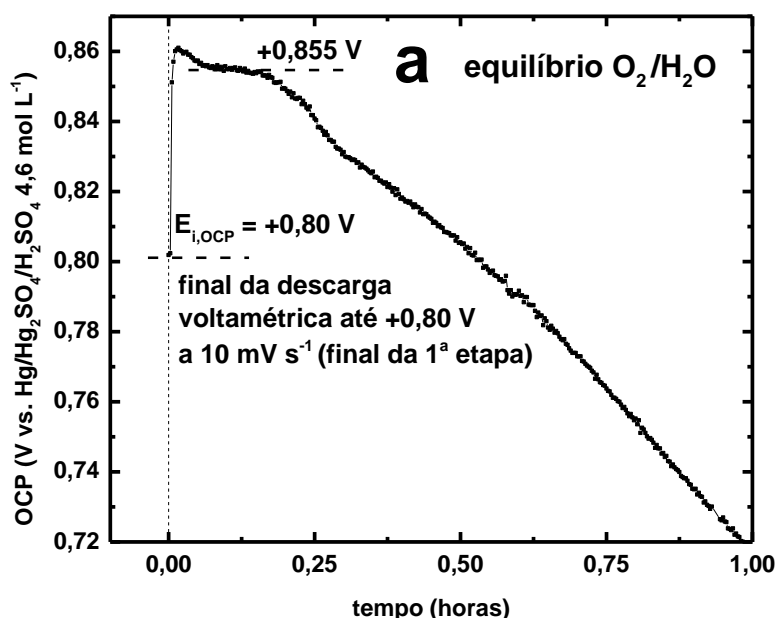


FIGURA 5.24 – 1ª hora da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23. E<sub>i,OCP</sub> (+0,80 V) é o potencial inicial do OCP. O patamar em +0,85 V, assinalado com a letra “a”, está relacionado com o atrator referente ao equilíbrio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

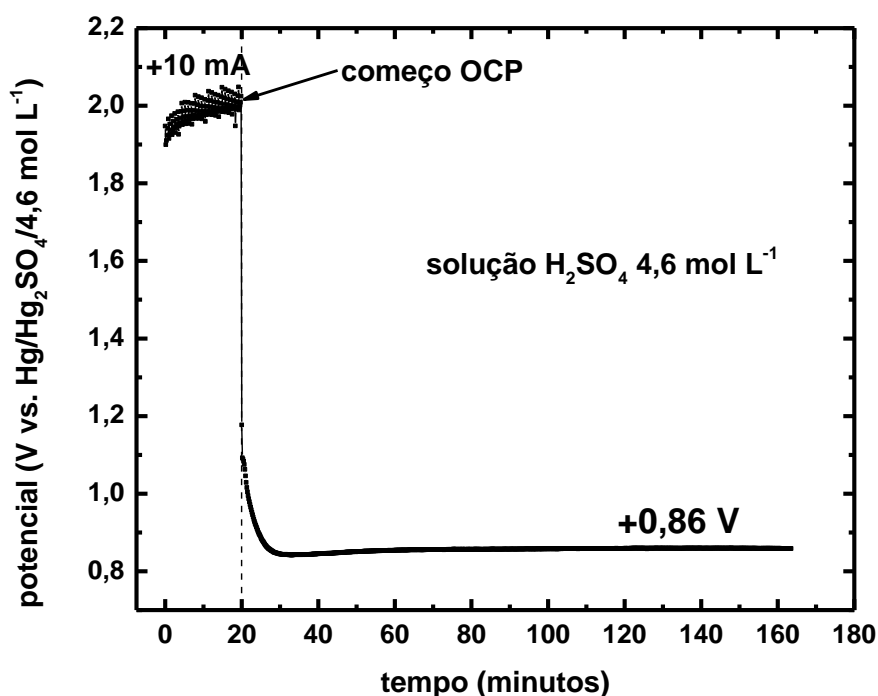


FIGURA 5.25 – Determinação do potencial de equilíbrio de um eletrodo de Pt/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. O eletrodo foi formado com uma corrente de desprendimento de O<sub>2</sub> de 10 mA. A linha tracejada indica o momento em que a célula foi despolarizada.

Continuando a evolução da curva E/t, após a região mostrada na FIGURA 5.24, 2 novos atratores aparecem durante a queda de E em direção ao E<sub>f</sub><sup>est</sup>. A FIGURA 5.26 mostra os atratores “b” e “c”. O ponto “b” (+0,55 V), por ser um patamar, estaria relacionado com um processo de oxirredução. Vale destacar que o patamar não é bem definido. Isso indicaria que o processo relacionado com o atrator “b” não envolve a passagem de grandes correntes. Isso é compatível com a transformação do PbO<sub>n1</sub> em PbO<sub>n2</sub>, visto que mudanças estequiométricas envolvem a passagem de pequenas correntes. Conforme visto nas voltametrias na seção 5.1.2.1, não há picos catódicos claros que indiquem a transformação de PbO<sub>n1</sub> em PbO<sub>n2</sub>. Em relação ao ponto “c” da FIGURA 5.26, este é um atrator que provoca apenas uma mudança na inclinação da curva E/t, sem formar um patamar. Conforme discutido na seção 5.1.2.2.1, uma mudança na inclinação está relacionada com o surgimento de uma nova fase através de uma reação química (e não de oxirredução). Conforme já assinalado, o caráter resistivo do PbO<sub>n2</sub> sugere que o

valor de “n<sub>2</sub>” esteja entre 1 e 1,5. Sabe-se que o PbO em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> forma sulfatos básicos (PbO.xPbSO<sub>4</sub>)<sup>17</sup>. Ao que parece, a estequiometria do PbO<sub>n</sub> formado parece chegar a um valor de “n” em que o óxido perderia sua estabilidade, acabando por reagir com a solução. Dessa forma, o atrator “c” poderia estar relacionado com a reação do PbO<sub>n2</sub> com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, formando sulfatos básicos, os quais seriam o produto final da descarga do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Se o produto final fosse PbSO<sub>4</sub>, o potencial final estacionário de descarga de um eletrodo de Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup> (placa negativa) deveria ser igual ao do sistema PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>, mas não é o que ocorre. Estudos nesse sentido estão sendo feitos, mas ainda não foram finalizados. Os resultados obtidos de EIS são compatíveis com as afirmações relacionadas aos atratores “b” e “c” e serão apresentados na seção 5.1.2.3.

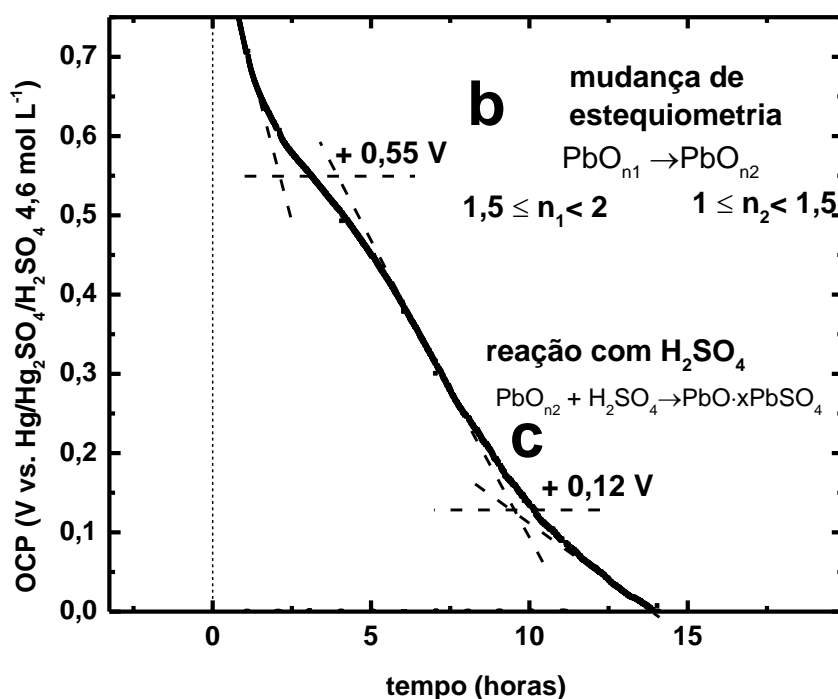


FIGURA 5.26 – Região dos atratores “b” e “c” da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23. O patamar em +0,55 V, assinalado com a letra “b”, estaria relacionado com o atrator referente à transformação de PbO<sub>n1</sub> em PbO<sub>n2</sub>. A mudança de inclinação no potencial de +0,12 V, assinalada com a letra “c”, estaria relacionado com o atrator referente à reação de PbO<sub>n2</sub> com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para formar sulfatos básicos. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

Após a trajetória de E em função de t passar pelas regiões de potencial dos atratores “a”, “b” e “c”, o potencial se estabiliza no ponto fixo de -0,35 V, referente ao ponto “d”. Esse é o potencial estacionário final  $E_f^{\text{est}}$  do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol L<sup>-1</sup> (para condições iniciais correspondentes), pois, conforme mostrado na FIGURA 5.27, encontra-se nesse valor há mais de 2 anos. Para que o potencial do ET permaneça constante por tanto tempo, as correntes anódicas e catódicas passando pela interface eletrodo/solução não podem modificar nem a superfície eletródica, nem a solução em contato. Portanto, nesse estado estacionário final do sistema, houve pleno desenvolvimento do produto final da 2ª etapa da descarga. Tais produtos devem ser algum tipo de sulfato básico.

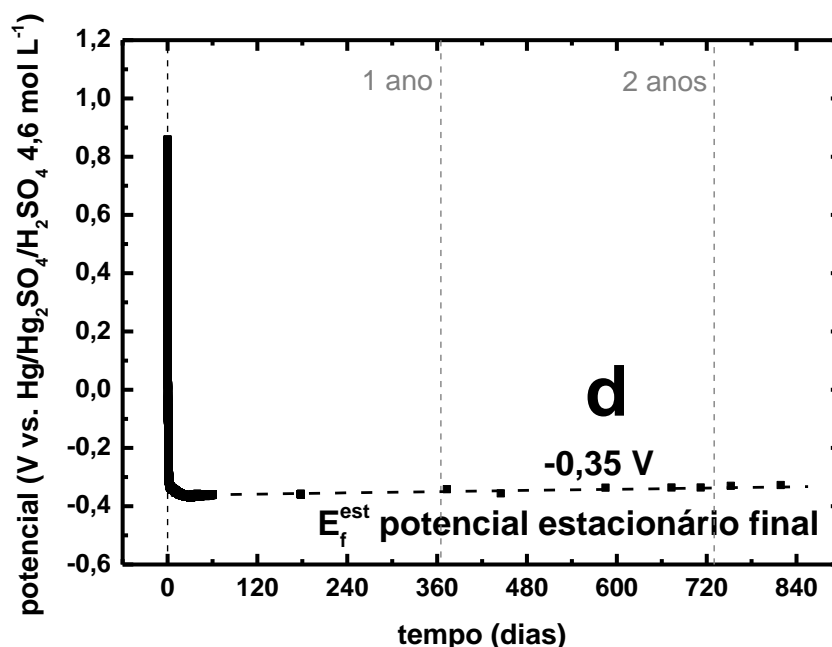


FIGURA 5.27 – 840 dias da medida de OCP descrita na FIGURA 5.23. Valor de -0,35 V é potencial estacionário final  $E_f^{\text{est}}$  do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol L<sup>-1</sup> para condições iniciais correspondentes. O eletrodo apresenta esse potencial há mais de 2 anos. Estado estacionário final do sistema, com pleno desenvolvimento dos produtos finais da descarga. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol L<sup>-1</sup>.

### 5.1.2.3 – Dificuldades de invertibilidade ao final da 2ª etapa da descarga

A medida de OCP discutida na seção anterior (FIGURA 5.23) foi acompanhada paralelamente através de EIS. As interpretações aqui apresentadas estão em estágio inicial e ficarão restritas à análise da variação da resistência de polarização  $R_p$  durante a trajetória de E em função de t. Para realização das medidas de impedância, polarizou-se o eletrodo no potencial que o mesmo apresentava em OCP. Fez-se então a varredura de frequências entre 10 kHz e 100 mHz (5 pontos por década) com perturbação potencioestática de 10 mV (rms). Integrou-se no mínimo 3 ciclos para cada frequência. O processo todo durou cerca de 3 min e o ET foi então deixado em OCP novamente, até a próxima medida de EIS. As curvas obtidas das medidas de impedância para os respectivos tempos de OCP podem ser observadas no Apêndice E.

A FIGURA 5.28 mostra a variação de potencial do ET durante a medida de OCP versus a  $R_p$  obtida a partir das medidas de EIS. Os potenciais assinalados pelas letras “b”, “c” e “d” na FIGURA 5.23 estão destacados na FIGURA 5.28. No começo da medida de OCP (+0,80 V), ou seja, ao final da 1ª etapa da descarga, a  $R_p$  é baixa ( $\approx 30 \Omega$ ), o que é compatível com o fato de que o  $PbO_{n1}$  teria um caráter condutor. A queda de potencial é acompanhada pelo aumento de  $R_p$ , em concordância com a transformação do  $PbO_{n1}$  em um óxido mais resistivo, o  $PbO_{n2}$ . Vale destacar que a inclinação da queda muda justo na região em que o atrator “b”, referente à transformação de  $PbO_{n1}$  em  $PbO_{n2}$ , gera um patamar na medida de OCP em +0,55 V (FIGURA 5.23). Após a mudança de inclinação, a curva E/ $R_p$  segue uma queda linear até que em aproximadamente +0,20 V o potencial cai a uma taxa maior que o aumento de  $R_p$ . Isso ocorre na região na qual ocorreria a reação do  $PbO_{n2}$  com a solução de  $H_2SO_4$ , formando sulfatos básicos (atrator “c” em +0,12 V). A formação de uma nova fase (sulfatos básicos) poderia causar uma mudança no potencial do ET, sem necessariamente provocar um grande aumento em  $R_p$ , ainda mais se o fenômeno de dirupção ocorrer. Em um filme dirupto, as linhas de corrente passam por entre as partículas do filme rompido, através da solução. Após essa queda, o potencial alcança a região do  $E_f^{est}$  (-0,35 V). Apesar do potencial não variar consideravelmente a partir desse ponto, o valor de  $R_p$  segue aumentando. Dados os

longos tempos de OCP, um fenômeno de dissolução/precipitação pode ocorrer, ocasionando uma recristalização do filme e aumentando o valor de  $R_p$ .

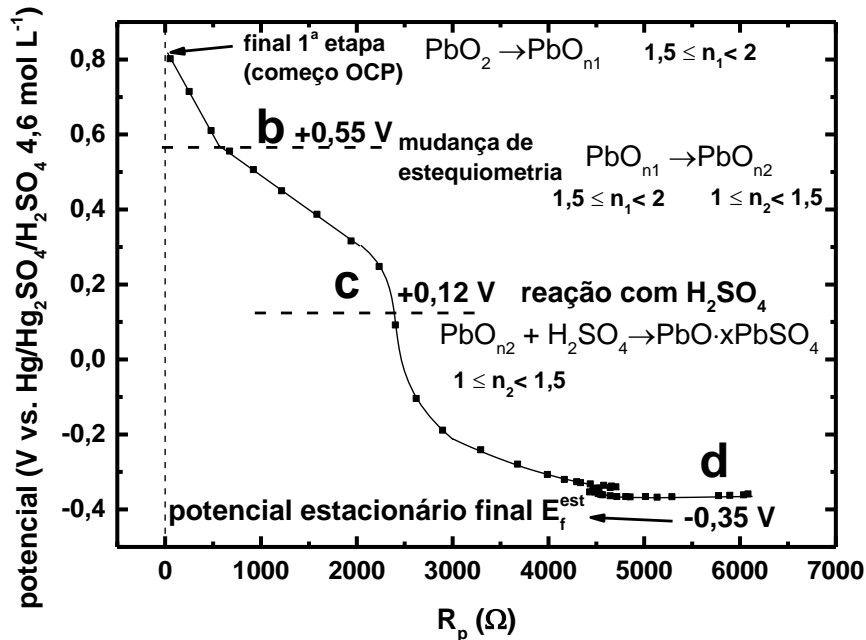


FIGURA 5.28 – Variação de potencial do ET durante medida de OCP (FIGURA 5.23) versus a resistência de polarização  $R_p$  obtida a partir das medidas de EIS (Apêndice E). OCP teve início após eletrodo ser descarregado voltametricamente até o final da 1ª etapa (+0,80 V). “b” e “c” indicam os potenciais dos atratores. “d” indica o  $E_f^{est}$ . ET tipo 2 (semiesfera). Solução de  $H_2SO_4$  4,6 mol L<sup>-1</sup>.

O aumento de  $R_p$  também pode ser analisado através da FIGURA 5.29 em que o valor de  $R_p$  é plotado em função do tempo de OCP. Vale destacar que, apesar dos potenciais em que a mudança de estequiometria (atrator “b”) e a reação com  $H_2SO_4$  (atrator “c”) terem sido definidos, ambas as transformações podem seguir ocorrendo paralelamente. Como mostrado, pela Teoria dos Potenciais Mistos, mais de um processo pode ocorrer para um mesmo potencial, desde que a soma de todas as correntes catódica e anódicas seja nula. Nota-se que o aumento mais acentuado de  $R_p$ , chegando a 4,5 kΩ, ocorre nos primeiros 2 dias de OCP, no tempo em que o valor de potencial leva para chegar à região do  $E_f^{est}$ . Nesse período, tanto a formação do  $PbO_{n_2}$  quanto a transformação deste em sulfatos básicos de chumbo podem ocasionar o aumento da resistência. Após 5 dias de OCP, o valor de  $R_p$  passa por uma leve queda e então volta a subir gradualmente durante os 50 dias



seguintes, chegando ao patamar de 6,1 k $\Omega$ , no qual permaneceu até 240 dias. A leve queda de  $R_p$  após 5 dias poderia ser resultado da dirupção e o aumento gradativo subsequente estaria relacionado à recristalização do filme dirupto. A resistividade dos produtos ao final da 2ª etapa pode ser estimada, conforme valores indicados na própria FIGURA 5.29. Sabendo-se que o eletrodo tinha 6,5 cm<sup>2</sup> e supondo um filme de espessura de 1  $\mu$ m, o valor da resistividade  $\rho$  seria 4.10<sup>8</sup>  $\Omega$  cm. Aqui se considera um filme mais espesso do que os calculados para os produtos da 1ª etapa, pois o tempo de descarga, para o presente caso, foi muito maior. A título de comparação, a resistividade elétrica do PbO é 10<sup>10</sup>  $\Omega$  cm (FIGURA 2.3)<sup>18</sup>.

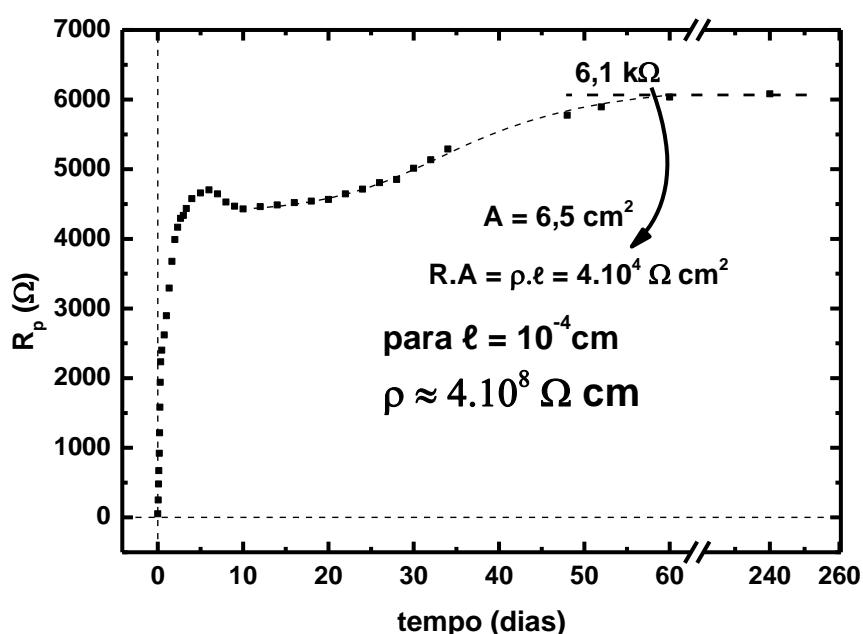


FIGURA 5.29 – Resistência de polarização  $R_p$  obtida a partir das medidas de EIS (Apêndice E) em função do tempo de medida de OCP (FIGURA 5.23). O OCP teve início após eletrodo ser descarregado voltametricamente até o final da 1ª etapa (+0,80 V). R = resistência; A = área;  $\rho$  = resistividade;  $\ell$  = espessura do filme. ET tipo 2 (semiesfera). Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

Voltametrias na região do  $E_f^{\text{est}}$ , após o ET ser descarregado até o final da 2ª etapa, também indicam um produto de alta resistividade, conforme FIGURA 5.30. Antes da medida, o eletrodo foi descarregado através de uma varredura catódica a 10 mV s<sup>-1</sup> até -0,35 V no qual foi mantido por 60 min. O eletrodo foi então deixado em OCP durante 30 dias. O potencial alcançou o  $E_f^{\text{est}}$  (-0,33 V) em

aproximadamente 48 h no qual se manteve pelos 28 dias seguintes. Vale destacar que o valor de  $E_f^{est}$  vai depender das condições iniciais do sistema, sendo que pequenas diferenças foram observadas, mas os valores sempre foram entre -0,32 V e -0,36 V. Após os 30 dias de OCP, foram feitas as varreduras mostradas na FIGURA 5.30. A relação  $i/E$  é aproximadamente linear. A partir da inclinação obtida, é possível estimar a resistividade dos produtos ao final da 2ª etapa, conforme cálculos mostrados na própria figura. Para calcular o valor da resistividade, estimou-se uma espessura de filme de 1  $\mu\text{m}$ , assim como o assinalado no parágrafo anterior. O valor obtido para a resistividade foi de aproximadamente  $2 \cdot 10^9 \Omega \text{ cm}$ , da mesma ordem de grandeza da resistividade calculada pelas medidas de EIS (FIGURA 5.29). Conforme assinalado anteriormente, a resistividade do  $\text{PbO}$  é  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  (FIGURA 2.3)<sup>18</sup>.

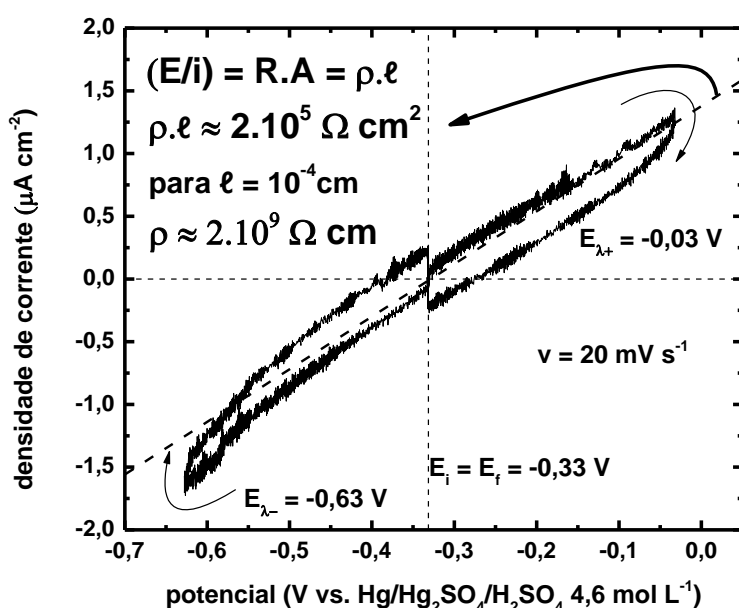
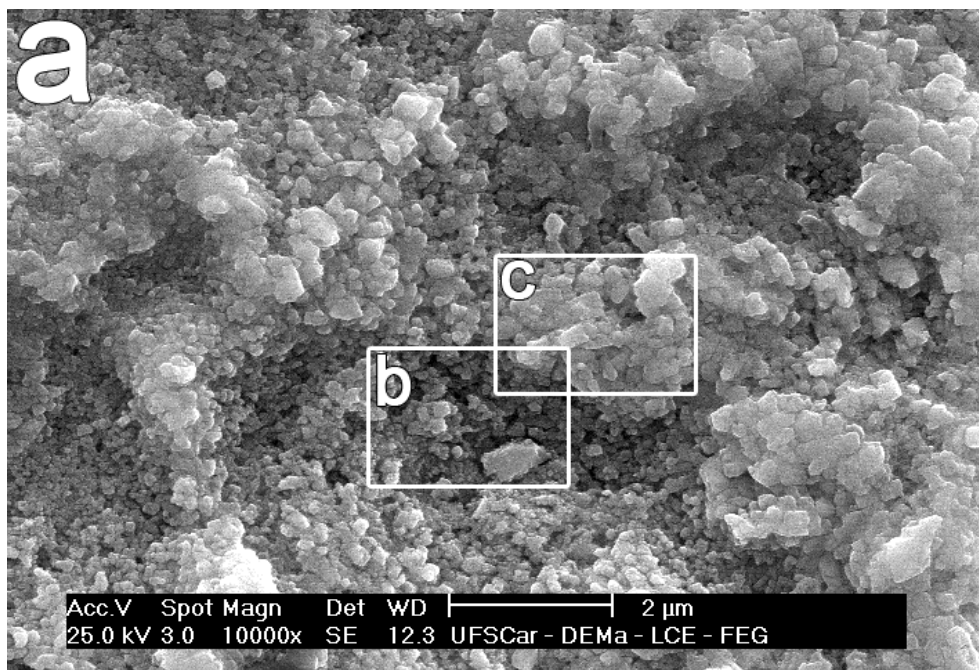


FIGURA 5.30 – Voltametrias ao redor de -0,33 V de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  descarregado até o final da 2ª etapa. Descarga feita através de varredura catódica a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até -0,35 V no qual o eletrodo foi mantido por 60 min. O eletrodo foi então deixado em OCP durante 30 dias. O potencial chegou ao  $E_f^{est}$  (-0,33 V) em cerca de 48 h no qual se manteve pelos 28 dias seguintes. ET tipo 1 (lateral).  $E_i$  = potencial inicial;  $E_f$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura;  $E$  = potencial;  $i$  = densidade de corrente;  $R$  = resistência;  $A$  = área;  $\rho$  = resistividade;  $l$  = espessura do filme. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A superfície de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  descarregado até o final da 2ª etapa em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  foi observada via MEV e encontra-se na FIGURA 5.31. A descarga foi feita voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  de  $+1,35 \text{ V}$  até  $-0,35 \text{ V}$ , no qual foi mantido por 1 h. Portanto, houve a formação de  $\text{PbO}_{n1}$  seguida pela mudança estequiométrica a  $\text{PbO}_{n2}$ . O eletrodo foi então deixado em OCP por 60 h para que o  $\text{PbO}_{n2}$  pudesse reagir com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e formar sulfatos básicos e assim chegar até o  $E_f^{\text{est}}$  ( $-0,34 \text{ V}$ ), potencial ao final da 2ª etapa da descarga. Conforme observado na FIGURA 5.31, a morfologia em nada se parece com a observada quando o eletrodo é descarregado até o final da 1ª etapa (FIGURA 5.4). Como os sulfatos de chumbo têm um volume molar (por mol de Pb) cerca de duas vezes maior que o  $\text{PbO}$ , é bem provável que o fenômeno de dirupção tenha ocorrido. As estruturas formadas provavelmente são resultado de um processo de dirupção seguido pela recristalização das partículas do filme rompido via dissolução/precipitação. Dados os longos períodos necessários para que o  $E_f^{\text{est}}$  seja alcançado, há tempo hábil para que os lentos processos de dissolução/precipitação ocorram. As estruturas formadas e a alta resistividade dos produtos devem ser os principais fatores no que diz respeito à dificuldade de invertibilidade da 2ª etapa da descarga.



*Figura continua na próxima página.*

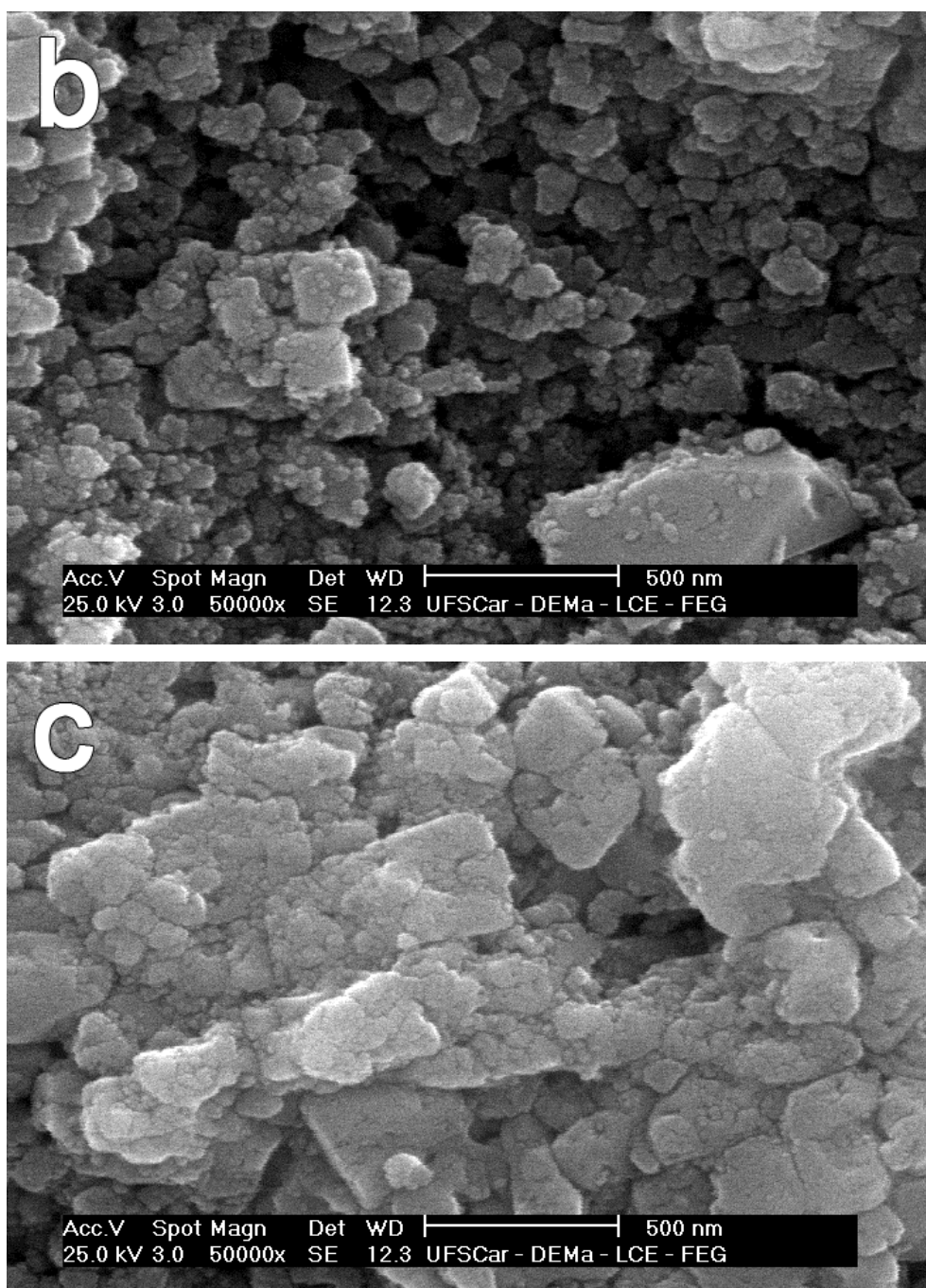


FIGURA 5.31 – Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  descarregado até o potencial estacionário final  $E_f^{\text{est}}$  (-0,34 V) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  (até o final da 2ª etapa). A descarga foi feita voltametricamente a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até -0,35 V, no qual foi mantido por 1 h. O eletrodo foi então deixado em OCP por 60 h. Eletrodo lavado por 5 min em água corrente, limpo com algodão úmido, lavado com água destilada e seco com  $\text{N}_2$  gasoso. Amostra recoberta com ouro. Mantido em atmosfera de  $\text{N}_2$  até observação por MEV. a) magnificação de 10.000x; b) magnificação de 50.000x; c) magnificação também de 50.000x.

As dificuldades para invertibilidade da descarga, quando essa alcança o final da 2ª etapa, ficam claras através da FIGURA 5.32. Tal figura mostra uma voltametria anódica a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  após o eletrodo de  $\text{PbO}_2$  ser descarregado até o final da 2ª etapa. Essa descarga foi feita através de uma varredura catódica a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $-0,35 \text{ V}$  no qual o eletrodo foi mantido por 60 min. O eletrodo foi então deixado em OCP até atingir o  $E_f^{\text{est}}$  de  $-0,34 \text{ V}$  (cerca de 48 h). Somente então foi feita a varredura anódica mostrada na FIGURA 5.32. Nota-se o desaparecimento dos picos anódicos na região de desprendimento de  $\text{O}_2$ . Quando a descarga vai até a região da 1ª etapa, o desprendimento de  $\text{O}_2$  começa em torno de  $+1,40 \text{ V}$ . Para esse caso, a subida da corrente começa em  $+2,30 \text{ V}$ , um aumento no sobrepotencial de quase  $1 \text{ V}$ . Isso está em concordância com o grande aumento na resistividade dos produtos formados nessa etapa. Portanto, a FIGURA 5.32 é uma mostra das dificuldades na invertibilidade da 2ª etapa da descarga dado o aumento de sobrepotencial necessário para que a corrente comece a circular pelo eletrodo.

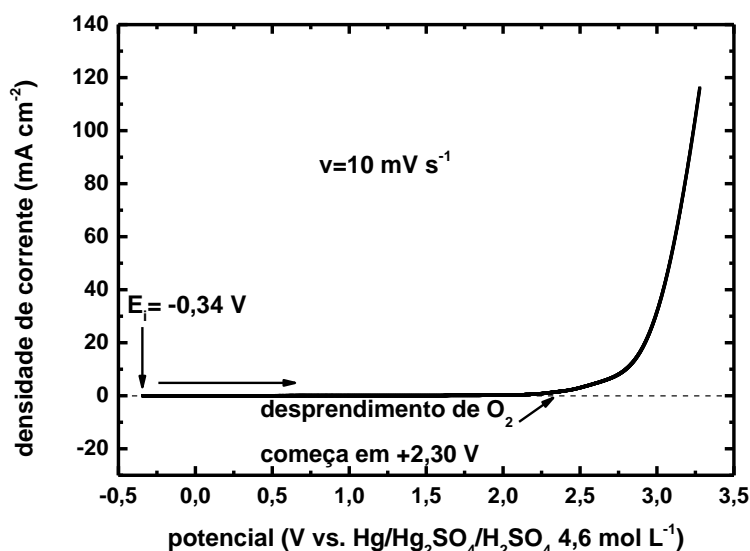


FIGURA 5.32 – Voltametria anódica após eletrodo de  $\text{PbO}_2$  ser descarregado até o final da 2ª etapa. Descarga feita através de varredura catódica a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $-0,35 \text{ V}$  no qual o eletrodo foi mantido por 60 min. O eletrodo foi então deixado em OCP até o potencial se voltar constante e  $\approx -0,35 \text{ V}$  (cerca de 48 h). Somente então foi feita a varredura anódica. ET tipo 1 (lateral).  $E_i$  = potencial inicial;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 5.2 – Eletrodo poroso ideal

Os eletrodos porosos ideais seguiram o esquema mostrado na FIGURA 4.4 (com 7 furos de 0,15 cm de diâmetro por 1,0 cm de profundidade em um cilindro com diâmetro de 1,40 cm). O preparo desses eletrodos foi realizado seguindo os mesmos métodos usados para eletrodos não porosos, incluindo a etapa de estabilização voltamétrica/potenciostática, apresentando uma reprodutibilidade também da ordem de  $\pm 2\%$  (antes de toda voltametria, as bolhas foram removidas dos poros para que o  $\text{PbO}_2$  pudesse se formar e ser estabilizado por toda a superfície). Somente a etapa de limpeza com algodão não foi realizada pelas dificuldades para limpar o interior dos furos, mas como mostrado na FIGURA 4.29, a limpeza ou não com algodão não influencia consideravelmente as medidas eletroquímicas. Todos os potenciais apresentados nessa seção foram medidos vs. o ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### 5.2.1 – 2ª etapa da descarga analisada através de medidas de OCP

Assim como mostrado para eletrodos não porosos, a 2ª etapa da descarga em eletrodos porosos ideais foi analisada via medidas de OCP. Após o eletrodo de  $\text{PbO}_2$  ser estabilizado, os 7 poros foram preenchidos com bolhas de  $\text{O}_2$ . Fez-se então uma descarga galvanostática a  $20 \mu\text{A cm}^{-2}$  que durou 12 h, resultando num filme de  $865 \text{ mC cm}^{-2}$ . O potencial de corte foi de +0,80 V. Somente então teve início a medida de OCP mostrada na FIGURA 5.33. Apesar da descarga ser galvanostática e muito mais lenta, os mesmos atratores da FIGURA 5.23 podem ser vistos aqui (“a”, “b” e “c”), bem como o  $E_f^{\text{est}}$  (ponto “d”). Os valores não são exatamente os mesmos observados anteriormente, mas as diferenças são de no máximo 30 mV e provavelmente estão relacionadas às diferentes condições iniciais antes da medida de OCP. A FIGURA 5.34 mostra a região do atrator “a”. Assim como assinalado anteriormente, tal atrator está relacionado com o equilíbrio  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Apesar dos poros estarem preenchidos com  $\text{O}_2$ , a área em que a reação  $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  ocorre é pequena e a reação é lenta, ou seja, o atrator “a” não é forte o suficiente para reter a queda de potencial por muito tempo. A FIGURA 5.35 mostra a região dos atratores “b” e “c”. Assim como no caso de eletrodos não porosos, o atrator “b”

gera um patamar e estaria relacionado à transformação do  $\text{PbO}_{n1}$  em  $\text{PbO}_{n2}$ . Por sua vez, o atrator “c” gera uma mudança na inclinação da curva E por t e estaria ligado à reação do  $\text{PbO}_{n2}$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resultando em sulfatos básicos de chumbo.

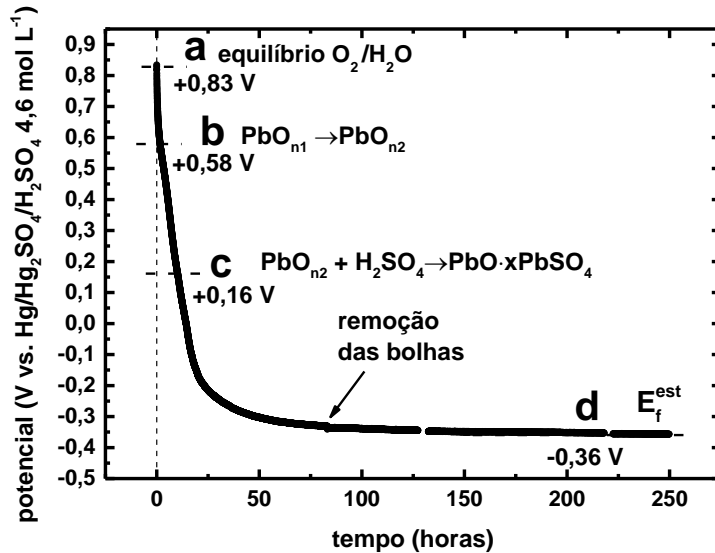


FIGURA 5.33 – Medida de OCP após descarga galvanostática até o final da 1ª etapa. A descarga foi feita a  $20 \mu\text{A cm}^{-2}$  (durante 12 h) até +0,80 V. Poros preenchidos com  $\text{O}_2$  até 82 h de OCP. Letras “a”, “b” e “c” indicam os potenciais dos atratores. A letra “d” indica o  $E_f^{\text{est}}$ . A seta indica o momento em que as bolhas foram removidas dos poros. ET tipo 4 (poroso ideal). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

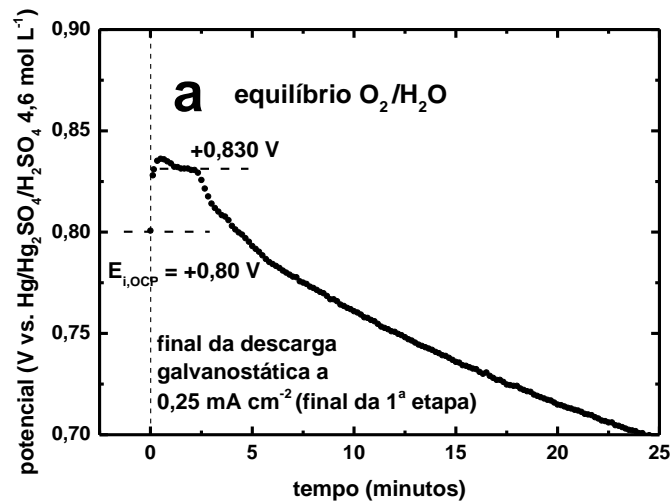


FIGURA 5.34 – Região do atrator “a” da medida de OCP descrita na FIGURA 5.33. Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  descarregado galvanostaticamente a  $20 \mu\text{A cm}^{-2}$  até o final da 1ª etapa em +0,80 V.  $E_{i,\text{OCP}}$  (+0,80 V) é o potencial inicial do OCP. O patamar de +0,83 V, assinalado com a letra “a”, está relacionado com o atrator referente ao equilíbrio  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . ET tipo 4 (poroso ideal). Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

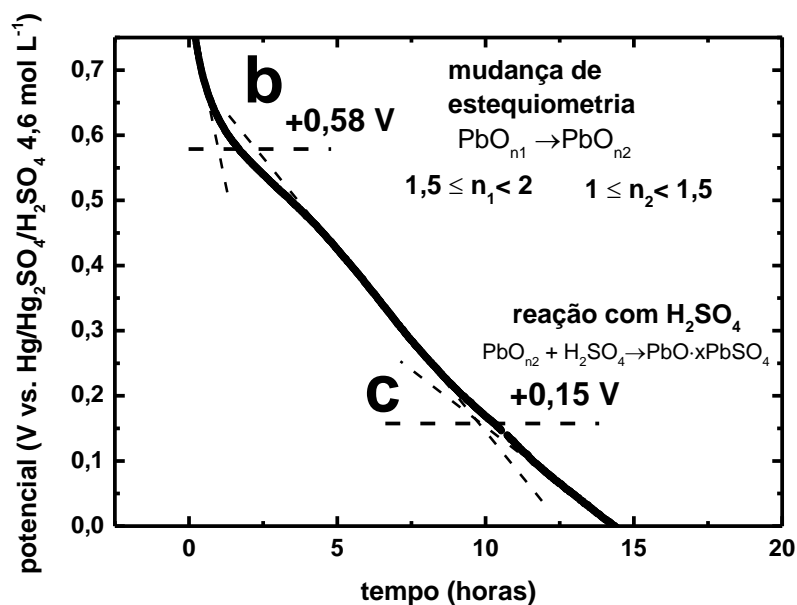


FIGURA 5.35 – Região dos atratores “b” e “c” da medida de OCP descrita na FIGURA 5.33. Poros preenchidos com  $O_2$ . O patamar de +0,58 V, assinalado com a letra “b”, estaria relacionado com o atrator referente à transformação de  $PbO_{n_1}$  em  $PbO_{n_2}$ . A mudança de inclinação no potencial de +0,15 V, assinalada com a letra “c”, estaria relacionado com o atrator referente à reação de  $PbO_{n_2}$  com  $H_2SO_4$  para formar sulfatos básicos. ET tipo 4 (poroso ideal). Solução de  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

Após 82 h de OCP, as bolhas foram removidas do interior dos poros do ET, e o resultado é mostrado na FIGURA 5.36. Nota-se que o potencial caiu cerca de 5 mV após retirada das bolhas. Isso indica que o atrator  $O_2/H_2O$  ainda influenciava o valor do OCP, mesmo que irrisoriamente, deslocando o valor do potencial em direção ao  $E_{eq}$  de tal reação ( $\approx +0,85 \text{ V}$ ), como previsto pela Teoria dos Potenciais Mistos. Vale destacar que, o volume das bolhas praticamente não mudou durante as 82 h de OCP, o que indica que a reação  $O_2/H_2O$  é muito lenta.



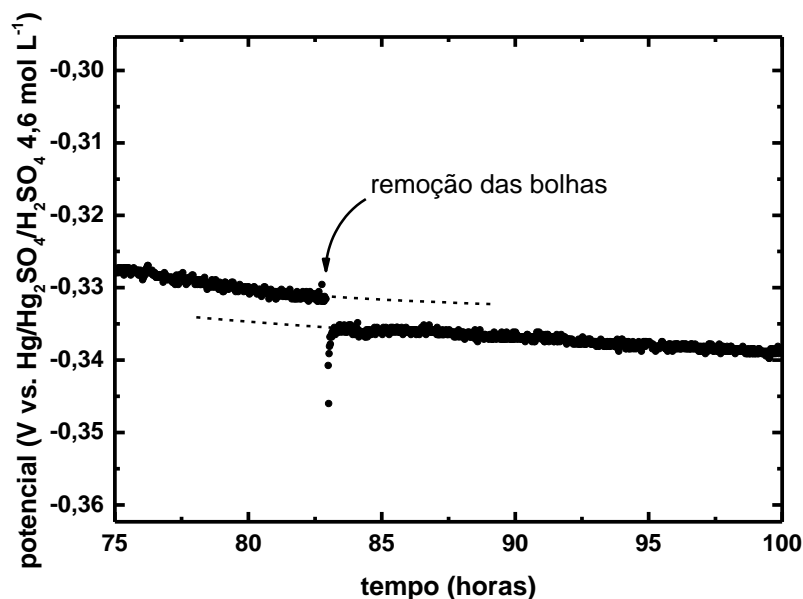


FIGURA 5.36 – Após 82 h da medida de OCP mostrada na FIGURA 5.33, as bolhas foram removidas do interior dos poros do ET. O potencial caiu cerca de 5 mV após retirada das bolhas, indicando que o atrator  $O_2/H_2O$  ainda influenciava o valor do OCP.

### 5.2.2 – Zonalidade da reação de descarga

Experimentos envolvendo eletrodos porosos ideais deixaram clara a existência de zonalidade durante a descarga do sistema  $PbO_2/H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$ . A FIGURA 5.37 mostra duas voltametrias realizadas a 10  $mV s^{-1}$  em  $H_2SO_4$  4,6 mol  $L^{-1}$  utilizando-se os mesmos valores de  $E_i$ ,  $E_{\lambda-}$  e  $E_{\lambda+}$ . A curva em preto corresponde a um ET plano sem poros (tipo 3) e a curva em vermelho, a um ET poroso ideal (tipo 4) com os poros preenchidos com solução. Nota-se que, em relação ao pico  $c_1$ , os voltamogramas são praticamente iguais até o pico de corrente. Após o pico, a corrente catódica do ET plano sem poros diminui até próximo de 0, enquanto que, para o ET poroso ideal, a corrente catódica chega a um patamar, indicando que os produtos da descarga continuam crescendo. Conforme mostrado na FIGURA 5.16, a resistividade iônica do filme aumenta após o pico de corrente. Para o caso do ET sem poros, a corrente cai porque a resistividade aumenta em toda a superfície, dado que um filme contínuo já se formou sobre todo o eletrodo. Já para o ET poroso ideal, conforme esquematizado na FIGURA 5.38, a superfície externa se descarrega até o pico de corrente; porém, quando a resistividade do filme aumenta, as linhas de

corrente avançam para o interior dos poros e a descarga continua, não havendo queda abrupta da corrente. O avanço da descarga segue até que os produtos se formem por todo o poro.

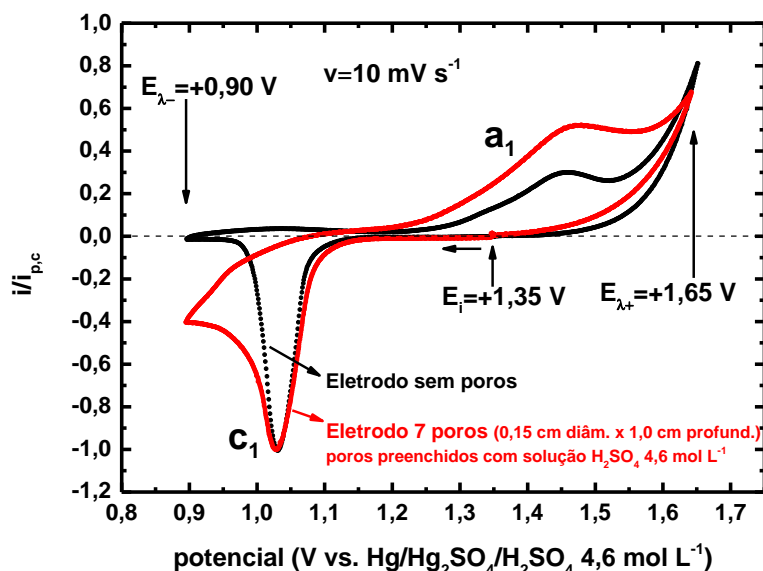


FIGURA 5.37 – Voltametrias catódicas/anódicas/catódicas a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando-se os mesmos valores de  $E_i$ ,  $E_{\lambda-}$  e  $E_{\lambda+}$ . Curva em preto: ET plano sem poros (tipo 3). Curva em vermelho: ET poroso ideal (tipo 4) com poros preenchidos com solução.  $i$  = densidade de corrente;  $i_p$  = densidade de corrente de pico catódica;  $E_i$  = potencial inicial;  $E_{\lambda-}$  = potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda+}$  = potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

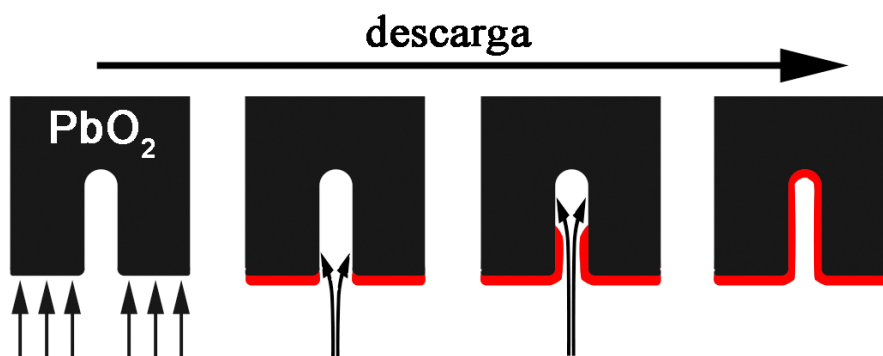


FIGURA 5.38 – Esquema de crescimento de filme com caráter zonal durante descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Vermelho corresponde ao filme resultante da descarga. A seta maior indica o sentido da descarga. Demais setas representam as linhas de corrente.

A zonalidade da descarga também pode ser constatada em descargas galvanostáticas. A FIGURA 5.39 mostra o potencial em função do tempo para uma descarga galvanostática de um ET plano sem poros (tipo 3), na qual nota-se a presença de um único patamar. Após cerca de 15 min, o potencial começa a cair atingindo o potencial de corte de +0,80 V em apenas alguns minutos. Já a FIGURA 5.40 mostra o potencial em função do tempo para uma descarga galvanostática de um ET poroso ideal (tipo 4) com os poros preenchidos com O<sub>2</sub>. Ao contrário do observado anteriormente, neste caso são observados 2 patamares durante o processo. O primeiro patamar, a menores sobrepotenciais catódicos, está relacionado à descarga da superfície do ET. Quando o potencial inicia uma queda, indicando o aumento da resistividade dos produtos formados, a descarga avança para dentro dos poros, dando origem ao segundo patamar.

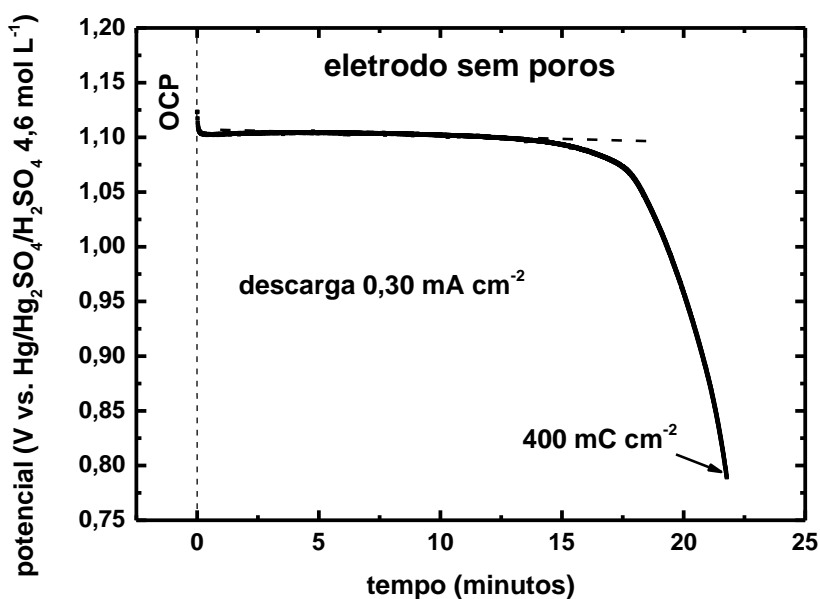


FIGURA 5.39 – Potencial em função do tempo durante descarga galvanostática a 0,30 mA cm<sup>-2</sup> em ET plano sem poros (tipo 3). Presença de um patamar. Potencial de corte de +0,80 V. Filme formado ao final da descarga de 400 mC cm<sup>-2</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Controle da descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A).

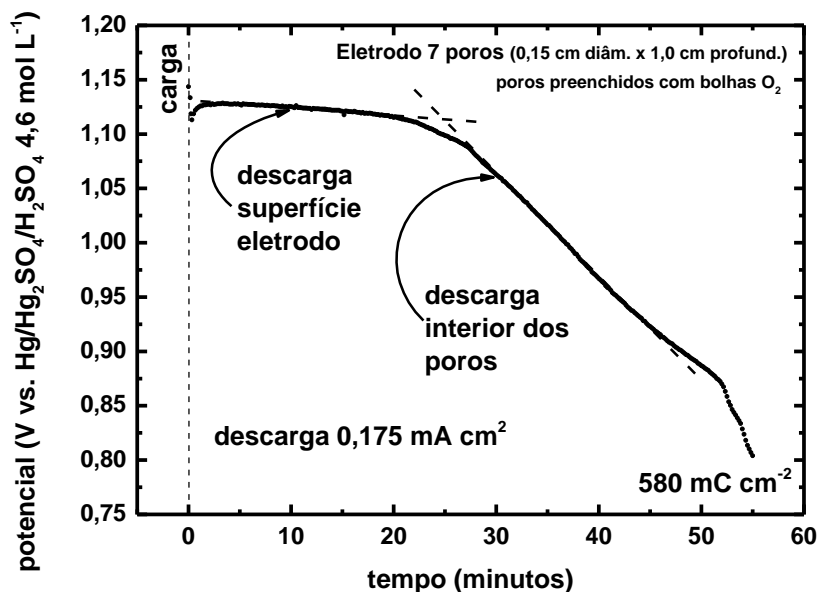


FIGURA 5.40 – Potencial em função do tempo durante descarga galvanostática a  $0,175 \text{ mA cm}^{-2}$  em ET poroso ideal (tipo 4). Poros preenchidos com  $\text{O}_2$ . Presença de dois patamares. Potencial de corte de  $+0,80 \text{ V}$ . Filme formado ao final da descarga de  $580 \text{ mC cm}^{-2}$ . Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Controle da carga/descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A).

### 5.3 – Placas industriais

As placas industriais são sistemas muito mais complexos do que os eletrodos não porosos e os porosos ideais. Vale lembrar que a área superficial específica para a placa positiva está entre  $5$  e  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (por grama de material ativo), sendo que a área superficial total das placas utilizadas está entre  $400$  e  $800 \text{ m}^2$ . Os microporos (abaixo de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) são os responsáveis pela grande área superficial específica. E se o caráter zonal da reação de descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  já pode ser notado em eletrodos com poros de  $1,5 \text{ mm}$  de diâmetro, em poros da ordem dos nanômetros a zonalidade deve estar ainda mais presente. Dessa forma, as diferentes etapas da descarga podem ocorrer simultaneamente em diferentes regiões da mesma placa. Tendo isso em conta, aqui serão utilizadas as interpretações envolvendo eletrodos não porosos e porosos ideais para entender os resultados obtidos em placas industriais.

Todos os experimentos foram feitos a partir de placas positivas formadas e em células com pelo menos  $1\text{L}$  de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  e com

configuração N-P-N (negativa-positiva-negativa), seguindo o arranjo da FIGURA 4.14. Todos os potenciais apresentados nessa seção foram medidos vs. o ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Do ponto de vista morfológico, os produtos da descarga se formaram sobre a superfície da placa carregada mostrada na FIGURA 4.36. Para as observações via MEV, as amostras retiradas das placas foram lavadas por 5 min em água corrente e depois em água destilada até pH constante. A secagem foi feita em vácuo e as amostras foram mantidas em atmosfera de  $\text{N}_2$  até o momento da observação.

### 5.3.1 – Zonalidade e formação de artefatos

Uma placa positiva foi descarregada em um regime de 5,5 h com uma corrente de 2 A até um potencial de corte de +0,80 V, conforme mostrado na FIGURA 5.41. A carga dos produtos ao final da descarga foi de 11 Ah ou  $4 \cdot 10^4$  C. Sabendo-se que a área superficial total da placa está entre 400 e 800  $\text{m}^2$ , a espessura dos produtos esperada está entre 5 e 10  $\text{mC cm}^{-2}$ , ou seja, entre 3 e 6 nm (sendo o produto o  $\text{PbO}$ ). No entanto, quando uma amostra dessa placa foi observada via MEV, o tamanho das partículas dos produtos foi muito maior do que o tamanho calculado (entre 3 e 6 nm), com cristais da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado na FIGURA 5.42. A explicação deve estar relacionada ao caráter zonal da reação de descarga e à dificuldade de se remover a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do interior dos poros. No início das 5,5 h de descarga, a superfície da placa é a primeira região que se descarrega. A partir de então, as linhas de corrente buscam zonas de menor resistividade, avançando para o interior da placa. O campo elétrico deixaria de existir através dos produtos formados na parte superficial já descarregada, permitindo a entrada de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e, portanto, possibilitando a formação de sulfatos básicos. Essa reação deve ocorrer onde o  $\text{PbO}_n$  formado tenha chegado a uma estequiometria na qual permita a reação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (perda de estabilidade). Esses processos podem dar origem a produtos maiores através de mecanismos de dissolução/precipitação. No entanto, conforme mostrado na FIGURA 5.31, após 48 h de OCP, os produtos formados deram origem a estruturas de no máximo 1  $\mu\text{m}$ . Seria pouco provável que estruturas de 10  $\mu\text{m}$  se formassem em apenas 5,5 h. Dessa forma, o caráter zonal não pode ser a única explicação. Conforme mostrado nas

seções 2.6 e 4.2.1.2, artefatos podem se formar em um eletrodo não poroso de  $\text{PbO}_2$  se a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não for removida rapidamente. Porém, remover a solução de uma placa industrial de maneira rápida é uma tarefa quase impossível, dada a complexa estrutura com poros micrométricos e nanométricos, que ainda podem ser não transpassantes. Portanto, as estruturas formadas devem ser resultado da reação dos produtos formados durante a descarga com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  remanescente. Vale destacar que entre a despolarização da placa e a observação via MEV passaram-se mais de 24 h, portanto, houve tempo hábil para que a reação ocorresse. Além disso, durante a secagem em vácuo, a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se torna cada vez mais concentrada, logo, a reação com os óxidos formados fica mais propícia a ocorrer.

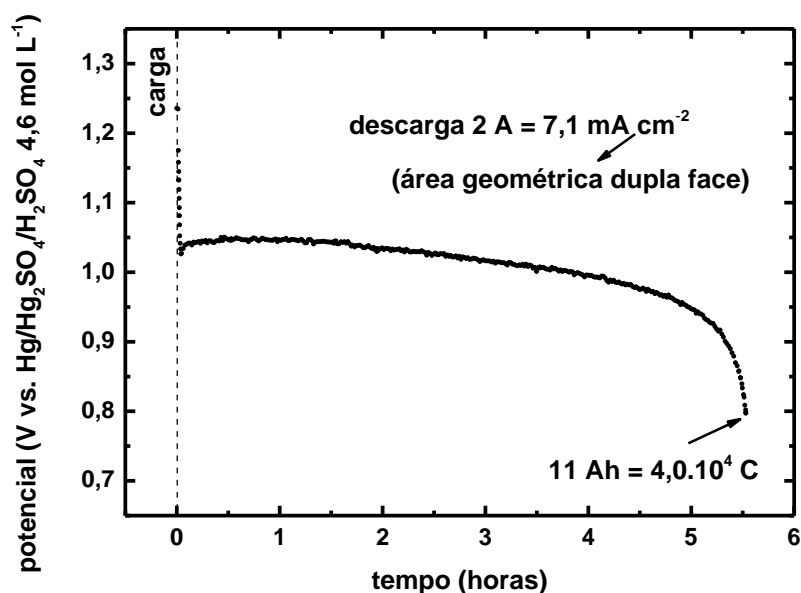
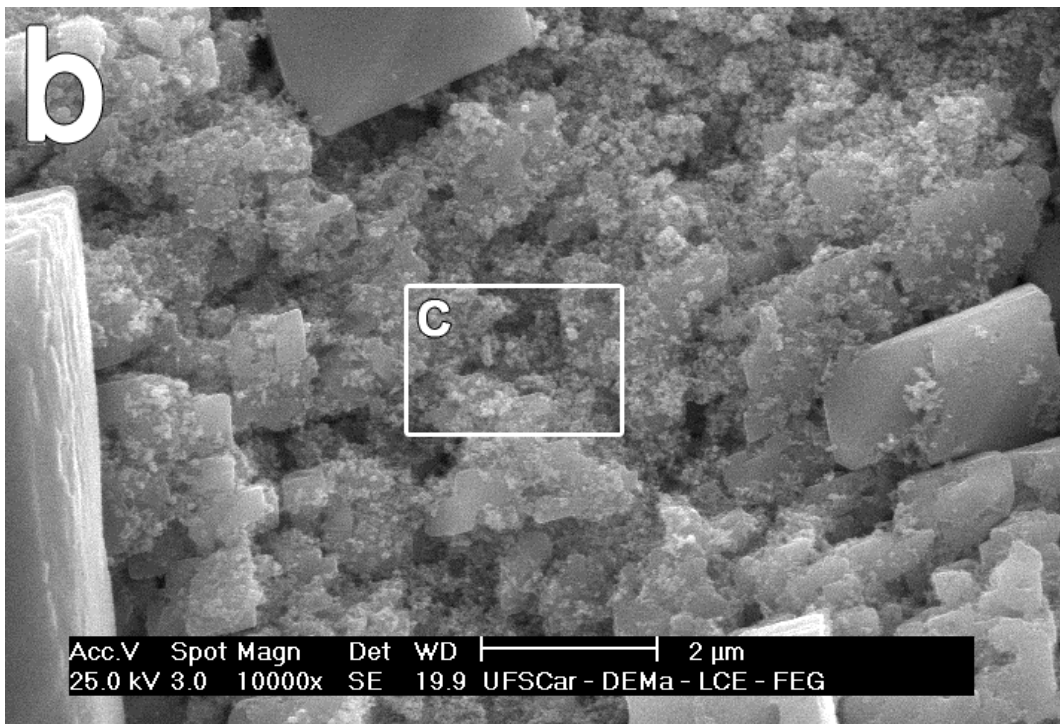
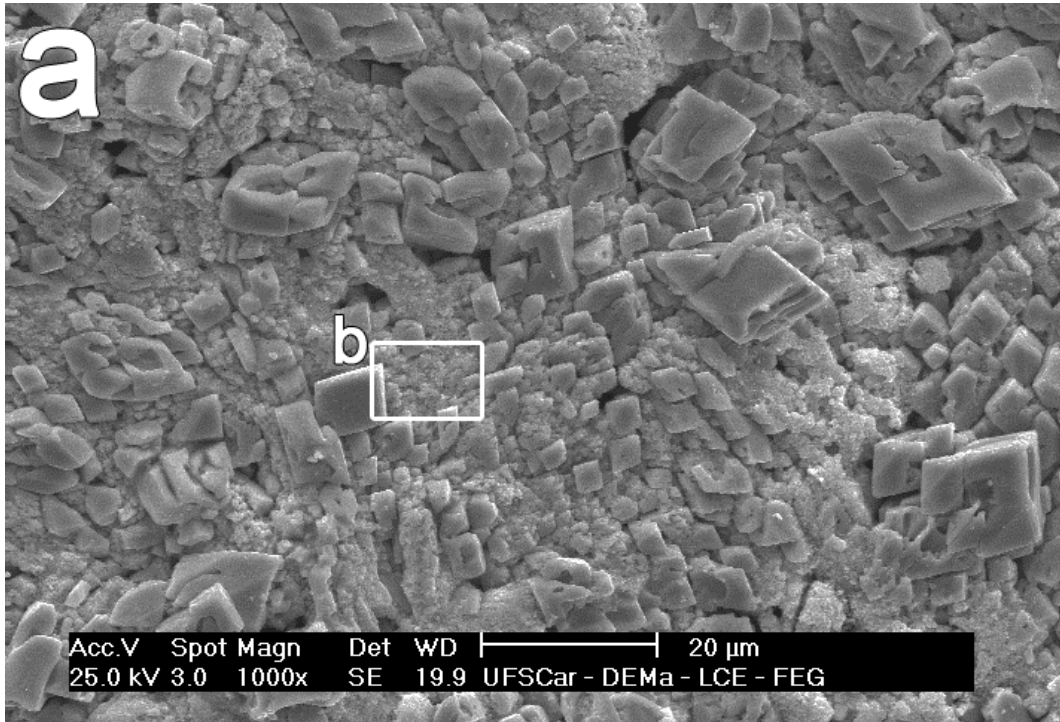


FIGURA 5.41 – Potencial em função do tempo durante descarga galvanostática  $C_{5,5}$  de uma placa positiva a 2 A. Potencial de corte de +0,80 V. Produto ao final da descarga de 11 Ah. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Controle da descarga feito com equipamento e *software* desenvolvidos para essa tese (Apêndice A).



*Figura continua na próxima página.*

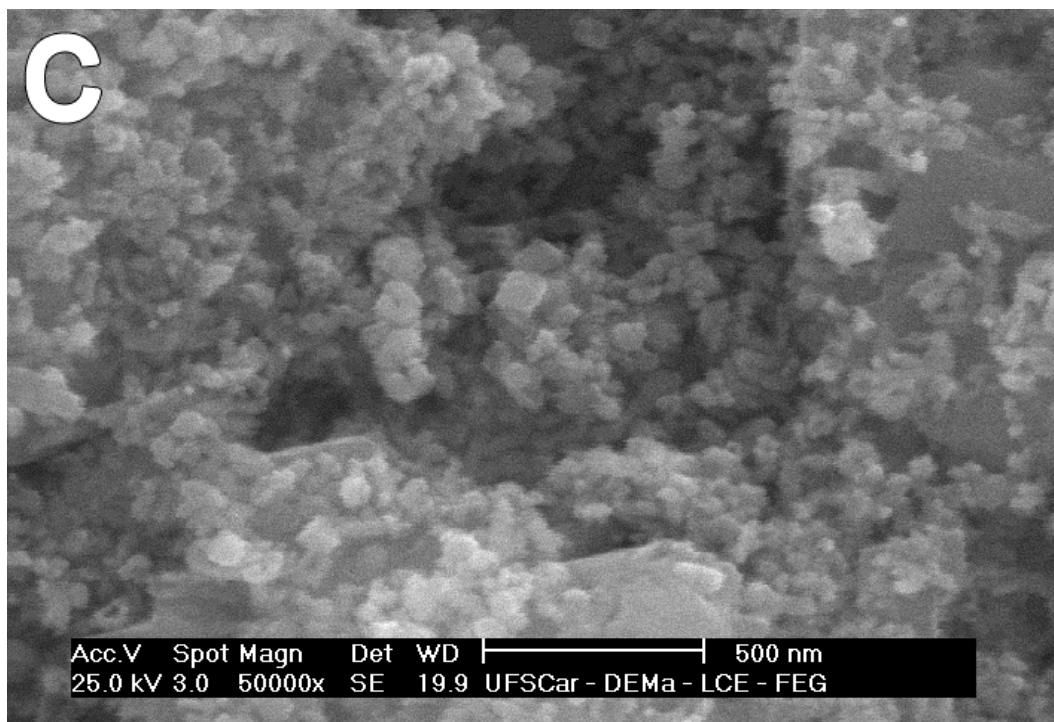


FIGURA 5.42 – Superfície de uma placa positiva descarregada galvanostaticamente durante 5,5 h a 2 A (FIGURA 5.41). Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Secagem em vácuo. Mantida em atmosfera de  $N_2$  até observação por MEV. Amostra recoberta com ouro. a) magnificação de 1.000x; b) magnificação de 10.000x; c) magnificação de 50.000x.

### 5.3.2 – 1ª etapa da descarga

A FIGURA 5.43 mostra o potencial em função do tempo para uma placa positiva durante períodos de carga/OCP/descarga/OCP. No começo, a placa foi totalmente carregada (final da formação) e então despolarizada (OCP), até o potencial se estabilizar. O valor de potencial que a placa positiva carregada apresentou em  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  foi de +1,11 V. Iniciou-se então uma lenta descarga galvanostática a 100 mA até um potencial de corte de +0,80 V, com duração total de 135 h e formação total de 13,5 Ah ( $4,9 \cdot 10^4 \text{ C}$ ) de produtos de descarga. Então, a célula voltou a ser despolarizada e, mesmo após a descarga antecedente tão longa de 135 h, o OCP que a placa descarregada apresentou foi de +1,07 V, ou seja, apenas 40 mV abaixo do potencial livre da placa totalmente carregada. Isso indica que a 1ª etapa ainda não chegou ao fim, ou seja, a reação



$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}_{n1}$  ainda não ocorreu sobre toda a placa, e tal atrator ainda é forte o suficiente para manter o potencial próximo de +1,11 V. Isso também deixa clara a zonalidade da reação.

Mesmo após cerca de 4 dias em OCP, o potencial se manteve em +1,07 V. Assim, para que a descarga pudesse chegar ao final da 1ª etapa em toda a placa, fez-se a descarga mostrada na FIGURA 5.44 (curva em preto). Como as correntes envolvidas são muito baixas, a descarga foi feita colocando a placa positiva em curto com as negativas (célula N-P-N) utilizando-se um resistor de 1500  $\Omega$ . A corrente de descarga também é mostrada na FIGURA 5.44 (curva em rosa). A descarga através do resistor foi uma maneira encontrada para que o próprio sistema, de certa maneira, controlasse a descarga. A corrente no início foi maior porque a diferença de potencial entre a placa positiva e as negativas era maior. Conforme o potencial da placa positiva diminuía, a corrente de descarga também diminuía. Nota-se que, no começo da descarga, o potencial se mantém em um patamar em aproximadamente +1,0 V, mostrando que o atrator  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}_{n1}$  ainda consegue deter a queda de potencial para correntes mais baixas (da ordem de 1 mA). Após 6 dias de descarga, o potencial chegou a um patamar de -0,77 V e a corrente a um patamar de apenas 0,12 mA. Os patamares se mantiveram pelos 7 dias seguintes.

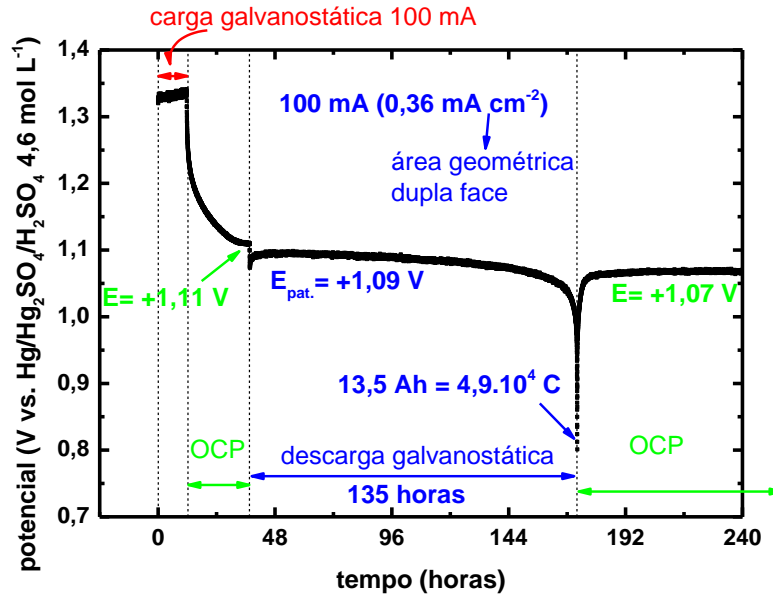


FIGURA 5.43 – Potencial em função do tempo para uma placa positiva durante períodos de carga/OCP/descarga/OCP. Carga: dados em vermelho. OCP: dados em verde. Descarga: dados em azul. Descarga galvanostática a 100 mA até um potencial de corte de +0,80 V. A descarga durou 135 h e formou-se um total de 13,5 Ah ( $4,9 \cdot 10^4$  C) de produtos. Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

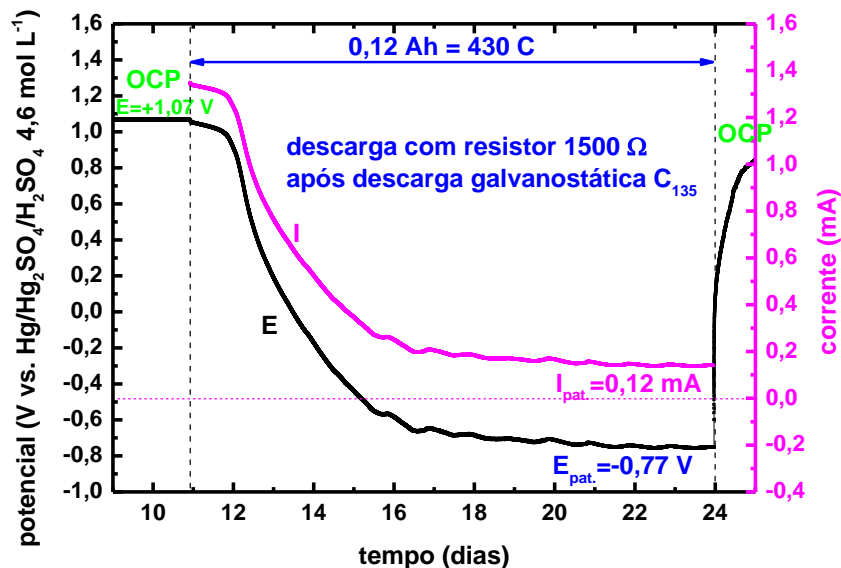


FIGURA 5.44 – Potencial (em preto) e corrente (em rosa) em função do tempo para uma descarga de placa positiva através de um resistor de 1500 Ω (precedida e sucedida por medidas de OCP). Continuação da medida mostrada na FIGURA 5.43. OCP: dados em verde. Descarga: dados em azul. Formou-se um total de 0,12 Ah (430 C) de produtos de descarga. Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.

Após 13 dias de descarga através de um resistor, uma nova medida de OCP teve início, conforme mostrado na FIGURA 5.44 e na FIGURA 5.45. Nota-se na FIGURA 5.45 que o potencial passa por um máximo em +0,90 V e então forma um patamar em +0,80 V, indicando que a 1ª etapa da descarga chegou ao fim. Vale destacar que as cargas envolvidas durante a descarga através do resistor foram de apenas 0,12 Ah (430 C), menos de 1 % em relação à descarga galvanostática inicial (FIGURA 5.43). No entanto, foi o suficiente para diminuir o valor do OCP de +1,07 V para +0,80 V. O valor de +0,80 V está abaixo, porém próximo, do potencial de equilíbrio do sistema  $O_2/H_2O$ , indicando que para essas condições, os atratores de potenciais mais baixos já interferem no valor do OCP, mas o atrator  $O_2/H_2O$  ainda é o mais forte. Para o caso de eletrodos não porosos, após o fim da 1ª etapa, o potencial atingiu o  $E_f^{est}$  (potencial estacionário final) em cerca de 48 h, ou seja, esse foi o tempo necessário para que a 2ª etapa da descarga chegasse ao fim. Já no caso de placas, o potencial se manteve em +0,61 V mesmo após 150 dias de medida. Essa discrepância pode ser interpretada de diferentes maneiras. Por exemplo, apesar dos atratores relacionados à transformação de  $PbO_{n1}$  em  $PbO_{n2}$  ( $\approx +0,55$  V) e à reação do  $PbO_{n2}$  com  $H_2SO_4$  ( $\approx +0,12$  V) ganharem força com o passar do tempo, o atrator  $O_2/H_2O$  ainda influencia consideravelmente o valor do OCP mesmo depois de 150 dias. Outra possibilidade seria que os processos de mudança estequiométrica e reação com  $H_2SO_4$  ocorrem mais lentamente no interior dos microporos, limitados por alguma condição local. Conforme será mostrado na próxima seção, a ideia de que o atrator  $O_2/H_2O$  tem papel fundamental no valor do OCP é a que mais bem permite interpretar os resultados.

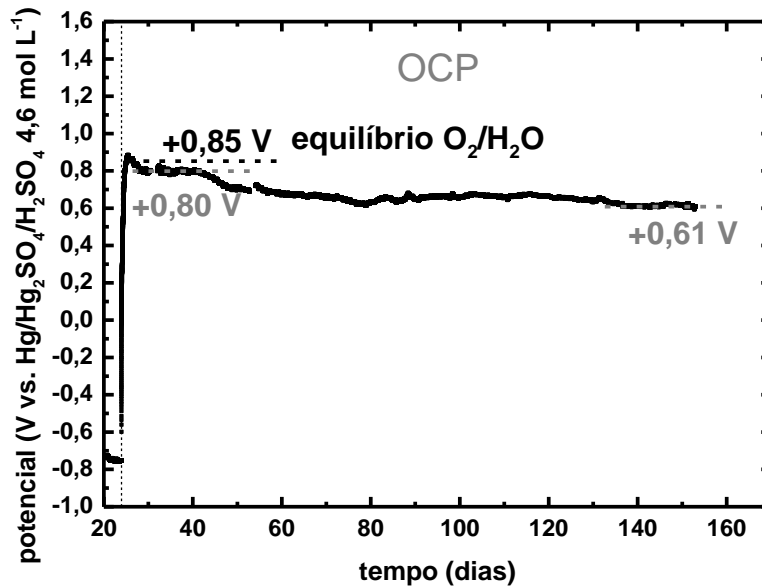


FIGURA 5.45 – Potencial em função do tempo para medida de OCP após descarga de placa positiva até o final da 1ª etapa. Continuação da medida mostrada na FIGURA 5.44. Potencial do atrator  $O_2/H_2O$  assinalado. Solução de  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 5.3.3 – 2ª etapa da descarga

Conforme mostrado na seção anterior, 120 dias em OCP após o final da 1ª etapa de descarga não foram suficientes para que o potencial da placa positiva atingisse o  $E_f^{\text{est}}$  (final da 2ª etapa). A FIGURA 5.46 mostra períodos de OCP intercalados com descargas através de um resistor de  $1500 \Omega$  para uma placa positiva. A placa foi previamente descarregada até o final da 1ª etapa conforme método mostrado na seção anterior (FIGURA 5.43 e FIGURA 5.44). Em relação à FIGURA 5.46, após o final da 1ª etapa (durante OCP I), o potencial sobe até a região do atrator  $O_2/H_2O$  (+0,85 V). Uma nova descarga através de um resistor de  $1500 \Omega$  é feita. Nota-se que o potencial cai bruscamente (diferente do observado para uma primeira descarga através de um resistor na FIGURA 5.44), indicando que a 1ª etapa realmente parece ter chegado ao fim. A descarga dura 13 dias e então o OCP II começa. A subida de potencial é mais lenta do que a observada para o OCP I, indicando que os atratores da transformação de  $PbO_{n1}$  em  $PbO_{n2}$  ( $\approx +0,55 \text{ V}$ ) e da reação do  $PbO_{n2}$  com  $H_2SO_4$  ( $\approx +0,12 \text{ V}$ ) ganharam força e/ou o atrator  $O_2/H_2O$  perdeu força. No entanto, o potencial sobe até +0,85 V, indicando que este último

atrator segue como o mais forte. Uma nova descarga é feita e dura 15 dias. Durante o OCP III, a subida de potencial é ainda mais lenta e aparece um patamar de alguns dias, durante a subida, na região do atrator  $PbO_{n1} \rightarrow PbO_{n2}$ . No entanto, o potencial continua subindo, passa por um máximo em +0,80 V e então se estabiliza em +0,66 V. Isso indica que o atrator  $O_2/H_2O$  perdeu força (mas ainda exerce influência no potencial) e/ou os demais atratores em potenciais menores ganharam força. Vale destacar as informações que podem ser obtidas ao se analisar as medidas de OCP. Outra coisa que chama a atenção é o tempo necessário para que o potencial de uma placa se estabilize (OCP III) após uma perturbação ser feita sobre o sistema (descarga), indicando a complexidade dos processos de descarga em placas. Uma nova descarga é feita por 16 dias, seguida por um novo OCP. Durante o OCP IV, após uma lenta subida, o potencial se estabiliza em +0,26 V. Mesmo depois da descarga até o final da 1ª etapa e após mais de 100 dias de medidas de OCP e descargas, o potencial da placa positiva ainda não atingiu o  $E_f^{est}$ . É verdade que o valor obtido é mais baixo do que o observado na FIGURA 5.45, mas ainda está cerca de 600 mV acima do  $E_f^{est}$ .

A FIGURA 5.47 mostra as regiões assinaladas pelas letras “a”, “b”, “c” e “d” na FIGURA 5.46. São as regiões próximas a -0,35 V ( $E_f^{est}$ ) durante o começo dos OCPs. Nota-se que quanto maior o tempo (acumulado) de descarga, maior o tempo de permanência do potencial na região de  $E_f^{est}$  durante a medida de OCP. Isso mostra uma certa tendência do sistema em permanecer nesse potencial, que corresponde ao ponto fixo final (Teoria dos Sistemas Dinâmicos), mas os atratores acima ainda são fortes o suficiente para influenciar o valor do OCP.

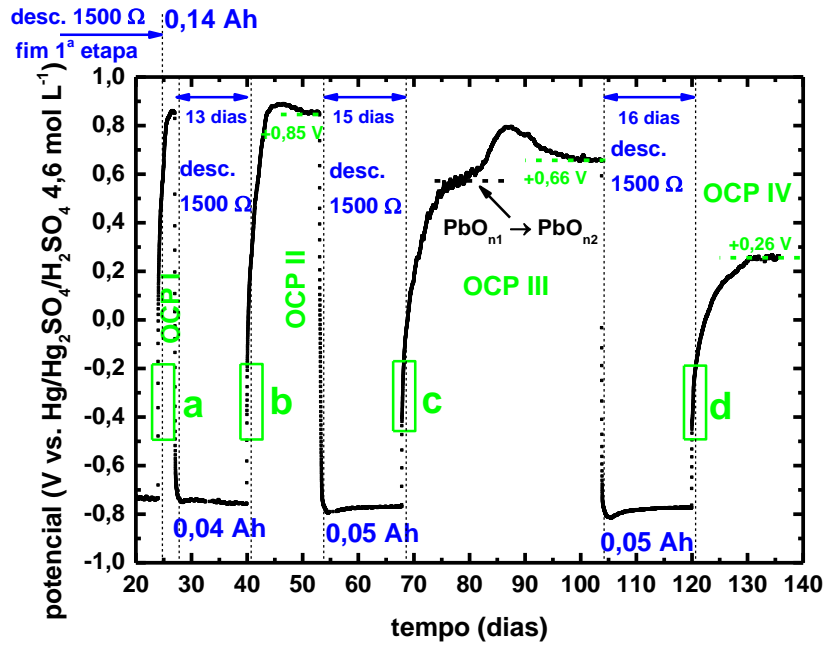


FIGURA 5.46 – Potencial de uma placa positiva em função do tempo para medidas de OCP intercaladas por descargas através de um resistor de 1500  $\Omega$ . Placa previamente descarregada até o final da 1<sup>a</sup> etapa. OCP: dados em verde. Descarga: dados em azul. As regiões assinaladas por “a”, “b”, “c” e “d” estão ampliadas na FIGURA 5.47. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

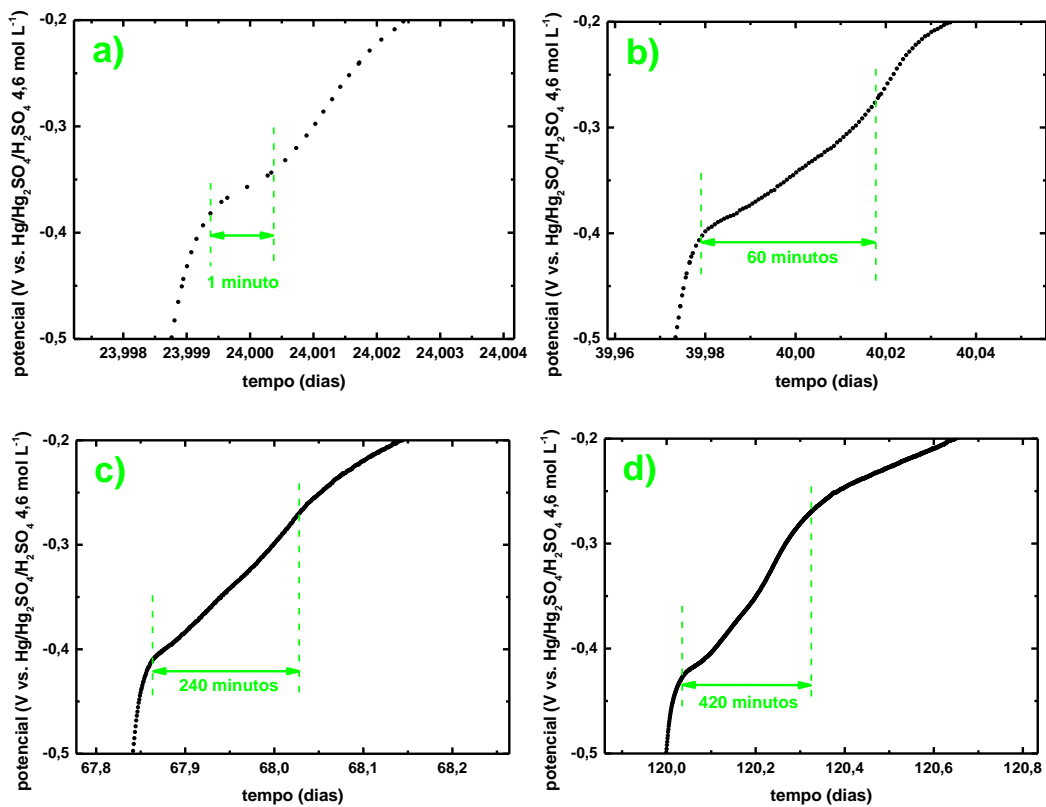


FIGURA 5.47 – Regiões assinaladas pelas letras “a”, “b”, “c” e “d” na FIGURA 5.46.

Conforme mostrado anteriormente, o potencial da placa positiva não atingiu a região do  $E_f^{\text{est}}$  mesmo após várias descargas e períodos de OCP (por mais de 100 dias), diferindo drasticamente das 48 h que um eletrodo não poroso necessita para chegar à região de  $-0,35$  V, completando a 2ª etapa da descarga. É verdade que dentro de cada microporo pode existir um microsistema local, com concentração própria de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bolhas de  $\text{O}_2$  remanescentes da carga inicial e pH diferente de outras partes da placa. São essas características que dão o caráter zonal da reação. Além disso, o conjunto de microsistemas torna a interpretação da descarga de uma placa positiva extremamente complexa. No entanto, por mais complexa que a estrutura seja, após mais de 50 dias de descarga nos quais o eletrodo foi mantido entre  $-0,70$  V e  $-0,80$  V na maior parte do tempo, seria razoável se pensar que a maior parte do  $\text{PbO}_{n1}$  tenha se transformado em  $\text{PbO}_{n2}$ . Da mesma forma, mesmo com todas as limitações difusionais que podem surgir no interior dos microporos, seria bem provável que, após dezenas de dias em OCP, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  teria reagido com o  $\text{PbO}_{n2}$  para formar os sulfatos básicos. Pensando-se dessa maneira, o atrator  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  seria o principal responsável pelo OCP não atingir o  $E_f^{\text{est}}$  da descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  em placas. Portanto, uma hipótese levantada foi que, se as bolhas oclusas no interior dos microporos fossem removidas, o atrator perderia forças e o potencial chegaria mais próximo à região de potencial do final da 2ª etapa da descarga. É o que o experimento discutido a seguir tratou de verificar.

A FIGURA 5.48 mostra uma medida de OCP de uma placa após ser previamente descarregada até o final da 1ª etapa. Após cerca de 120 dias de medida, o potencial permaneceu na região do atrator  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , em  $+0,85$  V. A célula eletroquímica, contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  e a placa positiva, foi colocada em um dessecador e vácuo ( $\approx 10^{-3}$  mm Hg) foi aplicado durante 5 h para remoção das bolhas de  $\text{O}_2$ . No início, foi possível observar a saída de uma grande quantidade de bolhas do interior da placa. Gradativamente, o número de bolhas foi diminuindo, até praticamente cessar após 2 ou 3 h de vácuo. Após as 5 h de vácuo, a célula foi retirada do dessecador e a medida de OCP foi retomada. A partir de então, o potencial começou a diminuir. Após cerca de 3 meses, a queda de potencial se tornou mais lenta, e um novo vácuo de 5 h foi aplicado sobre o sistema seguido da retomada da medida de OCP. Após cerca de 150 dias desde o primeiro vácuo, o

OCP atingiu o  $E_f^{est}$ , mostrando que é possível se atingir tal potencial em placas industriais. O valor obtido foi de -0,33 V, levemente acima do valor obtido para os eletrodos não porosos. Tal diferença pode ser explicada pelas diferentes condições iniciais (pela história do eletrodo), conforme já mencionado.

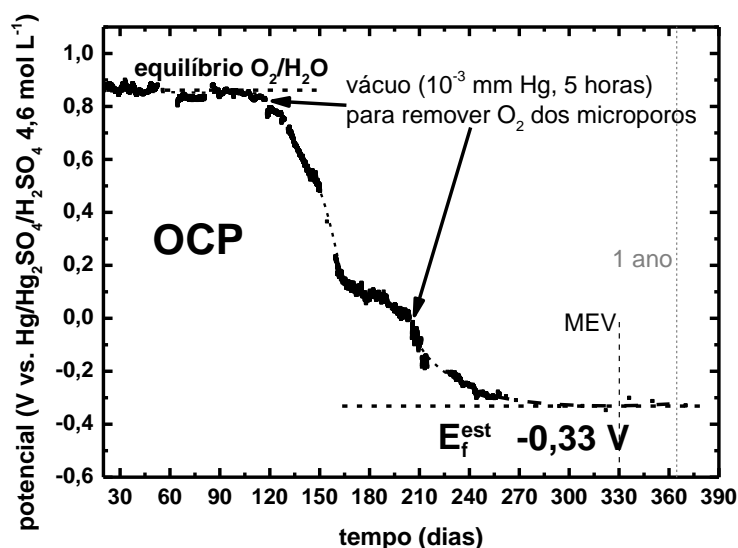
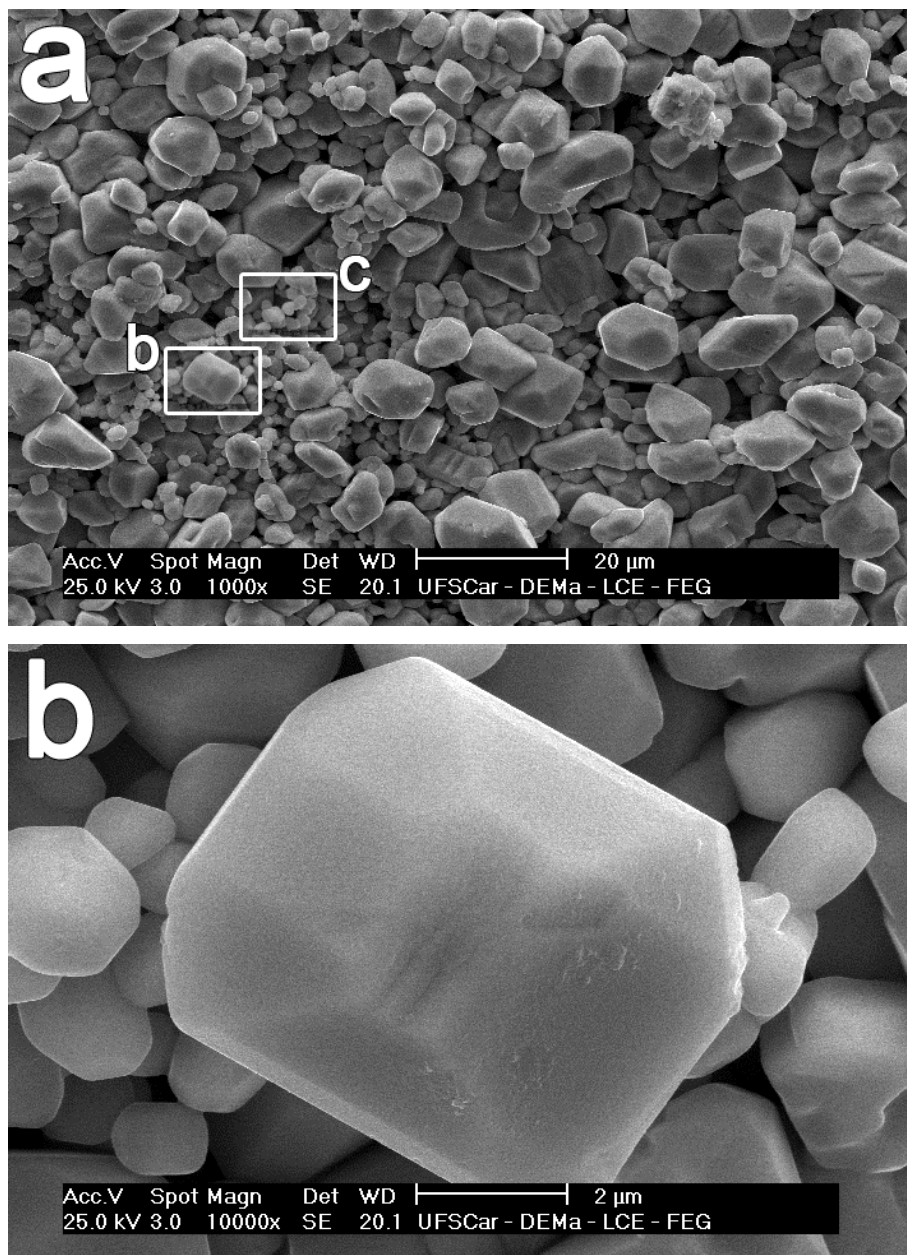


FIGURA 5.48 – Potencial em função do tempo durante medida de OCP de uma placa positiva após ser previamente descarregada até o final da 1ª etapa. As setas indicam o momento em que vácuo ( $\approx 10^{-3}$  mm Hg) foi aplicado durante 5 h para remoção das bolhas de  $O_2$ . A célula eletroquímica, contendo  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  e a placa positiva, foi colocada em um dessecador para aplicação do vácuo. Potencial do atrator  $O_2/H_2O$  assinalado. O MEV foi feito com 330 dias de medida e encontra-se na FIGURA 5.49.  $E_f^{est}$  = potencial estacionário final. Solução  $H_2SO_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

É importante frisar que, apesar do atrator  $O_2/H_2O$  ter papel fundamental no OCP de uma placa positiva, os demais atratores não devem ser desconsiderados. A FIGURA 5.48 mostra que, após o primeiro vácuo, outras mudanças de inclinação podem aparecer durante a queda de potencial. Além disso, apesar do processo de descarga ser “acelerado” com a remoção das bolhas, ainda foram necessários 150 dias para que o potencial evoluísse até o  $E_f^{est}$ . Isso mostra que as transformações dentro dos microporos parecem ser limitadas, apresentando uma dinâmica diferente quando comparada com eletrodos não porosos. Isso faz com que o entendimento da descarga em placas industriais se torne muito mais complexo.



Uma amostra da placa positiva referente à FIGURA 5.48 foi observada via MEV após a chegada em  $E_f^{est}$  (com 330 dias de medida) e as imagens obtidas encontram-se na FIGURA 5.49. Dados os longos tempos de experimento (com vários períodos de OCP), os produtos resultantes da descarga são observados na forma de partículas que chegam aos 20  $\mu\text{m}$ . Tais produtos devem corresponder à cristais de sulfatos básicos de chumbo. Conforme já assinalado, a não atribuição destes cristais a  $\text{PbSO}_4$  tem fundamentalmente uma base eletroquímica: o  $E_f^{est}$  da placa positiva não é o mesmo que o  $E_f^{est}$  da placa negativa. Estudos nesse sentido estão sendo feitos, mas ainda não foram finalizados.



*Figura continua na próxima página.*

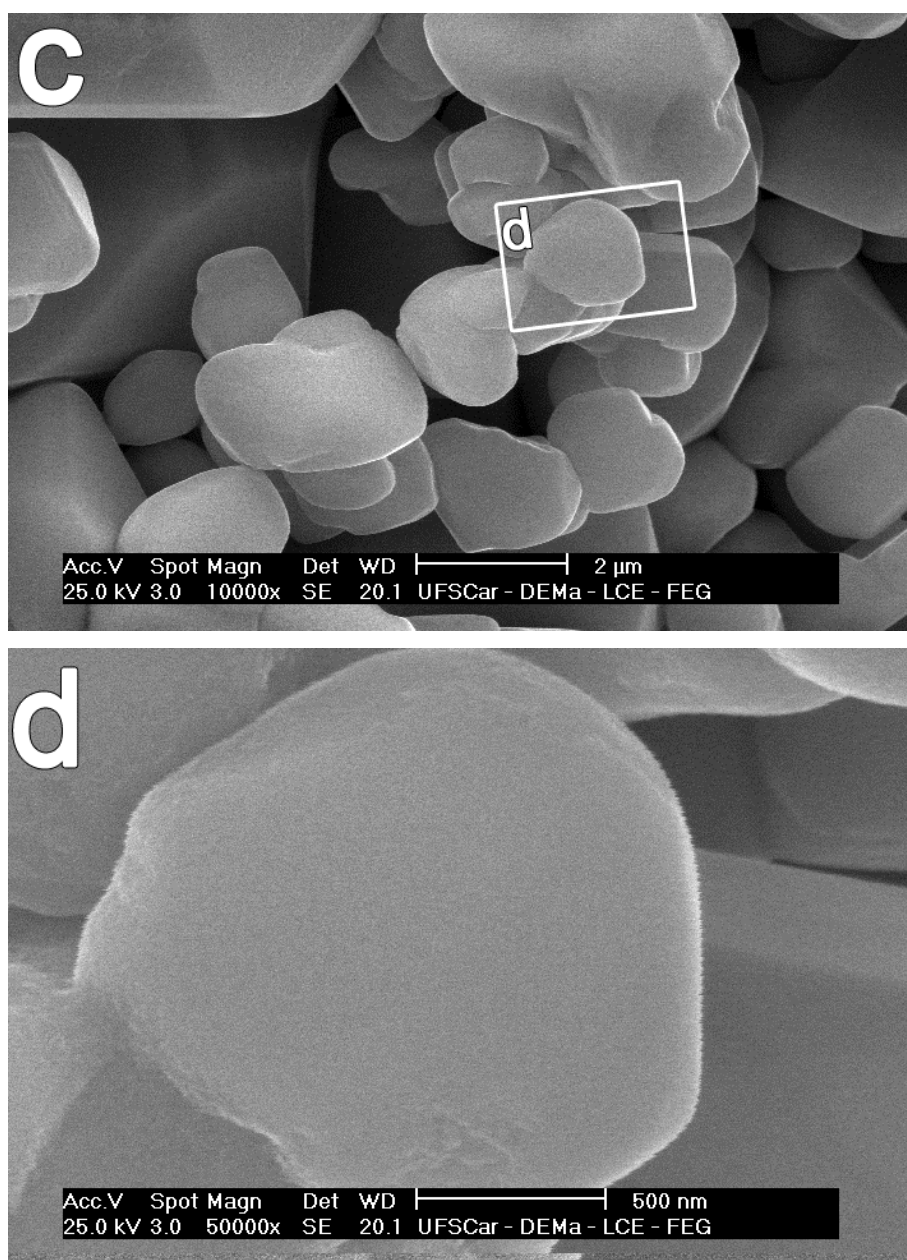


FIGURA 5.49 – Superfície de uma placa positiva descarregada até o final da 2ª etapa, conforme FIGURA 5.48 (amostra retirada com 330 dias de medida). Amostra lavada em água corrente durante 5 min e então com água destilada até pH constante. Secagem em vácuo. Mantida em atmosfera de N<sub>2</sub> até observação por MEV. Amostra recoberta com ouro. a) magnificação de 1.000x; b) magnificação de 10.000x; c) magnificação também de 10.000x; c) magnificação de 50.000x.

## 6 – Conclusões

Foram obtidos eletrodos não porosos de  $\text{PbO}_2$ , mas que ainda apresentam certa rugosidade. Apesar da rugosidade, o eletrodo se mostrou não poroso o suficiente para permitir o estudo da descarga sem as complicações geradas pelos poros nas placas industriais. A reprodutibilidade obtida foi da ordem de  $\pm 2\%$ .

A descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  pode ser dividida em duas etapas.

A 1ª etapa da descarga é totalmente invertível. Voltametrias até  $E_\lambda$  de  $+0,90 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) são caracterizadas pela presença de um pico catódico ( $c_1$ ) e um pico anódico ( $a_1$ ). Na 1ª etapa se formam somente algumas monocamadas de produtos, aderidas sobre a superfície do  $\text{PbO}_2$  e que crescem por mecanismo de alto campo com variação da resistividade iônica. É por isso que são difíceis de serem observadas microscopicamente, mesmo ao nível dos nanômetros. Após a descarga até a região de potenciais na 1ª etapa, a superfície é semelhante à observada quando o eletrodo está carregado. Os filmes formados parecem ser um filme de  $\text{PbO}_n$  e foi denominado  $\text{PbO}_{n_1}$ , em que  $1,5 \leq n_1 < 2$ , dada a aparente condutividade eletrônica do óxido formado.

A 2ª etapa necessita de maiores potenciais anódicos e tempos para poder ser invertida. Pelo menos dois processos ocorrem na 2ª etapa: a) mudança estequiométrica do produto da 1ª etapa levando à formação de um filme isolante, o  $\text{PbO}_{n_2}$ , em que  $1 \leq n_2 < 1,5$ ; b) reação lenta do  $\text{PbO}_{n_2}$  com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da solução, gerando possivelmente sulfatos básicos de chumbo, dados os potenciais finais estacionários que são atingidos. São necessárias cerca de 48 h em OCP para que a 2ª etapa se complete. Ao fim da 2ª etapa, observa-se na superfície do eletrodo cristais que são produtos de processos de dissolução/precipitação. O tempo transcorrido permite a ocorrência destes processos. O potencial estacionário final do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$  é de aproximadamente  $-0,35 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ ). Nestes potenciais não existe mais autodescarga, pelo menos para tempos da ordem de 2 anos.

Experimentos em eletrodos porosos ideais deixaram clara a existência de zonalidade na descarga do sistema  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

Micrografias permitiram a visualização do material ativo das placas com todos os seus elementos: macroporosidade, microporosidade, estrutura de esferas unidas por pescoços e superfície coralina, deixando clara a complexidade estrutural das placas industriais positivas.

Em relação à placa positiva, sua estrutura e o caráter zonal da descarga tornam a interpretação dos processos muito mais complexa. O processo  $O_2/H_2O$  tem papel fundamental no potencial que a placa apresenta durante medidas de OCP. Tanto a mudança estequiométrica dos produtos da 1ª etapa quanto a reação dos óxidos resultantes com a solução de  $H_2SO_4$  parecem ser limitados no interior dos microporos. Enquanto a 2ª etapa da descarga se completa em tempos da ordem de 48 h em eletrodos não porosos e porosos ideais, em placas esses tempos saltam para ordem dos meses, desde que as bolhas de  $O_2$  dos microporos sejam removidas. Apesar da maior complexidade, o potencial em medidas de OCP também atingiu um valor final estacionário. O valor foi de aproximadamente  $-0,33$  V (vs.  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$   $4,6$  mol  $L^{-1}$ ), próximo do observado em eletrodos não porosos.

Micrografias de placas descarregadas até o potencial estacionário final (durante aproximadamente 1 ano) mostram a presença de vários cristais da ordem de alguns micrometros. Tais cristais mostram claramente a existência de processos de dissolução/precipitação, compatíveis com os tempos das experiências.

Medidas de OCP permitiram a detecção de fenômenos não observáveis por outras técnicas eletroquímicas convencionais (voltamétricas, galvanostáticas e potenciostáticas). O conceito de atratores da Teoria dos Sistemas Dinâmicos juntamente com a Teoria dos Potenciais Mistos se mostraram úteis para interpretação das medidas de OCP.

## 7 – Referências bibliográficas

1. *Valve-regulated lead-acid batteries*; Rand, D. A. J., Ed.; 1st ed.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2004.
2. Sinsteden "Versuche über den Grad der Continuität und die Stärke des Stroms eines grössern magneto-elektrischen Rotations - Apparats und über die eigenthümliche Wirkung der Eisendrahtbündel in den Inductionsrollen dieser Apparate". *Ann. Phys.* **1854**, 168, 1.
3. Planté G. "Note sur la polarisation voltaïque". *Comptes Rendus* **1859**, 49, 402.
4. Garche, J. "On the historical development of the lead/acid battery, especially in Europe". *J. Power Sources* **1990**, 31, 401.
5. Bergveld, H. J.; Danilov, D.; Notten, P. H. L.; Pop, V.; Regtien, P. P. L.; Notten, P. H. L. "{BATTERIES} | Adaptive State-of-Charge Determination". In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Garche, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp. 459–477.
6. *Linden's handbook of batteries*; Reddy, T. B.; Linden, D., Eds.; 4th ed.; McGraw-Hill: New York, 2011.
7. Battery Council International; *National recycling rate study*; Smith Bucklin Statistics Group: Chicago, EUA, 2014.
8. União Europeia; Official Journal of the European Union, L 103, 5 April; **2014**.
9. Tataria, H.; Gross, O.; Bae, C.; Cunningham, B.; Barnes, J. A.; Deppe, J.; Neubauer, J. "USABC development of 12 volt battery for start-stop application". *IEEE*, 2013; pp. 1–8.
10. International Energy Agency *Global EV Outlook 2017: Two million and counting*; OECD: S.I., 2017.
11. Pratta, P. M. P. Mecanismos Reacionais e os Processos de Carga e Descarga no Caso de Eletrodos Planos de Pb em Ácido Sulfúrico e Formação de Eletrodos Planos de PbO<sub>2</sub> Partindo de Eletrodos de Pb. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar: São Carlos, 2007.
12. Fernandes, F. P. Estudo dos Mecanismos Reacionais das Placas Negativas e Positivas de Baterias de Chumbo-Ácido Durante os Processos de Descarga e Carga. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar: São Carlos, 2012.
13. Takehara, Z. "Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery". *J. Power Sources* **2000**, 85, 29.
14. Shiota, M.; Yamaguchi, Y.; Nakayama, Y.; Adachi, K.; Taniguchi, S.; Hirai, N.; Hara, S. "In situ observation of morphology change in lead dioxide surface for lead-acid battery". *J. Power Sources* **2001**, 95, 203.
15. Mindt, W. "Electrical Properties of Electrodeposited PbO<sub>2</sub> Films". *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 1076.
16. Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Hao, W.; Foord, J. S.; Walsh, A.; Watson, G. W. "Why is lead dioxide metallic?". *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 181.
17. Pavlov, D. *Lead-acid batteries: science and technology ; a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*; 1. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2011.
18. Pavlov, D. "Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Lead to Lead Dioxide Electrode in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution". *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 855.

19. Vaaler, L. E.; Brooman, E. W.; Fuggiti, H. A. "Computerized design and evaluation of improved electrodes for lead-acid batteries". *J. Appl. Electrochem.* **1982**, *12*, 721.
20. Butler, G.; Copp, J. L. "The thermal decomposition of lead dioxide in air". *J. Chem. Soc. Resumed* **1956**, 725.
21. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 1997.
22. White, W. B.; Roy, R. "Phase Relations in the System Lead-Oxygen". *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *47*, 242.
23. Winsel, A.; Voss, E.; Hullmeine, U. "The aggregate-of-spheres ('Kugelhaufen') model of the PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> Electrode". *J. Power Sources* **1990**, *30*, 209.
24. Bode, H. *Lead-acid batteries*; The Corrosion monograph series; Wiley: New York, 1977.
25. *Encyclopedia of electrochemical power sources*; Garche, J., Ed.; Elsevier, Acad. Press: Amsterdam, 2009.
26. Pavlov, D. "Hydration and Amorphization of Active Mass PbO<sub>2</sub> Particles and Their Influence on the Electrical Properties of the Lead-Acid Battery Positive Plate". *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 3189.
27. Lam, L. T.; Lim, O.; Ozgun, H.; Rand, D. A. J. "Seeking enhanced lead/acid battery performance through the use of conductive tin-dioxide-coated glass-flakes". *J. Power Sources* **1994**, *48*, 83.
28. Vetter, K. J.; Schultze, J. W. "The kinetics of the electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on platinum in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *34*, 131.
29. Chadwick, D.; Christie, A. B. "Oxidation of polycrystalline and (111) lead surfaces studied by electron spectroscopy". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 267.
30. Gladstone, J. H.; Tribe, A. "The chemistry of the Planté and Faure accumulators". *J. Frankl. Inst.* **1882**, *114*, 219.
31. Barnes, S. C.; Mathieson, R. T. "The Potential-pH Diagram Of Lead In The Presence Of Sulphate Ions And Some Of Its Implications In Lead-Acid Battery Studies". In *Batteries 2*; Elsevier, 1965; pp. 41–54.
32. Armstrong, R. D.; Harrison, J. A. "Dissolution precipitation at a rotating disc electrode". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *36*, 79.
33. Crockford, H. D.; Brawley, D. J. "The Solubility of Lead Sulfate in Water and Aqueous Solutions of Sulfuric Acid". *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2600.
34. Danel, V.; Plichon, V. "Study of Pb(II) in various H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures by differential pulse polarography: solubility of lead sulphate, diffusion coefficient of Pb(II) and half-wave potential of Pb(Hg)/Pb(II)". *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 771.
35. Waage, P.; Gulberg, C. M. "Studies concerning affinity". *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 1044.
36. Teissier, P. L'émergence de la chimie du solide en France (1950-2000): De la formation d'une communauté à sa dispersion. Tese de Doutorado, Histoire, Philosophie et Sociologie des sciences. Université de Nanterre - Paris X: Nanterre, França, 2007.
37. Sato, N. "An overview on the passivity of metals". *Corros. Sci.* **1990**, *31*, 1.

38. Sato, N.; Okamoto, G. "Electrochemical Passivation of Metals". In *Electrochemical Materials Science*; Bockris, J. O.; Conway, B. E.; Yeager, E.; White, R. E., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1981; pp. 193–245.
39. D'Alkaine, C. V.; de Souza, L. L. M.; Brito, G. A. de O. "Solid state reactions at metal/film interfaces: The case of the Pb/PbSO<sub>4</sub> interface". *J. Power Sources* **2012**, *210*, 218.
40. D'Alkaine, C. V.; Tulio, P. C.; Berton, M. A. C. "Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films". *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 1989.
41. D'Alkaine, C. V.; Berton, M. A. C.; Tulio, P. C. "Galvanostatic Growth of Passivating Films Under Transient Conditions. I. Model and Quantitative Analysis for the Zn/ZnO System". *Port. Electrochimica Acta* **2003**, *21*, 15.
42. D'Alkaine, C. V.; Pratta, P. M. P. "Electrochemical Data About Disruption of Passivating Films. The Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System.". In *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*; Elsevier, 2006; pp. 161–166.
43. D'Alkaine, C. V.; Garcia, C. M.; Brito, G. A. O.; Pratta, P. M. P.; Fernandes, F. P. "Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals". *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1575.
44. Fletcher, S. "Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *118*, 419.
45. D'Alkaine, C. V.; Carubelli, A.; Lopes, M. C. "The kinetic mechanism of the PbO<sub>2</sub> discharge of the lead/acid positive plates". *J. Power Sources* **1997**, *64*, 111.
46. Verwey, E. J. W. "Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium". *Physica* **1935**, *2*, 1059.
47. Sato, N.; Cohen, M. "The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution". *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 512.
48. Cahan, B. D. "The Nature of the Passive Film on Iron". *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 921.
49. Kirchheim, R.; Heine, B.; Hofmann, S.; Hofsäss, H. "Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution". *Corros. Sci.* **1990**, *31*, 573.
50. Battaglia, V. "Modeling of a Growing Oxide Film: The Iron/Iron Oxide System". *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1423.
51. Jansen, R.; Beck, F. "A kinetic model for the potentiodynamic passivation of zinc in acids or concentrated salt solutions". *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 93.
52. Krishnamurthy, B.; White, R. E.; Ploehn, H. J. "Non-equilibrium point defect model for time-dependent passivation of metal surfaces". *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3387.
53. Macdonald, D. D. "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects". *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 1761.
54. D'Alkaine, C. V. "Cinética de crescimento de óxido em filmes passivantes.". In *Anais do IX Congresso Iberoamericano de Eletroquímica*; Laguna, Tenerife, Espanha, 1990.
55. D'Alkaine, C. V. "The growth kinetics of passivating films through the Hopping Motion model". *Trends Corros. Res.* **1993**, *1*, 91.
56. D'Alkaine, C. V.; de Souza, L. M. M.; Nart, F. C. "The anodic behaviour of niobium—III. Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques—general models, equations and their applications". *Corros. Sci.* **1993**, *34*, 129.

57. D'Alkaine, C. V.; Boucherit, M. N. "Potentiostatic Growth of ZnO on Zn: Application of an Ohmic Model". *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3331.
58. Amaral, S. .; Martini, E. M. .; Müller, I. . "An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth". *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 853.
59. D'Alkaine, C. V.; Tulio, P. C.; Brito, G. A. O.; Salvador, J. A. "Simulation of ionic resistivity of ultra-thin passivating films on metals during their galvanostatic transient growth". *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 535.
60. D'Alkaine, C. V. "Passivity and dynamic systems.". In *15th International Corrosion Congress*; Espanha, 2002.
61. D'Alkaine, C. V.; Berton, M. A. C.; Tulio, P. C. "Galvanostatic Growth of Passivating Films Under Transient Conditions. I. Model and Quantitative Analysis for the Zn/ZnO System:". *Port. Electrochimica Acta* **2003**, *21*, 15.
62. Bilatto, S. E. R. Aplicação do Modelo Ôhmico na Oxidação e na Redução do Sulfato de Chumbo. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE - UFPR: Curitiba, 2010.
63. Freitas, H. R. Estudo mecanístico de reações de estado sólido. O caso do sistema Pb/PbSO<sub>4</sub> em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar: São Carlos, 2012.
64. Vetter, K. J. *Electrochemical kinetics : theoretical and experimental aspects*; Academic Press, 1967.
65. Gerischer, H. "Neglected problems in the pH dependence of the flatband potential of semiconducting oxides and semiconductors covered with oxide layers". *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 1005.
66. D'Alkaine, C. V.; Santanna, M. A. "Passivating films on nickel in alkaline solutions II. Ni(II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH<sup>-</sup> concentration". *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *457*, 13.
67. *Electrochemical power sources: primary and secondary batteries*; Barak, M., Ed.; IEE energy series; P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers: Stevenage [Eng.], 1980.
68. Haebler, H.; Panesar, H.; Voss, E. "Elektrolytströmung und masseausnutzung von porösen bleidioxid-elektroden". *Electrochimica Acta* **1970**, *15*, 1421.
69. Laitinen, T.; Sundholm, G.; Vilhunen, J. K. "Comments on sample treatment in the X-ray diffraction analysis of the oxidation products of lead". *J. Power Sources* **1990**, *32*, 71.
70. Andrade, J. Um Estudo Crítico Sobre Análises Morfológicas Ex Situ de Sistemas Passíveis do Fenômeno de Corrosão. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE - UFPR: Curitiba, 2010.
71. Kabzinski, J.; Budde-Meiwes, H.; Rahe, C.; Sauer, D. U. "Method for Optical Analysis of Surface Structures of Lead-Acid Battery Electrodes Using a Confocal Laser Scanning Microscope". *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A995.
72. Bode, H.; Panesar, H.; Voss, E. "Masseausnutzung und Stromverteilung in porösen Bleidioxid-Elektroden". *Chem. Ing. Tech. - CIT* **1969**, *41*, 878.
73. Nickell, R. A.; Zhu, W. H.; Payne, R. U.; Cahela, D. R.; Tatarchuk, B. J. "Hg/HgO electrode and hydrogen evolution potentials in aqueous sodium hydroxide". *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1217.
74. Ives, D. J. G.; Janz, G. J. *Reference electrodes, theory and practice*; Academic Press, 1961.



75. Li, X.; Pletcher, D.; Walsh, F. C. "Electrodeposited lead dioxide coatings". *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3879.
76. *CRC handbook of chemistry and physics*; Weast, R. C., Ed.; 1st Student ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1988.
77. Wiberg, E.; Wiberg, N.; Holleman, A. F. *Inorganic chemistry*; 1st English ed.; Academic Press ; De Gruyter: San Diego : Berlin ; New York, 2001.
78. International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layers; Marcus, P.; Maurice, V. *Passivation of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers: a selection of papers from the 9th International Symposium, Paris, France, 27 June-1 July 2005*; Elsevier: Amsterdam; Oxford, 2006.
79. Peukert, W. "Über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakкумуляtoren". *Elektrotechnische Z.* **1897**, *20*, 287.
80. Boscheto, E. P. Simulação do Crescimento de Filmes sobre Metais. O Caso Voltamétrico. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar: São Carlos, 2008.
81. Pavlov, D. "Photoelectrochemical Properties of the Lead Electrode during Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Solution". *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1522.
82. Scott, S. K. *Chemical chaos*; International series of monographs on chemistry; reprint.; Clarendon Press: Oxford, 1994.
83. Layek, G. . *An Introduction to Dynamical Systems and Chaos*; 2015.
84. Wagner, C.; Traud, W. "Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden". *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1938**, *44*, 391.



## APÊNDICE A

### **Software e equipamento desenvolvidos para medidas de carga, descarga e OCP**

No decorrer dos trabalhos apresentados nessa tese, em especial os que envolvem ensaios em placas (mas também foi utilizado em eletrodos não porosos), surgiu a necessidade de um sistema que permitisse um melhor controle das medidas de carga e descarga. Para isso, desenvolveu-se um equipamento e um *software* (baseado em LabVIEW) que, em conjunto com uma fonte DC (neste caso utilizou-se uma Minipa MPL-3303M) ou um galvanostato (utilizou-se um PAR 362 para as medidas em placas que envolviam correntes abaixo dos 10 mA e um Omnimetra PG-19 para medidas galvanostáticas em eletrodos não porosos) e uma placa de aquisição de dados com saídas digitais, são capazes de controlar a carga e descarga de uma célula, assim como a polarização ou não da mesma. Vale destacar que o conjunto foi pensado para trabalhar com uma corrente constante configurada diretamente na fonte ou no galvanostato e não possui controle para cargas potencioestáticas. No entanto, planeja-se para breve a utilização de uma fonte programável (compatível com LabVIEW) para que parâmetros como corrente e potencial limite de carga possam ser configurados pelo próprio programa.

Na Figura A.1 está esquematizado o circuito elétrico que foi criado. Trata-se de um circuito construído para funcionar em conjunto com o módulo multifunção da National Instruments modelo NI USB-6210, mas também pode ser adaptado para outros modelos da própria marca, além de placas Arduino (desde que sejam compatíveis com LabVIEW). É importante que a placa possua entradas analógicas para aquisição de dados e saídas digitais para controle de transistores que, em conjunto com relés, controlam a carga/descarga e a polarização/despolarização da célula. Em relação às entradas analógicas, é importante ter em conta a impedância de entrada das mesmas, principalmente para medidas muito longas (da ordem de semanas ou mais), dado que a estabilidade do eletrodo de referência dependerá deste fator. Outro modelo mais simples da National Instruments (NI USB-6008) gerou problemas por possuir uma impedância de entrada de  $1,44 \cdot 10^5 \Omega$ , fazendo com que o eletrodo de referência de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

deixasse de funcionar após cerca de 2 semanas. O modelo NI USB-6210 possui uma impedância de entrada de  $10^{10} \Omega$  (quando energizado) e os eletrodos de referência ainda não apresentaram nenhum tipo de problema dentro dos 18 meses que estão sendo utilizados. Modelos mais simples de Arduino, como o Uno R3, possuem uma impedância de  $10^8$ , o que já é um valor satisfatório. O eletrodo de referência ER não está representado na Figura A.1, mas tanto o potencial da positiva quanto da negativa são medidos em relação a um ER. Também é possível a aquisição da diferença de potencial existente entre a positiva e a negativa.

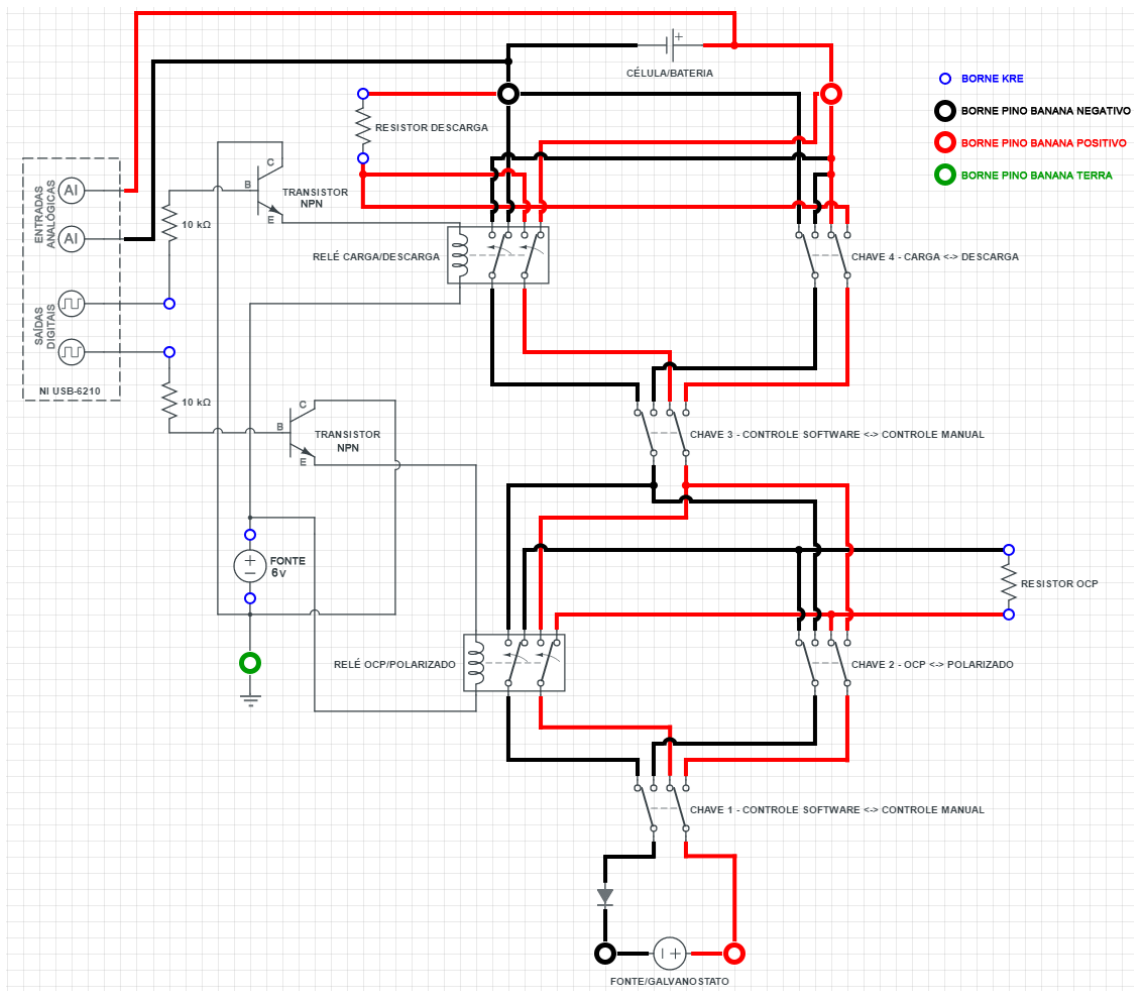


FIGURA A.1 – Circuito elétrico do equipamento construído para cargas e descargas. Linha pontilhada representa a placa de aquisição de dados, também responsável pelo controle de OCP/polarizado e carga/descarga. O eletrodo de referência ER não está representado, mas tanto o potencial da placa positiva quanto da negativa são medidos em relação a um ER.

Na Figura A.2 encontra-se uma foto do equipamento já montado com números indicando diferentes componentes. A seguir será explicada brevemente a função de cada um, com comentários para facilitar o entendimento.

1. Borne para entrada negativa da fonte ou, quando utilizar um galvanostato, conectar o cabo referente ao contra-eletrodo.
2. Borne para entrada positiva da fonte ou, quando utilizar um galvanostato, conectar o cabo referente ao eletrodo de trabalho.
3. Borne saída para placa negativa ou para o contra eletrodo na célula.
4. Borne saída para placa positiva ou para o eletrodo de trabalho na célula.
5. Chave para escolha do controle de OCP/polarizado permitindo que o controle seja feito manualmente ou pelo *software*.
6. Chave para controle manual da condição de OCP/polarizado.
7. Chave para escolha do controle de carga/descarga permitindo que o controle seja feito manualmente ou pelo *software*.
8. Chave para controle manual da condição de carga/descarga.
9. Conjunto “transistor + relé” para controle via software da condição de OCP/polarizado.
10. Conjunto “transistor + relé” para controle via software da condição de carga/descarga.
11. Borne KRE para conexões com saídas digitais do módulo NI USB-6210. Uma das saídas é utilizada para controle do conjunto referente ao item 9 e a outra para o item 10.
12. Borne KRE para entrada da fonte responsável pela alimentação dos relés. As saídas digitais de módulos, em geral, são de baixa potência, sendo incapazes de alimentar um relé, mas potentes o suficiente para controlar um transistor. Dessa forma, o transistor age como uma chave entre a fonte e o relé e o módulo controla, de forma indireta, o acionamento ou não do relé.
13. Borne para aterramento do equipamento. Para que o transistor funcione, é necessário que o coletor (ver Figura A.1) esteja aterrado.

14. Borne KRE para conexão de um resistor para os períodos de OCP. Este resistor tem a função de garantir uma continuidade elétrica para que o galvanostato não fique em *overload* de potencial durante o OCP. Além disso, evita que uma grande diferença de potencial seja aplicada na célula no momento em que a mesma for polarizada novamente (isso é válido tanto para uma fonte quanto para um galvanostato). Deve-se atentar para a dissipação máxima do resistor.
15. Borne KRE para conexão de um resistor para as descargas. Fontes DC comuns (como a Minipa aqui utilizada) operam apenas em um quadrante, normalmente o primeiro. Isso significa que a fonte só consegue aplicar tensões ou correntes positivas. Em teoria, uma fonte deste tipo só seria capaz de controlar a carga de um sistema já que tanto a tensão quanto a corrente seriam positivos (a ligação seria paralela: positivo→positivo e negativo→negativo). Para que a fonte possa controlar a descarga, é necessário que a fonte seja ligada em série com a célula, fechando o circuito através de um resistor. A ideia aqui é que o valor de resistência seja grande o suficiente para que a célula não consiga, por si só, passar a corrente desejada e que a fonte atue variando a tensão (compensando a variação de potencial do sistema) e assim mantenha a corrente constante. No entanto, o valor do resistor não pode ser muito alto a ponto de que sistema e fonte não consigam fazer circular a corrente desejada. Por exemplo, um vaso de bateria chumbo-ácido carregado apresenta uma diferença de potencial de 2,15 V. A fonte da Minipa MPL-3303M consegue aplicar de 0 a 32 V. Ou seja, quando conectadas em série, consegue uma diferença de potencial de 2 a 34 V, aproximadamente. Se a corrente de descarga desejada é de 0,50 A, o resistor deverá ter uma resistência entre 4 e 68  $\Omega$ . Resistores com dissipação de até 5 W possuem um preço mais acessível. Acima disso começam a se tornar muito caros. Dessa forma, para 5 W e 0,50 A, o valor máximo de resistência deveria ser de 20  $\Omega$ . Para não ficar próximo a nenhum dos dois extremos, um resistor de 10  $\Omega$  e 5 W seria o ideal. Cada corrente pede um valor de resistência

diferente. Quando utilizar um galvanostato, podem-se colocar as entradas em curto já que o mesmo funciona nos quatro quadrantes.

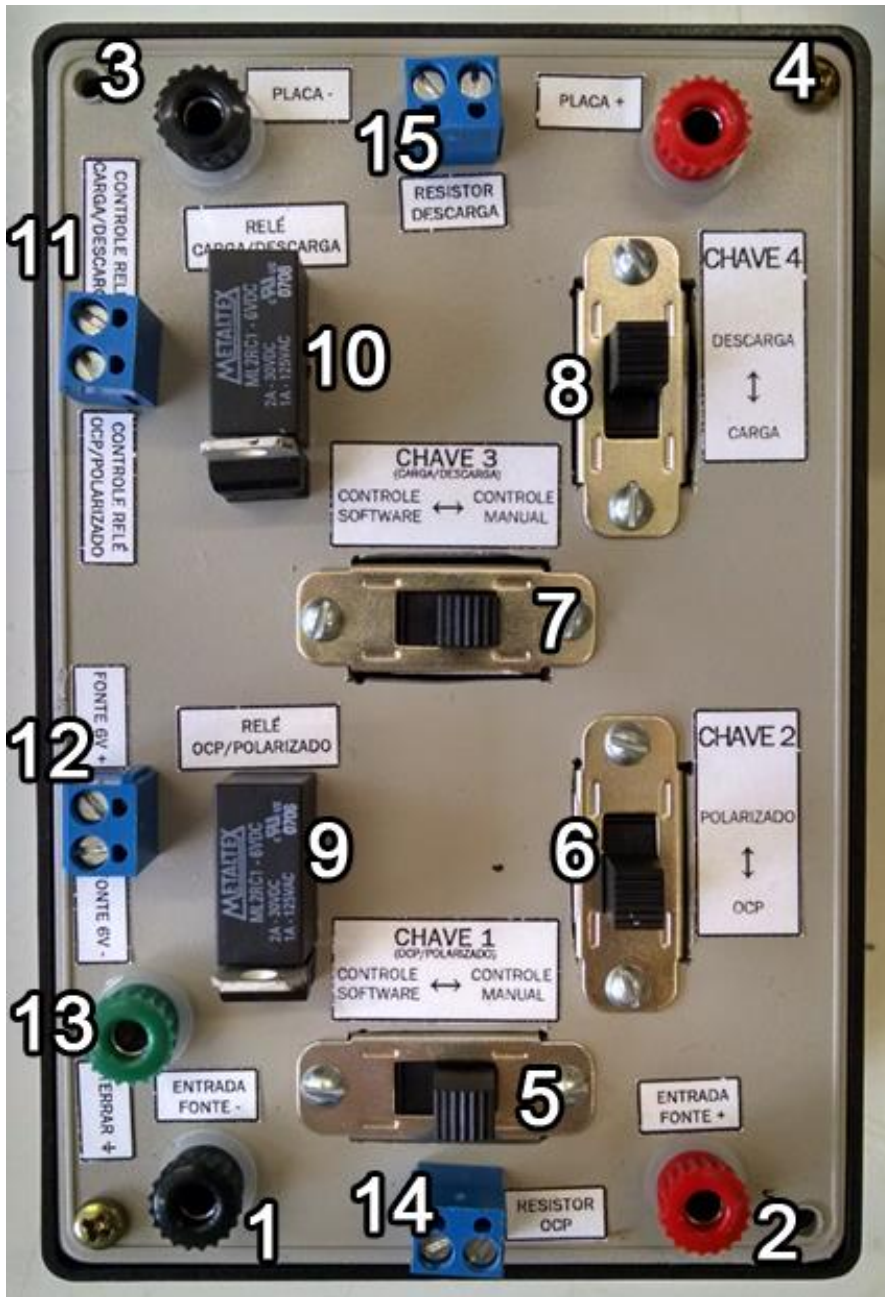


FIGURA A.2 – Equipamento utilizado para cargas e descargas montado conforme circuito mostrado na Figura A.1. Cada componente está identificado com um número e explicações sobre cada um deles encontram-se no corpo do texto.

Além do equipamento mostrado anteriormente, fez-se também um *software* para controle das cargas e descargas. Ele foi baseado em LabVIEW

(versão 2013) e foi pensado para trabalhar em conjunto, como já assinalado, com módulo NI USB-6210 da National Instruments. Com um desses módulos é possível controlar até quatro sistemas independentes (cada sistema necessita de uma fonte ou um galvanostato). Foram criados seis perfis de uso, a saber: Aquisição de Dados; Carga – Descarga; OCP – Descarga; Carga – OCP – Descarga; OCP – Carga – OCP – Descarga; e Aceitação de carga. As Figuras A.3, A.4, A.5 e A.6 mostram diferentes perfis do *software*. Um exemplo de uma ciclagem típica de uma placa negativa, obtido com o equipamento e o *software* criados, é mostrado na Figura A.7.

Algumas considerações são importantes:

1. A taxa de monitoramento padrão é de 1 Hz, ou seja, a cada 1 s o programa faz a leitura do potencial, através das entradas analógicas do módulo, da placa positiva e da negativa dos quatro sistemas. Esta frequência não apresentou travamentos, mesmo com o programa rodando em um computador bastante limitado (adquirido há mais de 15 anos) com Windows XP, 1 GB de RAM e um processador Celeron de 1,8 GHz.
2. As entradas analógicas têm como limite de medição -10 e +10 V e, como a resolução deste modelo é de 16 bits, para essa faixa de medição, têm uma resolução de 0,305 mV. É possível melhorar essa resolução ao diminuir a faixa limite de medição.
3. O registro dos dados é independente do monitoramento do sistema. Dessa forma, é possível configurar a aquisição de dados a partir de dois parâmetros: intervalo de tempo ou intervalo de potencial. Isso é interessante para medidas de carga, descarga e OCP pelo seguinte. Se um intervalo de tempo muito curto é escolhido, registram-se satisfatoriamente os pontos nas regiões em que o potencial varia consideravelmente, mas gera-se uma quantidade de pontos desnecessária nos patamares. O contrário também é inconveniente, pois ao se registrar em um intervalo de tempo longo, perdem-se pontos em grandes variações de potencial. Ao se configurar um intervalo de tempo e um de potencial, a taxa de aquisição é menor nos patamares e aumenta quando o potencial variar em um valor pré-definido.



4. Os dados são registrados em formato .xlsx (planilha do Excel) com duas colunas: tempo e potencial. Mesmo que se feche o programa ou desligue o computador, se o arquivo não for modificado ou movido da pasta de origem, quando o programa for reaberto e o registro for retomado o *software* continuará registrando a partir do último ponto registrado.
5. O registro do tempo é feito considerando-se o sistema de 1904 (considera-se como data inicial da contagem a data 00:00:00 de 01/01/1904). Quando aberto em Excel, a coluna de tempo será mostrada no formato dd/mm/aaaa hh:mm:ss. Deve-se tomar cuidado quando os dados forem tratados em outros programas. Por exemplo, o Origin utiliza o sistema de 1900 em que a data inicial é 00:00:00 de 01/01/1900. Dessa forma, quando os dados forem copiados do Excel para o Origin haverá uma diferença de 1461 dias (4 anos, incluindo um ano bissexto). Como a contagem absoluta é feita em dias (1 é equivalente a 1 dia; 1,5 é equivalente a 1 dia e 12 h; e assim por diante) o erro é facilmente corrigido ao se adicionar 1461 à data no Origin.
6. Apesar de registrar os dados em intervalos de tempo ou potencial pré-definidos, o programa os armazena em *buffer* e só os grava em disco automaticamente em um intervalo de tempo determinado. Isso foi feito dessa forma para melhorar o desempenho do programa. Quando as planilhas começam a ter milhares de pontos registrados e dado o fato do programa registrar até 8 canais, torna-se custoso para o computador abrir e fechar 8 planilhas para gravar os dados em intervalos de tempo muito curtos. O tempo padrão de 60 min não apresentou problemas, mesmo em computadores de baixo desempenho.
7. Se a planilha estiver aberta no momento da gravação, os dados não serão registrados. Para evitar problemas, o mais aconselhado é copiar o arquivo desejado para outra pasta e então abri-lo.
8. Outros detalhes, canais necessários e posição das chaves para cada perfil de uso estão descritos no próprio programa.

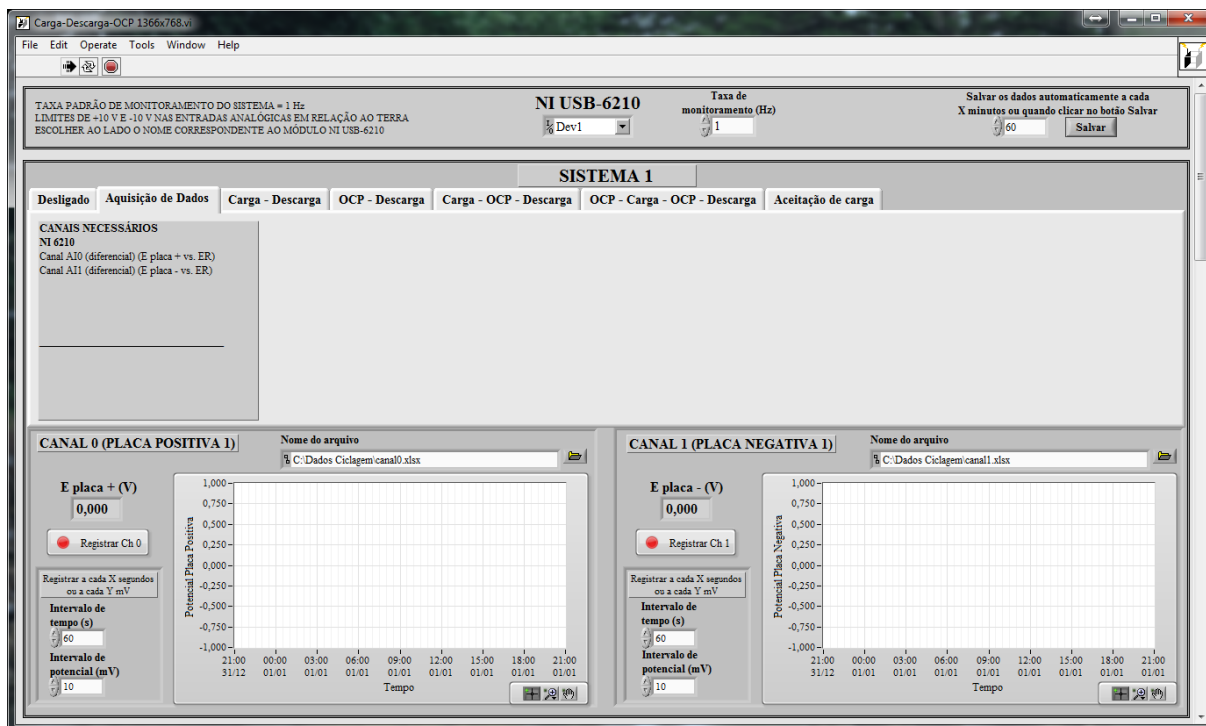


FIGURA A.3 – Software criado para funcionar em conjunto com o equipamento mostrado anteriormente. Aba para aquisição de dados.

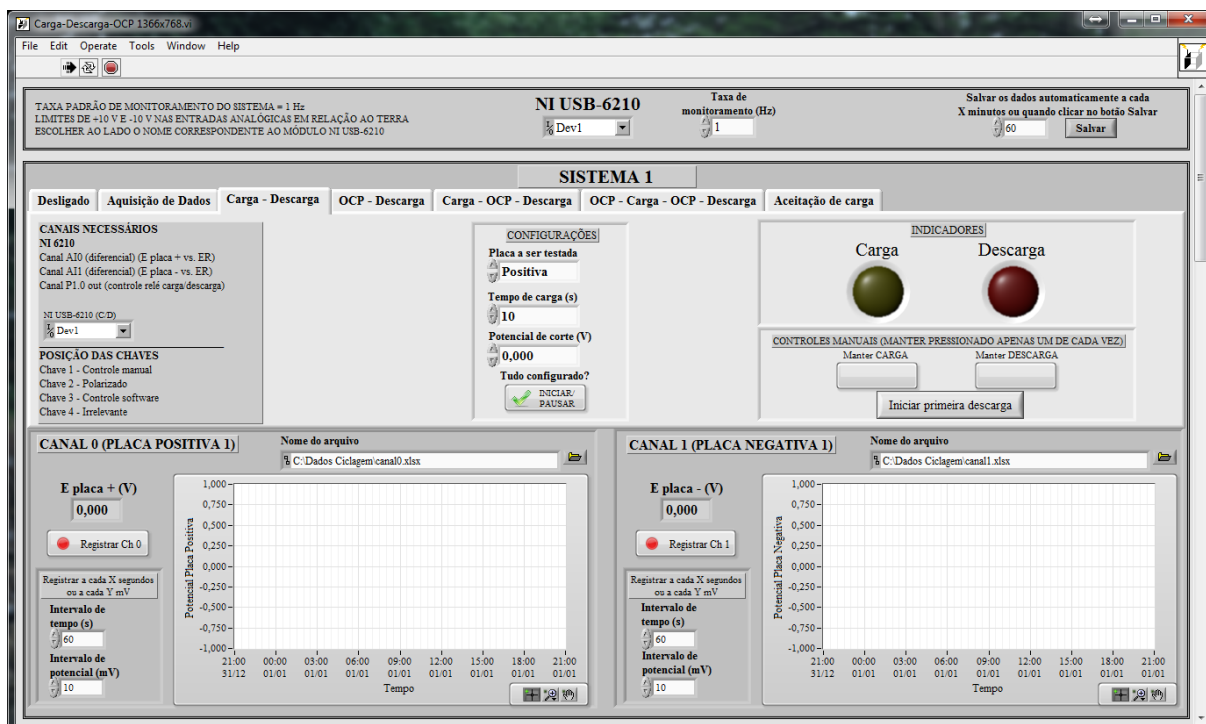


FIGURA A.4 – Software criado para funcionar em conjunto com o equipamento mostrado anteriormente. Aba para controle de ciclagem em regime de carga-descarga. Carga controlada por tempo e descarga limitada em potencial.

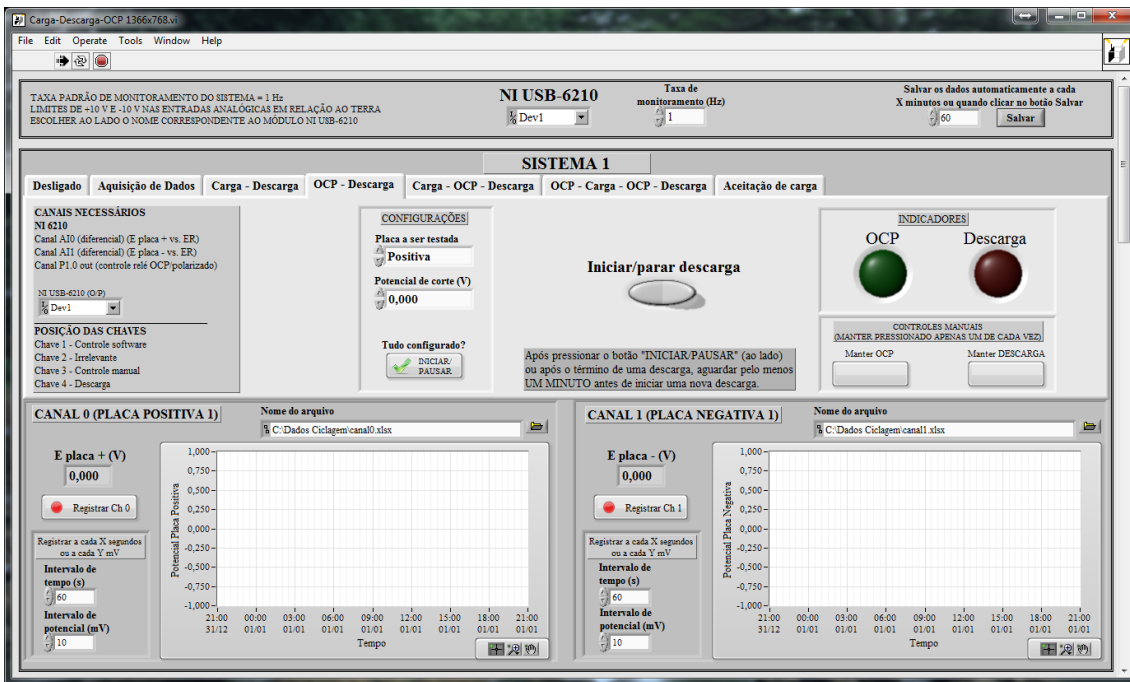


FIGURA A.5 – Software criado para funcionar em conjunto com o equipamento mostrado anteriormente. Aba para controle de descarga em regime OCP-descarga. Descarga limitada em potencial.

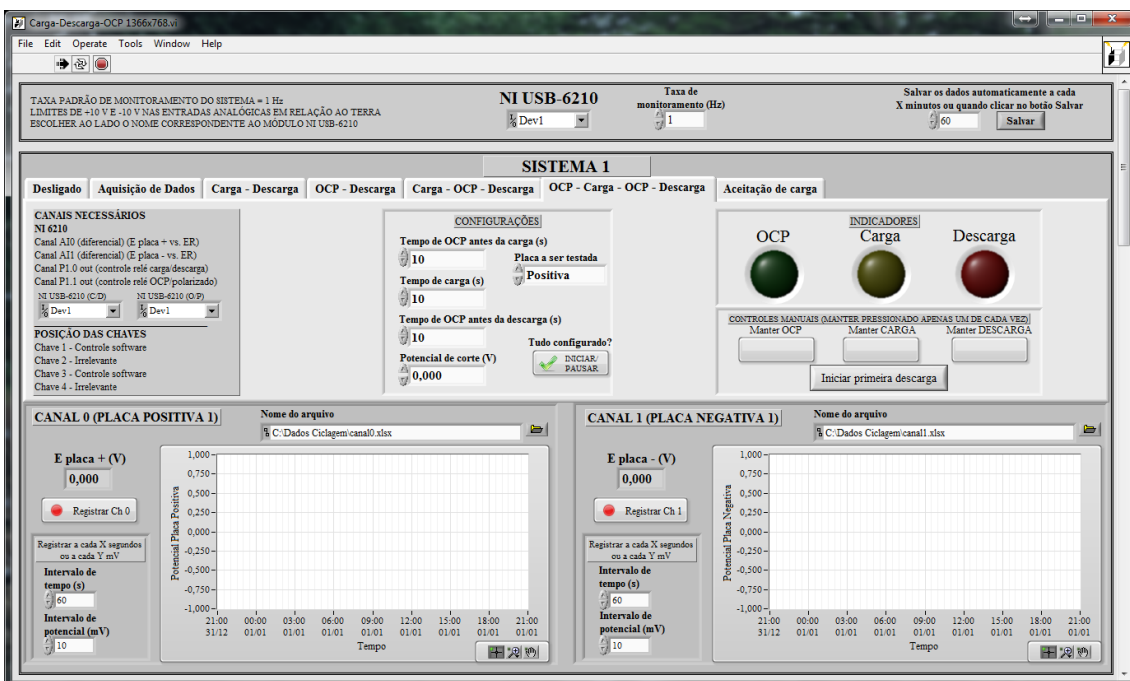


FIGURA A.6 – Software criado para funcionar em conjunto com o equipamento mostrado anteriormente. Aba para controle de ciclagem com regime OCP-carga-OCP-descarga. Carga e OCPs controlados por tempo e descarga limitada em potencial.

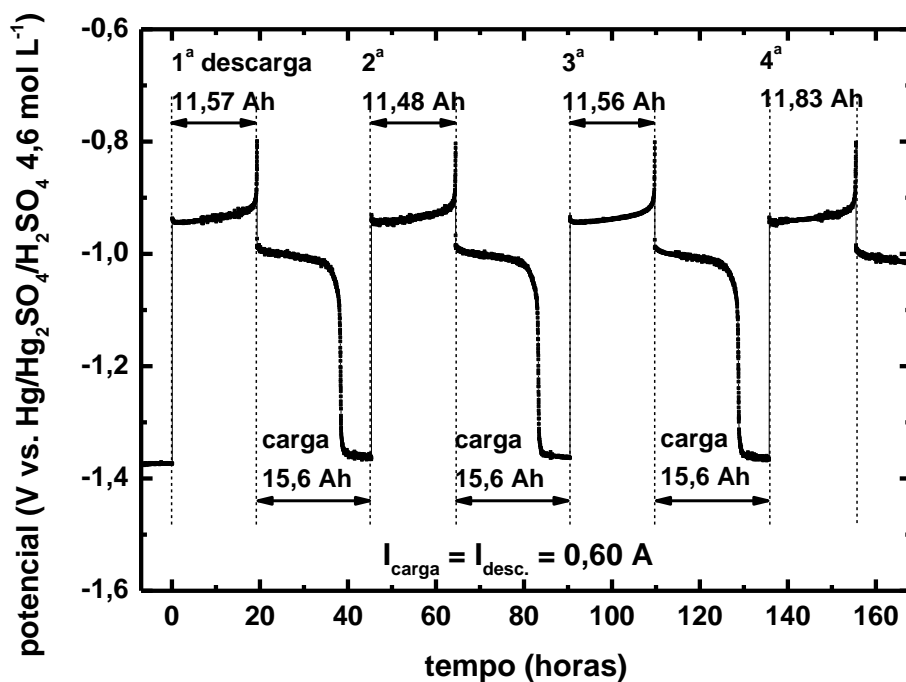


FIGURA A.7 – Potencial em função do tempo para 4 ciclos de carga/descarga de uma placa negativa do tipo *flooded*. Configuração da célula P-N-P. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>. Correntes e capacidades para cargas e descargas estão indicadas na própria figura. Potencial de corte = -0,80 V.

## APÊNDICE B

### Informações, problemas, dúvidas e testes: Conjunto Solartron 1255, Omnimetra PG-19 e Rampa PAR 175

#### B.1 – Teste de ruído Omnimetra PG-19 + Rampa PAR 175

O ruído ao se fazer um voltamograma utilizando-se o potenciostato/galvanostato Omnimetra PG-19 e a rampa PAR 175 em uma célula padrão (WE = 47  $\Omega$ ; CE = 47  $\Omega$ ; RE = 10 k $\Omega$ ) foi da ordem de 100  $\mu$ A, o que equivale a 1 % da escala de 10 mA, conforme pode ser observado na Figura B.1. Observa-se também que a reta passa pela origem. A célula padrão e a placa de aquisição foram mantidas dentro de uma gaiola de Faraday devidamente aterrada no sistema de aterramento do laboratório. O ruído pode variar para um sistema real.

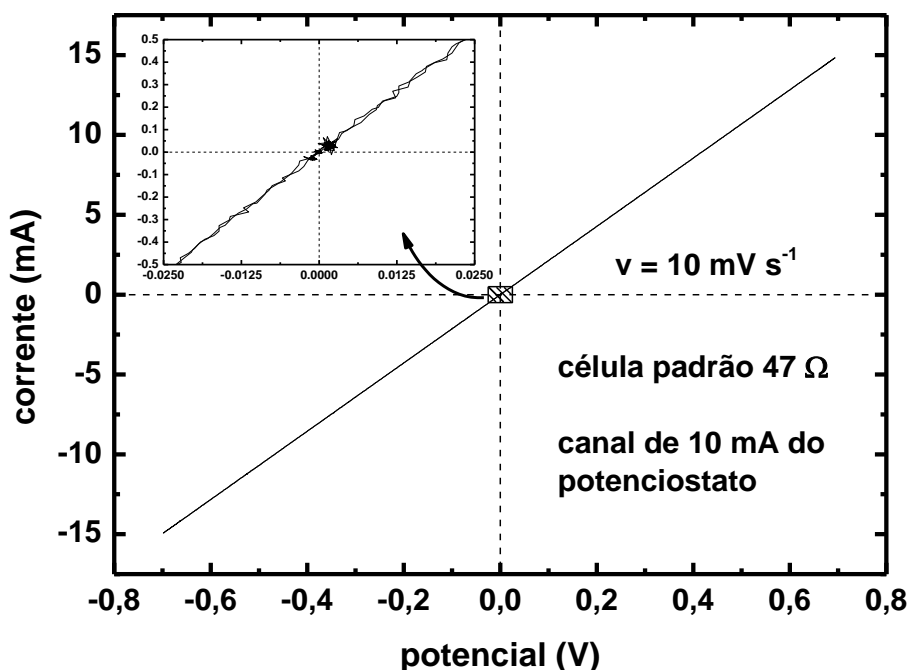


FIGURA B.1 – Voltamograma cíclico em célula padrão (WE = 47  $\Omega$ ; CE = 47  $\Omega$ ; RE = 10 k $\Omega$ ) utilizando-se o conjunto Omnimetra PG-19 e Rampa PAR 175. Área hachurada encontra-se amplificada dentro do próprio gráfico.

## B.2 – Teste das resistências externas no Omnimetra PG-19

Os canais de 1 A e 100 mA do Omnimetra PG-19 são protegidos por um fusível rearmável que encontra-se danificado. Tal componente não foi encontrado para compra, além de ser de difícil acesso dentro do equipamento. Dessa forma, os canais não podem ser utilizados. Uma alternativa foi utilizar o canal REXT (resistor externo) do potenciostato. Esse canal possibilita a utilização de um resistor externo, o que permite colocar uma resistência equivalente às utilizadas nos canais de 1 A e 100 mA e até mesmo valores intermediários. O canal de 1 A utiliza uma resistência de 1  $\Omega$ , o de 100 mA de 10  $\Omega$ , o de 10 mA de 100  $\Omega$  e assim por diante. O resistor externo utilizado foi um Trimpot (resistor com resistência variável) de 10  $\Omega$ , 25 voltas e 0,5 Watt, conforme mostrado na Figura B.2. Deu-se preferência por resistores de resistência variável, pois o ajuste fino é mais preciso. Em um Trimpot é possível corrigir pequenos valores (porém consideráveis) de resistência adicionais que podem surgir do próprio circuito e das conexões, dados os valores envolvidos para canais entre 100 mA (10  $\Omega$ ) e 1 A (1  $\Omega$ ).

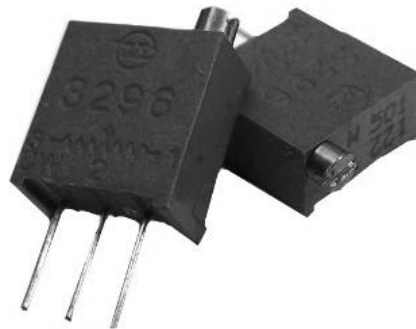


FIGURA B.2 – Trimpot de 10  $\Omega$ , 25 voltas e 0,5 W utilizado no canal REXT para substituir os canais de 100 mA e 1 A.

A resistência foi ajustada utilizando-se o canal de 10 mA do potenciostato como referência. Aplicou-se um determinado potencial em uma célula padrão e mediu-se a tensão gerada na saída de corrente do potenciostato no canal de 10 mA. Ou seja, aplicando-se 705 mV em uma célula padrão de resistência igual a  $47,0 \Omega$ , a corrente resultante seria de 15,0 mA. Para o canal de 10 mA, o sinal de corrente na saída do potenciostato apresentaria uma tensão de 1,500 V. Anotou-se então o valor gerado na saída de corrente e colocou-se o Omnimetra para funcionar no canal REXT. Com o esquema mostrado na Figura B.3, aplicando-se o mesmo potencial na mesma célula padrão conforme descrito anteriormente, pôde-se ajustar a resistência do Trimpot de forma tal que o canal funcionasse como um canal de 100 mA, utilizando como parâmetro o valor de tensão gerado na saída de corrente do potenciostato. Em outras palavras, para o canal de 100 mA, ajustou-se a resistência até que a saída de corrente gerasse uma tensão de 150 mV (para as mesmas configurações descritas anteriormente em que 15,0 mA era a corrente resultante). Este resistor configurado para funcionar como um canal de 100 mA foi utilizado como um padrão secundário para configuração dos demais canais de 200 mA, 500 mA e 1 A, seguindo a mesma lógica utilizada anteriormente.

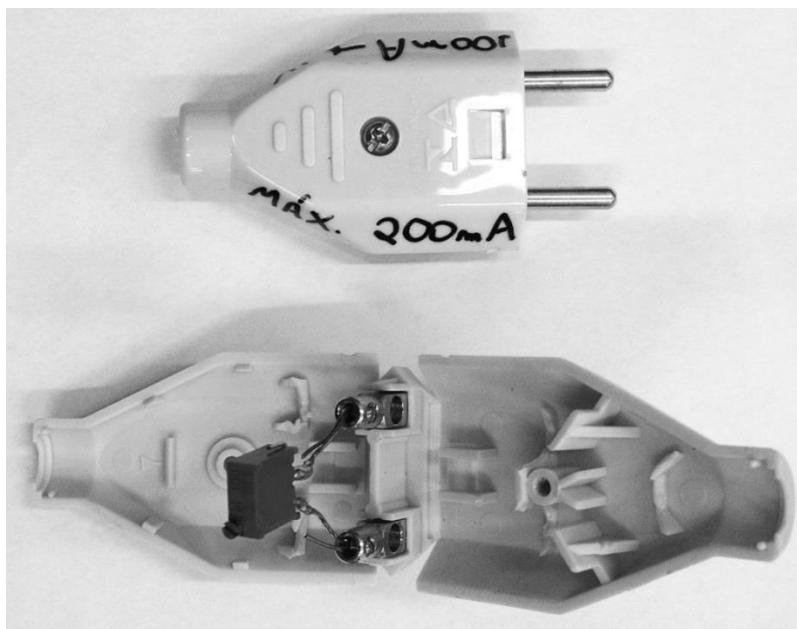


FIGURA B.3 – Esquema montado para utilização de um resistor externo (Trimpot) no canal REXT do potenciostato. Os pinos do plugue foram trocados por pinos banana para um melhor encaixe nos bornes do potenciostato.

A Figura B.4 mostra voltamogramas em uma célula padrão (WE = 47  $\Omega$ ; CE = 47  $\Omega$ ; RE = 10 k $\Omega$ ) em diferentes canais do potenciostato. O voltamograma na cor rosa é referente ao canal de 10 mA do Omnimetra e que foi utilizado como padrão para calibração dos resistores externos. As demais cores estão relacionadas com os Trimpots de diferentes resistências utilizados no canal REXT. Nota-se que o coeficiente angular é praticamente o mesmo, o que indica que os canais estão devidamente calibrados, tendo como referência o canal de 10 mA do Omnimetra. O ruído obviamente aumenta com o aumento do valor do canal dado que o sinal gerado na saída de corrente do potenciostato será cada vez menor. Por exemplo, para uma corrente de 10 mA, o canal de 10 mA gera um sinal de 1 V, o de 100 mA de 100 mV e o de 1 A um sinal de apenas 10 mV.

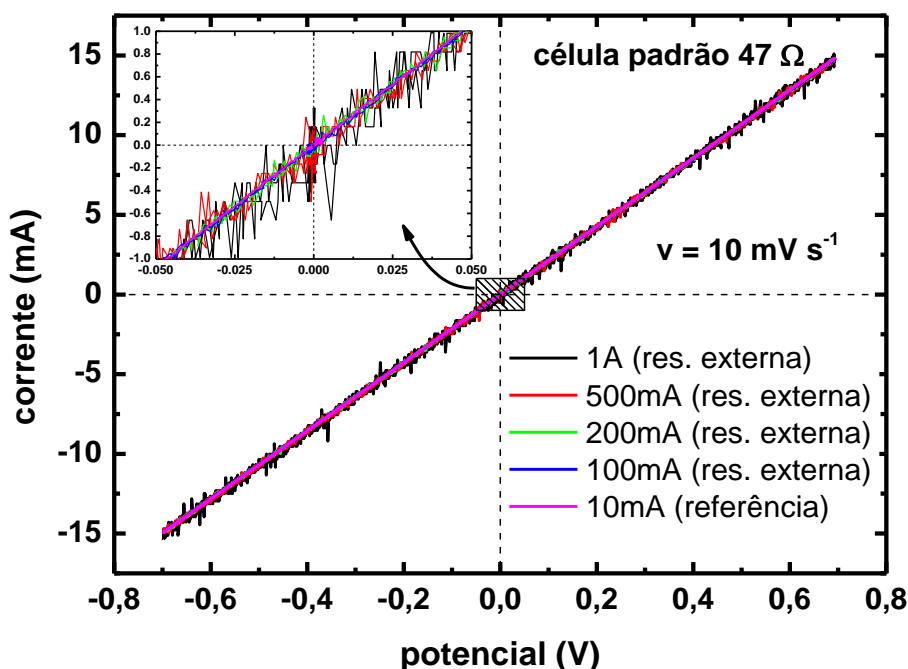


FIGURA B.4 – Voltamogramas cíclicos em célula padrão (WE = 47  $\Omega$ ; CE = 47  $\Omega$ ; RE = 10 k $\Omega$ ) em diferentes canais do Omnimetra PG-19. Área hachurada encontra-se amplificada dentro do próprio gráfico.



### B.3 – Como um analisador de resposta de frequência (FRA - Solartron) funciona

A análise da resposta de frequência é uma técnica na qual um sinal teste (perturbação) senoidal é aplicado em um sistema que possui uma determinada função de transferência (também chamada de função de impedância). A Figura B.5 mostra um sistema com função de transferência  $G(s)$  sendo perturbado por uma senóide  $u(t)$ . Após os transientes iniciais desaparecerem e o sistema entrar em um estado estacionário, a resposta  $y(t)$  torna-se também uma senóide de mesma frequência, mas com uma magnitude  $Y$  e com uma fase relativa  $\Phi$ , desde que o sistema seja linear (ou pseudolinear). Em um sistema linear (ou numa região de resposta linear de um sistema) a frequência da senóide resposta é a mesma da perturbação e a amplitude da resposta é linearmente proporcional à amplitude da perturbação para uma mesma frequência. Isso não necessariamente precisa ser válido para todas as frequências e amplitudes de perturbação, mas é importante conhecer sob que condições o sistema a ser estudado se comporta como linear.



FIGURA B.5 – Representação de uma perturbação senoidal  $u$  sendo aplicada em um sistema com função de transferência  $G(s)$  e obtenção de uma resposta  $y$ .

A Figura B.6 mostra duas representações das senóides de perturbação e de resposta. À esquerda está a representação em formato de onda e à direita, em um espaço vetorial. Como assinalado anteriormente, a frequência de ambas é a mesma, o ganho em amplitude é dado pela relação  $U/X$  e a defasagem é dada por  $\Phi$ .

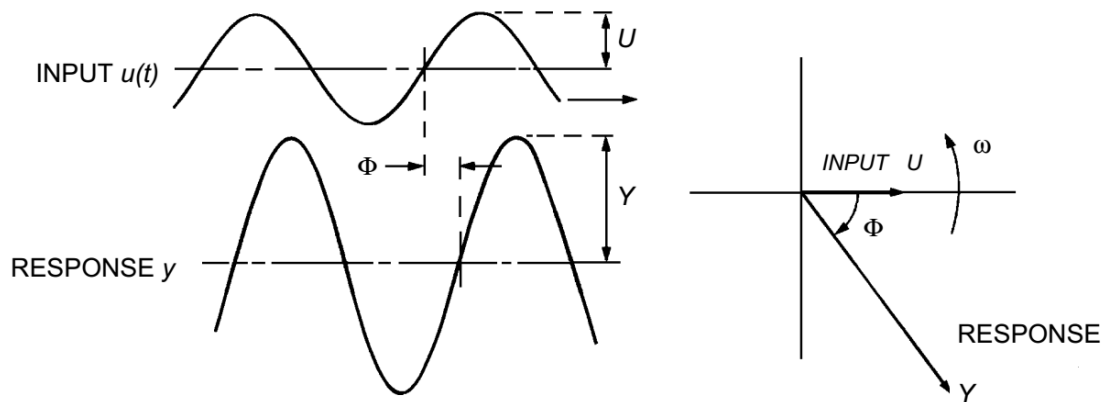


FIGURA B.6 – Representações diferentes das senóides de perturbação e de resposta em um sistema linear. Representação em formato de onda à esquerda e no espaço vetorial à direita.

A Figura B.7 apresenta de forma simplificada como o Solartron funciona. O gerador cria uma perturbação senoidal  $u(t)$  com amplitude  $U$  e frequência angular  $\omega$  que será aplicada no sistema a ser testado. A resposta obtida (de amplitude  $Y$ , frequência angular  $\omega$  e defasagem  $\Phi$ ) é então multiplicada por seno e cosseno de mesma frequência angular  $\omega$  para que, devido à ortogonalidade de tais funções, se separem as componentes real e imaginária. Por fim, as componentes já separadas são integradas para que ruídos, harmônicos e *etc.* possam ser eliminados (para maiores informações sobre integradores, procurar por *Boxcar Averager*). A eficiência desta última etapa está diretamente relacionada com o número de ciclos integrados, conforme Figura B.8. Nela é possível observar que quanto maior o número de ciclos integrados, maior é a rejeição das frequências que não correspondem à frequência que está sendo testada.

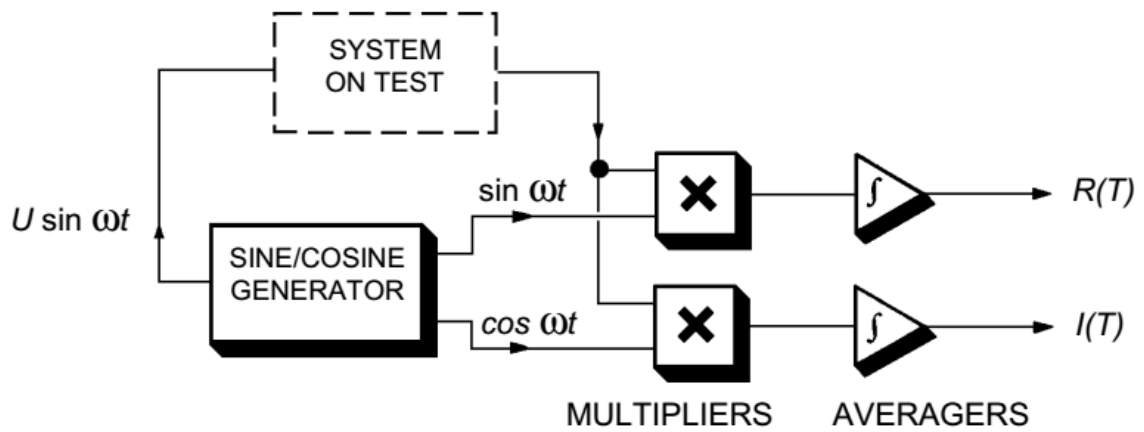


FIGURA B.7 – Esquema simplificado sobre o funcionamento do Solartron (ou analisadores de frequência em geral).

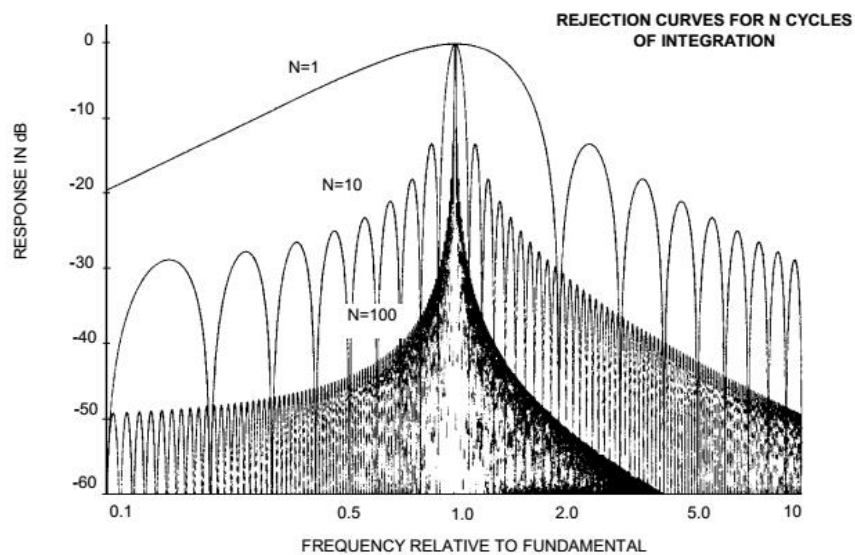


FIGURA B.8 – Curvas rejeitadas para três números diferentes de ciclos integrados: 1, 10 e 100 ciclos.

No caso da impedância eletroquímica, a perturbação pode ser em potencial (mais comum) ou em corrente e a resposta é dada em corrente ou em potencial, respectivamente. No entanto, analisadores de frequência geram e analisam sinais dados em Volts, por isso faz-se necessária a utilização de uma “interface eletroquímica” (potenciostato ou galvanostato) que transforme proporcionalmente um sinal em corrente para um sinal em potencial ou vice-versa. Dessa forma, o gerador do Solartron é conectado a uma entrada (somador) do potenciostato/galvanostato. No caso do Omnimetra PG-19, existe uma entrada para rampas e uma específica para medidas de impedância, sendo esta última projetada para que sinais de alta frequência possam ser aplicados na célula eletroquímica sem maiores interferências ou atrasos. Ocorre que apesar da preocupação durante a construção do equipamento, o circuito eletrônico não se comporta de forma ideal e acaba por modificar a perturbação enviada pelo Solartron, principalmente para altas frequências (acima de 1 kHz para o conjunto Solartron 1255 + Omnimetra PG-19). Uma forma de contornar este problema está mostrada na Figura B.9. Nesta figura está mostrado um esquema que se aproxima mais ao real funcionamento do conjunto para medidas de impedância eletroquímica do que o mostrado na Figura B.7. O sistema destacado pela linha pontilhada engloba o potenciostato/galvanostato e a célula eletroquímica. A caixa com a letra “a” representa todo o circuito elétrico do equipamento que carrega o sinal emitido pelo gerador do Solartron até a célula eletroquímica representada por “b”. Ou seja, o sinal que o Solartron gera ( $u \sin \omega_1 t$ ) não é necessariamente o que é aplicado na célula eletroquímica. É por isso que tanto o verdadeiro sinal de perturbação (representado por  $x(t)$ ) quanto a resposta do sistema (representada por  $y(t)$ ) devem retornar ao Solartron. Os sinais que retornam ao Solartron passam pelas mesmas etapas descritas anteriormente. Primeiro são multiplicados por  $\sin \omega_1 t$  e  $\cos \omega_1 t$  para obter as componentes real e imaginária de cada sinal. Depois são integrados para eliminação de ruídos. Com o número complexo referente a cada um dos sinais (E e I), obtém-se o valor da impedância (Z), também no formato de um número complexo. O Solartron também tem a opção de mostrar os valores em termos de coordenadas polares.

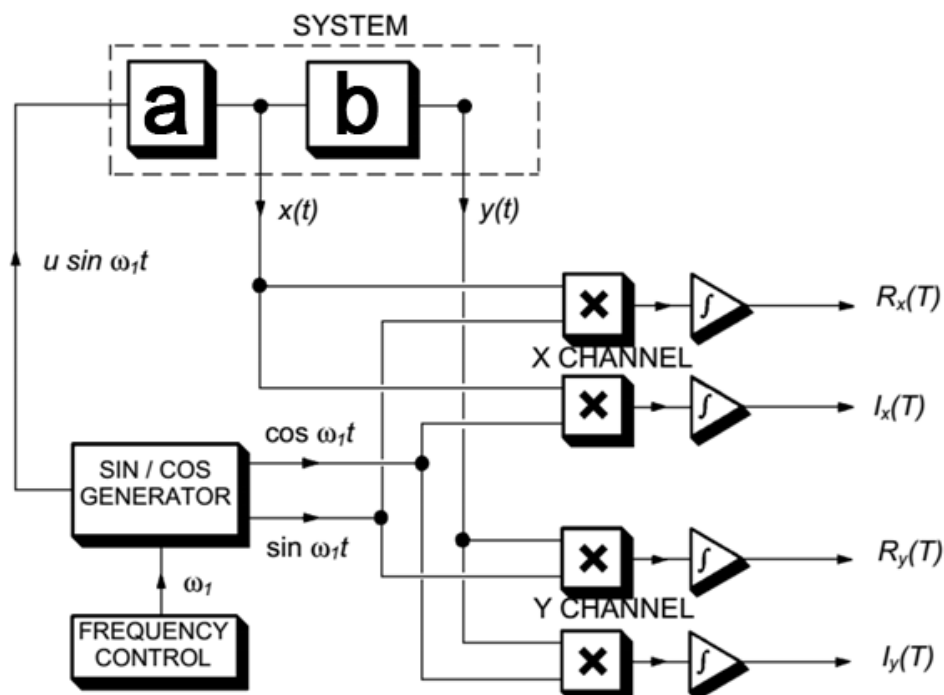


FIGURA B.9 – Esquema representando o funcionamento do conjunto Solartron + potenciostato/galvanostato durante medida de EIS. O sistema destacado pela linha pontilhada engloba o potenciostato/galvanostato e a célula eletroquímica. A caixa com a letra “a” representa todo o circuito elétrico do equipamento que carrega o sinal emitido pelo gerador do Solartron até a célula eletroquímica representada por “b”. O sinal que o Solartron gera ( $u \sin \omega_1 t$ ) não é necessariamente o que é aplicado na célula eletroquímica. É por isso que tanto o verdadeiro sinal de perturbação (representado por  $x(t)$ ) quanto a resposta do sistema (representada por  $y(t)$ ) devem retornar ao Solartron.

Medidas em uma célula padrão (Figura B.10) foram feitas para testar a necessidade de retorno do sinal verdadeiro de perturbação que chega à célula eletroquímica. Dois testes com perturbação potenciostática foram realizados e estão mostrados na Figura B.11. No primeiro (curva em preto), as conexões foram feitas de forma correta: saída do gerador do Solartron ligada na entrada do Omnimetra; saída de potencial do Omnimetra ligada à entrada V2 do Solartron; saída de corrente do Omnimetra ligada na entrada V1 do Solartron. Nota-se que o resultado obtido condiz com a célula padrão utilizada, com a curva apresentando-se como um semicírculo, os pontos em alta frequência próximos da origem, os de baixa frequência na região de  $100 \Omega$  no eixo da componente real e o cálculo de

capacitância resultando em  $6,3 \mu\text{F}$  (o valor um pouco distinto é devido à frequência de  $251 \text{ Hz}$  não ser exatamente o máximo da curva). Já para a curva em vermelho, as seguintes conexões foram utilizadas: saída do gerador do Solartron ligada na entrada do Omnimetra e na entrada V2 do Solartron; saída de corrente do Omnimetra ligada na entrada V1 do Solartron. Se o circuito (entre a saída do gerador do Solartron até o ponto do potenciostato em que a perturbação é aplicada) fosse ideal, as curvas deveriam ser iguais. No entanto, o resultado obtido apresenta diferenças significativas em relação aos pontos em preto, principalmente para as maiores frequências. Na Figura B.12 (região hachurada da Figura B.11) fica claro que o resultado não é compatível com a célula padrão utilizada, aparecendo, inclusive, uma componente indutiva. Aqui não serão apresentadas as senóides, mas ao analisar as curvas para as maiores frequências, nota-se que há diferenças entre o sinal que sai do gerador e a perturbação que é de fato aplicada na célula eletroquímica. As diferenças são tanto em fase quanto em amplitude de perturbação. Somente abaixo de  $1 \text{ kHz}$  que os pontos se sobrepõem, indicando que para essas condições não há diferenças significativas entre o sinal gerado no Solartron e a perturbação que de fato é aplicada na célula.

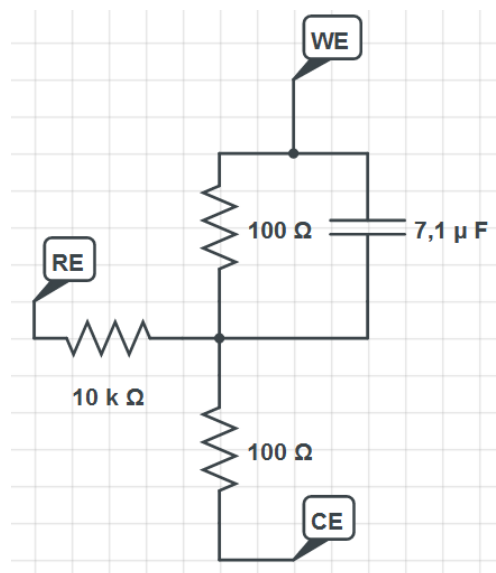


FIGURA B.10 – Célula padrão utilizada para os testes de medidas de EIS. Eletrodo de trabalho é formado por um resistor de  $100 \Omega$  e um capacitor de  $7,1 \mu\text{F}$  ligados em paralelo. WE: eletrodo de trabalho; CE; contra eletrodo; RE; eletrodo de referência.

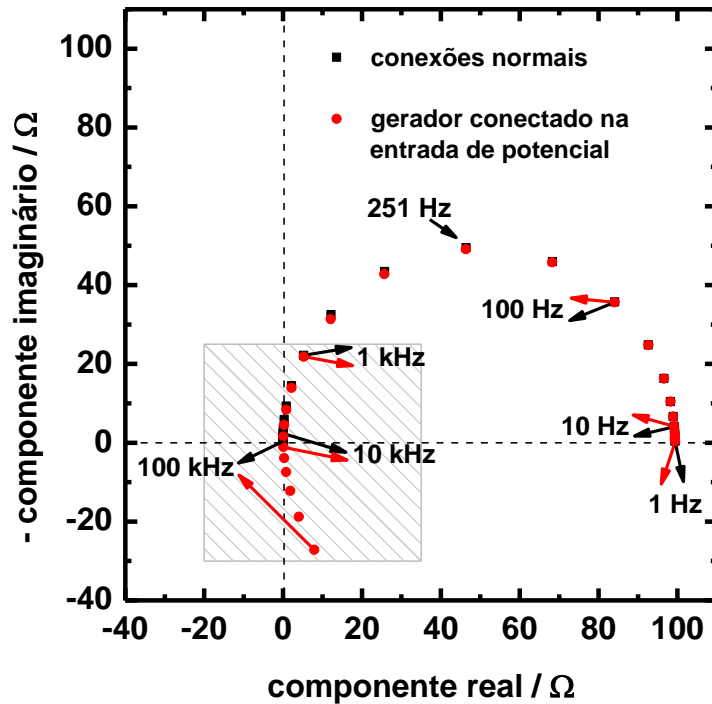


FIGURA B.11 – Duas medidas de EIS foram realizadas na célula padrão da Figura B.10. Em preto, as conexões foram feitas de forma correta. Em vermelho, a saída do gerador do Solartron foi conectada na entrada de potencial (V2) do Solartron. Área hachurada encontra-se amplificada na Figura B.12. Frequência varrida entre 100 kHz e 1 Hz. 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

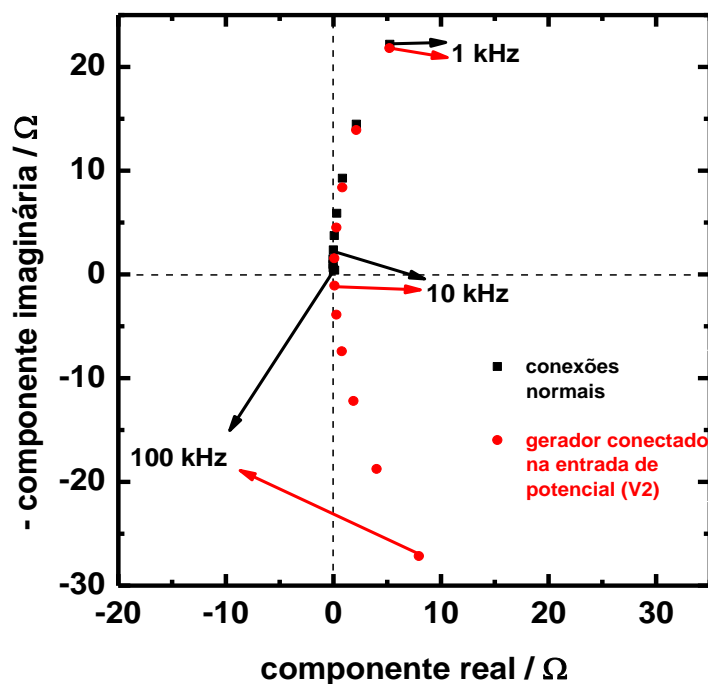


FIGURA B.12 – Área hachurada amplificada da Figura B.11.

#### B.4 – Cálculo manual da impedância a partir das senóides

É possível calcular o valor da impedância a partir das senóides, utilizando-se um gerador de ondas senoidais, um potenciostato/galvanostato de rápida resposta e um osciloscópio ou módulo para registro de sinais analógicos. Esse método permite a obtenção da curva de EIS sem a necessidade de um analisador de frequência. Para calcular a impedância, é necessário registrar as curvas na saída do gerador e nas saídas de potencial e corrente do potenciostato/galvanostato. É importante que as três senóides estejam sincronizadas (registradas na mesma base de tempo). No caso de osciloscópios com apenas duas entradas, registram-se as curvas do gerador e do potencial em um momento, e a do gerador e da corrente em outro momento. Depois, utiliza-se a curva do gerador (em comum nos dois registros) como referência para sincronizar as senóides. Uma vez que estejam sincronizadas, é possível obter a regressão da função seno através do programa Origin. Tal programa utiliza transformada de Fourier para separar as frequências registradas, podendo isolar a frequência de interesse e fazendo o papel que os integradores realizam no Solartron. A equação obtida tem o formato mostrado a seguir:

$$y = y^0 + A * \left[ \left( \frac{x * \pi}{\omega} \right) - \left( \frac{x_c * \pi}{\omega} \right) \right]$$

em que  $A$  é a amplitude,  $\omega$  é a frequência angular e  $(x_c \cdot \pi / \omega)$  é a fase.

Primeiro calcula-se o ângulo existente (fase)  $\varphi$  entre os vetores: potencial e gerador; corrente e gerador. A equação está mostrada a seguir:

$$\varphi_{(E \text{ ou } I)} = (x_{c,(E \text{ ou } I)} - x_{c,ger.}) \frac{\pi}{\omega}$$

em que  $x_{c,E}$  é o valor de  $x_c$  obtido para a senóide de potencial,  $x_{c,I}$  é o valor de  $x_c$  obtido para a senóide de corrente e  $x_{c,ger.}$  é o valor de  $x_c$  obtido para a senóide do gerador.



Também é necessário calcular a amplitude rms das curvas de corrente e potencial através da equação:

$$A_{(E \text{ ou } I)rms} = \frac{A_{(E \text{ ou } I)}}{\sqrt{2}}$$

Com os valores de  $A_{rms}$  e  $\varphi$  para as senóides de  $E$  e  $I$ , é possível obter tais vetores na forma de números complexos. Para calcular as componentes real e imaginária, utilizam-se as equações:

$$R = A_{rms} * \text{sen}(\varphi)$$

$$Im = A_{rms} * \text{cos}(\varphi)$$

e assim, são obtidos os vetores  $E$  e  $I$  no formato de números complexos:

$$E = a + bi$$

$$I = x + yi$$

sendo  $a$  e  $x$  os componentes reais e  $b$  e  $y$  os componentes imaginários.

Dessa forma, é possível calcular o valor da impedância  $Z$ :

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{a + bi}{x + yi} = \frac{(ax + by) + (xb - ay)i}{x^2 + y^2}$$

também na forma de um número complexo.

A Figura B.13 compara os valores de impedância calculados pelo Solartron (curva em preto) e os valores calculados manualmente a partir das senóides (curva em vermelho). Nota-se que os valores são praticamente os mesmos. As medidas foram realizadas na célula padrão mostrada na Figura B.10.

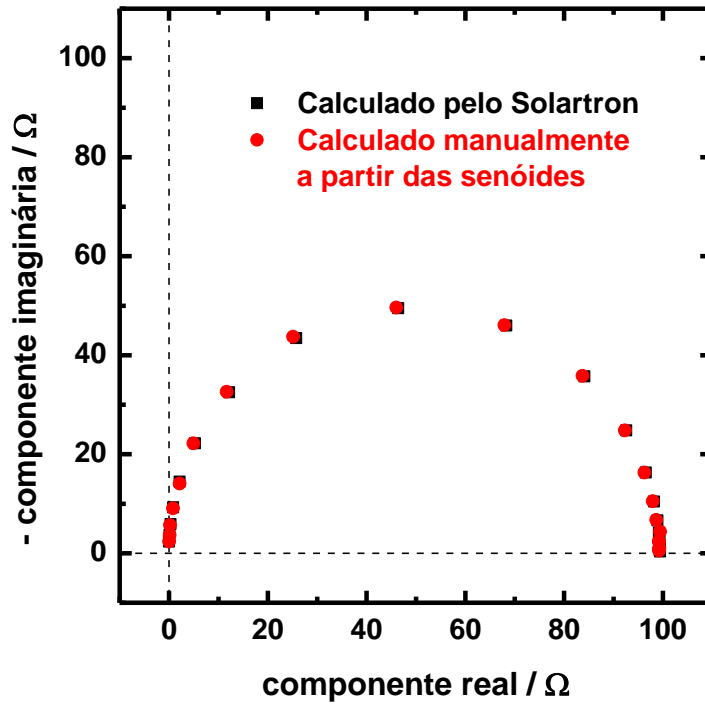


FIGURA B.13 – Comparação dos valores de impedância calculados pelo Solartron (curva em preto) e os valores calculados manualmente a partir das senóides (curva em vermelho). Frequência varrida entre 10 kHz e 1 Hz. 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms). Célula padrão mostrada na Figura B.10.

## APÊNDICE C

### Definição do potencial de pré-tratamento e tratamento

O valor de +1,35 V foi escolhido após alguns experimentos. Inicialmente utilizou-se o potencial de +1,55 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>). Para esse potencial, foram necessários de 20 a 30 ciclos de estabilização. As densidades de corrente envolvidas, por mais que alcançassem uma condição quase estacionária, não paravam de aumentar. Esse aumento, em torno de 4 % entre uma medida e outra, resulta em diferenças consideráveis quando, por exemplo, 10 voltametrias são realizadas (como no caso do cálculo da resistividade iônica durante o transiente, em que são feitos ciclos em 9 velocidades distintas). Em +1,55 V, as densidades de corrente de desprendimento de O<sub>2</sub> estão na faixa de 5 a 10 mA cm<sup>-2</sup> (para uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>). Um desprendimento de O<sub>2</sub> ocorrendo nessa taxa, conforme mostrado na Figura C.1, acaba por aumentar grandemente a área superficial do eletrodo de PbO<sub>2</sub> (aumentando a rugosidade). Nessa figura são mostrados dois voltamogramas de um ET (já estabilizado) que foram intermediados pela manutenção do eletrodo em +1,55 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>) por 12 h. O voltamograma em preto mostra um ciclo feito após a estabilização do eletrodo e antes da manutenção em +1,55 V. Já o voltamograma em vermelho mostra o ciclo obtido após o período de tratamento (carga) nesse potencial. Nota-se que as densidades de corrente aumentaram em cerca de três vezes, provavelmente devido ao aumento de área superficial. Essa variação de área é um problema para a questão da reprodutibilidade e vai contra um dos objetivos dessa tese que é a obtenção de eletrodos não porosos de PbO<sub>2</sub>.

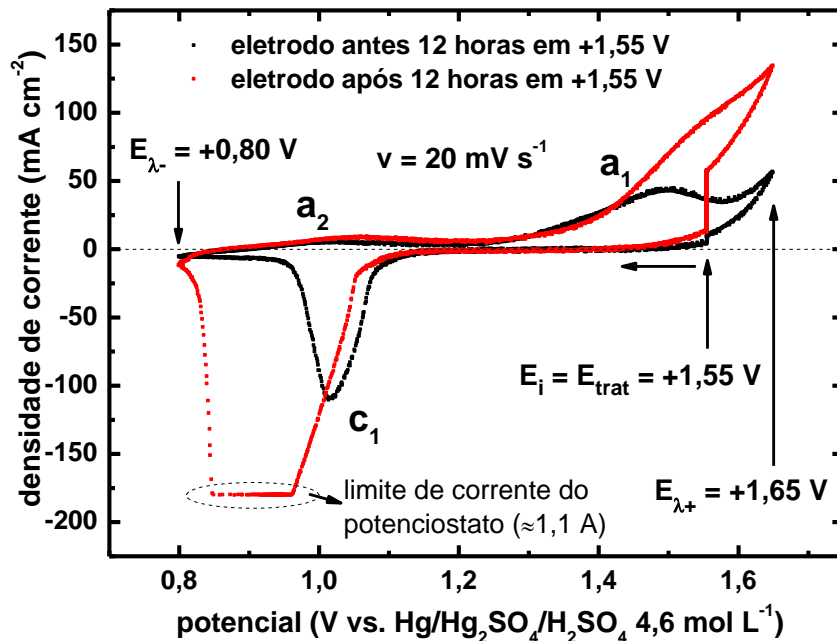


FIGURA C.1 – 2 voltamogramas do ET (já estabilizado) intermediados pela manutenção do eletrodo em +1,55 V por 12 h. O voltamograma em preto mostra um ciclo feito após a estabilização do eletrodo e antes da manutenção em +1,55 V. Em vermelho encontra-se o ciclo obtido após o período de tratamento (carga) nesse potencial. Eletrodo tipo 2 (semiesfera).  $E_{\text{trat}}$ : potencial de tratamento;  $E_i$ : potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$ : potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda^+}$ : potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Outros potenciais foram testados, mas, mesmo para +1,40 V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ ), ainda se observava um aumento das densidades de corrente para longos períodos de medida. O valor de +1,35 V foi o que apresentou os melhores resultados. Esse potencial já apresenta despreendimento de  $\text{O}_2$ , mas em taxas muito menores, em torno de 50 a 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . A reprodutibilidade obtida foi mostrada na FIGURA 4.26. Esse novo potencial de tratamento de 1,35 V permitiu deixar o eletrodo de trabalho durante longos períodos de tratamento sem praticamente mudanças na superfície, conforme mostrado na Figura C.2. Nela estão mostrados dois voltamogramas que foram intermediados por 15 h de tratamento em +1,35 V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Apesar das mudanças, as diferenças estão muito aquém das observadas para o potencial de +1,55 V (Figura C.1). Além disso, a condição inicial pôde ser recuperada através de novos ciclos de estabilização.

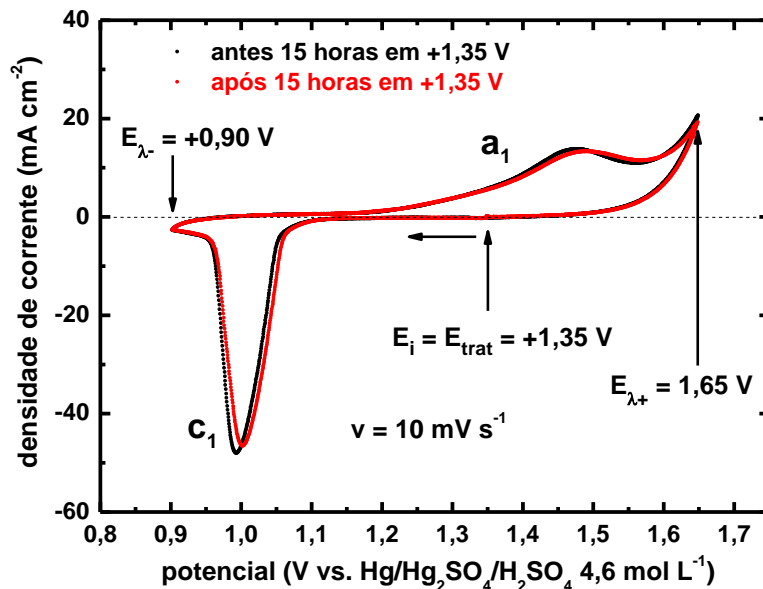


FIGURA C.2 – 2 voltamogramas do ET (já estabilizado) intermediados pela manutenção do eletrodo em +1,35 V por 15 h. O voltamograma em preto mostra um ciclo feito após a estabilização do eletrodo e antes da manutenção em +1,35 V. Em vermelho encontra-se o ciclo obtido após o período de tratamento (carga) nesse potencial. Eletrodo tipo 1 (lateral).  $E_{\text{trat}}$ : potencial de tratamento;  $E_i$ : potencial inicial;  $E_{\lambda^-}$ : potencial mínimo de varredura;  $E_{\lambda^+}$ : potencial máximo de varredura;  $v$  = velocidade de varredura. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol L<sup>-1</sup>.



## APÊNDICE D

Subtração das curvas de  $O_2$  para obtenção das voltametrias mostradas na FIGURA 5.2

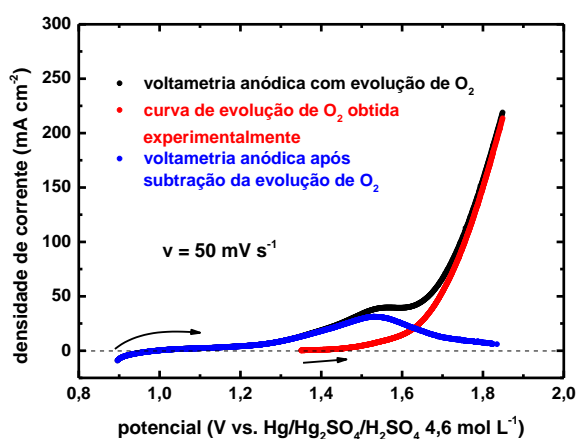


FIGURA D.1 – Subtração da curva de  $O_2$  para velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

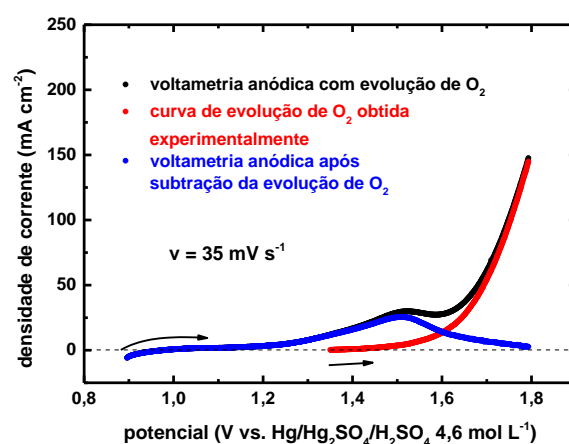


FIGURA D.2 – Subtração da curva de  $O_2$  para velocidade de varredura de  $35 \text{ mV s}^{-1}$ .

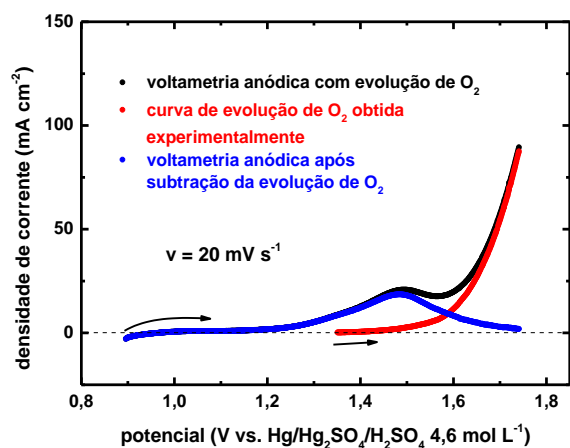


FIGURA D.3 – Subtração da curva de  $O_2$  para velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

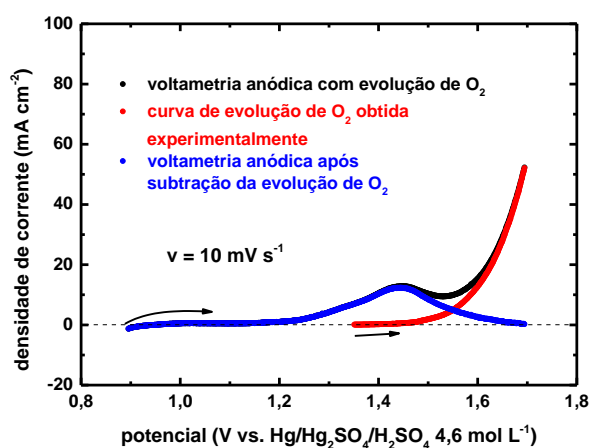


FIGURA D.4 – Subtração da curva de  $O_2$  para velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

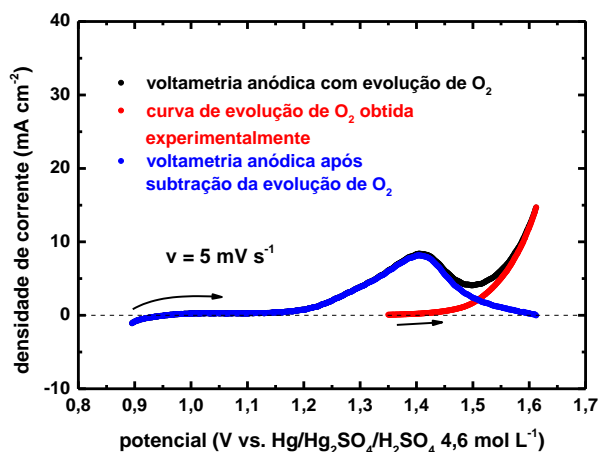


FIGURA D.5 – Subtração da curva de O<sub>2</sub> para velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>.

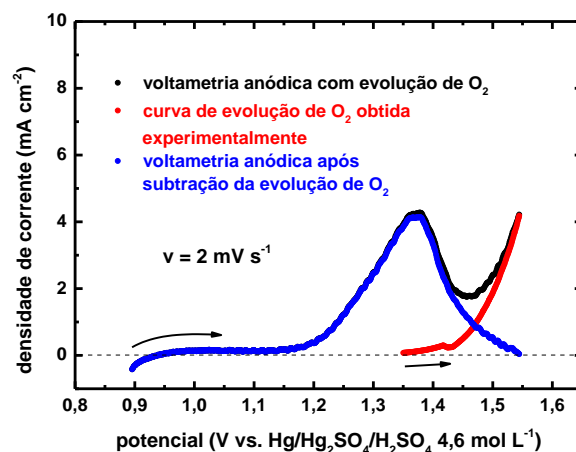


FIGURA D.6 – Subtração da curva de O<sub>2</sub> para velocidade de varredura de 2 mV s<sup>-1</sup>.

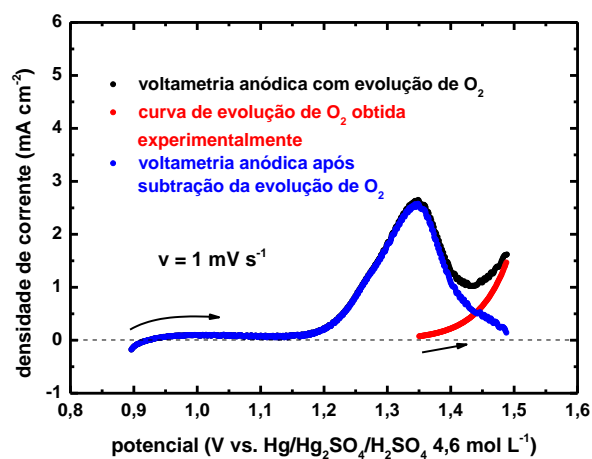


FIGURA D.7 – Subtração da curva de O<sub>2</sub> para velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>.



## APÊNDICE E

Experimentos de EIS realizados durante medida de OCP mostrada na FIGURA 5.23 e na FIGURA 5.27

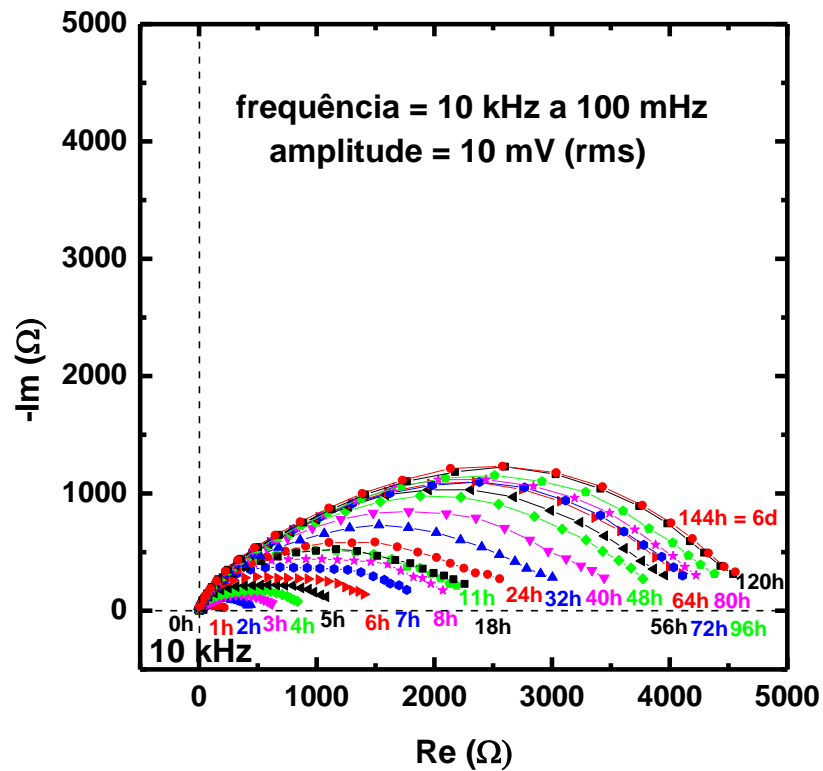


FIGURA E.1 – Medidas de EIS para os tempos de 0 a 144 h feitas durante acompanhamento do OCP registrado na Figura 5.23. O tempo em h refere-se ao tempo de OCP. Frequência varrida entre 10 kHz e 100 mHz. 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

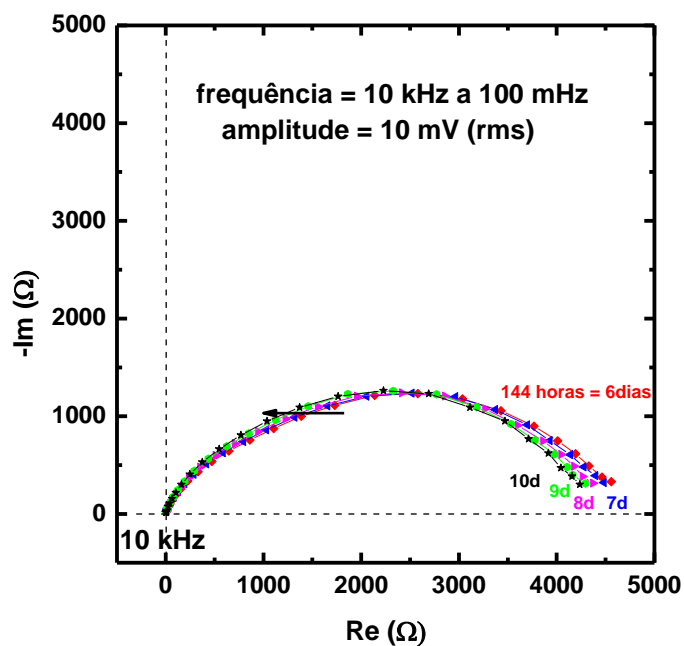


FIGURA E.2 – Medidas de EIS para os tempos de 6 a 10 dias feitas durante acompanhamento do OCP registrado na Figura 5.23. O tempo em dias refere-se ao tempo de OCP. Frequência varrida entre 10 kHz e 100 mHz. 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

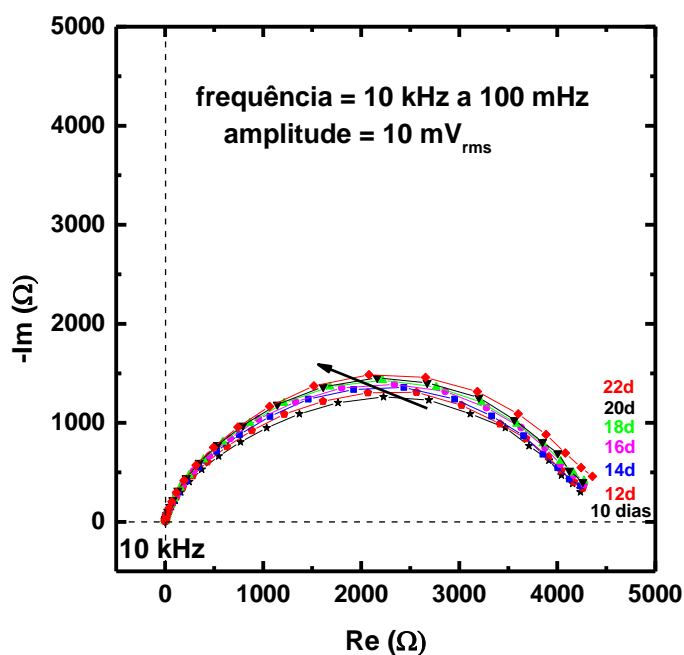


FIGURA E.3 – Medidas de EIS para os tempos de 10 a 22 dias feitas durante acompanhamento do OCP registrado na Figura 5.23. O tempo em dias refere-se ao tempo de OCP. Frequência varrida entre 10 kHz e 100 mHz. 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

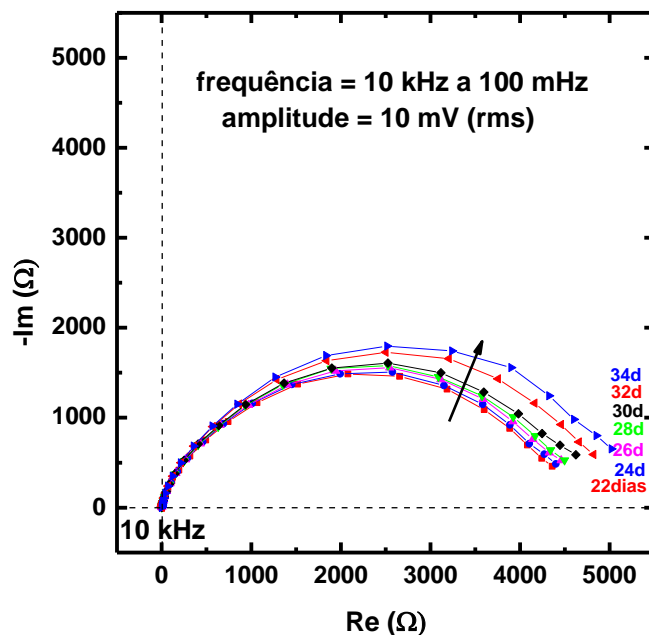


FIGURA E.4 – Medidas de EIS para os tempos de 22 a 34 dias feitas durante acompanhamento do OCP registrado na Figura 5.23. O tempo em dias refere-se ao tempo de OCP. Frequência varrida entre 10 kHz e 100 mHz. 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

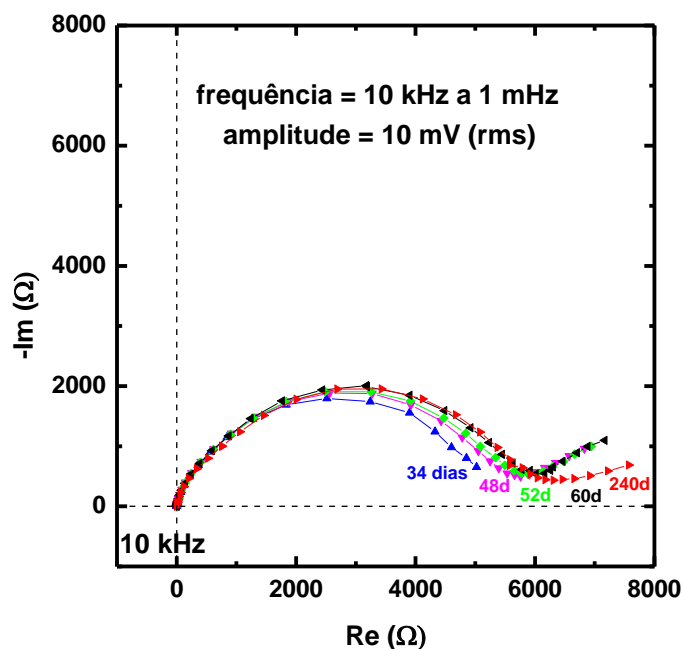


FIGURA E.5 – Medidas de EIS para os tempos de 34 a 240 dias feitas durante acompanhamento do OCP registrado na Figura 5.27. O tempo em dias refere-se ao tempo de OCP. Frequência varrida entre 10 kHz e 1 mHz, exceto para curva azul (10 kHz e 100 mHz). 5 pontos/década. Amplitude de perturbação de 10 mV (rms).