

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

**“CARBONOS NO MATERIAL ATIVO DE BATERIAS
CHUMBO-ÁCIDO”**

Maumi Tsurumaki*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ventura D’Alkaine

*** bolsista (Johnson Controls PS do Brasil Ltda)**

São Carlos - SP
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T882cm Tsurumaki, Maumi.
Carbonos no material ativo de baterias chumbo-ácido /
Maumi Tsurumaki. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
96 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Carbono. 2. Baterias chumbo-ácido. I. Título.

CDD: 546.68142 (20^a)

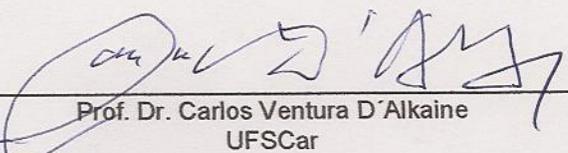


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

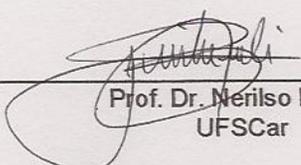
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

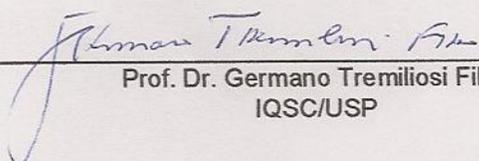
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maumi Tsurumaki, realizada em 12/08/2015:



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine
UFSCar



Prof. Dr. Neriiso Bocchi
UFSCar



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
IQSC/USP

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo e principalmente pelo exemplo de honestidade e responsabilidade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine pela sua competência e pelo seu comprometimento com a realização deste trabalho; por ser um exemplo de profissionalismo e humanidade.

A Johnson Controls P.S. do Brasil Ltda. por fornecer a oportunidade e infra-estrutura para a realização dos trabalhos.

Aos diretores Carlos Zaim, Nilton Ceolato e Wilson Sturm pelo incentivo e motivação para que eu seguisse em frente com os objetivos.

Aos colegas e colaboradores, Jean Paulo, Bruno Penha, Bruno Santos, Leandro Gonçalves, Rodrigo Siumei e Mateus Silveira pelo apoio prestado nos trabalhos realizados.

Aos meus colegas do DQ-UFSCar pelo apoio e pela oportunidade de convívio acadêmico.

Ao meu companheiro Hector Oscar Monsalvo Jr pela compreensão, paciência e apoio nos momentos que precisei dedicar a este trabalho.

A todos os amigos e colegas que não estão mencionados nominalmente, mas que com certeza considero como grandes contribuições na minha vida profissional e pessoal.

LISTA DE ABREVIATURAS

A:	Ampère
AC:	“Activated Carbon”, carbono ativado
A.h.:	Ampère hora (unidade de carga)
ALABC:	“Advanced Lead Acid Battery Consortium”
BET:	Iniciais dos sobrenomes dos autores que desenvolveram uma teoria e metodologia para medir área superficial de sólidos (Brunauer, Emmett e Teller)
C:	Capacidade
C ₂₀ :	Capacidade em 20 horas
CB:	“Carbon Black”, negro de fumo
df:	dupla face
DOD:	“Depth of Discharge”, profundidade de descarga
E:	Potencial do eletrodo
ENBAT:	Encontro Nacional de produtores de Baterias chumbo-ácido
EV:	“Electrical Vehicle”
G:	“Graphite”, grafite
HEV:	“Hybrid Electrical Vehicle”
HRPSoC:	“High Rate Partial State of Charge”
ICP:	“Inductively Coupled Plasma”, espectrometria de plasma indutivo
LABAT:	Congresso Internacional de Baterias Chumbo Ácido
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSoC:	“Partial State of Charge”, estado parcial de carga
SLI:	“Start Lighting Ignition”
UPS:	“Uninterruptible Power System”
V:	Volts
VRLA:	“Valve Regulated Lead Acid”

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Conteúdo de PbSO_4 em placas negativas de baterias antes e depois de serem submetidas a teste de vida	5
TABELA 2.2 – Tipos de carbonos estudados nas bibliografias	10
TABELA 2.3 – Referências de quantidade de carbono utilizado	11
TABELA 3.1 – Negros de fumo adquiridos no mercado, dados de BET e tamanho das partículas	19
TABELA 3.2 – Grafites adquiridos no mercado, dados de BET e tamanho das partículas	19
TABELA 3.3 – Impurezas metálicas (ppm) em negros de fumo adquiridos no mercado	21
TABELA 3.4 – Impurezas metálicas (ppm) em grafites	22
TABELA 3.5 – Tipos de carbonos e respectivas quantidades utilizadas para os experimentos	26
TABELA 3.6 – Densidades de corrente utilizados para a caracterização da capacidade das placas negativas	39
TABELA 4.1 – Densidade dos carbonos existentes na natureza	49
TABELA 4.2 – Área superficial BET e tamanho de partículas do negro de fumo e grafite	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Cristais de $PbSO_4$ na superfície da placa negativa	4
FIGURA 2.2 – Ilustração da estrutura dos carbonos no grafite	7
FIGURA 2.3 – Ilustração da estrutura do carbono ativado	8
FIGURA 2.4 – Ilustração das partículas de negro de fumo aglomerado	9
FIGURA 2.5 – Representação dos cristais de $PbSO_4$ e sua reversibilidade do processo de carga e descarga do material ativo negativo	13
FIGURA 2.6 – Representação do mecanismo paralelo de carga da placa negativa no chumbo e carbono	14
FIGURA 2.7 – Representação do tamanho de partículas do carbono e sua interação com o chumbo esponjoso da placa negativa.	17
FIGURA 3.1 – Dispositivo para a medição da penetração da pasta	24
FIGURA 3.2 – Etapas para fabricação de placas negativas no laboratório	25
FIGURA 3.3 – Quantidade de água adicionada para a fabricação das pastas negativas no laboratório	28
FIGURA 3.4 – Densidades aparentes de pastas úmidas no final da fabricação da pasta negativa	29
FIGURA 3.5 – Gráfico típico de temperatura e umidade relativa durante o processo de cura das placas negativas produzidas no laboratório	31
FIGURA 3.6 – Pesos individuais de material ativo por placa, para diferentes teores de carbono adicionados na pasta	32
FIGURA 3.7 – Registro típico de peso de placa umedecida para determinação de densidade aparente e macro porosidade	33
FIGURA 3.8 – Densidade aparente do material precursor em placas negativas curadas	34
FIGURA 3.9 – Macro porosidade do material precursor em amostras de placas negativas curadas	35
FIGURA 3.10 – Esquema da célula para formação das placas no laboratório ..	36

FIGURA 3.11 – Registro típico da voltagem e potenciais das células durante o processo de formação	38
FIGURA 3.12 – Registro típico da temperatura típica do eletrólito em uma célula durante o processo de formação	38
FIGURA 3.13 – Curvas de descarga típicas da placa negativa do mercado	40
FIGURA 4.1 – Densidade aparente nas pastas de óxido de chumbo com grafite, em função da quantidade de água adicionada ao óxido.....	44
FIGURA 4.2 – Penetração nas pastas de óxido de chumbo com grafite, em função da quantidade de água adicionada ao óxido.	44
FIGURA 4.3 – Densidade aparente nas pastas de óxido de chumbo com negro de fumo em função da quantidade de água adicionada ao óxido.....	47
FIGURA 4.4 – Penetração nas pastas de óxido de chumbo com negro de fumo em função da quantidade de água adicionada ao óxido.	47
FIGURA 4.5 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de negro de fumo A	52
FIGURA 4.6 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de negro de fumo B	53
FIGURA 4.7 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,8 % de negro de fumo B.	54
FIGURA 4.8 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de negro de fumo C.	55
FIGURA 4.9 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de grafite A.	56
FIGURA 4.10 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 2,0 % de grafite A.	57
FIGURA 4.11 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de grafite D.	58
FIGURA 4.12 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, com 2,0 % de grafite D.	59

FIGURA 4.13 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas fabricadas no laboratório, sem adição de carbono	60
FIGURA 4.14 – Lei de Peukert para um conjunto de placas negativas do mercado.	61
FIGURA 4.15 – Representação comparativa da lei de Peukert para placas negativas com negros de fumo, grafites e do mercado.	62
FIGURA 4.16 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 0,2 % de negro de fumo A	63
FIGURA 4.17 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 0,2 % de negro de fumo B	64
FIGURA 4.18 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 0,8 % de negro de fumo B	65
FIGURA 4.19 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de negro de fumo C	65
FIGURA 4.20 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 0,2 % de grafite A	66
FIGURA 4.21 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 2,0 % de grafite A	67
FIGURA 4.22 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 0,2 % de grafite D	67
FIGURA 4.23 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas com 2,0 % de grafite D	68
FIGURA 4.24 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para placas negativas fabricadas no laboratório, sem adição de carbono	69
FIGURA 4.25 – Descargas na região de Carubelli-D'Alkaine para um conjunto de placas negativas do mercado	69
FIGURA 4.26 – Capacidade específica C_0 para placas negativas fabricadas em laboratório e do mercado	70

FIGURA 4.27 – Ilustração da sequência do perfil de carga e descarga de uma unidade de ciclos em PSoC com 17,5 % DOD	72
FIGURA 4.28 – Correntes e voltagens típicas da célula durante o início, meio e fim de uma unidade de 85 ciclos em condição PSoC.....	73
FIGURA 4.29 – Potenciais típicos (vs Cd) das placas positivas e negativas durante o início, meio e fim de uma unidade de 85 ciclos em condição PSoC...	74
FIGURA 4.30 – Potenciais da placa negativa (vs Cd) nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos em condição PSoC, para placa do mercado.....	76
FIGURA 4.31 – Potenciais da placa negativa (vs Cd) nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos em condição PSoC, para placa com 0,2 % de Negro de fumo A	77
FIGURA 4.32 – Potenciais da placa negativa (vs Cd) nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos em condição PSoC, para placa com 0,2 % de Negro de fumo B	79
FIGURA 4.33 – Potenciais da placa negativa (vs Cd) nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos em condição PSoC, para placas com 0,2 % de Grafite D	80
FIGURA 4.34 – Potenciais da placa negativa (vs Cd) nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos em condição PSoC, para placas com 2,0 % de Grafite D	81
FIGURA 4.35 – Potenciais da placa negativa (vs Cd) nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos em condição PSoC, para placas sem carbono	82
FIGURA 4.36 – Correntes de carga da célula com placa negativa do mercado durante recarga com voltagem de constante de 2,4 V	84
FIGURA 4.37 – Fotografia da placa negativa do mercado na condição nova e após 680 ciclos em PSoC	85

FIGURA 4.38 – Imagem de MEV e microanálise do material ativo negativo da placa do mercado na condição nova e na condição após 680 ciclos em condição PSoC, aumento de 2000 vezes	86
FIGURA 4.39 – Placa negativa de laboratório com 0,2 % de negro de fumo, na condição nova e após 765 ciclos em PSoC.....	87
FIGURA 4.40 – Imagem de MEV e microanálise do material ativo negativo com 0,2 % de negro de fumo A, na condição nova e na condição após 675 ciclos em condição PSOC, com aumento de 2000 vezes	88

RESUMO

CARBONOS NO MATERIAL ATIVO DE BATERIAS CHUMBO ÁCIDO

Diferentes formas de carbono têm sido estudadas mundialmente como aditivos para material ativo negativo de baterias chumbo-ácido com o intuito de melhorar a eficiência de aceitação de carga e proporcionar maior durabilidade na bateria quando utilizada em condições de estado parcial de carga, inerentes da aplicação “start-stop”.

O presente estudo foi focado em negros de fumo e grafites disponíveis no mercado. Foi desenvolvida uma metodologia no laboratório para a fabricação das placas negativas de óxido de chumbo, com adição de negro de fumo ou grafite e posterior montagem de células do tipo p/n/p para a caracterização das placas negativas em estudo.

Na primeira parte do estudo foi verificado o efeito físico ocasionado pela adição de diferentes quantidades de carbono na pasta de óxido de chumbo que compõe a placa negativa da bateria chumbo ácido. Nos experimentos realizados, observou-se que maior a quantidade de carbono adicionado na massa negativa, maior a quantidade de água necessária para o processamento da pasta de óxido de chumbo na faixa plástica da pasta.

Na segunda parte do estudo foi verificada a influência da adição de negro de fumo ou grafite no desempenho eletroquímico das placas negativas. As placas negativas fabricadas com adição de 0,2 % de negro de fumo, ou 2,0 % de grafite apresentaram comportamento de capacidade em mA h g⁻¹ nas curvas de Peukert próximas a das placas negativas do mercado. As placas fabricadas com adição de 0,2 % de grafite resultaram em desempenho de capacidade em mA h g⁻¹ menores nas curvas de Peukert, próximas a das placas sem adição de carbono.

No ensaio de durabilidade em ciclos de carga e descarga na condição PSoC, foi observado que as placas negativas fabricadas com adição de 0,2 % de negro de fumo ou com 2,0 % de grafite apresentaram melhor estabilidade no potencial medido em V/ciclo se comparadas com placas de produção seriada do mercado ou com placas com somente 0,2 % de grafite. Os dados sinalizam uma estimativa de um maior número de ciclos de carga e descarga até o fim de vida das placas negativas com 0,2 % de negro de fumo ou 2,0 % de grafite, mostrando o efeito benéfico dos carbonos no material ativo negativo da bateria chumbo ácido.

ABSTRACT

CARBONS IN ACTIVE MATERIAL OF LEAD-ACID BATTERIES

Different types of carbon has been studied globally as additives for negative active material of lead acid batteries aiming to improve the charge acceptance and the cycling endurance of the batteries when applied in PSoC (Partial State of Charge) condition of start stop application.

This study focused in the carbon black and graphite available in the market. It has been developed a laboratory method to produce the negative plates and then cells of type “p/n/p” has been assembled for characterization of negative plates produced in the laboratory.

In the first part of the study it was observed the physical effects caused by addition of different amounts of carbon in the lead oxide paste which compounds the negative plate of the battery. It has observed in the experiments that higher the amount of carbon added in the lead oxide, more amount of water needed to produce the lead oxide paste in the plastic region.

In the second part of the study it was verified the influence of carbon black or graphite addition in the electrochemical performance of negative plates. The plates produced with addition of 0.2 % of carbon black, or 2.0 % of graphite presented the plate capacity in mA h g⁻¹ in the Peukert's representation very similar to the plates of serial production from market. In the case of the plates produced with addition of 0.2 % of graphite, the test resulted in lower capacity in mA h g⁻¹ in Peukert's representation, very close to the plates produced without carbon addition.

In the charge and discharge endurance test in PSoC condition, the plates produced in the laboratory with addition of 0.2 % of carbon black or 2.0 % of graphite presented better potential stability measured in V/cycle if compared to the plates of serial production from market or even plates produced

with addition of only 0.2 % of graphite. These data signs to estimation of higher number of cycles until the end of life of the negative plates produced with 0.2 % of carbon black or 2.0 % of graphite, showing the beneficial effects of carbons in the negative active material of lead acid battery.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão do estado da arte	2
2.1	Novas demandas para a bateria chumbo-ácido	2
2.2	Entendendo o fenômeno da sulfatação	3
2.3	Aditivos de carbono	6
2.3.1	Grafites	7
2.3.2	Carbonos ativados	7
2.3.3	Negros de fumo	8
2.3.4	Tipos de carbono estudados mundialmente	9
2.3.5	Teores de carbono utilizados em pesquisas	11
2.4	Hipóteses sobre a atuação do carbono no material negativo	12
2.4.1	Mecanismo de reação paralela (eletrodo Pb + C)	12
2.4.2	Mecanismo de efeito capacitivo do carbono	14
2.5	Carbonos nanométricos e micrométricos e sua relação com o material ativo negativo	15
2.6	Consequências da adição do carbono	18
2.6.1	Efeitos benéficos	18
2.6.2	Efeitos negativos	18
3	Materiais e métodos	19
3.1	Análise química de impurezas	20
3.2	Interação dos carbonos na pasta de óxido de chumbo e água	23
3.3	Fabricação de placas negativas de laboratório	25
3.3.1	Preparação da pasta negativa	26
3.3.2	Empastamento das placas	29
3.3.3	Cura das placas negativas	30

3.3.4	Dados físicos das placas após o processo de cura (peso, densidade aparente e macroporosidade)	31
3.4	Formação das placas negativas	35
3.5	Determinação da capacidade das placas negativas	39
3.6	Ensaio de ciclos em carga/descarga PSoC	41
3.7	Análise das placas negativas após a falha	43
4	Resultados e discussão	43
4.1	Efeito da adição de grafite na pasta de óxido de chumbo	43
4.2	Efeito da adição de negro de fumo na pasta de óxido de chumbo	46
4.3	Capacidade das placas negativas - Lei de Peukert	50
4.3.1	Placas com distintos negros de fumo	52
4.3.2	Placas com distintos grafites	56
4.3.3	Placa sem carbono	60
4.3.4	Placas do mercado	61
4.4	Capacidade em baixas densidades de corrente – Lei de Carubelli – D’Alkaine	63
4.4.1	Placas com distintos negros de fumo	63
4.4.2	Placas com distintos grafites	66
4.4.3	Placa sem carbono	68
4.4.4	Placas do mercado	69
4.5	Resultados de ciclos em condição PSoC	71
4.5.1	Detalhamento dos dados coletados	72
4.5.2	Placa negativa do mercado	75
4.5.3	Placa com 0,2 % de negro de fumo A	77
4.5.4	Placa com 0,2 % de negro de fumo B	78
4.5.5	Placa com 0,2 % de grafite D	79
4.5.6	Placa com 2,0 % de grafite D	80
4.5.7	Placa sem carbono	82

4.6 Resultados de análises da placa negativa após os ciclos PSoC	83
4.6.1 Análise da placa negativa do mercado	83
4.4.2 Análise da placa negativa com 0,2 % negro de fumo A	86
5 Conclusão	89
6 Referências bibliográficas	92

1. Introdução

A bateria chumbo-ácido desde a sua invenção em 1859 por Gaston Planté tem sofrido evoluções que possibilitaram obter melhor desempenho elétrico e menor necessidade de manutenção. Consideramos que é uma tecnologia que ainda vai perdurar por muito tempo no mercado, pela facilidade industrial de manufatura, coleta e reciclagem do produto usado e dado seu custo comparativo com outros tipos de bateria.

A indústria automobilística tem trabalhado para reduzir o nível das emissões de dióxido de carbono e consumo de combustíveis fósseis nos veículos produzidos, como uma medida para reduzir o aquecimento global.

Dentro deste contexto, os veículos a combustão estão incluindo sistemas como, por exemplo: o “start-stop” e os freios regenerativos, com os quais a bateria passa a ser mais requisitada em descargas e cargas em intervalos de tempo curtos. A condição de taxa de descarga da bateria aumenta neste tipo de uso, e toda oportunidade de recarga é usada pelo sistema para carregar a bateria com corrente alta. Isso faz com que ela necessite de uma resposta mais rápida para as recargas realizadas durante o uso do veículo. Esta condição de aplicação chamada PSoC (*Partial State of Charge*) desafia a melhorar tecnologicamente a bateria chumbo-ácido para atender a estas demandas.

Mundialmente têm sido pesquisados aditivos para o material ativo da bateria com o intuito de melhorar a eficiência de aceitação de carga quando se realiza a carga com correntes elevadas e também para proporcionar maior durabilidade na bateria utilizada nas condições de funcionamento em altas taxas de descarga. Estas pesquisas têm apontado no caso das baterias de chumbo-ácido ao aumento do conteúdo de distintos tipos de carbono na placa negativa quando a bateria é usada em aplicações automotivas que demandam a bateria operar em condição de estado parcial de carga.

O objetivo deste trabalho é estudar alguns carbonos (negros de fumo e grafites) disponíveis no mercado, para contribuir tecnicamente para melhorar as baterias chumbo-ácido usadas nestas novas aplicações.

2 Revisão do estado da arte

2.1 Novas demandas para a bateria chumbo-ácido

No fim dos anos 90, os pesquisadores NAKAMURA et al. (1996) e SHIOMI et al. (1997) constataram que quando a bateria era aplicada em veículos elétricos / híbridos ou sistemas ininterruptos de energia (UPS), o fim da vida da bateria não era causado somente por degradação da placa positiva, mas que ocorria problemas relacionados com o acúmulo gradativo de PbSO_4 na placa negativa, pelo fato de as baterias serem recarregadas com altas correntes e serem utilizadas continuamente antes de finalizar a carga total. Esta condição ocasionava a recristalização do PbSO_4 , gerando cristais cada vez maiores, e devido a sua baixa condutividade tornava a carga mais dificultosa. Neste trabalho os pesquisadores citam o efeito positivo do uso dos carbonos para melhorar a aceitação de carga da bateria, pelo fato de se criar uma rede condutiva nas partículas de PbSO_4 da placa negativa.

No início dos anos 2000, MOSELEY (2004) e MOSELEY e RAND (2004) publicam sobre as mudanças que estão ocorrendo nas demandas de baterias chumbo-ácido automotivas, e a necessidade de revisão do projeto das baterias para atender a esta nova condição em que a bateria é usada em condição PSoC. Os autores resumiram os modos de falhas encontradas em baterias chumbo-ácido, em função da sua utilização. Para baterias de uso SLI, onde se trabalha com estados de carga plena de 85 a 90 %, o modo de falha mais comum é a corrosão da grelha positiva e desprendimento de material ativo positivo. Já para baterias utilizadas em condição de PSoC, com estado de carga variando de

50 a 70 %, o modo de falha observado é a placa negativa descarregada, conhecida como sulfatação.

A explicação dada pelos autores é que quando a bateria chumbo-ácido é utilizada em condição PSoC, ela perde rapidamente a capacidade devido ao aumento de PbSO_4 na placa negativa, a bateria trabalha em uma condição desfavorável à aceitação de carga, ocorrendo o acúmulo cada vez maior de cristais de PbSO_4 ao longo de sucessivas cargas e descargas. O carbono é apontado como um aditivo que melhora o desempenho da placa negativa, e o programa de pesquisas do consórcio internacional ALABC (*Advanced Lead Acid Battery Consortium*) tem se dedicado esforços para pesquisas em melhoria de baterias VLRA destinadas ao uso em veículos com Start-Stop ou microhíbridos.

2.2 Entendendo o fenômeno da sulfatação

MOSELEY (2009) descreve que quando a bateria é submetida a operar em condição de carga incompleta, com muitos ciclos de cargas e descargas curtas com altas taxas de corrente, a reação de descarga (formação de PbSO_4) ocorre preferencialmente na superfície da placa e próximo ao topo da placa, devido à limitação no processo de difusão e distribuição não uniforme do potencial ao longo da grelha. Quando ocorre a distribuição desuniforme do PbSO_4 na placa, a recarga subsequente do PbSO_4 é impedida, e com poucos ciclos a corrente destinada a recarga do PbSO_4 será destinada à reação paralela de produção de H_2 . Como resultado disso a quantidade de PbSO_4 aumenta rapidamente e leva a bateria à falha.

Explicação semelhante foi dada por LAM et al. (2007), que o fato chave para o acúmulo de PbSO_4 são as altas taxas de descarga e carga. Durante a descarga, o Pb esponjoso reage com o HSO_4^- para formar o PbSO_4 e esta reação ocorre de uma forma tão rápida que a taxa de difusão do íon HSO_4^- do seio da

solução eletrolítica não pode se equilibrar com a taxa de consumo de HSO_4^- no interior da placa negativa. A descarga de alta corrente gera uma supersaturação do íon Pb^{2+} na vizinhança do Pb, e conseqüentemente o PbSO_4 precipita em qualquer superfície disponível, tanto no Pb esponjoso como nos cristais de PbSO_4 já formados. Desenvolve-se assim uma camada compacta de cristais de PbSO_4 na superfície da placa negativa. O PbSO_4 superficial reduz a superfície para a transferência de elétrons, e também dificulta a difusão dos íons HSO_4^- para o interior da placa, comportando-se como uma semi-membrana para a difusão do HSO_4^- . Durante as subseqüentes recargas, o potencial da placa negativa eleva devido a baixo conteúdo de PbSO_4 no interior do material ativo, a ponto de durante a passagem da corrente da grade para a superfície do material ativo, atingir-se o potencial de geração de H_2 antes mesmo da corrente atingir a camada de PbSO_4 , conforme esquema mostrado na FIGURA 2.1. Assim a conversão completa de PbSO_4 para Pb não poderá ser efetivada. Este acúmulo sucessivo de PbSO_4 pode levar as placas negativas da bateria a uma condição que não poderá mais suprir energia para a partida do motor.

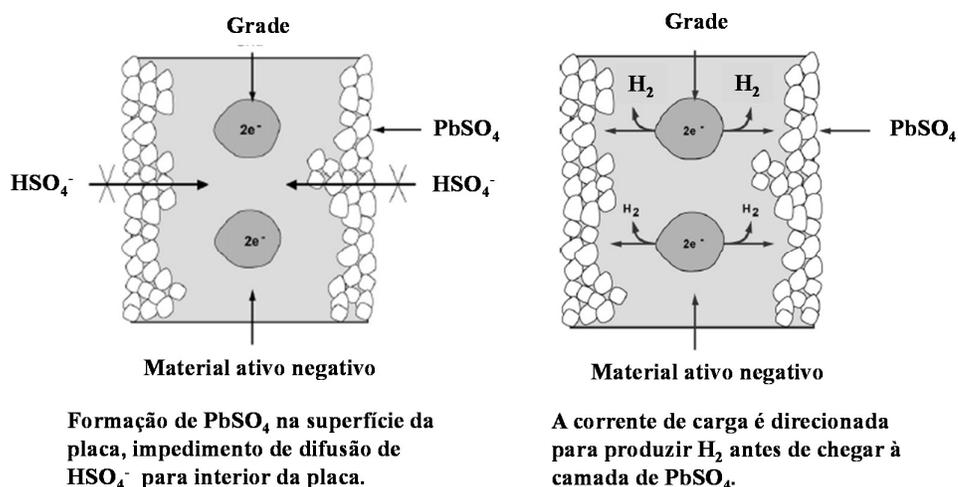


FIGURA 2.1 - Ilustração dos cristais de PbSO_4 na superfície da placa negativa, impedindo a difusão do HSO_4^- e direcionamento da reação para a produção H_2 , por LAM et al. (2007).

VALENCIANO et al. (2006) e FERNANDEZ et al. (2010) apresentaram resultados de análises químicas quantitativas de PbSO_4 em placas negativas antes e depois de submeter a bateria em ciclagem na condição de estado parcial de carga. Em seus trabalhos, observa-se maior concentração de PbSO_4 na parte superior das placas, conforme resumido na TABELA 2.1. Os autores citam também que o PbSO_4 formado na placa negativa se localiza de forma mais densa na superfície da placa.

MOSELEY et al. (2006) citam que as medições de PbSO_4 na placa negativa, em bateria nova se situa em torno de 5%, e com as ciclagens subsequentes o seu teor aumenta na placa, chegando a valores como 50%, e ocorre o desprendimento de H_2 .

Na TABELA 2.1 a seguir, estão resumidas as análises químicas de PbSO_4 encontradas nas referências bibliográficas MOSELEY et al. (2006), VALENCIANO et al. (2006), SAWAI et al. (2007), FERNANDEZ et al. (2010) e SCHAECK et al. (2011), referente às baterias que falharam por motivo de acúmulo de PbSO_4 ; alguns dos ensaios citados na tabela, tais como “*Power Assist Cycle Life*” e “*PSoC Cycling*” são ensaios em laboratório enquanto que os outros são de testes reais de campo.

TABELA 2.1 - Conteúdo de PbSO_4 em placas negativas de baterias antes e depois de serem submetidas a teste de vida na condição de altas taxas de PSoC

TESTE APLICADO		Power Assist Cycle life	Teste de rodagem real	PSoC Cycling	Teste campo (Field Operational Test)	Teste de ciclos 17,5% DOD em PSoC
% PbSO_4	inicial	2,1	-	~5%	-	-
	após teste em cima	54,3	20	não menciona região placa,	6,2 - 8,1	2 - 4
	meio	50,5	-	informa ~ 50%	5,6 - 7,6	5 - 27
	em baixo	15,6	80		9,2 - 48,8	59 - 83
Referência bibliográfica		VALENCIANO et al. (2006) FERNANDEZ et al. (2010)	SAWAI et al. (2007)	MOSELEY (2006)	SCHAECK et al. (2011b)	EBNER et al. (2013b)

2.3 Aditivos de carbono

As pesquisas têm mostrado que os aditivos de carbono no material ativo negativo da bateria chumbo-ácido podem aumentar significativamente a vida em ciclos da bateria utilizada em aplicação de altas taxas de PSoC, retardando o processo de sulfatação da placa negativa. Dentre as publicações podemos citar: SHIOMI et al. (1997), MOSELEY (2004), VALENCIANO et al. (2006), HARIPRAKASH et al. (2009), PAVLOV et al. (2009), BODEN et al. (2010), FERNANDEZ et al. (2010) e EBNER et al. (2013a e 2013b).

Há diferentes hipóteses sobre a atuação dos carbonos para aumentar a durabilidade das baterias usadas em aplicação em altas taxas de PSoC. MOSELEY (2009) relacionou as principais hipóteses da atuação dos carbonos, que estão sumarizadas abaixo:

- aumento da condutividade geral do material ativo negativo;
- atuação como agente facilitador para formar partículas de PbSO_4 isoladas e suficientemente pequenas para restringir o crescimento de cristais de PbSO_4 ;
- presença de impurezas que impedem a reação de evolução do H_2 e com isso melhora a eficiência de aceitação de carga;
- atuação como uma bomba eletro-osmótica que facilita a difusão do ácido para o interior do material ativo negativo;
- carbonos com alta área superficial tem efeito super-capacitivo no material ativo negativo.

Os carbonos utilizados para estas pesquisas são os grafites, carbonos ativados e negros de fumo.

2.3.1 Grafites

O grafite tem a estrutura em forma de camadas que envolvem ligações de carbono fortes no plano das camadas e uma ligação fraca entre os carbonos de outras camadas. Os átomos de carbono estão organizados em anéis ordenados no sistema hexagonal. Os anéis ordenados e planos, conhecidos como grafenos, formam as lâminas.

MOSELEY et al. (2006) mencionam que o grafite por ter esta estrutura plana permite uma química rica podendo intercalar grande variedade de compostos entre as camadas e, sendo considerado um semi-metal, tem características anfotéricas, por isso pode agir como um oxidante com doação de elétrons ou como redutor aceitando elétrons.

A FIGURA 2.2 a seguir ilustra a estrutura de ligação dos carbonos no grafite.

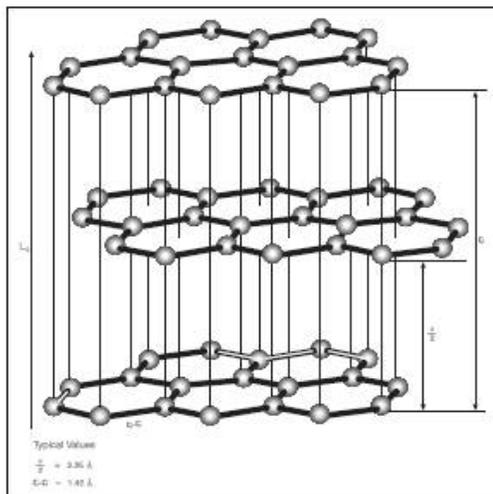


FIGURA 2.2 - Ilustração da estrutura em camadas dos carbonos no grafite (extraída do catálogo da Nacional Grafite).

2.3.2 Carbonos ativados

Os carbonos ativados são amorfos, com alta porosidade, alta área superficial e partículas maiores (da ordem de micrometros). A FIGURA 2.3, abaixo ilustra a estrutura do carbono ativado.

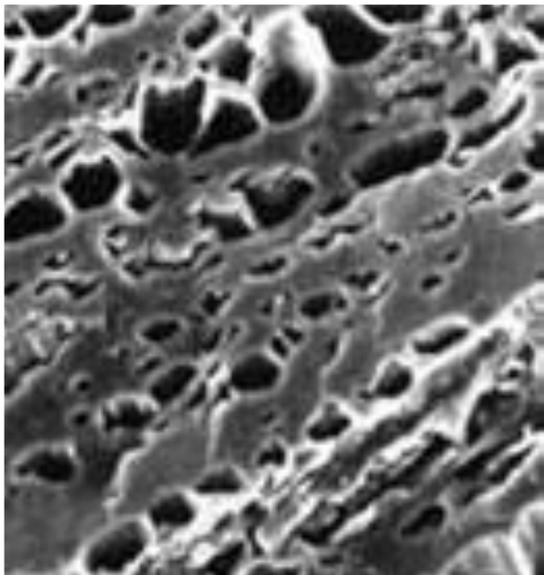


FIGURA 2.3 – Ilustração da estrutura do carbono ativado (imagem de MEV), mostrando a sua porosidade (extraída da apresentação no XIV ENBAT – empresa Cabot).

2.3.3 Negros de fumo

Os negros de fumo são constituídos de partículas de carbonos amorfos de diferentes tamanhos de partícula e estruturas variáveis, conforme ilustrado na FIGURA 2.4, e são obtidos através da combustão incompleta dos resíduos aromáticos do petróleo. No mercado existe grande variedade de negros de fumo e estes são usados largamente em industriais de tintas, plásticos e borracha.

O negro de fumo é a forma de carbono convencionalmente utilizada na formulação de material ativo negativo da bateria chumbo-ácido, juntamente com os outros componentes como o BaSO_4 e lignossulfonatos.

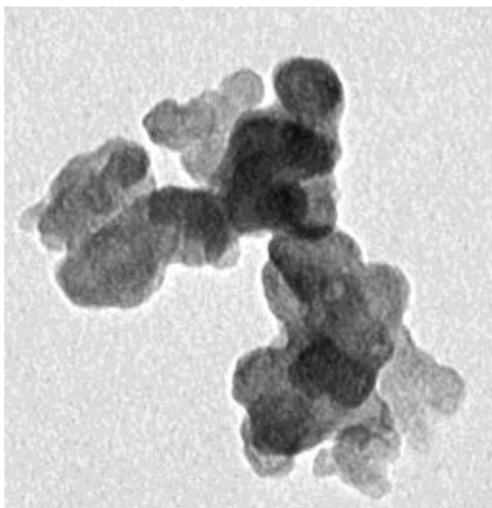


FIGURA 2.4 – Ilustração das partículas de negro de fumo aglomerados (extraída da apresentação no XIV ENBAT – empresa Cabot).

2.3.4 Tipos de carbono estudados mundialmente

As pesquisas dos efeitos dos aditivos de carbonos estão sendo realizadas nas 3 diferentes formas de carbono previamente descritas: grafites, carbonos ativados e negros de fumo.

Na TABELA 2.2, a seguir, foi feito um sumário dos tipos de carbonos em estudo, suas características física, superficial e tamanho de partícula, assim como as fontes de origem (fornecedores). As pesquisas estão sendo feitas em materiais disponíveis no mercado, sendo que ainda não temos uma sistemática de investigação ou especificação de qual carbono melhor se enquadra para o uso em placas negativas.

TABELA 2.2 - Tipos de carbonos estudados nas bibliografias consultadas

CARBONOS	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	BET Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamanho medio partícula D_{50}	Fabricante ou fornecedor do carbono
Carbono ativado MWV-A	BODEN et al. 2010	1780	39,5 μm	Mead Westvaco Corp.
Carbono ativado MWV-B	BODEN et al. 2010	2357	39,0 μm	Mead Westvaco Corp.
Carbono ativado MWV-C	BODEN et al. 2010	1683	33,4 μm	Mead Westvaco Corp.
Carbono ativado MWV-D	BODEN et al. 2010	1126	23,7 μm	Mead Westvaco Corp.
Grafite 2939APH	BODEN et al. 2010	7,72	10 μm	Superior Graphite - USA
Grafite AGB1010	BODEN et al. 2010	23,5	9,8 μm	Superior Graphite - USA
Grafite IGC9390	BODEN et al. 2010	16,1	22 μm	Superior Graphite - USA
Grafite Timrex MX15	BODEN et al. 2010	9,50 - 10,9	9 μm	Timcal Ltda
Negro de acetileno Soltex	BODEN et al. 2010	75	20 nm	Soltex
Negro de fumo N134	BODEN et al. 2010	143	18 nm	S.D. Richardson Co. - USA
Negro de acetileno	EBNER et al. 2013	29	150 nm	(não mencionado)
Negro de fumo No.1	EBNER et al. 2013	243	60 nm	(não mencionado)
Negro de fumo No.2	EBNER et al. 2013	235	35 nm	(não mencionado)
Grafite expandido EG1	FERNANDEZ et al. 2010	24	10 μm	(não mencionado)
Grafite expandido EG2	FERNANDEZ et al. 2010	18,2	45 μm	(não mencionado)
Grafite expandido EG3	FERNANDEZ et al. 2010	20,5	25 μm	(não mencionado)
Grafite sintético	FERNANDEZ et al. 2010	8	12 μm	(não mencionado)
Negor de fumo	FERNANDEZ et al. 2010	80	27 nm	(não mencionado)
Carbono 636835	KRIVIK et al. 2012	40 -300	5 -10 nm	Sigma Aldrich
Grafite CR2995	KRIVIK et al. 2012	13	4 μm	Graphite AG
Negro de fumo Black Pears 2000	PAVLOV et al. 2009, 2010b, 2013	1475	12 nm	Cabot Corporation
Negro de fumo Printex XE2	PAVLOV et al. 2009, 2010b	910	30 nm	Degussa
Negro de fumo Vulcan XC2R	PAVLOV et al. 2009, 2010b	257	30 nm	Cabot Corporation
Carbono ativado Norit AZO	PAVLOV et al. 2009, 2010b, 2011	635	100 μm	Norit
Negro de fumo Printex A	PAVLOV et al. 2010b	45	41 nm	Degussa
Negro de fumo Printex F85	PAVLOV et al. 2010b	200	16 nm	Degussa
Negro de fumo Printex 90	PAVLOV et al. 2010b, 2011	300	14 nm	Degussa/ Evonik
Negro de fumo Printex U	PAVLOV et al. 2010b, 2011	100	25 nm	Degussa/ Evonik
Carbono ativado SO-15A	PAVLOV et al. 2011, 2013	1615	<44 μm	TDA Research Inc.
Carbono ativado VW-E 105	PAVLOV et al. 2011	2415	8,7 μm	Mead Westvaco Corp.

2.3.5 Teores de carbono utilizados em pesquisas

A quantidade de carbono adicionado ao material ativo varia de 0 % a 2,0 % nos testes descritos nas literaturas consultadas, como indicado na TABELA 2.3 a seguir.

TABELA 2.3 – Referências de quantidade de carbono utilizado

CARBONOS	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	QUANTIDADE ADICIONADA AO MATERIAL ATIVO	TECNOLOGIA BATERIA
Carbono ativado MWV-A	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Carbono ativado MWV-B	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Carbono ativado MWV-C	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Carbono ativado MWV-D	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Grafite 2939APH	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Grafite AGB1010	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Grafite IGC9390	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Grafite Timrex MX15	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Negro de acetileno Soltex	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Negro de fumo N134	BODEN et al. 2010	0%, 1,0% e 2,0%	VRLA
Negro de acetileno	EBNER et al. 2013	2,0%	Ventilada
Negro de fumo No.1	EBNER et al. 2013	0,2%	Ventilada
Negro de fumo No.2	EBNER et al. 2013	0,3%	Ventilada
Grafite expandido EG1	FERNANDEZ et al. 2010	1,5%	VRLA
Grafite expandido EG2	FERNANDEZ et al. 2010	1,5%	VRLA
Grafite expandido EG3	FERNANDEZ et al. 2010	1,5%	VRLA
Grafite sintético	FERNANDEZ et al. 2010	1,5%	VRLA
Negor de fumo	FERNANDEZ et al. 2010	0,2%	VRLA
Carbono 636835	KRIVIK et al. 2012	1,0%	VRLA
Grafite CR2995	KRIVIK et al. 2012	1,0%	VRLA
Negro de fumo Black Pears 2000	PAVLOV et al. 2009, 2010b, 2013	0,2% , 1,0%	VRLA
Negro de fumo Printex XE2	PAVLOV et al. 2009, 2010b	0,2% , 1,0%	VRLA
Negro de fumo Vulcan XC2R	PAVLOV et al. 2009, 2010b	0,2% , 1,0%	VRLA
Carbono ativado Norit AZO	PAVLOV et al. 2009, 2010b, 2011	0%, 0,25%; 1,0% e 2,0%	VRLA
Negro de fumo Printex A	PAVLOV et al. 2010b	0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0%	VRLA
Negro de fumo Printex F85	PAVLOV et al. 2010b	0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0%	VRLA
Negro de fumo Printex 90	PAVLOV et al. 2010b, 2011	0%, 0,25%; 1,0% e 2,0%	VRLA
Negro de fumo Printex U	PAVLOV et al. 2010b, 2011	0%, 0,25%; 1,0% e 2,0%	VRLA
Carbono ativado SO-15A	PAVLOV et al. 2011, 2013	0%, 0,25%; 1,0% e 2,0%	VRLA
Carbono ativado VW-E 105	PAVLOV et al. 2011	0%, 0,25%; 1,0% e 2,0%	VRLA

No levantamento bibliográfico realizado, foi constatado que a maior parte dos estudos foi em baterias ou células de baterias de chumbo-ácido do tipo VRLA (reguladas por válvula). Recentemente, EBNER et al. (2013) realizaram estudos em baterias ventiladas, e isto é um ponto importante para se destacar um comentário, pois no mercado ainda a maior parte das baterias automotivas são do tipo ventiladas, e para sistemas “Start- Stop” mais simples estas baterias tem sido uma opção de melhor custo – benefício.

2.4 Hipóteses sobre atuação do carbono no material ativo negativo

Existem diferentes hipóteses de atuação do carbono no material ativo negativo da bateria chumbo-ácido. Uma das hipóteses é o mecanismo de reação paralela entre o eletrodo de chumbo e o carbono de PAVLOV et al (2009), outra hipótese é o efeito capacitivo do carbono, de FERNANDEZ et al. (2010).

As duas hipóteses estão descritas nas seções seguintes 2.4.1 e 2.4.2.

2.4.1 Mecanismo de reação paralela (eletrodo Pb + C)

PAVLOV et al. (2009) descrevem como os carbonos eletroquimicamente ativos agem no processo elementar de carga da placa negativa.

- Carbonos eletroquimicamente ativos reduzem o raio médio dos poros do material ativo negativo, formam-se cristais de PbSO_4 menores, cuja solubilidade é maior e podem manter a concentração suficiente de íons Pb^{2+} na solução para o processo de recarga. A FIGURA 2.5 contém a ilustração da reversibilidade do processo de redução do Pb^{2+} para Pb, quando se tem cristais pequenos de PbSO_4 . Já os cristais maiores têm dificuldade de solubilização.

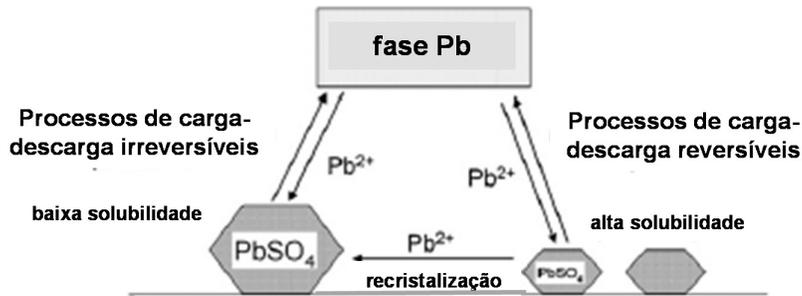


FIGURA 2.5 - Representação dos tamanhos dos cristais de PbSO_4 e sua reversibilidade do processo de carga e descarga do material ativo negativo (PAVLOV et al. 2009, p. 71).

- A difusão dos íons de Pb^{2+} e sua adsorção na superfície do eletrodo são processos relativamente rápidos, devido ao gradiente de concentração do ácido na superfície do eletrodo, como resultado da reação eletroquímica;
- As partículas de carbono são adsorvidas nas extremidades e ao longo dos cristais de Pb^0 , e em grandes concentrações são adsorvidos também na superfície dos cristais. Alguns tipos de carbono apresentam um contato estável e de baixa resistência ôhmica, garantindo um bom desempenho como eletrodo ($\text{Pb} + \text{C}$);
- A alta condutividade do carbono proporciona uma dupla camada elétrica na interface carbono/solução. A superfície do carbono contribui para aumentar a superfície eletroquimicamente ativa onde a reação de carga ocorre (superfície específica do Pb é por volta de $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o do carbono é de 10 a 100 vezes maior). A FIGURA 2.6 ilustra o mecanismo paralelo de carga, que se processa na superfície ($\text{Pb} + \text{C}$);
- A reação se processando na superfície ($\text{Pb} + \text{C}$), e sua maior superfície mantém uma baixa polarização do eletrodo, prevenindo a ocorrência da reação competitiva de liberação do H^2 , e com isso melhora a eficiência do processo de carga do eletrodo negativo.

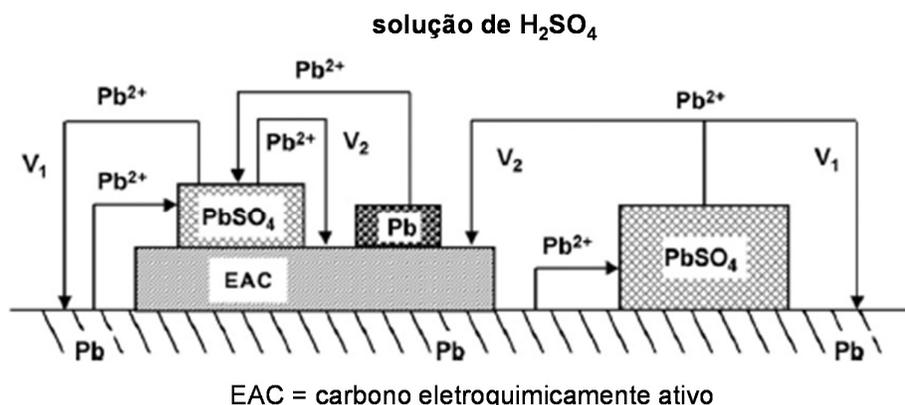


FIGURA 2.6 - Representação do mecanismo paralelo de carga da placa negativa onde a reação de redução de Pb^{2+} a Pb^0 ocorre na superfície do Pb e do carbono. (PAVLOV et al. 2009, p. 72)

2.4.2 Mecanismo de efeito capacitivo do carbono

FERNANDEZ et al. (2010) apresentam resultados de testes que demonstram o efeito super-capacitivo no interior da bateria. Como os capacitores são dispositivos capazes de absorver e liberar altas energias em tempo bastante curto, este efeito poderia ser aplicado ao eletrodo negativo da bateria chumbo-ácido para melhorar a eficiência em aceitar a carga. A bateria “Ultra”, cujo funcionamento é descrito por LAM et al. (2007), é um exemplo do princípio capacitivo. Nesta bateria há uso de placa de carbono paralela às placas negativas de chumbo para melhorar a eficiência de carga da bateria.

O fundamento do efeito capacitivo é o uso de materiais de grande área superficial, e que sejam capazes de prover valores de capacitância da ordem de centenas ou milhares de farads. Estes materiais geralmente são à base de carbono, principalmente do grupo dos carbonos ativados com altos valores de superfície específica (entre 200 a 2000 $m^2 g^{-1}$).

A capacidade total farádica equivalente é a combinação em série de anodo e cátodo, que matematicamente é dada por:

$$\frac{1}{C_{equivalente}} = \frac{1}{C_{anodo}} + \frac{1}{C_{catodo}} \quad \text{Equação 2.1}$$

Para que se tenha a máxima capacitância equivalente é necessário que as capacitâncias do anodo e do catodo sejam iguais ou muito próximas. Na bateria chumbo ácido a capacitância do anodo é provida pela placa positiva e do catodo pela placa negativa.

Segundo FERNANDEZ et al. (2010), a capacitância da placa positiva é em torno de 40-60 $\mu\text{F cm}^{-2}$, e da placa negativa é aproximadamente de 17 $\mu\text{F cm}^{-2}$. A baixa capacitância do material negativo é devido a sua baixa área superficial, e para obter-se valor de capacitância similar ao das placas positivas, depende-se da adição de aditivos com alta área superficial, como é o caso dos carbonos.

Os pesquisadores mencionam também a observação do aumento da porosidade do material ativo negativo de 50 % (padrão) para 54 e 60 % com o uso de carbonos de média e alta área superficial específica; conseqüentemente há uma diminuição da densidade do material ativo que normalmente situa na faixa de 3,8 a 4,3 g cm^{-3} para 3,07 g cm^{-3} , e aumento de sua área superficial específica de 2,4 a 3,2 para 6,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Os resultados dos experimentos mostraram que há uma relação direta da aceitação de carga na bateria e da área superficial específica do aditivo de carbono.

2.5 Carbonos nanométricos e micrométricos e sua relação com o material ativo negativo

PAVLOV et al. (2011) cita que o tamanho das partículas de carbono e sua afinidade com o chumbo são essenciais para melhorar a eficiência de carga da bateria chumbo-ácido.

Se os carbonos apresentam tamanho de partícula da ordem de nanômetros, estes são incorporados no interior das ramificações esqueléticas do chumbo esponjoso que é material ativo negativo. As partículas de carbono são adsorvidas na superfície do chumbo, aumentando a superfície específica do material ativo. PAVLOV et al. (2011) cita que durante o processo de formação do material ativo negativo as partículas de carbono vão sendo adsorvidas na superfície das ramificações de Pb esponjoso que estão crescendo. Como estas partículas são eletro condutivas, a reação eletroquímica da redução dos íons de chumbo se processa sobre a superfície, o chumbo recém-formado circunda a partícula de carbono e assim este é incorporado na ramificação esquelética do material ativo negativo. Os autores estudaram o negro de fumo da série “Printex”, de fabricação europeia, cujo tamanho de partículas se situa em 14 a 15 nm, com área superficial BET de 100 a 300 m² g⁻¹.

Segundo PAVLOV et al. (2011), para que ocorra a inclusão do carbono na ramificação esquelética do chumbo é necessário que o carbono tenha os seguintes requisitos:

- grande afinidade com o chumbo e ser condutor;
- volume menor que a seção transversal das ramificações do chumbo

Quando os carbonos apresentam tamanho de partículas da ordem de micrometros e alta afinidade com o chumbo, eles são integrados na estrutura esquelética do material ativo, como um componente estrutural. Estes carbonos agem como se fossem super capacitores, inicialmente as cargas elétricas ficam concentradas no carbono e então a corrente é distribuída ao longo das ramificações esqueléticas do chumbo. Os estudos realizados por PAVLOV et al. (2011) mostram que os carbonos ativados “MWZ” (WV-E105) e “TDA” (SO-15 A), tiveram as partículas integradas com o esqueleto de Pb e se tornaram parte dele. No caso do carbono micrométrico, o núcleo de Pb cresce na superfície das partículas de carbono para a formação de novas ramificações.

Devido à alta afinidade deste carbono com o chumbo, a corrente flui através deste contato e a reação de redução do chumbo se processa em ambas as fases (chumbo e carbono). Assim as partículas de carbono se tornam componente da estrutura esquelética do chumbo e as reações de carga se processam em ambas as fases via de mecanismo paralelo de carga.

A FIGURA 2.7, extraída da apresentação da empresa Cabot no 9º Congresso Internacional de Baterias Chumbo Acido (LABAT 2014), contém a representação das duas situações de tamanho de partículas de carbono e sua interação com o chumbo esponjoso do material ativo negativo. No lado direito da figura está a representação da interação do carbono ativado/grafite (ordem de grandeza de micrometros) com as ramificações de chumbo e do lado esquerdo está a representação da interação do negro de fumo (ordem de grandeza nanometros) com as ramificações de chumbo.

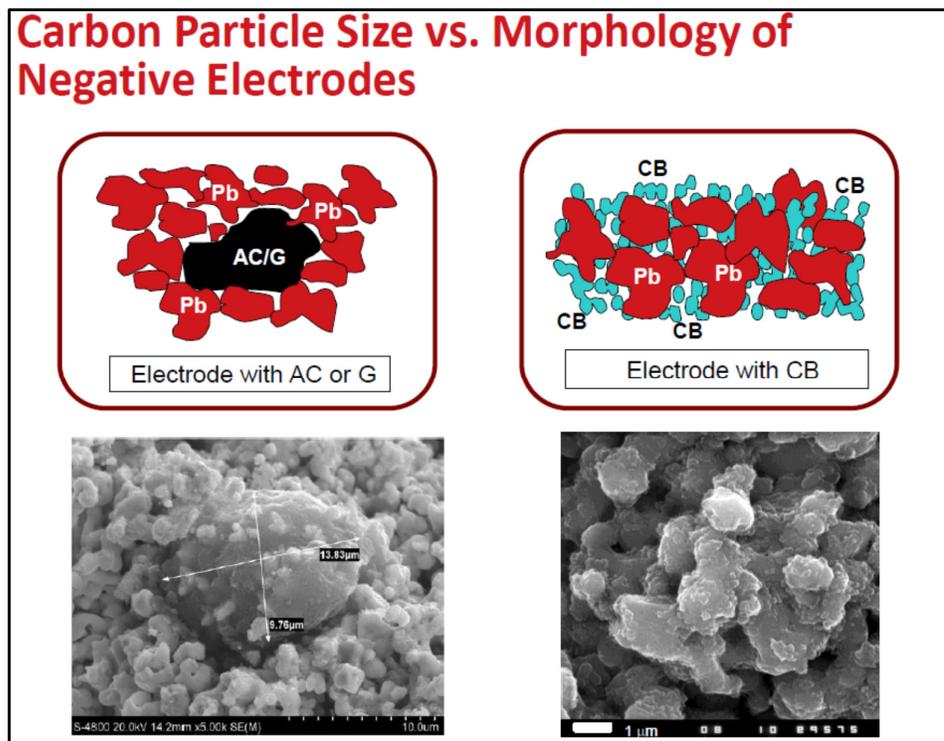


FIGURA 2.7 – Representação do tamanho de partículas do carbono e sua interação com o chumbo esponjoso da placa negativa, e respectivas imagens de MEV (extraído da apresentação da Cabot no 9º Congresso LABAT – 2014)

2.6. Consequências da adição do carbono

2.6.1 Efeitos benéficos

Os efeitos benéficos da adição do carbono foram observados e citados em diversas fontes consultadas.

Os benefícios se referem à melhora da aceitação de carga da bateria em aplicação PSoC, retardamento do processo de sulfatação da placa negativa e aumento do número de ciclos de vida.

2.6.2 Efeitos negativos

Não há dúvidas dos efeitos benéficos do carbono usado como aditivo no material ativo negativo, porém alguns pontos levantados pelos pesquisadores merecem uma avaliação mais detalhada e devem ser levados em conta no plano da nossa pesquisa:

- Pastas preparadas com alta concentração de carbono têm grandes variações na densidade de massa do material ativo, a reologia da massa muda consideravelmente e é necessário adicionar mais água na sua formulação para que seja possível o trabalho em equipamentos convencionais de fabricação de pasta (BODEN et al., 2010);
- Utilização de mais de 0,5 % de negro de fumo pode prejudicar o desempenho elétrico (PAVLOV et al., 2011);
- Em ciclo de oxigênio fechado, a estrutura Pb-C é atacada pelo oxigênio, e parte do carbono pode ser oxidado, isso ao longo do tempo pode causar perda de desempenho em aceitação de carga e ciclos (BULLOCK, 2010);
- Aumento de tempo efetivo para a formação da placa (KRIVIK et al., 2012).

Alguns pontos citados acima podem não ser propriamente negativos, mas dentro da visão de aplicação industrial, a questão da reologia da pasta é importante porque poderá afetar o processo de produção industrial das placas.

3 Materiais e métodos

Os diversos carbonos adquiridos no mercado estão apresentados nas TABELAS 3.1 e 3.2, a seguir. As informações sobre a área superficial BET, e tamanho de partícula foram obtidas através dos fornecedores do material.

TABELA 3.1 - Negros de fumos adquiridos no mercado e as características físicas de BET e tamanho das partículas informadas pelos fabricantes

Identificação	NEGROS DE FUMO						
	A	B	C	D	E	F	G
Tipo	BP430	PBX55	PBX09	PBX135	PBX51	BP580	Printex G
BET Surface area (m^2g^{-1})	80	50	230	150	1435	119	30
Tamanho medio partícula D_{50}	27 nm	30 nm	15 nm	15 nm	10 nm	16 nm	51 nm

TABELA 3.2 - Grafites adquiridos no mercado e as características de BET e tamanho das partículas informadas pelos fabricantes

Identificação	GRAFITES					
	A	B	C	D	E	F
Tipo	Grafite cristalino 9925MP	Grafite cristalino 99503UJ	Grafite expandido HC30	Grafite natural 2939APH	Grafite expandido ABG1010	Grafite cristalino LBG 8004
BET Surface area (m^2g^{-1})	5,7	19	26	9	22	12,7
Tamanho medio partícula D_{50}	18,8 μm	2,74 μm	27,5 μm	9.0 μm	9.8 μm	4 - 5 μm

Nas seções seguintes estão descritos os materiais e os métodos utilizados das seguintes etapas do trabalho de dissertação.

- Análise química de impurezas nos carbonos
- Interação dos carbonos na pasta de óxido de chumbo e água
- Fabricação de placas negativas no laboratório
- Formação de placas negativas no laboratório
- Determinação das capacidades das placas negativas
- Ensaio de ciclos de carga e descarga em PSoC
- Análise das placas negativas após a falha

3.1 Análise química de impurezas nos carbonos

A análise química de impurezas metálicas foi realizada utilizando o espectrômetro ICP- OES, modelo ICAP 6300 DUO da Thermo Scientific. A metodologia utilizada foi semelhante ao descrito em EBNER et al. (2013a), porém utilizando somente o ácido nítrico para a digestão das amostras.

Cerca de 1,0 g de amostra foi pesada em uma balança analítica em um cadinho de platina previamente calcinado e tarado. A amostra foi calcinada em uma mufla a temperatura de 900°C por 3 horas. Após a estabilização à temperatura ambiente, a amostra foi tratada com 5 ml de HNO₃ concentrado e 25 ml de água destilada, e aquecida na chapa aquecedora a 150°C por 1 hora. O conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 100 ml. A amostra preparada foi lida em relação aos padrões previamente preparados para a leitura no ICP-OES.

As TABELAS 3.3 e 3.4, respectivamente, contêm os resultados de análises de impurezas metálicas encontradas em negros de fumo e grafites adquiridos do mercado para este estudo.

TABELA 3.3 - Impurezas metálicas (ppm) para os 7 tipos de negros de fumo adquiridos do mercado. A preparação das amostras foi realizada por digestão em ácido nítrico e leitura dos elementos químicos no espectrômetro ICP

Identificação	NEGROS DE FUMO						
	A	B	C	D	E	F	G
Nome comercial	BP430	PBX55	PBX09	PBX135	PBX51	BP580	Printex G
Impurezas (ppm)							
Co	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	2,10	< 0,10	< 0,10
Cr	0,42	0,32	< 0,10	< 0,10	1,70	< 0,10	2,85
Cu	0,71	0,12	< 0,09	< 0,09	0,30	< 0,09	0,63
Fe	7,31	6,37	0,53	14,7	355,6	0,11	15,5
Mn	0,99	0,45	0,24	3,60	5,40	< 0,01	2,00
Ni	7,31	0,19	0,45	2,00	57,5	3,94	1,05
As	0,68	0,75	0,50	10,10	16,0	< 0,43	< 0,43
Sb	< 0,44	0,56	< 0,44	< 0,44	0,63	< 0,44	0,66
Se	1,21	< 0,36	< 0,36	< 0,36	0,58	< 0,36	< 0,36
Te	5,51	< 0,10	< 0,10	0,95	0,65	< 0,10	< 0,10
Al	15,6	6,50	5,62	36,5	1856	0,96	1,20
Ba	0,76	< 0,15	0,22	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,20
Bi	< 0,70	1,56	< 0,70	33,2	< 0,70	0,36	2,30
Cd	< 0,05	< 0,05	0,07	0,07	16,3	< 0,05	< 0,05
Sn	3,92	< 0,70	< 0,70	< 0,70	0,97	< 0,70	0,84
Zn	0,53	1,56	4,92	3,68	84,1	0,15	3,69

TABELA 3.4 – Impurezas metálicas (ppm) para os 6 tipos de grafites adquiridos do mercado. A preparação das amostras foi realizada por digestão em ácido nítrico e leitura dos elementos químicos no espectrômetro ICP

Identificação	GRAFITES					
	A	B	C	D	E	F
Nome comercial	Grafite cristalino 9925MP	Grafite cristalino 99503UJ	Grafite expandido HC30	Grafite natural 2939APH	Grafite expandido ABG1010	Grafite cristalino LBG 8004
Impurezas (ppm)						
Co	1,00	< 0,10	2,60	0,04	0,05	< 0,10
Cr	2,28	0,98	0,69	0,27	1,42	0,36
Cu	0,85	0,60	< 0,09	0,08	0,35	0,56
Fe	0,96	151,1	36,4	5,97	19,3	5,86
Mn	0,88	0,47	3,20	0,06	0,23	0,77
Ni	2,14	3,25	6,36	0,40	28,3	0,36
As	< 0,43	15,01	< 0,43	< 0,43	0,01	< 0,43
Sb	0,78	< 0,44	< 0,44	0,02	< 0,44	< 0,44
Se	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36
Te	0,74	< 0,10	< 0,10	0,69	0,40	0,66
Al	38,77	12,36	6,58	1,17	2,38	23,6
Ba	3,50	< 0,15	< 0,15	0,61	5,32	0,51
Bi	< 0,70	0,94	24,17	1,94	3,93	0,77
Cd	< 0,05	0,36	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sn	1,30	5,26	4,20	3,61	14,38	4,56
Zn	5,40	1,11	2,60	0,34	0,36	0,58

Observou-se nos resultados das análises químicas que existem grandes diferenças em teores de impurezas metálicas para as amostras analisadas. Os resultados assinalados em cor vermelha na tabela são os que apresentam valores mais elevados comparativamente entre as amostras analisadas.

As impurezas metálicas podem ocasionar consequências negativas no desempenho da bateria chumbo-ácido, como gaseificação excessiva, corrosão das grades positivas, por isso este fator foi levado em conta para direcionar na seleção dos carbonos utilizados neste estudo.

LAM et al. (2010) classificou as impurezas metálicas presentes no chumbo em função dos danos que estes podem causar no sistema chumbo-ácido. Alguns elementos como o Ni, Sb, Co, Cr, Fe, Mn, Cu, Ag, Se, Te, As, Ge, são classificados como danosos pois promovem a reação química paralela de gaseificação.

EBNER et al. (2013), alinhado ao estudo de LAM, apontou algumas impurezas metálicas como danosas para baterias chumbo-ácido (Fe, Co, Cu, Cr, Ni e Mn).

Baseado nos resultados das análises químicas, os negros de fumo considerados para o estudo em placas negativas serão os tipos A, B e C, os grafites considerados serão os tipos A, D e F, pelo fato destes conterem menores quantidades de impurezas metálicas.

3.2 Interação dos carbonos na pasta de óxido de chumbo e água

As pastas foram fabricadas em laboratório utilizando-se de óxido de chumbo de produção industrial, negro de fumo ou grafite e água. Para cada ensaio foi utilizado 750 g de óxido de chumbo, sendo que as suas características iniciais foram analisadas, com valores de PbO de 75 a 80 % e temperatura de 28 a 32 °C, que significa condição normal de uso em produção industrial.

A fim de se obter uma visão mais geral e extrema da influência da adição dos grafites e negro de fumo na mistura de óxido de chumbo e água, foram consideradas as seguintes situações de ensaio:

- Óxido de chumbo, água e grafite (0 %, 1,0 % e 5,0 % em massa).
- Óxido de chumbo, água e negro de fumo (0 %, 1,0 % e 5,0 % em massa).

O grafite ou o negro de fumo foram pesados em uma balança analítica e adicionados ao óxido de chumbo previamente pesado. O material foi misturado a seco por 2 minutos em um recipiente de vidro para a homogeneização do pó.

A adição da água ao pó foi feita de forma gradativa, através de uma bureta, registrando o volume adicionado, toda vez que foram tomadas amostras da mistura para a medição de densidade aparente e penetração da pasta. Após as medições a porção da amostra medida foi retornada ao recipiente para a continuação do experimento, com adição de mais água à pasta.

A densidade aparente foi medida utilizando um recipiente de volume conhecido e massa conhecida, onde a pasta foi depositada de forma que ocupasse todo o volume e o conjunto foi pesado em uma balança semi analítica, sendo que a densidade aparente é a massa da pasta pelo volume do recipiente.

A penetração da pasta foi medida utilizando-se um dispositivo ilustrado na FIGURA 3.1 abaixo, onde um dardo (haste de penetração) com massa conhecida é solto de uma altura padrão, e penetra-se na pasta. A profundidade de penetração desta haste na pasta é medida através do relógio de medição que se encontra no dispositivo.

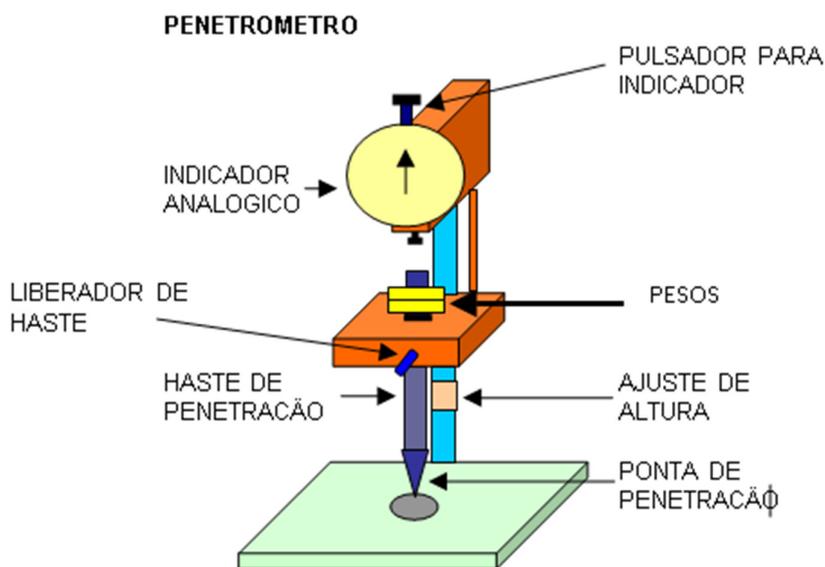


FIGURA 3.1 - Dispositivo para medição da penetração da pasta, composto de haste de penetração com massa conhecida, altura regulável e relógio para medição da profundidade de penetração.

3.3 Fabricação de placas negativas de laboratório

A fabricação de placas negativas no laboratório seguiu as etapas ilustradas na FIGURA 3.2.

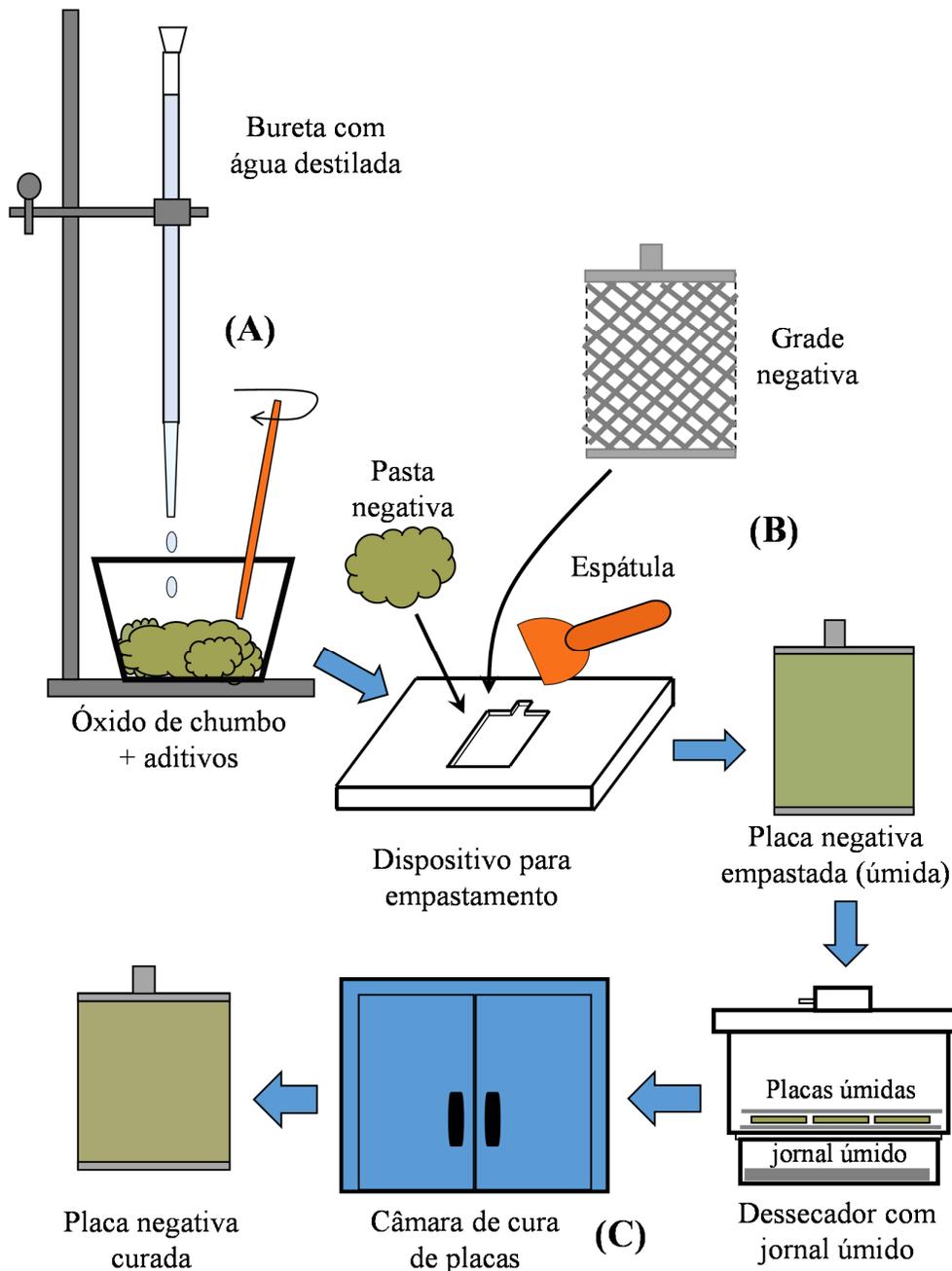


FIGURA 3.2 – Etapas do processo de fabricação de placas negativas no laboratório. (A) - Preparação da pasta negativa, (B) - Empastamento das placas e (C) - Cura das placas negativas.

3.3.1 Preparação da pasta negativa

A pasta do material ativo negativo foi preparada no laboratório utilizando o óxido de chumbo produzido industrialmente na Johnson Controls P.S. do Brasil Ltda.

A quantidade de negro de fumo ou grafite usado para cada experimento está indicada na TABELA 3.5 abaixo, para o negro de fumo foi definido uma adição de 0,2 % e 0,8 %, e para o grafite, valores de 0,2 % e 2,0 %, seguindo as informações obtidas das publicações, resumidas na TABELA 2.3 da seção 2.3.5.

TABELA 3.5 – Tipos de carbonos e respectivas quantidades utilizadas para a fabricação de placas negativas no laboratório a partir de óxido de chumbo e água

Experimento	Tipos de carbonos	Quantidade em relação ao óxido de chumbo (%)
1	Negro Fumo A	0,2
2	Negro Fumo B	0,2
3	Negro Fumo B	0,8
4	Negro Fumo C	0,2
5	Grafite A	0,2
6	Grafite A	2,0
7	Grafite D	2,0
8	Grafite F	2,0

Para cada preparação de pasta foi utilizado 500 g de óxido de chumbo pesado em uma balança semi-analítica. Os negros de fumo ou grafites foram pesados em uma balança analítica e foram adicionados ao recipiente de vidro já contendo o óxido de chumbo. Os outros aditivos utilizados industrialmente na fabricação da pasta negativa (lignosulfonato, BaSO₄ e fibra plástica) foram mantidos em mesma quantidade utilizadas atualmente no

processo industrial de fabricação de pasta e foram pesados em uma balança analítica e agregados ao óxido de chumbo, juntamente com o negro de fumo ou grafite.

O pó contendo os aditivos foi homogeneizado a seco, realizando a mistura manualmente com um bastão de plástico (polipropileno), até a mesma adquirir aparência homogênea. Após iniciou-se a adição de água destilada, de forma gradativa, dosando-se seu volume com uma bureta. Esse processo foi realizado até que a pasta adquirisse um aspecto homogêneo e consistência adequada para o empastamento. O tempo de dosagem da água foi de aproximadamente 10 minutos.

Na FIGURA 3.3 estão apresentadas as quantidades de água adicionada para cada experimento realizado. A água foi adicionada para cada experimento até atingir a faixa plástica da massa (faixa onde é possível trabalhar a pasta para empastamento das grelhas).

Observou-se que no caso de pastas sem a adição do carbono, ou com adição de 0,2 % de negro de fumo ou grafite, foram necessárias adição de 135 a 155 cm³ de água por kg de óxido de chumbo, e no caso de adição de 2 % de grafite, observou-se nos 3 experimentos realizados que foram necessárias a adição de maior quantidade de água (acima de 160 cm³ por kg de óxido de chumbo).

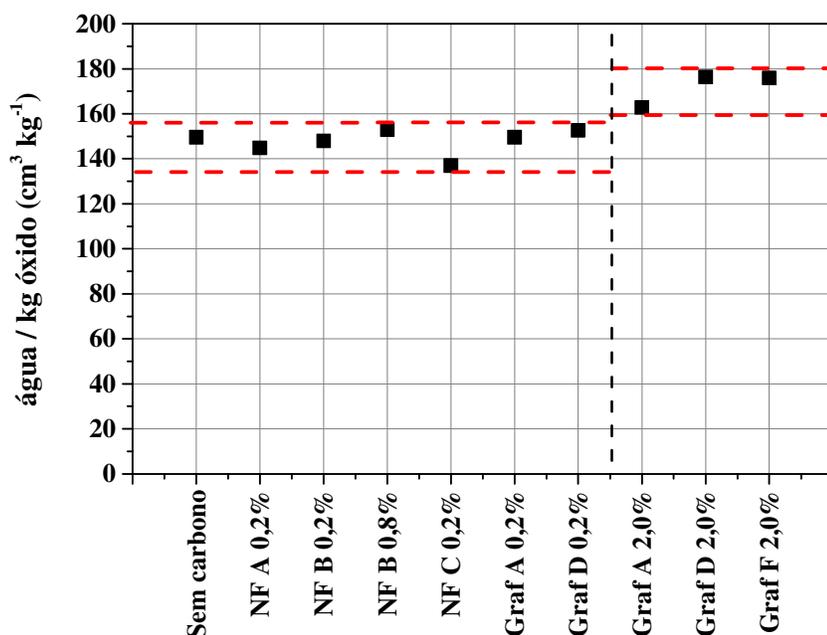


FIGURA 3.3 - Quantidade de água adicionada para a fabricação das pastas negativas: sem carbono, com adição de 0,2 % de carbono (negros de fumo A, B, C, grafites A e D) e com adição de 2,0 % de grafites A, D e F.

Na FIGURA 3.4 estão apresentadas as densidades aparentes das pastas produzidas em laboratório para cada experimento realizado.

As medições de densidade aparente foram realizadas tão logo que as pastas atingiram a faixa plástica, pesando a amostra da pasta em um recipiente de volume conhecido. A pesagem foi realizada em uma balança semi analítica.

Observou-se que no caso das pastas sem a adição do carbono, ou com adição de 0,2 % de negro de fumo ou grafite, as densidades aparentes se situaram na faixa de 4,5 a 4,7 g cm⁻³.

No caso de adição de 2 % de grafite, observou-se nos 3 experimentos realizados que as densidades aparentes medidas foram menores do que o obtido com 0,2 % de negro de fumo ou grafite. Os valores situaram entre 4,2 e 4,5 g cm⁻³.

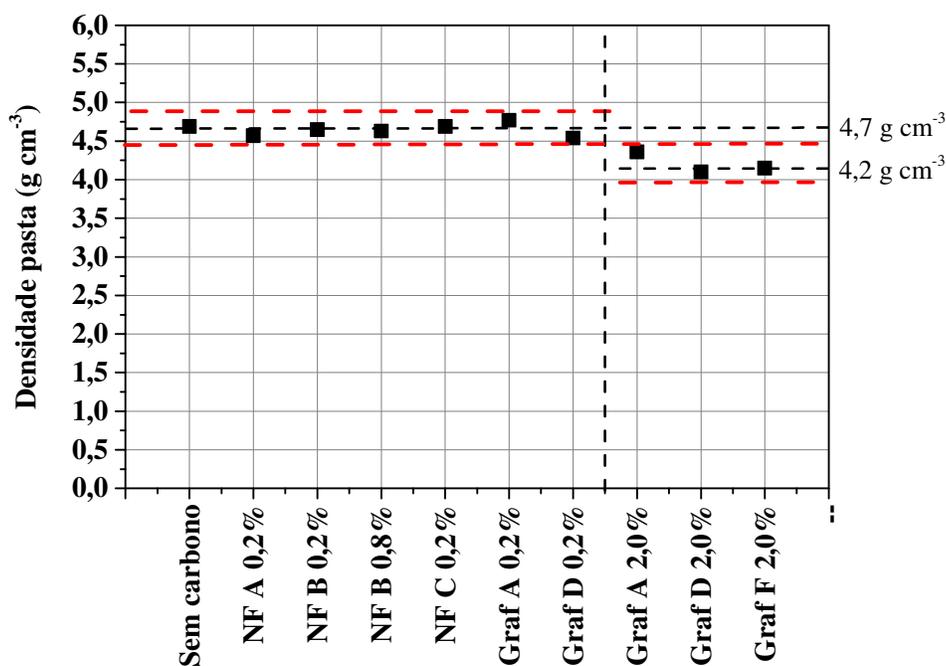


FIGURA 3.4 - Densidades aparentes de pastas úmidas medidas no final de cada fabricação da pasta negativa: sem carbono, com adição de 0,2 % de carbono (negros de fumo A, B, C, grafites A e D) e com adição de 2,0 % de grafites A, D e F.

3.3.2 Empastamento das placas

O empastamento é o nome que se dá à incorporação da pasta na grade da bateria, originando assim as placas. Esta operação foi realizada manualmente, imediatamente após a produção da pasta.

Os materiais utilizados para a fabricação da pasta e empastamento das placas negativas no laboratório estão ilustrados na FIGURA 3.2.

As grades utilizadas para a fabricação das placas negativas foram de dimensões de 60 mm de comprimento e 68 mm de altura, do tipo expandidas.

Para a aplicação da pasta na grade foi criado um dispositivo de empastamento que consiste em uma peça de polipropileno (tipo molde) com

reentrância na dimensão da placa e profundidade de 1,45 mm onde a grade pode ser posicionada para a aplicação da pasta com auxílio de uma espátula de plástico. Foram produzidas aproximadamente 12 placas para cada versão de pasta negativa.

As placas empastadas úmidas foram mantidas envolvidas em jornal umedecido e colocadas em um dessecador com jornal úmido em seu interior até que todas as placas fossem empastadas. Este procedimento foi adotado para que as placas não perdessem a umidade até o momento da colocação em processo de cura.

3.3.3 Cura das placas

No processo de cura, se completam as reações químicas nas placas (oxidação do chumbo metálico presente no óxido de chumbo e formação da camada de oxidação na superfície da grelha melhorando o contato entre o material ativo e a grelha).

Foi utilizado um processo acelerado de cura em estufa durante dois dias (48 horas), sendo que o ciclo úmido com duração de 20 horas à uma temperatura de 46 °C e uma umidade de aproximadamente 95 %. Após o ciclo úmido, houve uma transição de 4 horas para a placa ser submetida a um ciclo seco por 24 horas à temperatura de 74 °C e umidade relativa abaixo de 30 %.

A FIGURA 3.5 contém o registro gráfico típico de temperatura e umidade durante as 48 horas do processo de cura.

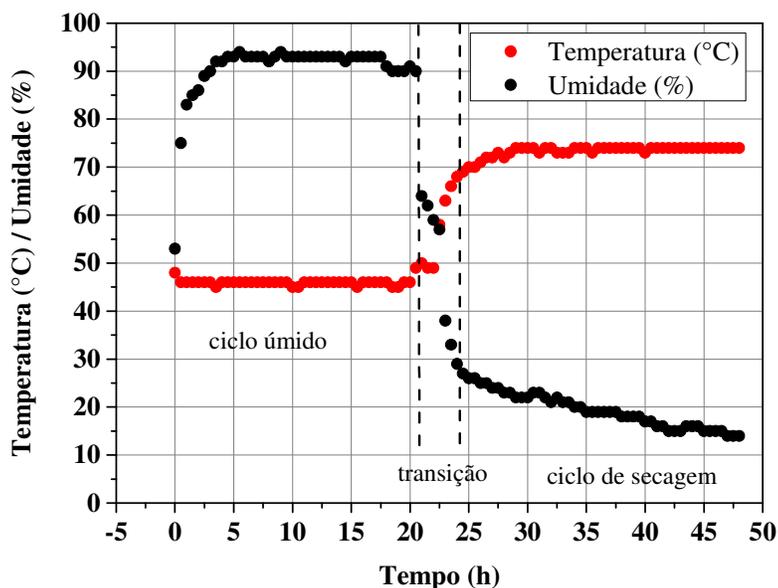


FIGURA 3.5 - Gráfico típico de temperatura e umidade relativa do ambiente (câmara) durante o processo de cura das placas negativas produzidas no laboratório.

3.3.4 Dados físicos das placas após processo de cura (peso, densidade aparente e macroporosidade)

Após o processo de cura das placas, os valores de massa individual de material precursor negativo foram registrados, e 3 amostras de cada versão de placa foram tomadas para a determinação da densidade aparente e macroporosidade do material precursor.

Na FIGURA 3.6 estão apresentados os dados de massas individuais de material ativo precursor para cada experimento.

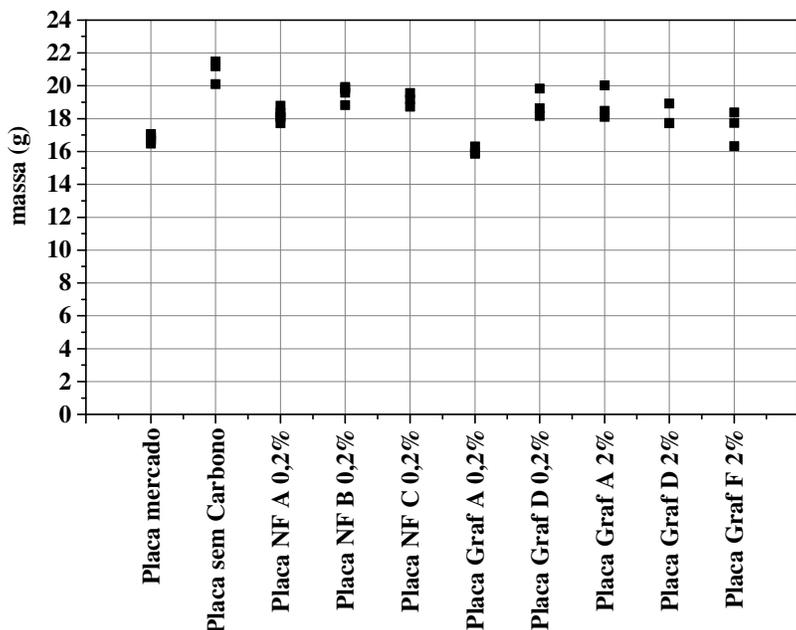


FIGURA 3.6 - Massas individuais de material ativo por placa, para diferentes teores de carbono adicionados na pasta.

As medidas de densidade aparente e macro porosidade dos materiais precursores foram realizados por método de absorção de água. As amostras foram imersas em água destilada à temperatura ambiente por 30 minutos e em seguida as mesmas foram removidas da água e foram pesadas, suspensas por uma linha ao suporte da balança semi - analítica. As pesagens foram feitas de forma sucessiva em intervalos de 5 minutos até o tempo total de 35 minutos, e foram graficados o peso da placa umedecida em função do tempo em minutos.

Na FIGURA 3.7 está representado um gráfico típico das pesagens sucessivas de uma placa curada umedecida em função do tempo.

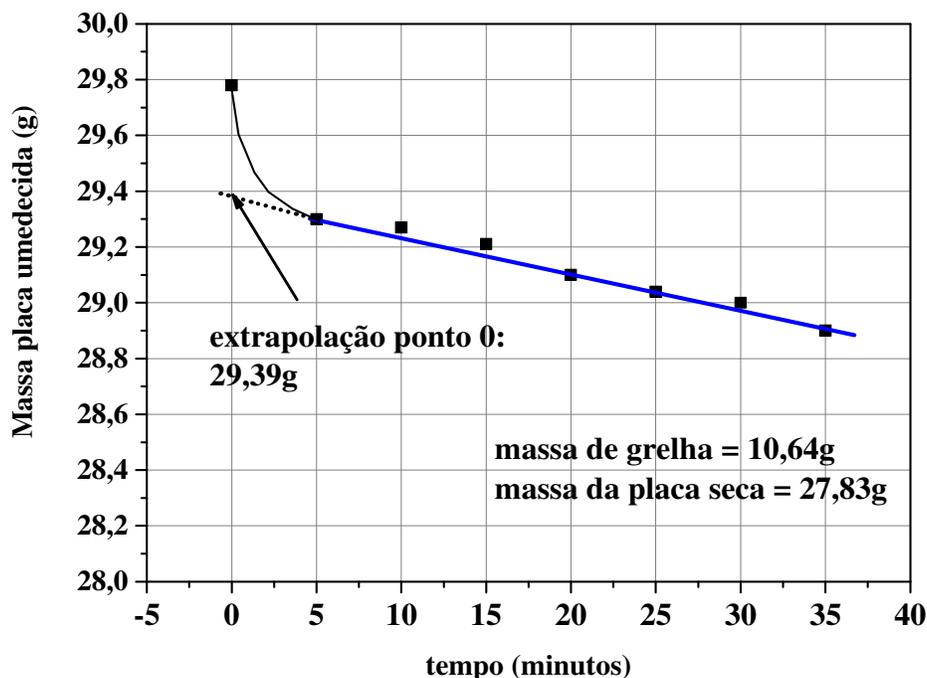


FIGURA 3.7 – Massa da placa umedecida em água, em leituras realizadas em intervalos de 5 minutos, durante 35 minutos, e extrapolação da reta até o ponto zero.

A densidade aparente da placa (*Dens. Ap.*) e a macro porosidade são dadas pelas equações abaixo:

$$Dens. Ap. = \frac{(Massa\ pasta\ seca)}{(Volume\ PbO + Volume\ água)} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$Dens. Ap. = \frac{(Massa\ placa\ seca - massa\ grade)}{((Massa\ seca / 9,35 + (Massa\ ponto\ 0 - massa\ placa\ seca))} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$Macroporosidade = \frac{Volume\ água}{(Volume\ PbO + Volume\ água)} \quad \text{Equação 3.3}$$

A FIGURA 3.8 contém os resultados de densidade aparente do material precursor das placas negativas após o processo de cura, conforme a metodologia apresentada.

A densidade aparente dos materiais precursores das placas produzidas no laboratório com 0,2 % de negro de fumo ou grafite foram um pouco maiores que a densidade aparente do material precursor das placas do mercado. Já no caso das placas produzidas no laboratório com 2,0 % de grafite apresentaram uma densidade aparente mais próxima da placa do mercado.

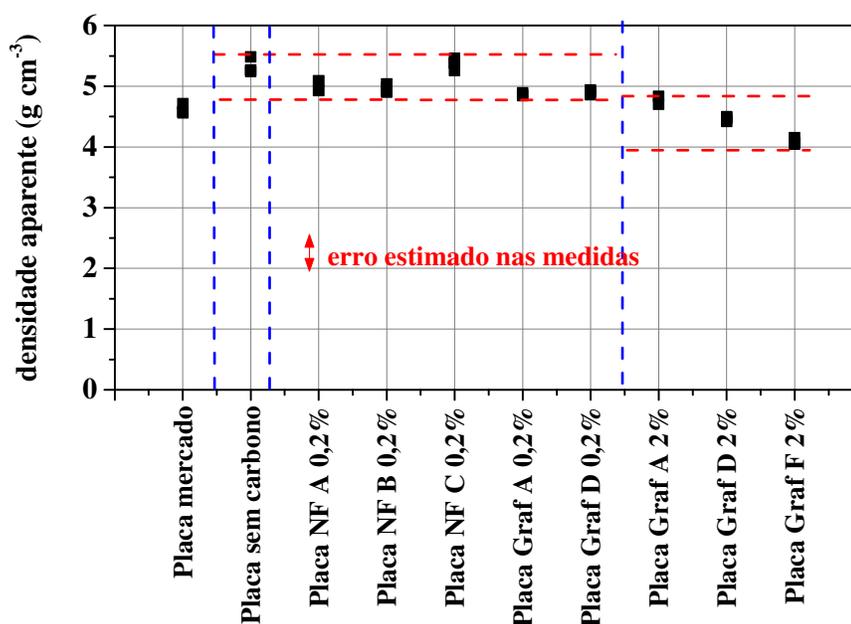


FIGURA 3.8 - Densidade aparente dos materiais precursores, em amostras de placas negativas curadas. As medições referem-se a placas do mercado e placas fabricadas no laboratório a partir de óxido de chumbo e água.

A FIGURA 3.9 contém os resultados de macro porosidade das placas negativas após o processo de cura, conforme a metodologia apresentada,

Foi observado que a macro porosidade das placas produzidas no laboratório com 0,2 % de negro de fumo ou grafite ficaram na faixa de 40 a 48 %, enquanto que as placas produzidas com 2,0 % de grafite ficaram em torno de

48 a 58 %. As placas do mercado de produção seriada apresentam valores de aproximadamente 50 %.

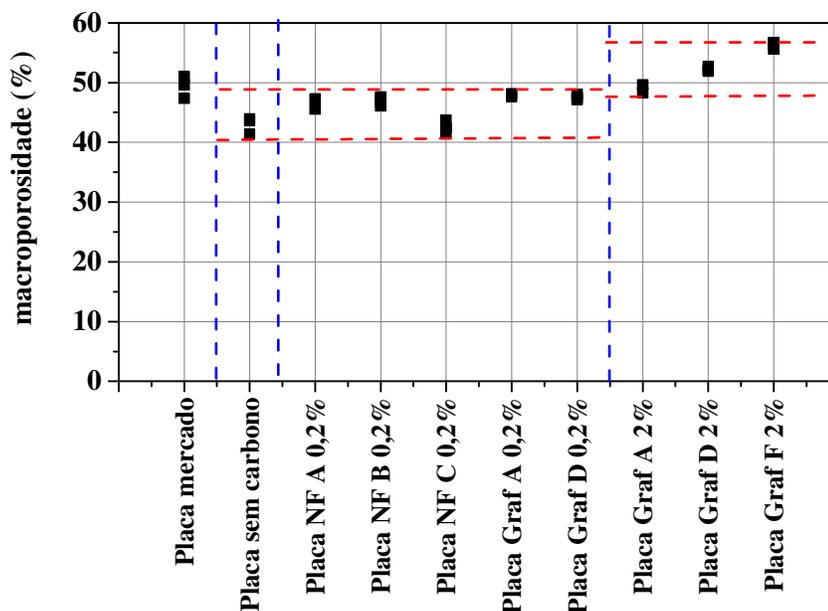


FIGURA 3.9 - Macro porosidade dos materiais precursores em amostras de placas negativas curadas. As medições referem-se a amostras de placas de produção seriada e placas fabricadas no laboratório a partir de óxido de chumbo e água.

3.4 Formação das placas negativas

A formação é o processo onde ocorre a transformação eletroquímica do material precursor PbO e $PbSO_4$ em Pb esponjoso na placa negativa e PbO_2 na placa positiva.

Como o objeto de estudo é a placa negativa foram montadas células de configuração p/n/p que consistem em células compostas de uma placa negativa interna e duas placas positivas externas, de forma que não houvesse limitação de material ativo positivo. As placas positivas utilizadas para o experimento foram placas positivas produzidas industrialmente, de mesma dimensão das placas negativas a serem testadas.

As placas positivas foram soldadas na extremidade por uma tira de chumbo e conectada em paralelo entre elas e a placa negativa foi soldada individualmente em uma tira de chumbo. A distância entre as placas negativa e as positivas foram mantidas constantes em 1 cm, conforme FIGURA 3.10 (a) e (b). O eletrodo de referência utilizado foi o de Cd, por ser muito utilizado em laboratórios de baterias chumbo ácido para medir potencial das placas das baterias (BODE H., “Lead Acid Batteries”, página 88).

O recipiente de acrílico contém eletrólito suficiente para que a concentração seja mantida constante durante o decorrer dos ensaios que serão realizados.

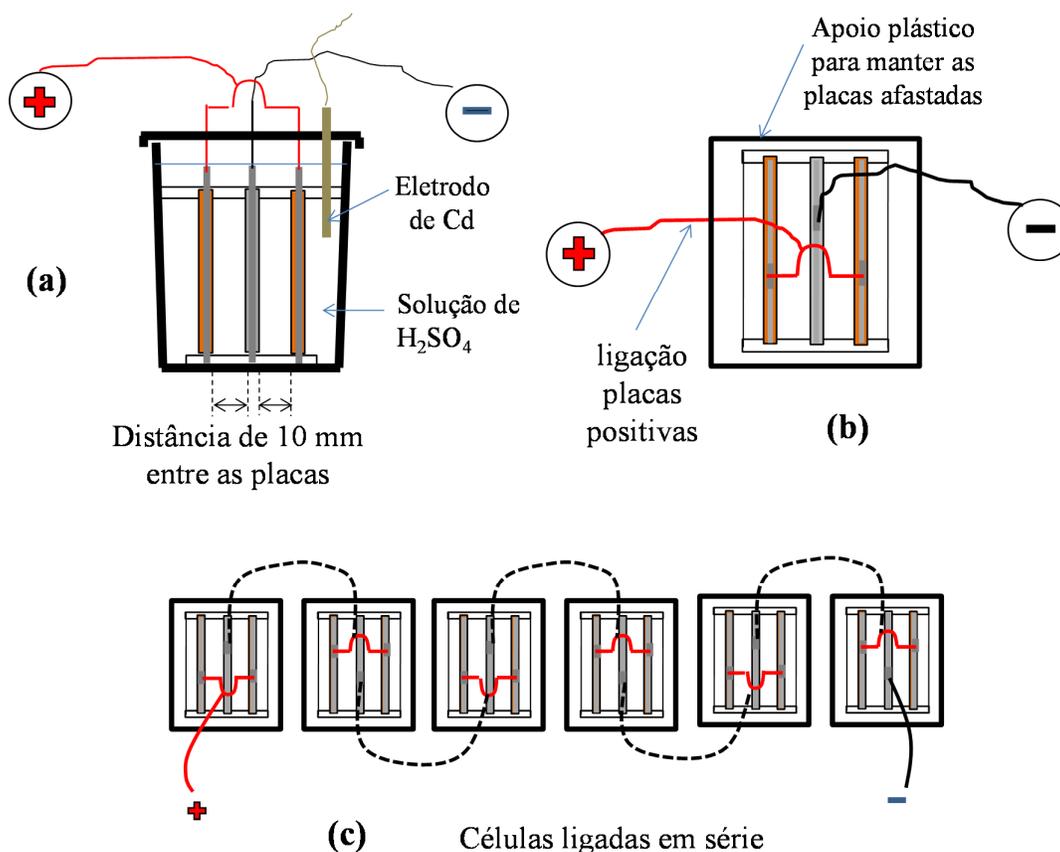


FIGURA 3.10 – Esquema das células para formação em laboratório - (a) Vista lateral da célula de um sistema positivo/negativo/positivo (p/n/p); (b) Vista por cima da mesma; (c) Esquema das 6 células p/n/p com ligação em série.

Cada célula foi interligada em série conforme ilustrado na FIGURA 3.10 (figura c).

As placas produzidas no laboratório a partir de óxido e água foram submetidas a um processo de “*soaking*” em uma solução de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} (densidade de $1,060 \text{ g cm}^{-3}$) por 2 horas, antes de iniciar o processo de formação. O “*soaking*” é um processo de formação de precursores de PbSO_4 no material ativo na placa fabricada a partir somente de óxido e água, e assim, após a formação, apresentar características de porosidade similar de placas fabricadas a partir de uma mistura de óxido, água e ácido sulfúrico.

O equipamento utilizado para a formação das placas foi o BITRODE modelo MCV32-10-12 S/N 112069, com capacidade de corrente até 10 A e voltagem de 18 V. O equipamento de aquisição de dados de fabricação FLUKE marca NetDAQ 2650 A foi usado para o registro dos potenciais individuais das placas negativa e positiva contra eletrodo de referência de Cd, voltagem da célula e temperatura do eletrólito durante o processo de formação.

A formação das placas foi realizada usando uma densidade de corrente de $1,47 \text{ mA cm}^{-2}$ (120 mA) por 67 horas. Durante o processo de formação, foram registradas a corrente, voltagem de cada célula e potenciais das placas positivas e negativas. Foram observadas visualmente durante a formação, a aparência das placas positivas; à medida que o processo de formação se completa as placas positivas adquiriram uma coloração marrom escura e a placa negativa uma coloração acinzentada.

A FIGURA 3.11 ilustra o comportamento típico da voltagem das células e do potencial das placas positivas e negativas contra eletrodo de referência de Cd durante o processo de formação, e a FIGURA 3.12 ilustra a temperatura típica da solução de ácido sulfúrico durante o processo de formação das placas.

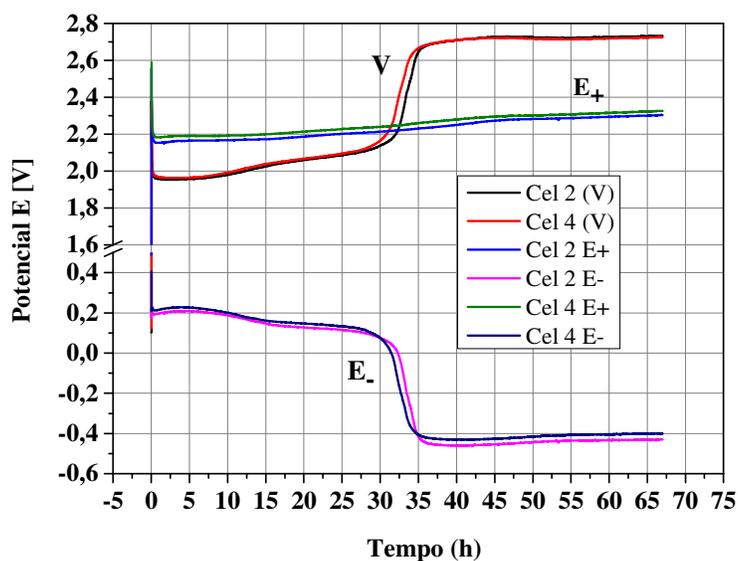


FIGURA 3.11 - Registro típico da voltagem das células e do potencial das placas positivas e negativas (eletrodo de referência Cd) durante o processo de formação, densidade de corrente de $1,47 \text{ mA cm}^{-2}$ (df), por um período de 67 horas, eletrólito (solução H_2SO_4 1,0 M).

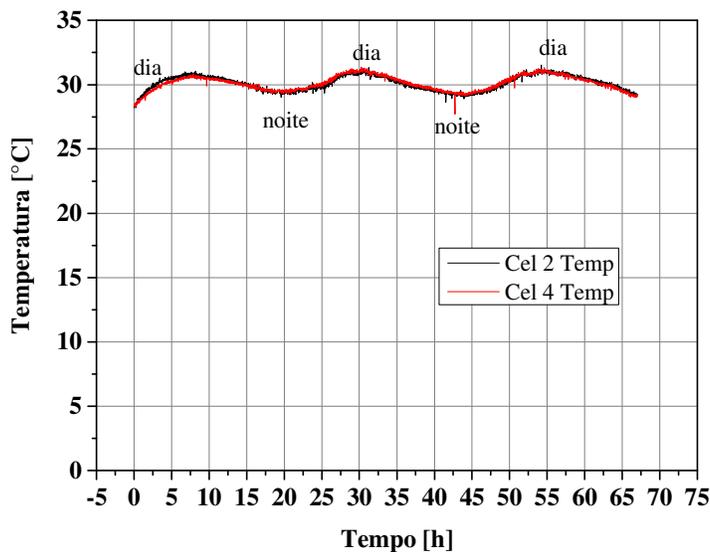


FIGURA 3.12 - Registro típico da temperatura do eletrólito durante o processo de formação com densidade de corrente de $1,47 \text{ mA cm}^{-2}$ (df) por um período de 67 horas.

Após completada a formação o eletrólito da célula foi trocado por uma solução de ácido sulfúrico de $4,6 \text{ mol L}^{-1}$ (densidade $1,265 \text{ g cm}^{-3}$), que representa uma condição de densidade de eletrólito para uma bateria automotiva, e preparadas para a realização dos ensaios de caracterização para se determinar a sua capacidade em mA h.

3.5 Determinação da capacidade das placas negativas

Para a determinação da capacidade das placas negativas, as células do tipo p/n/p na condição plenamente carregada, foram descarregadas com diferentes densidades de corrente, conforme apresentado na TABELA 3.6.

As densidades de corrente consideradas englobam faixas de corrente onde se permite a construção da curva de capacidade conforme a lei de Peukert e também na região de baixa corrente, onde não se aplica a lei de Peukert de acordo com D'ALKAINE et al. (1995) e D'ALKAINE et al. (2000).

TABELA 3.6 – Densidades de corrente utilizadas para a caracterização da capacidade das placas negativas

Densidade corrente mA cm^{-2}	corrente mA	corrente em relação a C_{20}	tempo estimado de descarga (horas)
1,0	80	0,03	30,0
1,5	120	0,05	20,0
2,0	160	0,07	14,0
3,7	300	0,13	7,0
7,4	600	0,25	4,0
12,0	980	0,41	2,0
18,4	1500	0,63	1,5
24,5	2000	0,83	1,0

As sequências de descargas foram realizadas de forma desordenada, para cada célula em caracterização, até uma voltagem de corte de 1,75 V. As recargas das células foram realizadas com voltagem constante de 2,67 V por 24

horas, com densidade de corrente limitada em 10 mA cm^{-2} (corrente de 800 mA), ou até a reposição de 120 % dos A h removidos na descarga anterior, para se garantir a condição de plena recarga para o teste de descarga seguinte.

O equipamento para a carga e descarga das células foi o BITRODE modelo MCV32-10-12 S/N 112069, com capacidade de corrente até 10 A. Para a medição do potencial individual da placa negativa foi utilizado o eletrodo de referência de cádmio. Os dados de corrente, voltagem e potencial da placa negativa foram registrados utilizando um equipamento de aquisição de dados de fabricação FLUKE marca NetDAQ 2650 A.

A FIGURA 3.13 contém o registro do comportamento típico da placa negativa em descargas com densidades de corrente de 1,0 a $24,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Para efeito de ilustração, neste gráfico está plotado somente um dado de descarga por densidade de corrente de uma placa negativa do mercado.

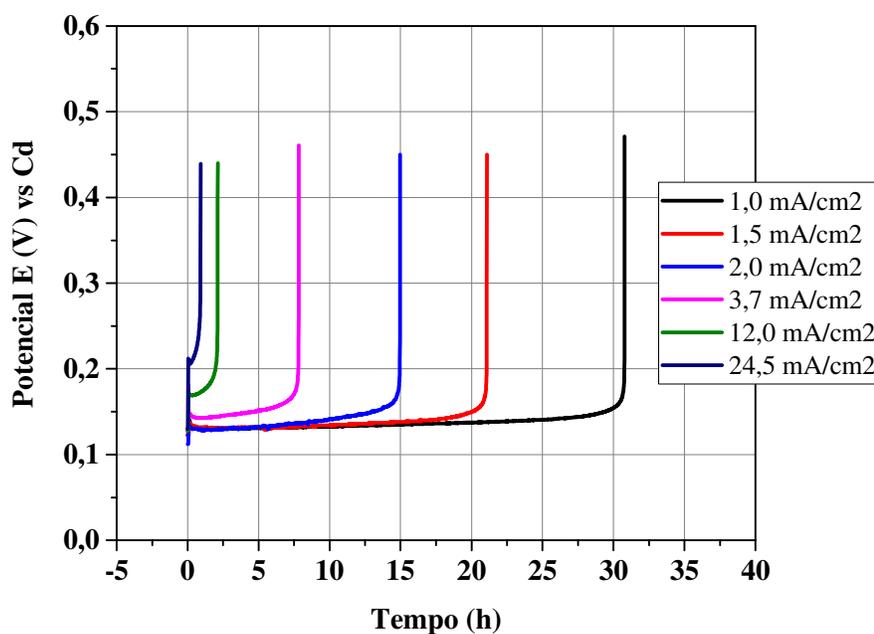


FIGURA 3.13 – Curvas de descarga típicas da placa negativa do mercado para descargas com densidade de corrente de 1,0 a $24,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (df), em solução de H_2SO_4 de 4,6 M. Eletrodo de referência de Cd.

Como foram realizadas descargas com diferentes densidades de corrente para um conjunto de placas negativas, os tempos de descarga obtidos nas descargas foram transformados em valores absolutos de capacidade, através da equação abaixo.

$$C = I \frac{t}{m} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

C = Capacidade em mA h g⁻¹ material ativo

I = Corrente de descarga em mA

m = massa do material precursor da placa negativa em gramas

t = tempo em horas até voltagem de corte de 1,75 V

Os valores de capacidade obtidos nas descargas da placa negativa foram utilizados para a representação da lei de Peukert e Carubelli-D'Alkaine apresentados nas seções 4.3 e 4.4 desta dissertação.

3.6 Ensaio de ciclos de carga e descarga em PSoC

Dentre diversos ensaios de ciclos de carga e descarga em estado parcial de carga descritos na literatura, foi escolhido o ensaio chamado de “Cycle Life Test 17,5 % DOD”, que é uma condição de ciclos de carga e descarga possível de se realizar no equipamento disponível no laboratório da Johnson Controls.

Este perfil de ciclo tem sido muito utilizado para testes de baterias chumbo-ácido avançadas, na literatura (EBNER et al. 2013b e VALENCIANO, 2009). Nas publicações consultadas este ciclo é utilizado para baterias; neste trabalho o ciclo estará sendo aplicado em células do tipo p/n/p.

O equipamento utilizado para a realização dos ciclos de carga e descarga foi de fabricação da BENATEC, modelo BTB111 (com 6 canais, capacidade de tensão de 5 V e corrente de 5 A, resolução de tensão de 0,001 V e corrente de 0,1 mA em 500 mA). O eletrodo de referência utilizado para a medição do potencial da placa negativa foi o eletrodo de Cd.

Para a realização do ensaio foram utilizadas células que previamente passaram por testes de descarga para o levantamento dos valores de capacidade. Os ciclos de carga e descarga foram realizados à temperatura ambiente de 27 °C, conforme a sequência descrita a seguir, que compreende 1 unidade de ciclos, com 85 ciclos de carga/descarga:

- a) A sequência abaixo se inicia com a célula a 100 % do estado de carga;
- b) A célula é descarregada com densidade de corrente constante de 5,9 mA cm⁻² (480 mA) por 2,5 h. Esta corrente de descarga corresponde a uma descarga moderada (4*I₂₀). Esta descarga prepara a célula a um estado aproximado de 50 % do estado de carga;
- c) Após a preparação acima, a célula é submetida à carga e descarga por 85 vezes conforme descrito abaixo:
 - Carga por 40 minutos com voltagem de 2,4 V e corrente limitada a densidade de corrente de 10,3 mA cm⁻² (840 mA);
 - Descarga por 30 minutos com corrente de densidade de 10,3 mA cm⁻² (840 mA), que corresponde a uma descarga moderada de 7*I₂₀, (o teste é interrompido caso a voltagem da célula atinja valor igual ou inferior a 1,67 V)
- d) Após os 85 ciclos de carga e descarga, a célula é mantida em repouso por 24 h, seguida de uma carga por 18 h com voltagem de 2,4 V e densidade de corrente limitada a 10,3 mA cm⁻² e posterior repouso de 24 h.

3.7 Análise das placas negativas após os ciclos PSoC

As placas negativas das células que foram submetidas ao ensaio de ciclos de carga e descarga em PSoC foram analisadas com relação ao conteúdo de PbSO_4 . A placa negativa foi removida da célula e lavada com água destilada até a estabilização do pH em torno de 5 a 7 e depois seca em uma estufa a 100°C , por 1 h para a secagem completa. Foi removido da placa aproximadamente 1 g de material para determinação do teor de PbSO_4 . O equipamento utilizado o analisador de enxofre infravermelho S-144DR – marca LECO®, conforme procedimento de análise interno da Johnson Controls.

Uma porção da mesma amostra foi analisada com relação à estrutura de chumbo esponjoso e PbSO_4 , utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise por MEV nas amostras foi realizada no DEMa da UFSCAR, utilizando o equipamento (MEV XL30 FEG).

4 Resultados e discussão

4.1 Efeito da adição de grafite na pasta de óxido de chumbo

Nas FIGURAS 4.1 e 4.2 estão apresentados os efeitos da adição de grafite na pasta. O experimento foi realizado em 3 condições distintas (pasta de óxido de chumbo com água somente, e pastas com óxido de chumbo e água com adição de 1 e 5 % de grafite em relação à massa total do óxido de chumbo), conforme descrito na seção 3.2.

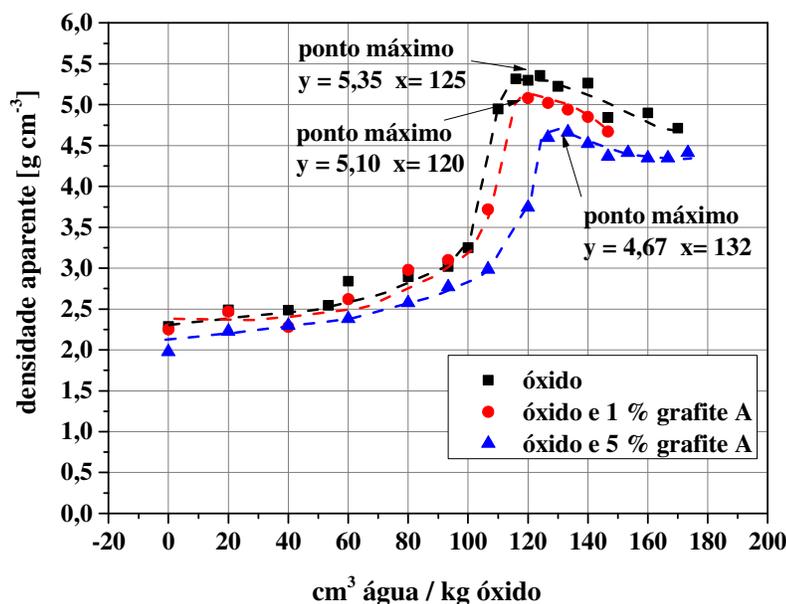


FIGURA 4.1 - Densidade aparente nas pastas de óxido de chumbo com grafite, em função da quantidade de água adicionada ao óxido. (■ óxido e água somente, ● óxido com 1 % de grafite e água, ▲ óxido com 5 % de grafite e água)

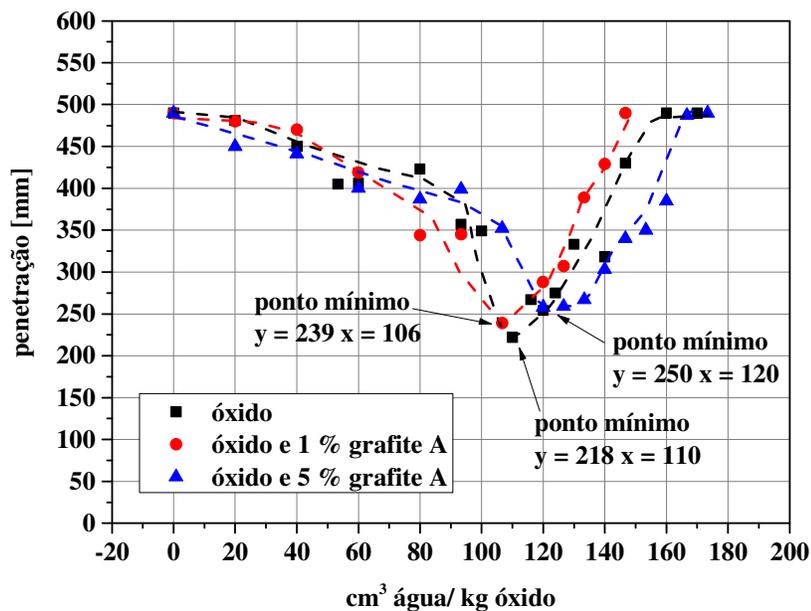


FIGURA 4.2 - Penetração na pasta de óxido de chumbo com grafite, em função da quantidade de água adicionada ao óxido. (■ óxido e água somente, ● óxido com 1 % de grafite e água, ▲ óxido com 5 % de grafite e água)

Foi observado nas 3 situações que à medida que se aumenta a quantidade de água adicionada há um incremento na densidade aparente da mistura, sendo que inicialmente o incremento é linear e discreto, e quando se atinge a faixa de 110 a 130 cm⁻³ de água ocorre um incremento bastante grande da densidade aparente da mistura atingindo-se um ponto máximo de densidade. Após atingir o ponto de máxima densidade aparente, o seu valor decresce à medida que se aumenta a quantidade de água adicionada.

Na FIGURA 4.2 observa-se que à medida que se adiciona água há uma diminuição no valor de penetração da pasta, até atingir um ponto de mínima penetração, e após o ponto de mínima penetração, inicia-se o aumento de penetração da pasta. Comparando-se as FIGURAS 4.1 e 4.2, observa-se que é quase coincidente a quantidade de água adicionada da máxima densidade aparente e da mínima penetração. Assim como ocorreu com a densidade aparente, após o ponto de mínima penetração, inicia-se a fase de aumento de penetração da pasta.

Das 3 situações testadas, observa-se que à medida que agregamos maior quantidade de grafite ao óxido de chumbo, o valor de máxima densidade aparente da mistura diminui. Uma explicação para este fato é que a densidade aparente da pasta é em função de densidade dos 3 componentes da mistura: óxido de chumbo PbO (9,35 g cm⁻³); grafite (em torno de 2,25 g cm⁻³) e água (1,0 g cm⁻³). Quando se aumenta a quantidade de grafite adicionada, a densidade do grafite tem uma contribuição maior na densidade aparente da mistura.

Observou-se também que com 5 % em massa de grafite no óxido, houve também uma necessidade de maior adição de água para se atingir o ponto de máxima densidade (foi necessário 132 cm³ de água por kg de óxido de chumbo, enquanto que com 0 % ou 1 % de grafite atingiu a máxima densidade com 120 a 125 cm³ de água).

4.2 Efeito da adição de negro de fumo na pasta de óxido de chumbo

Nas FIGURAS 4.3 e 4.4 estão apresentados os efeitos da adição de negro de fumo na pasta de óxido de chumbo. O experimento foi realizado em 3 condições distintas (óxido de chumbo com adição de água somente, e óxido de chumbo com adição de 1 e 5 % de negro de fumo em massa e água).

Observa-se na FIGURA 4.3 que à medida que se adiciona água ao óxido de chumbo ou à mistura de óxido de chumbo com negro de fumo, ocorre um incremento na densidade aparente da mistura, sendo que no inicialmente o incremento é linear e discreto. No decorrer da adição da água observou-se que se atinge um pico de máxima densidade aparente da mistura. O pico de máxima densidade aparente foi mais pronunciado nos casos de pastas com óxido de chumbo e água somente, e em pasta de óxido de chumbo com 1 % em massa de negro de fumo e água.

No caso da adição de 5 % em massa de negro de fumo no óxido de chumbo, ocorreu um deslocamento significativo do ponto de densidade aparente máxima em função da água adicionada e notou-se também que a densidade aparente obtida foi significativamente menor que as obtidas em misturas de óxido de chumbo e 1 % em massa de negro de fumo, ou mesmo do que foi observado em misturas relatadas na seção 4.1 de óxido de chumbo com 1 % ou 5 % de grafite.

A condição de adição de 5 % de negro de fumo é um caso extremado, que não foi aplicado nos experimentos em placas fabricadas em laboratório, mas foi válida a realização do ensaio para observação dos efeitos que quantidades maiores de carbono ocasionam na pasta negativa de óxido de chumbo.

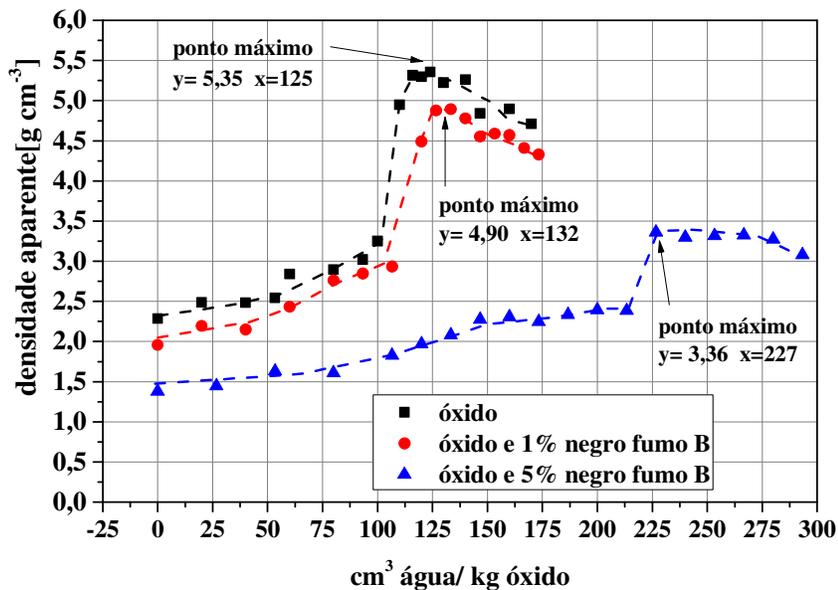


FIGURA 4.3 - Densidade aparente nas pastas de óxido de chumbo com negro de fumo B em função da quantidade de água adicionada ao óxido. (■ óxido e água, ● óxido com 1 % de negro de fumo B e água, ▲ óxido com 5 % de negro de fumo B e água)

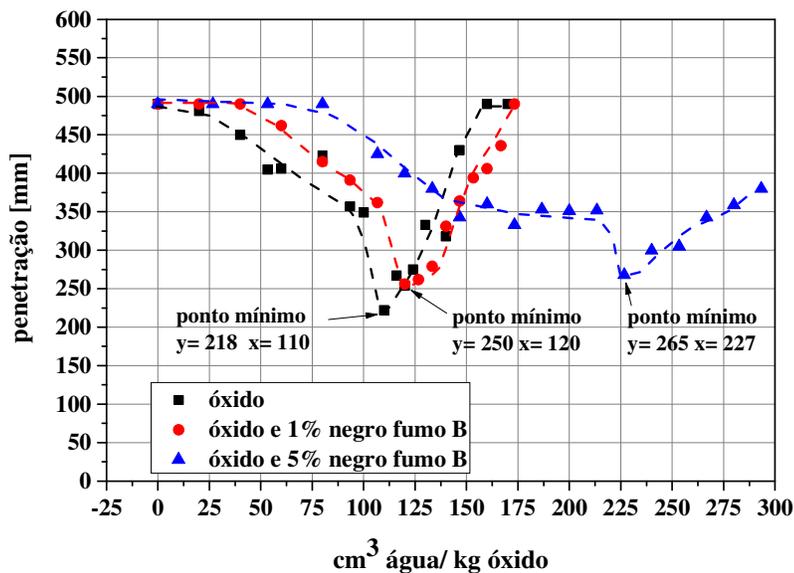


FIGURA 4.4 - Penetração nas pastas de óxido de chumbo com negro de fumo B em função da quantidade de água adicionada ao óxido. (■ óxido e água, ● óxido com 1 % de negro de fumo B e água, ▲ óxido com 5 % de negro de fumo B e água)

De um modo geral foi possível constatar que a adição de carbono (grafite ou negro de fumo) na pasta de óxido de chumbo afeta a densidade aparente máxima das pastas diminuindo os seus valores, e também sinaliza necessidade de maior quantidade de água a ser adicionado para se atingir este ponto.

As etapas do processo de incorporação da água no pó de óxido de chumbo estão descritas no livro BODE H., 1979 (páginas 179 a 184). O primeiro ponto de contato entre as partículas sólidas de óxido de chumbo e água se dá nas extremidades das partículas e por isso é também chamado de água de coesão. Nessa etapa da mistura, o vão entre partículas, antes preenchida de ar, passa a ser preenchida gradualmente com água, e observa-se um aumento linear da densidade aparente. Seguindo-se com a adição de água, a densidade aparente aumenta de forma pronunciada, apresentando-se um pico de máxima densidade; este ponto corresponde ao ponto de preenchimento completo dos interstícios das partículas. Continuando com a adição de água após o pico de densidade aparente máxima, há formação de um filme fino de água entre as partículas, ainda sem ocorrer perda de adesão, nesta etapa a densidade aparente diminui lentamente, e se atinge o estado plástico da pasta. A pasta em estado plástico é macia, moldável e sem desprendimento de água da sua superfície. Na faixa plástica, há uma mobilidade suficiente das partículas devido ao filme fino de água entre elas, sem ainda perder a força de adesão entre as partículas.

Observa-se pelas FIGURAS 4.1 e 4.3, que o valor da densidade aparente máxima decresce ainda mais quando se adiciona quantidades maiores de carbono, sendo que o fenômeno é mais pronunciado no caso do negro de fumo (ver o caso da adição de 5 % de negro de fumo na FIGURA 4.3). Também foi observada a necessidade de adição de maior quantidade de água para atingir o ponto de máxima densidade da pasta quando se adiciona maiores quantidades

de grafite ou negro de fumo, sendo que a necessidade de maior quantidade de água é mais pronunciada no caso do negro de fumo.

Pelas FIGURAS 4.2 e 4.4, pode-se observar que assim como na máxima densidade aparente de cada mistura testada, os valores de água adicionada para se atingir o mínimo da penetração da pasta estão relacionados com a quantidade de grafite ou negro de fumo adicionado. Os valores de água adicionados para a obtenção de máxima densidade aparente e de mínima penetração são muito próximos nas medições efetuadas.

Embora tanto o grafite, como o negro de fumo sejam “carbonos”, eles possuem características físicas distintas. A TABELA 4.1, contém os dados de densidade dos carbonos encontrados na natureza: diamante, grafite e carbono amorfo (onde o negro de fumo se encaixa), e a TABELA 4.2, contém os valores de BET e tamanho de partícula para diferentes negros de fumo e grafites em estudo.

TABELA 4.1 - Densidade dos carbonos existentes na natureza, fonte CRC *Handbook of Chemistry and Physics 87th edition* (seção 4-8)

CARBONOS	DENSIDADE (g cm ⁻³)
Diamante	3,15 a 3,53
Grafite	1,9 a 2,3
Carbono amorfo	1,8 a 2,1

TABELA 4.2 – Área superficial BET e tamanho de partícula dos negros de fumo e grafites dados obtidos dos fornecedores

IDENTIFICAÇÃO	NEGROS DE FUMO			GRAFITES		
	A	B	C	A	D	F
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	80	50	230	5,7	9	12,7
Tamanho medio partícula D ₅₀	27 nm	30 nm	15 nm	18,8 μm	9,0 μm	4 - 5 μm

Uma explicação para a significativa diminuição no valor de densidade aparente máxima e grande quantidade de água necessária para atingir o pico de densidade quando se usa altos teores de negro de fumo (5%) pode ser atribuído ao fato do negro de fumo ter tamanho de partículas muito menores do que o óxido de chumbo ou o grafite (ordem de grandeza de nanometro para o negro de fumo e micrometro para grafite e óxido de chumbo). É provável que as partículas de negro de fumo demandem quantidades maiores de água no processo de saturação de água no pó composto por óxido de chumbo e negro de fumo.

Estas constatações experimentais são importantes ao processo de manufatura das pastas, em caso de implantação do uso de maiores quantidades de carbonos no processo de produção industrial.

Verificou-se de forma geral que as mudanças nas quantidades e tipos de carbonos utilizados na formulação da pasta poderão requerer uma revisão na quantidade de água a ser adicionada durante o processamento da pasta, assim como os valores esperados de densidade aparente e umidade da pasta poderão ser diferentes dos utilizados correntemente para o controle do processo de fabricação.

4.3 Capacidade das placas negativas – Lei de Peukert

Conforme descrito na seção 3.5, as placas negativas em células do tipo p/n/p foram caracterizadas realizando-se descargas com corrente constante até uma voltagem de corte de 1,75 V, com densidades de corrente apresentadas na TABELA 3.6.

A Lei de Peukert é uma lei empírica criada pelo cientista alemão Wilhelm Peukert em 1897, que relaciona a capacidade de uma bateria a uma corrente de descarga. À medida que se aumenta a corrente de descarga, a

capacidade disponível da bateria diminui. A lei de Peukert é expressa conforme a fórmula abaixo.

$$C_i = k I^{-n} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\text{Log } C_i = \log k - n \log I \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

C_i = Capacidade da bateria a uma corrente “i”

I = Corrente de descarga

n = Constante para uma bateria

k = Constante

Da tangente se obtém “n” e da coordenada a origem ($\log I = 0$) se obtém o “k”. O “n” é parecido para todas as placas, pois não depende da sua dimensão. O “k” depende das dimensões e logo varia para cada placa.

Nas FIGURAS 4.5 a 4.14 estão representadas as leis de Peukert para cada versão de célula testada. Os valores da capacidade foram representados como “mA h g⁻¹” de material ativo negativo, em $\log C$, e as descargas com densidades de corrente de 1,5 a 24,5 A cm⁻² (df) foram representadas como mA g⁻¹ de material ativo negativo, em $\log I$.

4.3.1 Placas com distintos negros de fumo

a) Placa com 0,2 % de negro de fumo A

A FIGURA 4.5 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,2 % de negro de fumo A. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

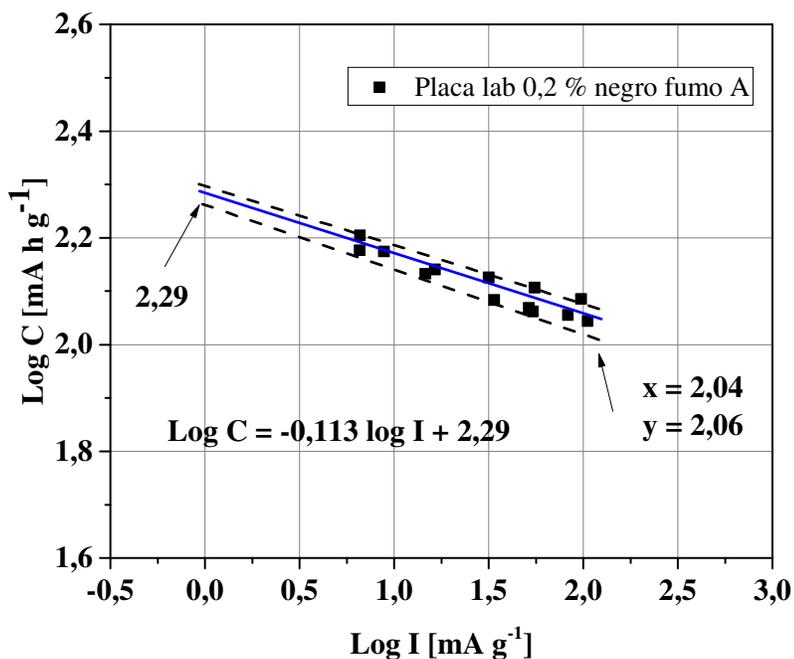


FIGURA 4.5 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 5 placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2% de negro de fumo A, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

b) Placa com 0,2 % de negro de fumo B

A FIGURA 4.6 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,2 % de negro de fumo B. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

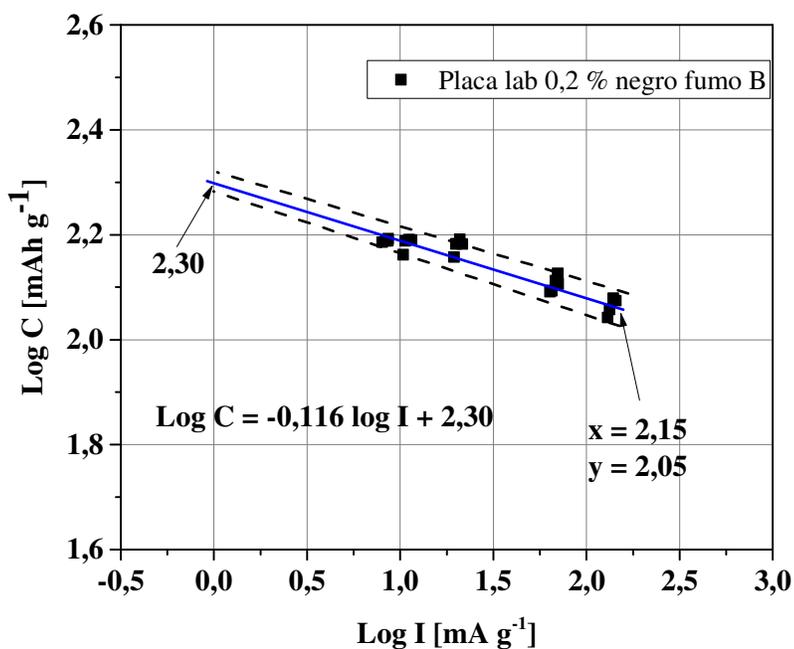


FIGURA 4.6 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 5 placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2% de negro de fumo B, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

c) Placa com 0,8 % de negro de fumo B

A FIGURA 4.7 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,8 % de negro de fumo B. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

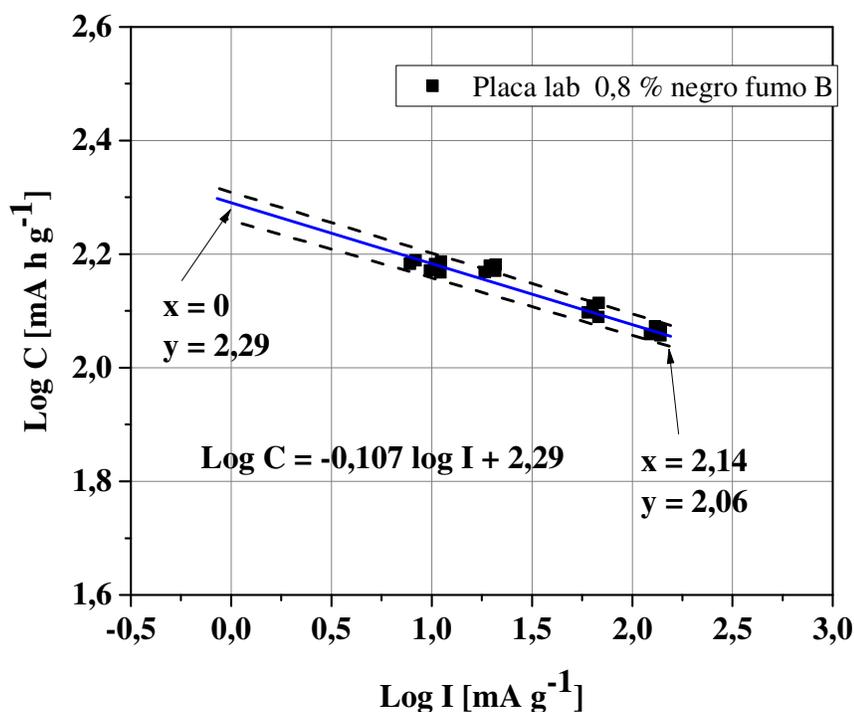


FIGURA 4.7 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 4 placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,8 % de negro de fumo B, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

d) Placa com 0,2 % de negro de fumo C

A FIGURA 4.8 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,2 % de negro de fumo C. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

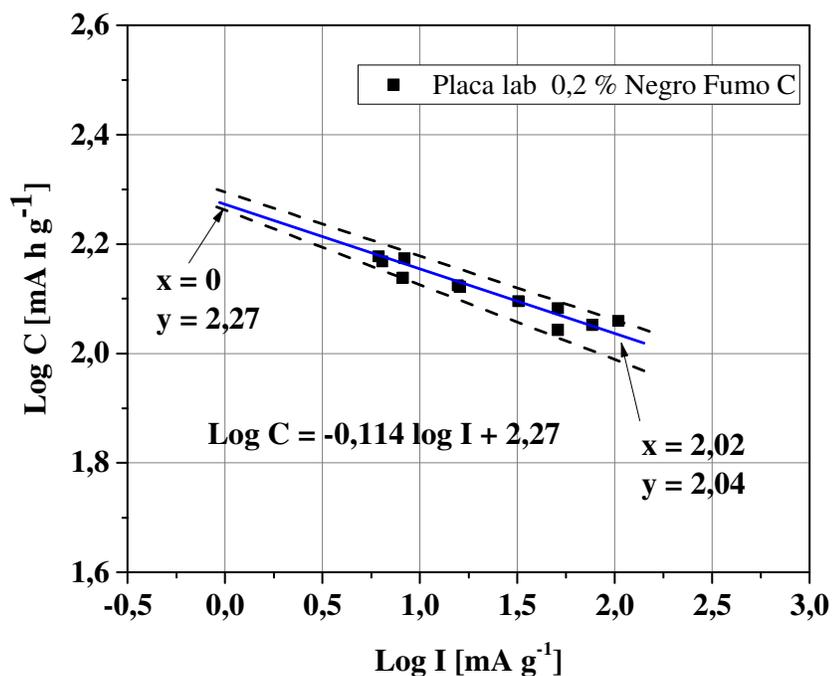


FIGURA 4.8 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 4 placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de negro de fumo C, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

4.3.2 Placas com distintas percentagens grafite

a) Placa com 0,2 % de grafite A

A FIGURA 4.9 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,2 % de grafite A. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

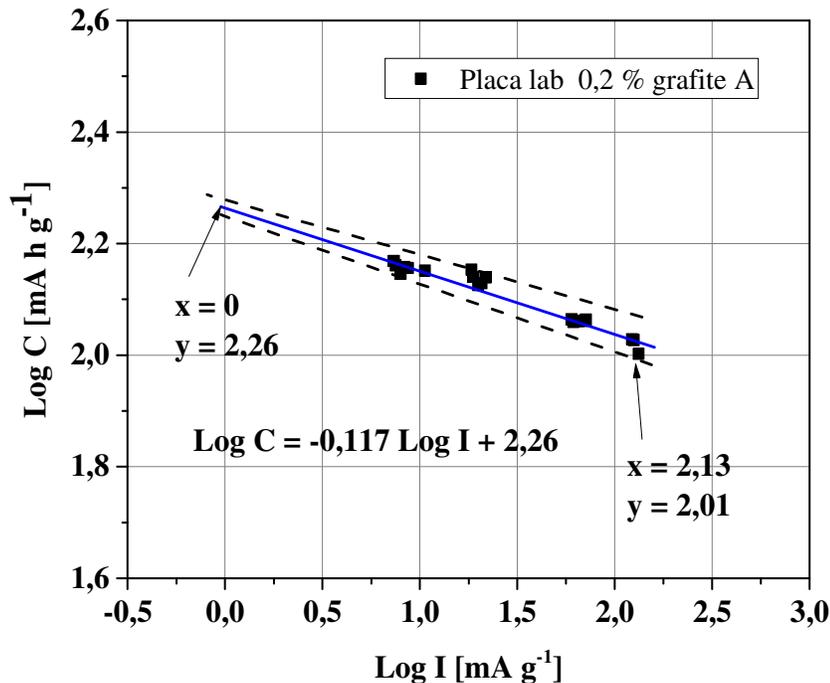


FIGURA 4.9 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 5 placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2 % de grafite A, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

a) Placa com 2 % de grafite A

A FIGURA 4.10 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 2,0 % de grafite A. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

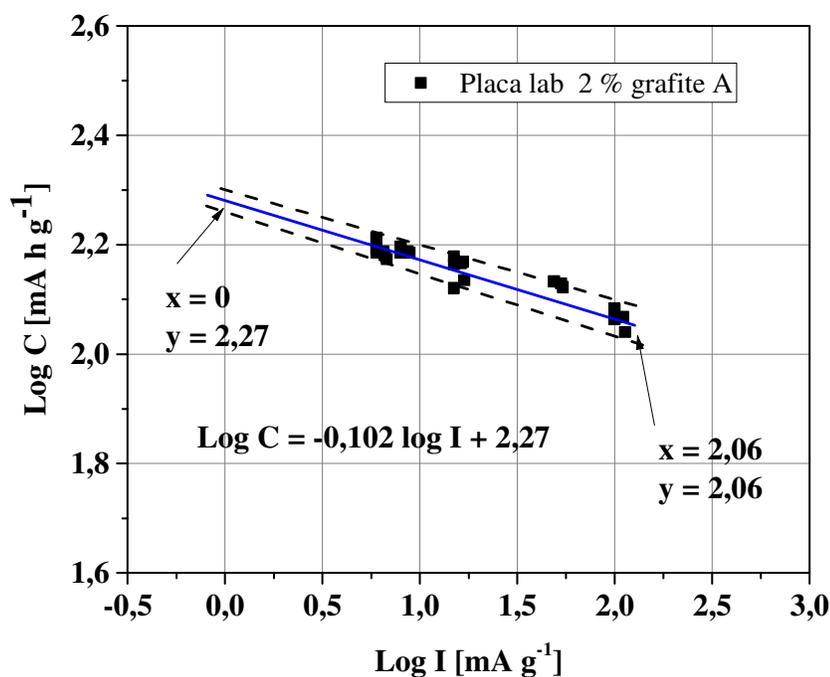


FIGURA 4.10 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 5 placas negativas fabricadas no laboratório, com 2,0 % de grafite A, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

b) Placa com 0,2 % de grafite D

A FIGURA 4.11 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,2 % de grafite D. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

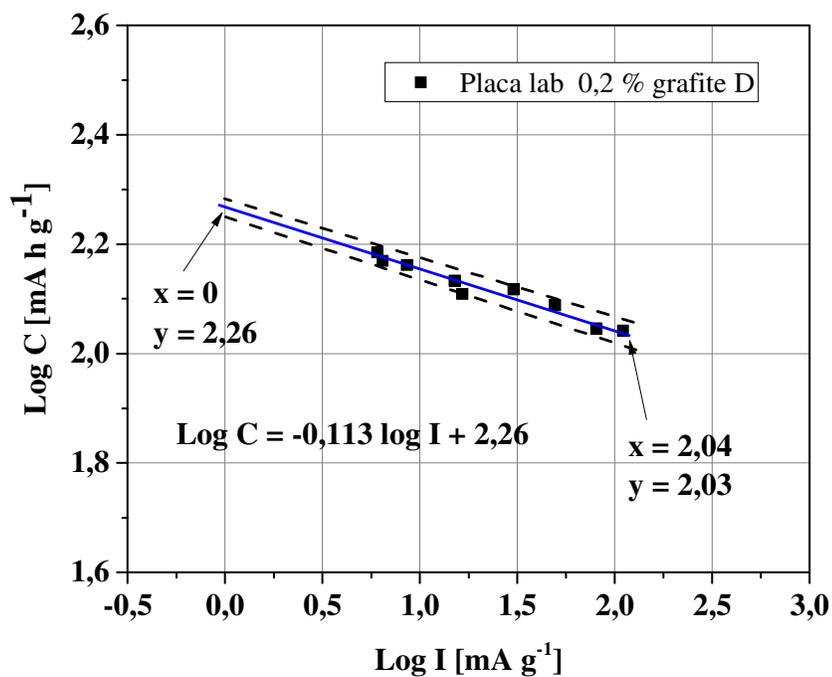


FIGURA 4.11 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 3 placas negativas fabricadas no laboratório, com 0,2% de grafite D, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

c) Placa com 2 % de grafite D

A FIGURA 4.12 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água com adição de 0,2 % de grafite D. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

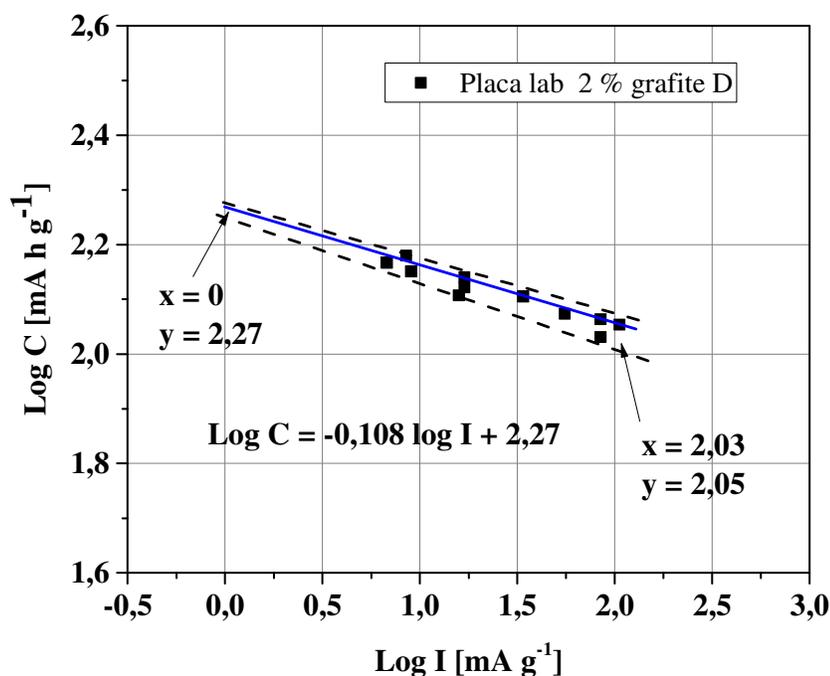


FIGURA 4.12 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 4 placas negativas fabricadas no laboratório, com 2,0 % de grafite D, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

4.3.3 Placas sem carbono

A FIGURA 4.13 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa fabricada em laboratório a partir de óxido de chumbo e água sem adição de carbono. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

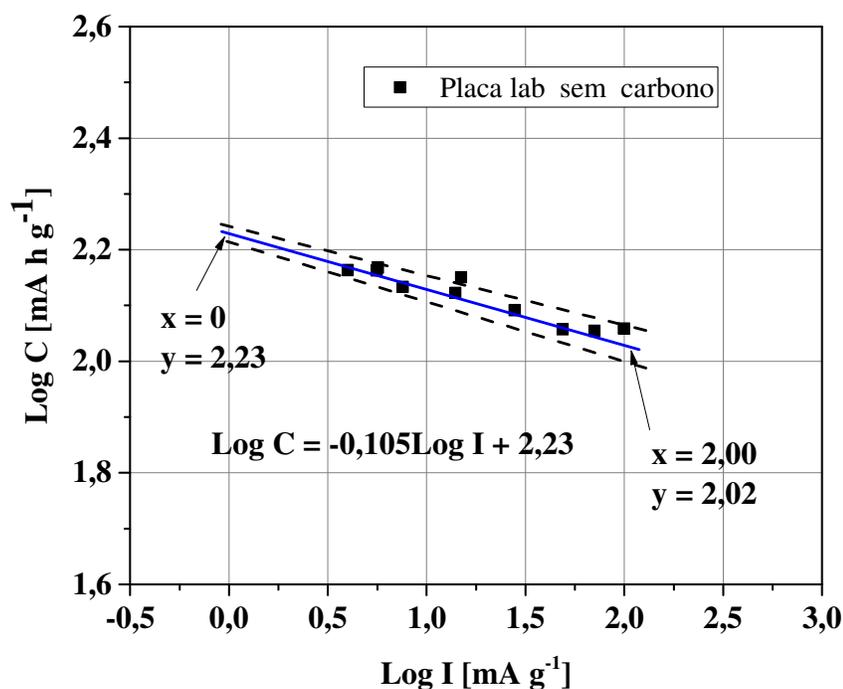


FIGURA 4.13 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 4 placas negativas fabricadas no laboratório, sem carbono, e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,0 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

4.3.4 Placas do mercado

A FIGURA 4.14 representa a capacidade em função da corrente de descarga da placa negativa do mercado. As descargas foram testadas aleatoriamente realizando-se descargas com densidade de corrente variando de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df).

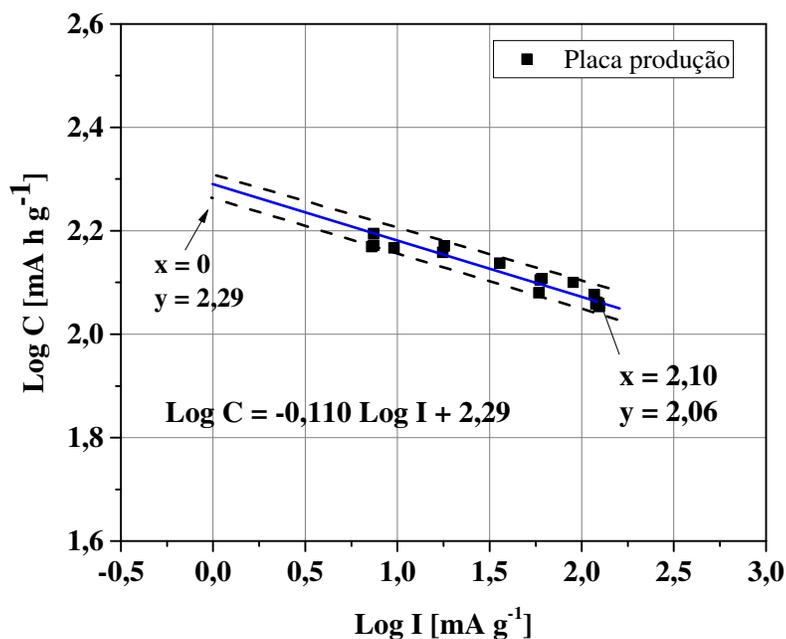


FIGURA 4.14 – Representação da lei de Peukert para conjunto de 5 placas negativas do mercado e testadas aleatoriamente, para densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm⁻² (df), solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

Na FIGURA 4.15 a seguir estão apresentadas as curvas das equações $\text{Log } C = -a \text{ Log } I + b$, obtidas nas Figuras 4.5 a 4.14.

Observa-se que para os negros de fumo A 0,2%, B 0,2 % ou 0,8 %, a tangente da curva (a) e o valor de (b) foram muito semelhantes à placa de negativa do mercado. A placa com negro de fumo C 0,2 % apresentou uma característica de curva diferente dos demais, com resultados de capacidade mais baixos para correntes maiores. É um ponto que necessita de mais investigação.

As placas negativas fabricadas sem o negro de fumo ou grafite, apresentaram a menor capacidade em mA h g^{-1} de material ativo se comparado com as situações onde se adicionou o negro de fumo ou o grafite.

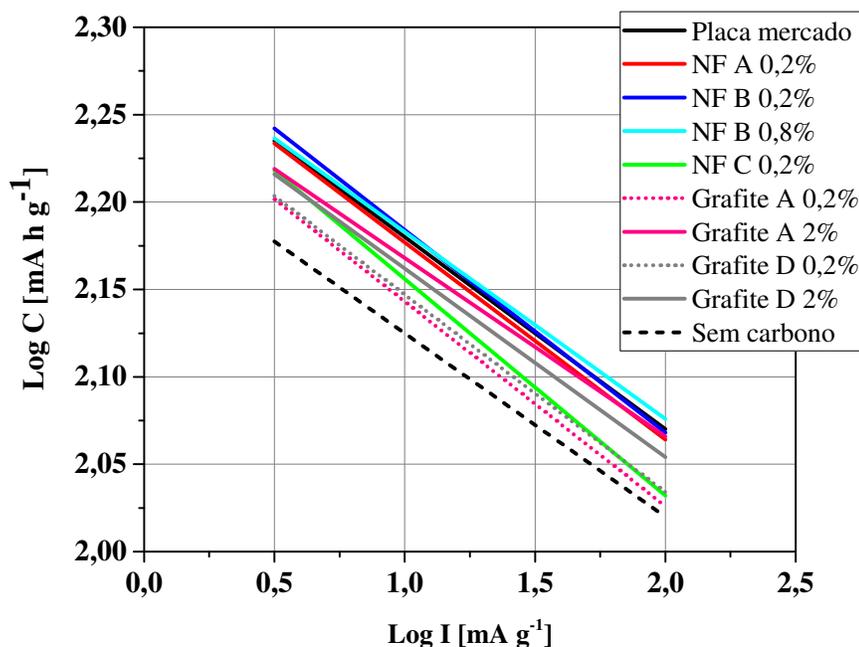


FIGURA 4.15 – Representação comparativa da lei de Peukert para placas negativas fabricadas no laboratório (com negro de fumo ou grafite), placa de mercado e placa produzida no laboratório sem o carbono. As descargas foram realizadas com densidades de corrente de 1,5 a 24,5 mA cm^{-2} (df).

Nas placas com 0,2 % de grafite temos valores de capacidade em $(\text{Log C} \times \text{Log I})$ mais baixa, mais próxima das placas sem carbono. Foi possível obter uma curva próxima do obtido com os negros de fumo, quando se utilizou 2,0 % de grafite na pasta (curvas lilás e cinza). Isso leva a sugestão de que no caso do grafite de tamanho micrométrico, é necessária a adição de quantidade maior de grafite para termos uma quantidade maior de partículas de carbono no material ativo negativo, e assim obter um rendimento de capacidade similar ao da placa do mercado ou a placas com 0,2 % de negro de fumo.

4.4 Capacidade em baixa densidade de corrente – Carubelli-D’Alkaine

As FIGURAS 4.16 a 4.25 a seguir, apresentam o comportamento de descarga em baixas densidades de corrente, representada por Log C, em região onde não se aplica a lei de Peukert. As descargas foram realizadas de forma aleatória em conjunto de 5 placas negativas, com densidades de corrente de descarga de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df), e células com solução de H₂SO₄ de 4,6 M.

A partir da extrapolação para densidade de corrente a zero, foi determinado o valor de C₀ (capacidade real máxima) possível para cada conjunto de placas ensaiadas.

4.4.1 Placas com distintos negros de fumo

a) Placa com 0,2 % negro de fumo A

A FIGURA 4.16 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 0,2 % de negro de fumo A, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

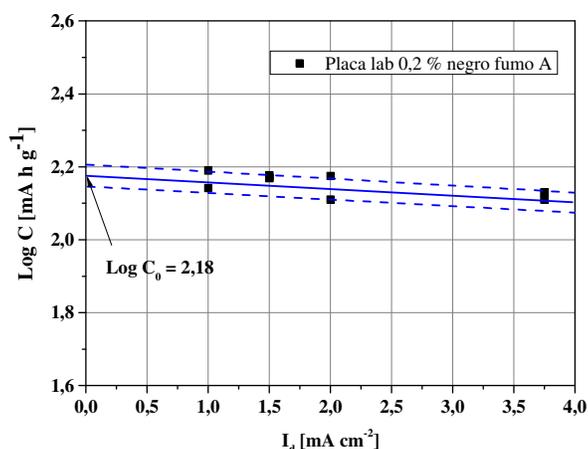


FIGURA 4.16 – Capacidade em Log C para densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) em placas negativas com 0,2 % de negro de fumo A, solução de H₂SO₄ 4,6 M.

b) Placa com 0,2 % de negro de fumo B

A FIGURA 4.17 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 0,2 % de negro de fumo B, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

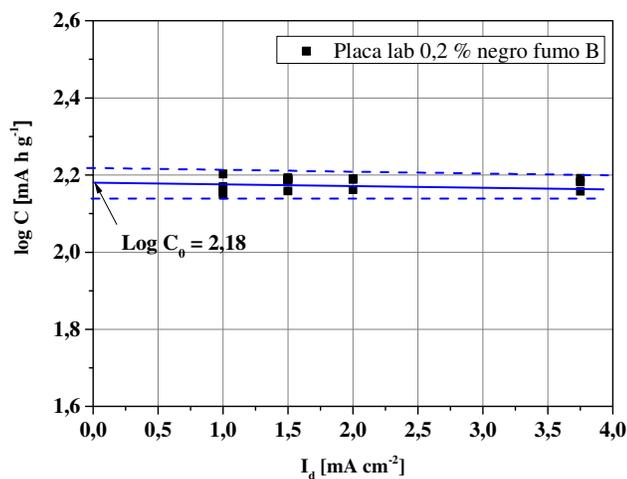


FIGURA 4.17 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) em placas negativas com 0,2 % de negro de fumo B, solução de H₂SO₄ 4,6 M.

c) Placa com 0,8 % de negro de fumo B

A FIGURA 4.18 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 0,8 % de negro de fumo B, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

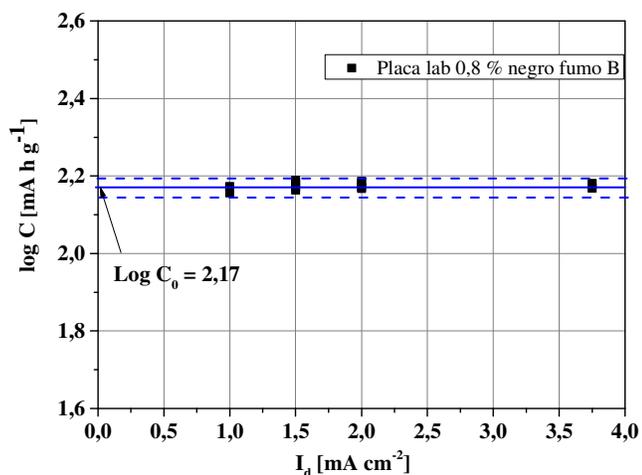


FIGURA 4.18 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas com 0,8 % de negro de fumo B, solução de H₂SO₄ 4,6 M.

d) Placa com 0,2 % de negro de fumo C

A FIGURA 4.19 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada com 0,2 % de negro de fumo C, para correntes de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

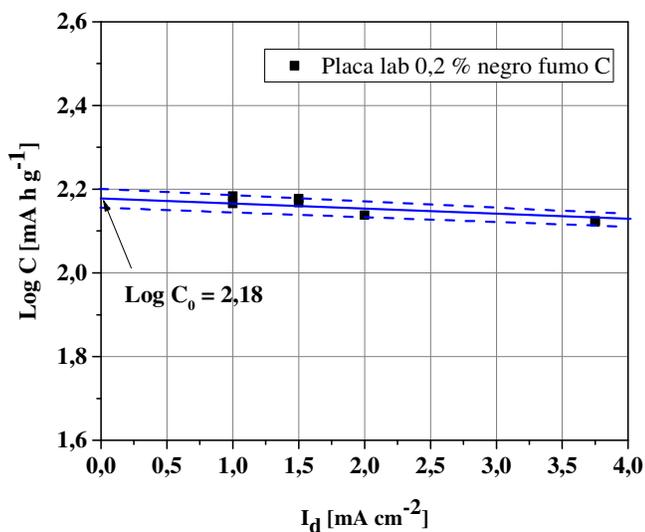


FIGURA 4.19 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas com 0,2 % de negro de fumo C, solução de H₂SO₄ 4,6 M.

4.4.2 Placas com distintos grafites

a) Placa com 0,2 % de grafite A

A FIGURA 4.20 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 0,2 % de grafite A, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

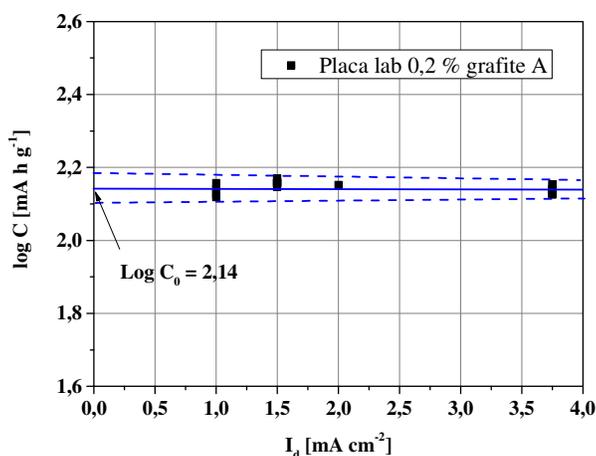


FIGURA 4.20 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas com 0,2 % de grafite A, em solução de H₂SO₄ 4,6 M.

b) Placa com 2% de grafite A

A FIGURA 4.21 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 2,0 % de grafite A, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

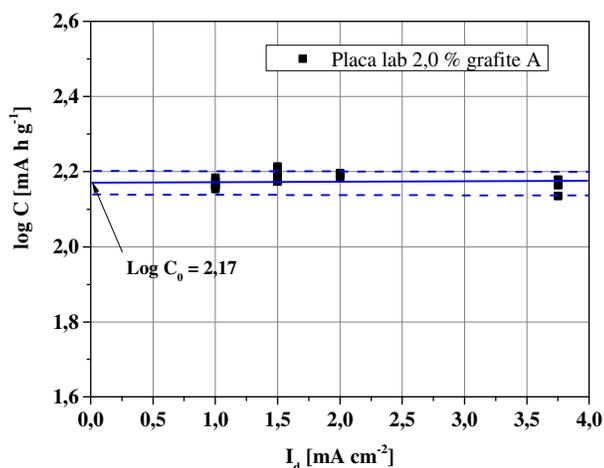


FIGURA 4.21 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas com 2,0 % de grafite A, em solução de H₂SO₄ 4,6 M.

c) Placa com 0,2 % de grafite D

A FIGURA 4.22 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 0,2 % de grafite D, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

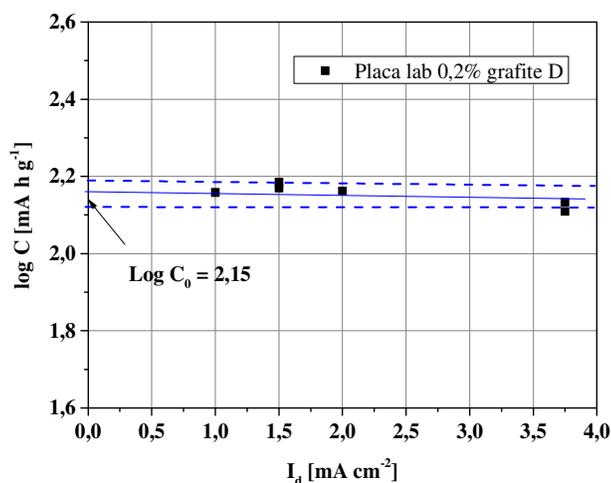


FIGURA 4.22 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas com 0,2 % de grafite A, em solução de H₂SO₄ 4,6 M.

d) Placa com 2 % de grafite D

A FIGURA 4.23 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório com 2,0 % de grafite D, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

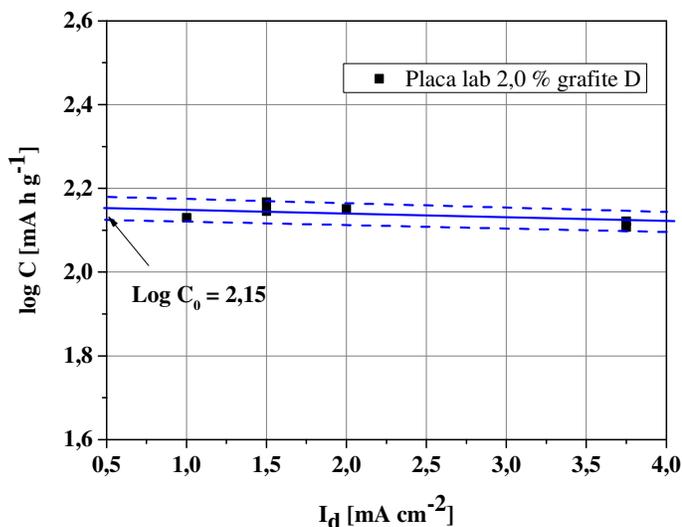


FIGURA 4.23 - Capacidade em Log C para baixas densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas de laboratório com 2,0 % de grafite D, em solução de H₂SO₄ 4,6 M.

4.4.3 Placas produzidas sem carbono

A FIGURA 4.24 contém os resultados de Log C da placa negativa fabricada em laboratório sem carbono, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

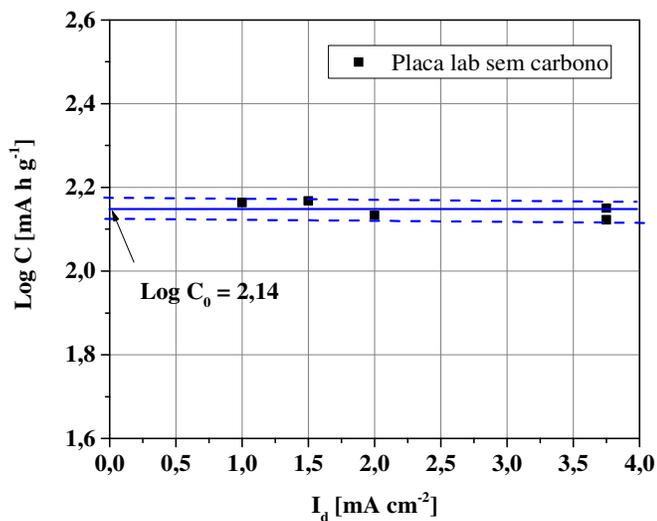


FIGURA 4.24 - Capacidade em Log C para densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas sem carbono, solução de H₂SO₄ 4,6 M.

4.4.4 Placas do mercado

A FIGURA 4.25 contém os resultados de Log C da placa negativa do mercado, em função da densidade de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻².

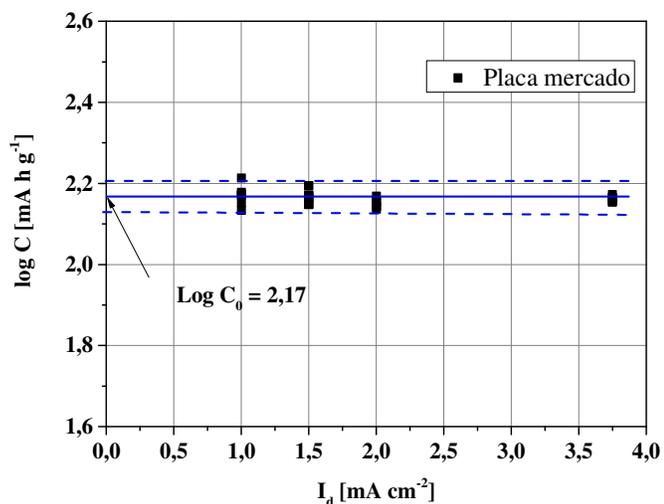


FIGURA 4.25 - Capacidade em Log C para densidades de corrente de 1,0 a 3,75 mA cm⁻² (df) para placas negativas do mercado, em solução de H₂SO₄ 4,6 M.

Na FIGURA 4.26 estão apresentados os valores das capacidades específicas C_0 para placas negativas do mercado, das placas produzidas no laboratório com negros de fumo e grafites e placas sem carbono, referentes às FIGURAS 4.16 a 4.25.

Foi observado valores de capacidade específica C_0 ligeiramente inferiores em placas negativas sem carbono ou com apenas 0,2 % de grafite A ou D. Em placas do mercado e nas placas fabricadas com adição de 0,2 % de negros de fumo tipos A, B, C, 0,8 % de negro de fumo B ou 2,0 % de grafite A foram observados valores de capacidade real em (mA h g^{-1}) na faixa de 140 a 151 mA h g^{-1} .

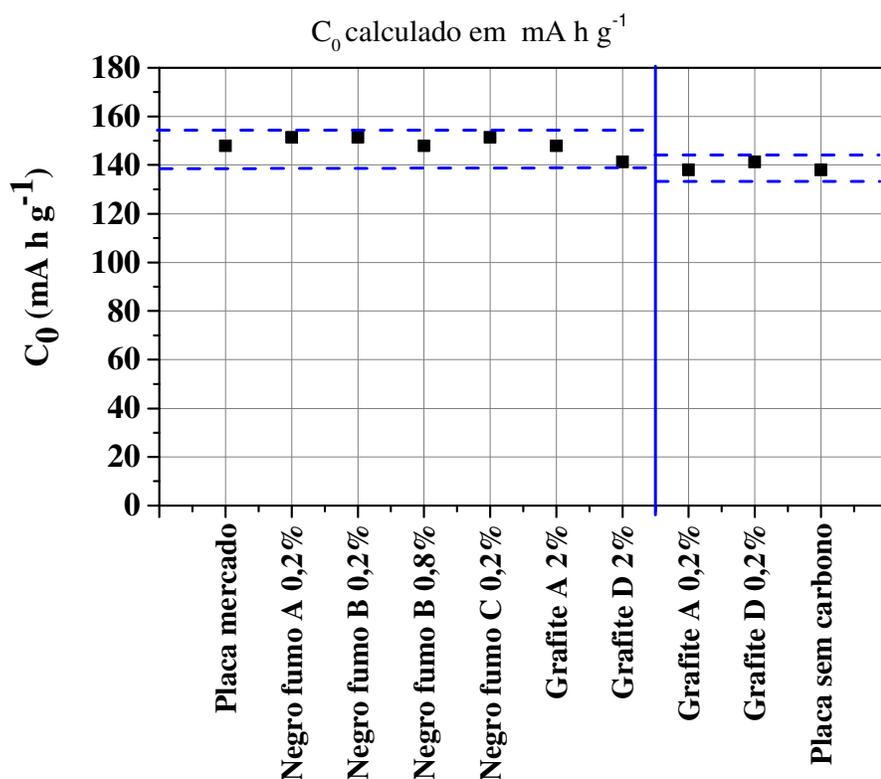


FIGURA 4.26 – Capacidade específica C_0 calculados para placas negativas do mercado, placas de laboratório com adição de negros de fumo ou grafites, e sem adição de carbono. C_0 calculado a partir dos dados de $\text{Log } C_0$ extraídos das Figuras 4.16 a 4.25.

Não é possível atribuir os valores de capacidade específica mais baixa encontrado nas 3 situações (placas sem carbono, placas com 0,2 % de grafite A e D) ao efeito da ausência ou insuficiência de carbono, pois os valores de capacidade estão no limite inferior dos valores encontrados para o grupo que compõe a placa do mercado, placas com 0,2 % de negro de fumo e placas com 2,0 % de grafite. Considera-se necessário testar mais amostras para se comprovar estatisticamente se existe a diferença.

Dos resultados obtidos, podemos concluir que as placas fabricadas no laboratório com 0,2 % de negro de fumo A, B ou C, ou com 2,0 % de grafite A apresentam valores de capacidades específicas C_0 muito próximas às placas do mercado.

4.5 Resultados de ciclos em condição PSoC

A FIGURA 4.27 a seguir, contém uma ilustração de uma unidade de ciclos descritos nesta seção. Neste ensaio, a célula plenamente carregada é preparada para uma condição de 50 % do estado de carga, a placa negativa é descarregada com corrente de 480 mA por 2,5 horas (1,2 Ah), sendo que a C_{20} da placa é de 2,4 Ah.

A partir deste estado de carga, realizam-se os ciclos de carga de 40 minutos com 2,4V (com limitação da corrente de carga em $840 \text{ mA} = 0,35 \times C_{20}$), sendo que na recarga repõe-se cerca de 17 a 19 % de carga. A descarga é realizada com corrente constante de $0,35 \times C_{20}$ por 30 minutos, descarregando a célula em 17,5 % profundidade descarga.

Dessa forma a placa negativa no estado “descarregado” fica em condição de 50 % do seu estado de carga e no estado “recarregado” atinge aproximadamente condição de 68 % do estado de carga, ou seja, são realizados 85 ciclos de carga e descarga por unidade, com estado de carga oscilando de 50 % (na descarga) a 68 % (na recarga).

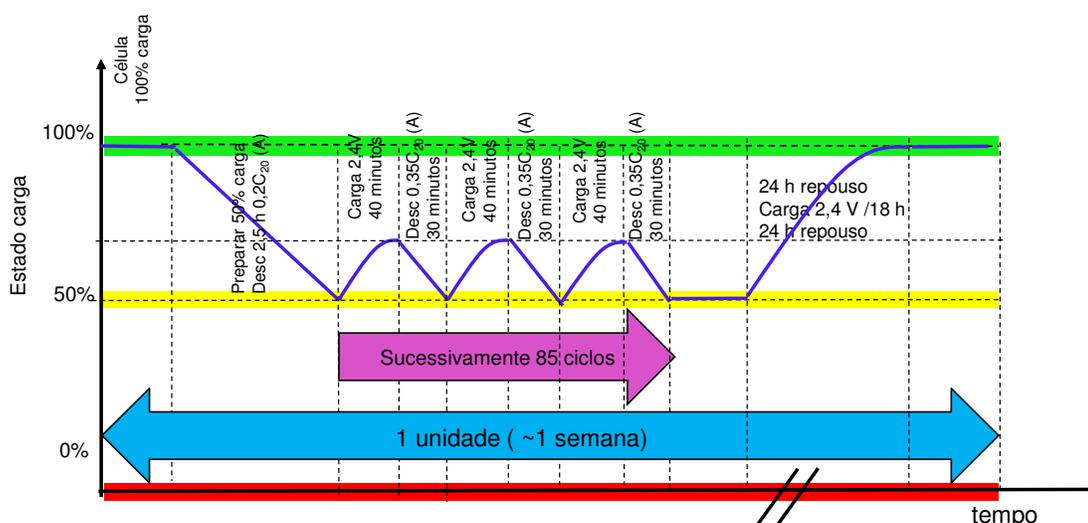


FIGURA 4.27 – Ilustração da seqüência do perfil de carga e descarga de uma unidade de ciclos em PSoC com 17,5 % DOD.

4.5.1 Detalhamento dos dados coletados

A FIGURA 4.28 a seguir contém os detalhes de um registro típico da voltagem, correntes de carga e descarga, no decorrer de uma unidade de 85 ciclos realizados (estão apresentados os dados tomados no início, meio e fim de uma unidade). A realização dos 85 ciclos de carga e descarga corresponde a um tempo total de 101,7 horas; por isso estão apresentados os dados das primeiras 12 horas, seguido dos dados entre 50 a 62 horas e, por fim, os dados finais de 93 a 102 horas.

Observou-se no início dos ciclos que durante o processo de recarga (40 minutos) a cada ciclo, o potencial V das placas tende a subir e se estabilizou em 2,4 V programados para este tipo de ciclos.

Com relação às correntes, observou-se que a corrente de descarga se manteve constante em -840 mA durante os ciclos, conforme programado no equipamento. A corrente de recarga, no início da recarga atinge os + 840 mA

programado como limite, e à medida que a voltagem se estabiliza nos 2,4 V, tende a decrescer.

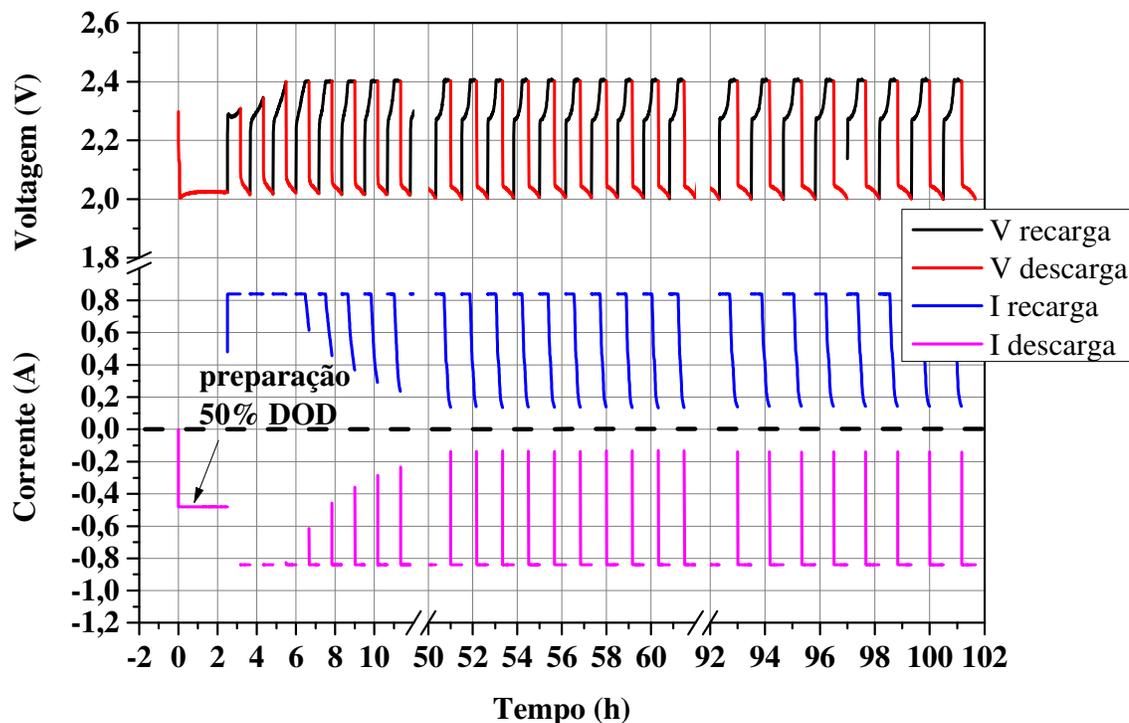


FIGURA 4.28 – Correntes e voltagens típicas da célula durante o início, meio e fim de uma unidade de 85 ciclos de carga e descarga em condição PSoC.

A FIGURA 4.29 contém os registros típicos dos potenciais das placas positivas e negativas medidos contra eletrodo de referência de Cd, no decorrer de uma unidade composta de 85 ciclos de carga e descarga. Estão representados os dados tomados no início, meio e fim de uma unidade.

Observou-se no início dos ciclos que durante o processo de recarga (40 minutos) a cada ciclo, o potencial E das placas positivas tende a subir e o potencial E da placa negativa tende a decrescer (tornar mais negativa). A placa positiva iniciou os ciclos apresentando um pico de potencial acima de 2,4 V, mas durante o decorrer dos ciclos foi estabilizando em torno de 2,4 V, e o potencial da placa negativa foi se tornando mais negativo à medida que os ciclos

foram avançando. Durante as descargas com corrente constante de -840 mA , o potencial E da placa negativa se manteve um pouco acima do potencial de repouso, E_r da placa negativa.

Os dados da placa positiva foram registrados neste gráfico para referência e conhecimento do sistema como um todo durante as etapas de carga e descarga da célula.

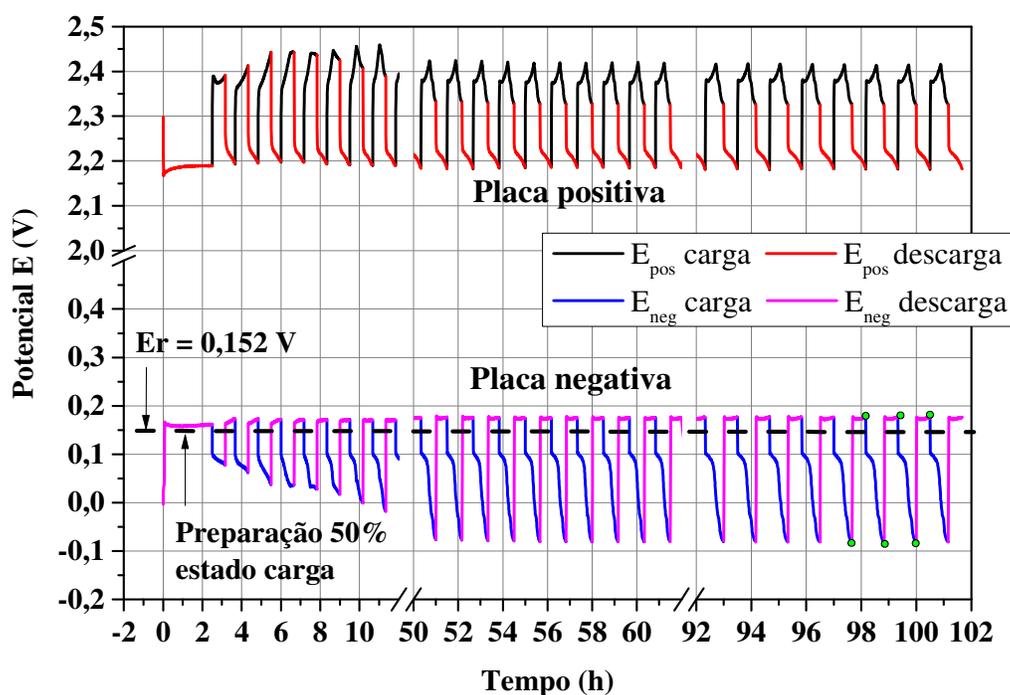


FIGURA 4.29 - Potenciais contra eletrodo de referência de Cd das placas positivas e negativas durante o início, meio e fim de uma unidade de 85 ciclos em condição PSoC.

Como são realizadas sucessivas unidades compostas de 85 ciclos de carga e descarga, e necessidade de acompanhamento do comportamento da placa negativa ao longo destas unidades, foi definido que o parâmetro a ser registrado para o acompanhamento do comportamento da placa negativa serão

os potenciais da placa negativa ao final de cada descarga por 30 minutos, e o potencial ao final de cada carga por 40 minutos, exemplificando, como está marcado na FIGURA 4.29, em pontos de cor verde.

4.5.2 Placa negativa do mercado

A FIGURA 4.30 ilustra o potencial E da placa negativa (contra eletrodo de Cd) nos processos de carga e descarga em condição PSoC, os dados registrados no gráfico referem-se aos potenciais medidos ao final de cada ciclo de descarga de 30 minutos e cada recarga de 40 minutos, onde cada unidade é composta de 85 ciclos.

A placa negativa do mercado utilizado neste teste foi o identificado como “CEL4”, com capacidade em 20 horas inicial testado de 2,5 A h.

Foi observado que ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga que o potencial final de descarga da placa negativa foi adquirindo valores cada vez mais positivos, em comparação com os valores iniciais, demonstrando que a placa foi se tornando mais descarregada ao longo dos ciclos, com relação ao potencial de recarga da placa, este também apresenta um aumento nos valores ao longo dos ciclos de carga e descarga.

Até os 425 ciclos a placa apresentou um incremento de potencial $\Delta E/\text{ciclo}$ de $7,3 \times 10^{-5}$ V/ciclo, e após os 425 ciclos o aumento do potencial de descarga ao longo dos ciclos ocorreu de uma forma mais marcante, e em unidades seguintes apresentou valores de potencial de uma placa negativa descarregada.

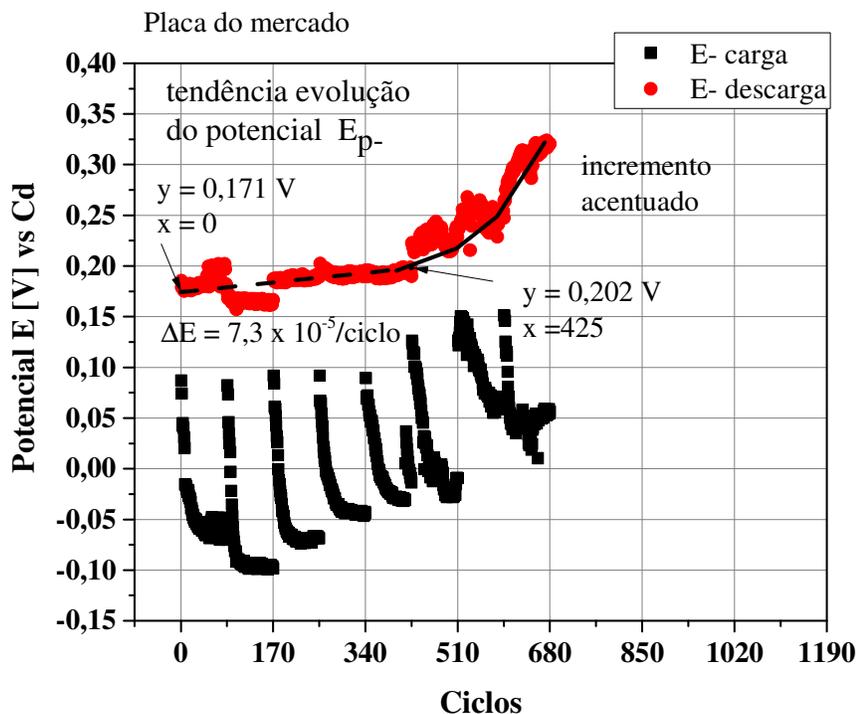


FIGURA 4.30 - Potenciais E da placa negativa (eletrodo de referência Cd), nos finais de cada carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos de carga e descarga (PSoC). Placa negativa do mercado (identificação CEL 4), onde foram realizados ao total 8 unidades de 85 ciclos (765 ciclos). Condição dos ciclos (descargas de $i_d = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}$ (df); $t_d = 30'$; cargas de $V_c = 2,4 \text{ V}$; $t_c = 40'$).

Foi realizado um teste de capacidade na placa negativa após os 680 ciclos realizados, onde foi obtido o valor de 0,82 A h, contra a capacidade inicial de 2,5 A h, que demonstra que a célula de teste atingiu o estado de fim de vida. A placa negativa foi submetida a uma tentativa de recarga e posteriormente foi feita a análise de conteúdo de PbSO_4 , os dados estão apresentados na seção 4.6 desta dissertação.

4.5.3 Placas com 0,2 % de negro de fumo A

A FIGURA 4.31 ilustra o potencial E da placa negativa (contra eletrodo de Cd) durante os processos de carga e descarga em condição PSoC.

A placa negativa com 0,2 % de negro de fumo utilizado neste teste foi o identificado como “CEL5”, com capacidade em 20 horas inicial testado de 2,37 Ah.

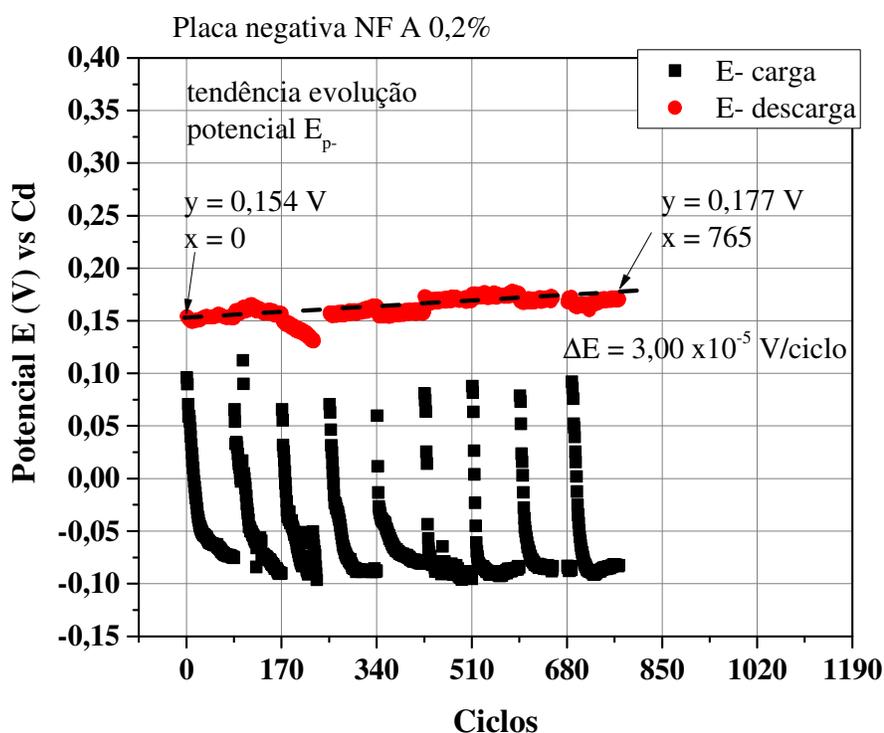


FIGURA 4.31 – Potenciais E da placa negativa (eletrodo de referência Cd), nos finais de cada carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos de carga e descarga (PSoC). Placa negativa com 0,2 % de Negro de fumo A (identificação CEL 5), onde foram realizados ao total 9 unidades de 85 ciclos (765 ciclos). Condição dos ciclos ($i_d = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}(\text{df})$; $t_d = 30'$; $V_c = 2,4 \text{ V}$; $t_c = 40'$).

Com 765 ciclos realizados, o potencial da placa negativa no fim das descargas ainda se manteve estável, o incremento do potencial de descarga ao

longo dos ciclos, representado como $\Delta E/\text{ciclo}$, foi de $3,00 \times 10^{-5}$ V/ciclo. Houve um menor incremento de potencial que a placa negativa testada na seção 4.5.2, o que significa que a placa negativa está perdendo menos carga que a situação anterior.

Embora a célula estivesse em boa condição com 765 ciclos, a placa negativa foi analisada juntamente com a placa negativa do mercado para comparação. Na seção 4.6 estão apresentadas as análises da placa negativa após os 765 ciclos em PSoC realizados.

4.5.4 Placa com 0,2 % de negro de fumo B

A FIGURA 4.32 ilustra o potencial E da placa negativa (contra eletrodo de Cd) durante os processos de carga e descarga em condição PSoC.

A placa negativa com 0,2 % de negro de fumo B utilizado neste teste foi o identificado como “CEL3”, com capacidade em 20 horas inicial testado de 2,5 Ah.

Com 1105 ciclos realizados, o potencial da placa negativa no fim das descargas ainda se manteve estável, o incremento do potencial de descarga ao longo dos ciclos, representado como $\Delta E/\text{ciclo}$ foi de $2,71 \times 10^{-5}$ V/ciclo.

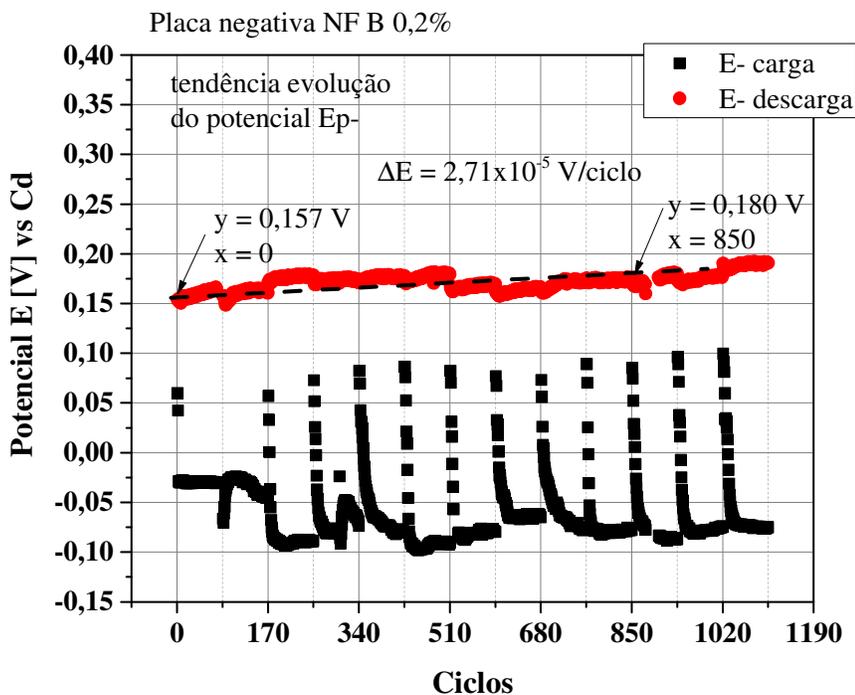


FIGURA 4.32 – Potenciais E da placa negativa (eletrodo de referência Cd), nos finais de carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos de carga e descarga (PSoC). Placa negativa com 0,2 % de Negro de fumo B (identificação CEL 3), onde foram realizados ao total 13 unidades de 85 ciclos (1105 ciclos). Condição dos ciclos ($i_d = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}(\text{df})$; $t_d = 30'$; $V_c = 2,4 \text{ V}$; $t_c = 40'$)

4.5.5 Placa com 0,2 % de grafite D

A FIGURA 4.33 ilustra o potencial E da placa negativa (contra eletrodo de Cd) durante os processos de carga e descarga em condição PSoC.

A placa negativa com 0,2 % de grafite D utilizado neste teste foi o identificado como “CEL2”, com capacidade em 20 horas inicial testado de 2,6 Ah.

Com 850 ciclos realizados, o potencial da placa negativa no fim das descargas ainda se manteve estável, o incremento do potencial de descarga ao longo dos ciclos, representado como $\Delta E/\text{ciclos}$ foi de $4,20 \times 10^{-5} \text{ V/ciclo}$. Houve

uma variação estranha nos potenciais entre os 170 a 255 ciclos, porém foi definido seguir com os ensaios para avaliar o comportamento ao longo das unidades. A variação apresentada em 170 e 255 ciclos pode ser atribuída a algum problema durante a medição dos potenciais.

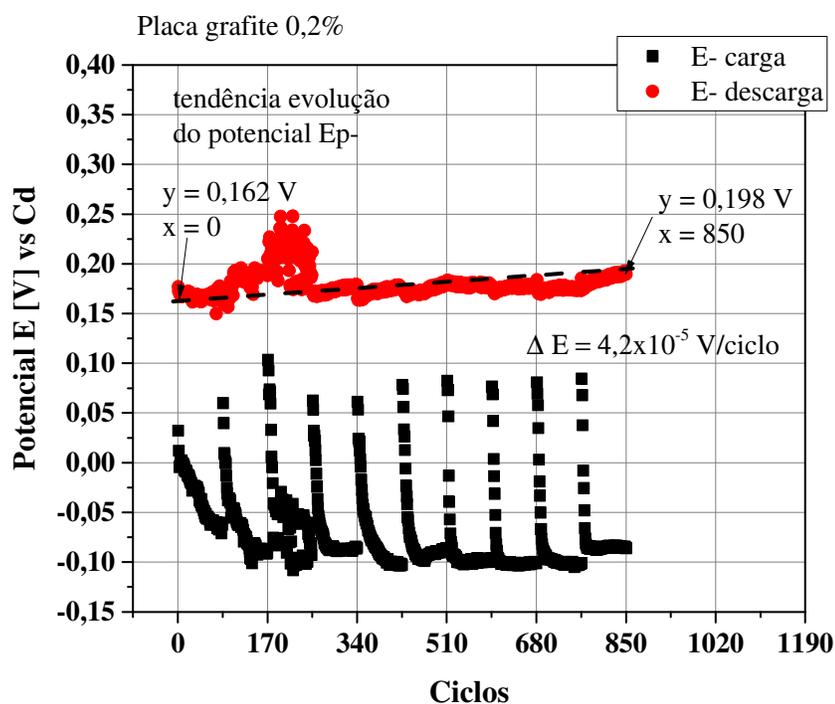


FIGURA 4.33 – Potenciais E da placa negativa (eletrodo de referência Cd), nos finais de cada carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos de carga e descarga (PSoC). Placa negativa com 0,2 % de Grafite D (identificação CEL 2), onde foram realizados um total 10 unidades de 85 ciclos (850 ciclos). Condição dos ciclos ($i_d = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}(\text{df})$; $t_d = 30'$; $V_c = 2,4 \text{ V}$; $t_c = 40'$).

4.5.6 Placa com 2,0 % de grafite D

A FIGURA 4.34 ilustra o potencial E da placa negativa (contra eletrodo de Cd) durante os processos de carga e descarga em condição PSoC.

A placa negativa com 2,0 % de grafite D utilizado neste teste foi o identificado como “CEL5”, com capacidade em 20 horas inicial testado de 2,48 Ah.

Com 1105 ciclos realizados, o potencial da placa negativa no fim das descargas ainda se manteve estável, o incremento do potencial de descarga ao longo dos ciclos, representado como $\Delta E/\text{ciclos}$ foi de $3,85 \times 10^{-5}$ V/ciclo.

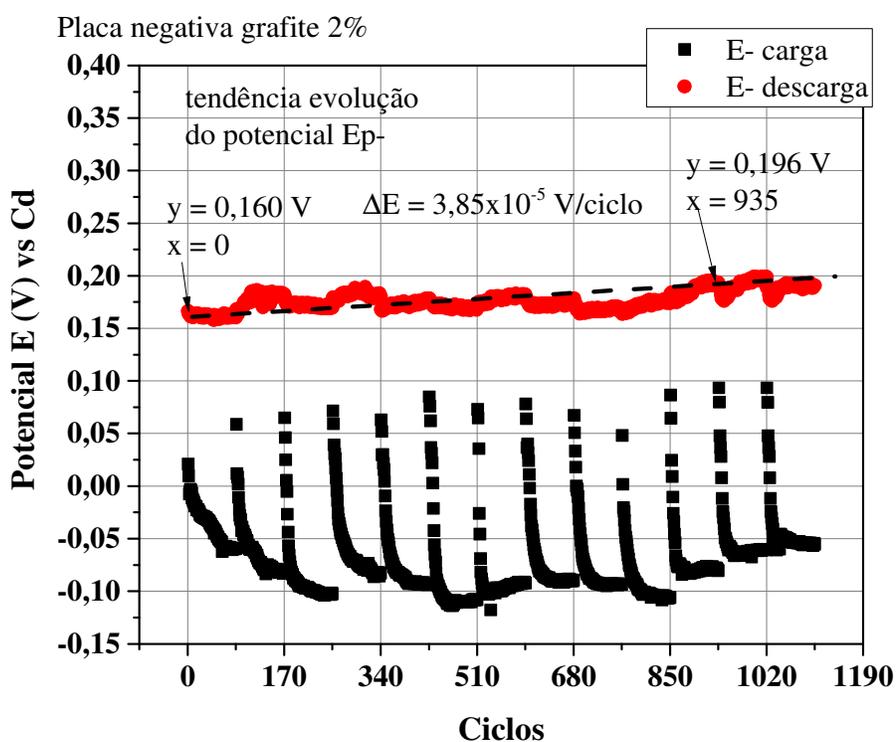


FIGURA 4.34 – Potenciais E da placa negativa (eletrodo de referência Cd), nos finais de cada carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos de carga e descarga (PSoC). Placas negativas com 2,0 % de Grafite D (identificação CEL 5), com total 13 unidades de 85 ciclos (1105 ciclos). Condição dos ciclos ($i_d = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}(\text{df})$; $t_d = 30'$; $V_c = 2,4 \text{ V}$; $t_c = 40'$).

4.5.7 Placa sem carbono

A FIGURA 4.35 ilustra o potencial E da placa negativa (contra eletrodo de Cd) durante os processos de carga e descarga em condição PSoC.

A placa negativa sem carbono utilizado neste teste foi o identificado como “CEL5”, com capacidade em 20 horas inicial testado em 2,48 Ah.

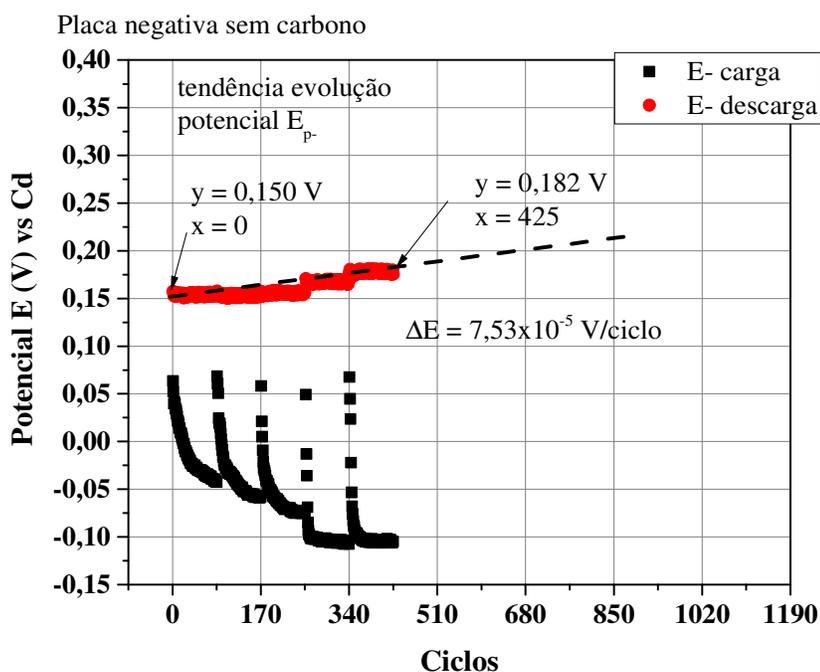


FIGURA 4.35 – Potenciais E da placa negativa (eletrodo de referência Cd), nos finais de cada carga e descarga de cada conjunto de 85 ciclos de carga e descarga (PSoC). Placas negativas sem carbono (identificação CEL 5), teste em andamento com total 5 unidades de 85 ciclos (425 ciclos). Condição dos ciclos ($i_d = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}(\text{df})$; $t_d = 30'$; $V_c = 2,4 \text{ V}$; $t_c = 40'$).

Com 425 ciclos realizados, o potencial da placa negativa no fim das descargas se mantém estável, o incremento do potencial de descarga ao longo dos ciclos, representado como $\Delta E/\text{ciclo}$ foi de $7,53 \times 10^{-5} \text{ V/ciclo}$. A quantidade de ciclos realizados ainda é pequena se comparado com as outras placas

testadas, porém pode se notar que a taxa de aumento do potencial a cada ciclo de carga/descarga está maior que as células com placas negativas com 0,2 % de negro de fumo A ou B, ou mesmo com 2,0 % de grafite.

4.6 Resultados de análises da placa negativa após os ciclos PSoC

4.6.1 Análise da placa do mercado

A placa negativa do mercado foi considerada que atingiu o fim de vida após a realização de 680 ciclos, conforme observado na FIGURA 4.30. O sinal de fim de vida é indicado pelo valor elevado (0,35 V vs Cd) do potencial da placa negativa. Potenciais altos da placa negativa indicam que a mesma foi adquirindo uma condição descarregada, e que não houve recuperação do estado de carga durante as recargas consideradas e feitas nos ciclos de carga e descarga. Visualmente nota-se que a superfície da placa se tornou mais granulosa, com presença de algumas bolhas e com material ativo com aparência de fácil desprendimento.

A amostra da placa falhada foi submetida a uma tentativa de carga longa de 18 horas com voltagem de 2,4 V com corrente limitada em máximo de 0,8 A (0,33C₂₀). Foi considerada uma voltagem de 2,4 V para a tentativa de recarga, pelo fato de em condição de uso da bateria em um automóvel, o sistema de carga do veículo aplica à bateria uma voltagem de 14,4 V aproximadamente. Por se tratar de uma célula, a voltagem aplicada na célula foi de 2,4 V.

A FIGURA 4.36 contém os registros de corrente durante o processo de recarga, comparando uma placa negativa nova e a placa em fim de vida. Pode se observar que houve uma menor aceitação de corrente de carga para a placa em fim de vida (velha). A corrente inicial de 0,8 A caiu rapidamente, enquanto que em uma placa negativa nova descarregada, a corrente máxima programada foi mantida por aproximadamente 2,5 h e a partir daí houve um decréscimo na corrente.

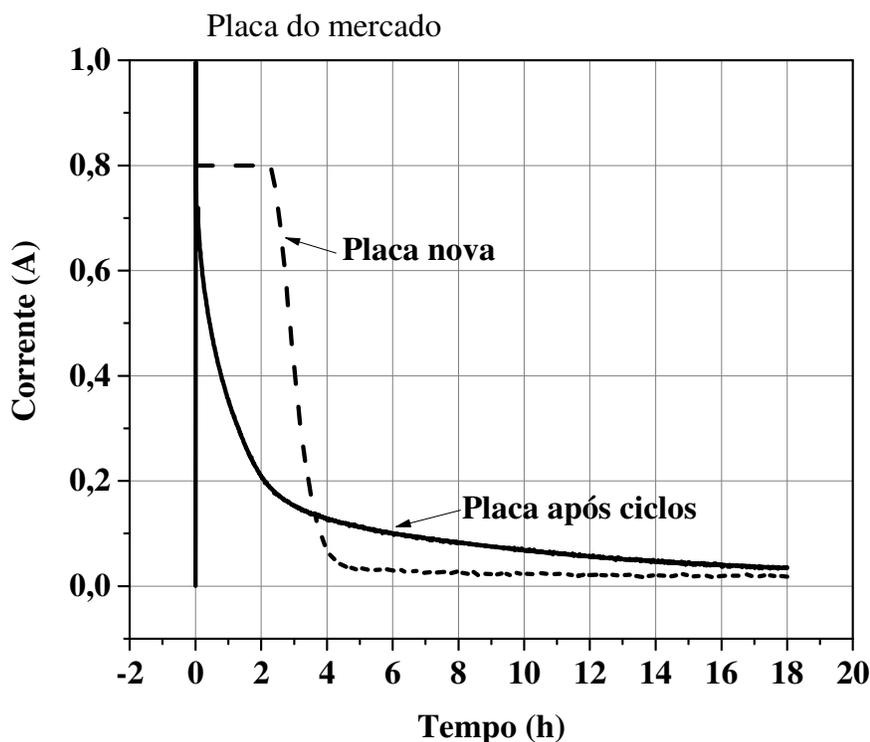


FIGURA 4.36 – Correntes durante a carga da célula com placa negativa do mercado. Carga com voltagem constante de 2,4 V e limitação de corrente em 0,8 A ($0,33C_{20}$ A), para as condições de placa sem ciclos (placa nova) e após a realização dos ciclos em PSoC (placa após ciclos).

A FIGURA 4.37 contém foto a foto com a aparência das placas negativas do mercado, antes e após a realização dos ciclos em PSoC. Em análise química do conteúdo de $PbSO_4$, a placa após o fim de vida apresentou 42,8 % de $PbSO_4$, sendo que o valor típico para uma placa negativa em condição plenamente carregada fica em torno de 4 a 5 %. Os teores de $PbSO_4$ encontrados estão similares aos encontrados nas bibliografias consultadas e sumarizadas na tabela 2.1 desta dissertação. O alto teor de $PbSO_4$ na placa após falha é indicativo de que a mesma não pode aceitar a corrente aplicada para a recarga, permanecendo na condição descarregada (sulfatada).

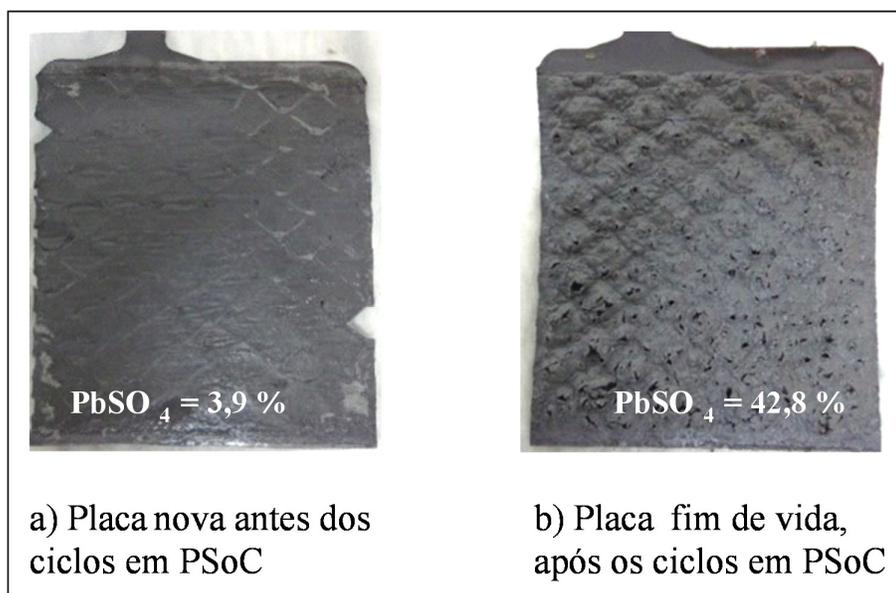


FIGURA 4.37 – Placa negativa do mercado nova e velha (após 680 ciclos em PSoC), após carga e respectivos valores de PbSO₄ encontrados.

A FIGURA 4.38 contém as imagens de MEV das placas negativas. Na condição nova, apresentada à esquerda, o material ativo apresenta-se com ramificações de chumbo, com estrutura granular uniforme e bem distribuída. Na condição velha (após os ciclos), observa-se a presença de cristais de PbSO₄ da ordem de 5 a 10 μm, e na microanálise realizada foi encontrado presença de enxofre (S) que sugere a presença de PbSO₄, mostrando uma coerência com o valor elevado de PbSO₄ encontrado na análise química e o comportamento de não aceitação de carga durante a tentativa de recarga com aplicação de voltagem de 2,4 V.

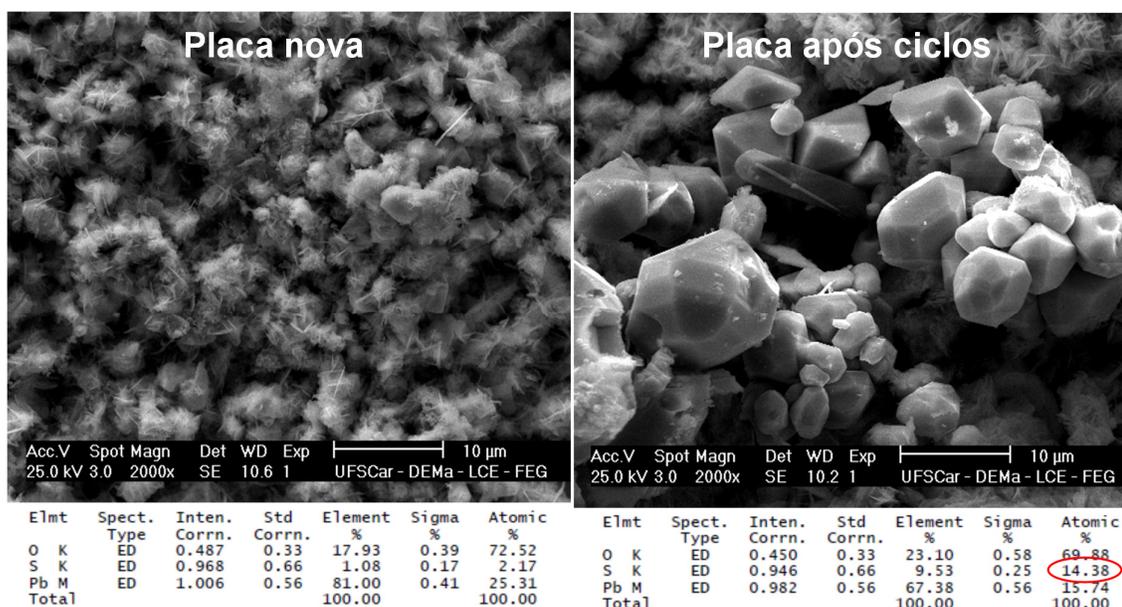


FIGURA 4.38 – Imagem de MEV e microanálise do material ativo negativo da placa do mercado na condição nova e na condição após 680 ciclos em condição PSoC, com aumento de 2000 vezes.

4.6.2 Análise da placa com 0,2 % de negro de fumo A

Após a realização de 765 ciclos, foi suspensa o ensaio de ciclagem da placa negativa em ciclos PSoC, visto que a aparência da placa já se encontrava com superfície granulosa, embora o potencial da placa negativa se situasse em torno de 0,18 V e aparentasse condição de suportar a mais 1 ou 2 unidades de 85 ciclos. Para que as placas estivessem na mesma condição para a análise química, foi realizada nesta também uma recarga da célula com voltagem de 2,4 V com limitação de corrente de carga em 0,8 A (0,33C₂₀ A) antes da abertura para a análise destrutiva.

A FIGURA 4.39 contém as fotos destas placas, antes e depois da realização dos ciclos em PSoC. A placa negativa, após a realização do teste de ciclos, apresentou uma aparência porosa com material granuloso, porém menos degradada que a placa do mercado. Em análise química do conteúdo de PbSO₄, a

placa apresentou 4,9 % de PbSO_4 , dentro do valor típico para uma placa negativa em plenamente carregada, que é aproximadamente de 4 a 5 %.

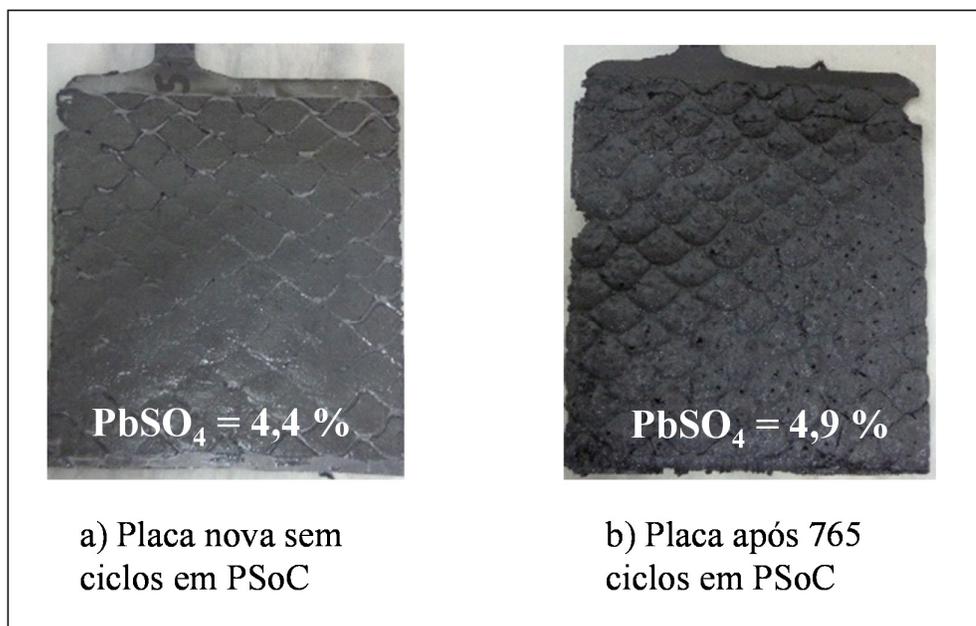


FIGURA 4.39– Placa negativa de laboratório com 0,2 % de negro de fumo A, e valores de PbSO_4 encontrados, na condição nova (a) e após 765 ciclos em PSoC (b).

Apesar da degradação aparente que sofreu após os 765 ciclos realizados, o teor de PbSO_4 da placa apresentou valores similares a condição de placa nova, que é uma indicação que foi possível a carga da placa negativa.

A FIGURA 4.40 contém as imagens de MEV das placas negativas novas e após os 765 ciclos. Observa-se que na condição nova, à esquerda, o material ativo apresenta-se com ramificações de chumbo, com estrutura granular uniforme e bem distribuída. Diferentemente do observado no caso anterior, na condição velha (após os ciclos), observa-se que ainda há presença de ramificações de chumbo, sem a presença de grandes cristais de PbSO_4 . Na microanálise realizada foi encontrado sinal de presença sutil de enxofre (S), mostrando uma coerência com o valor baixo de PbSO_4 encontrado na análise química.

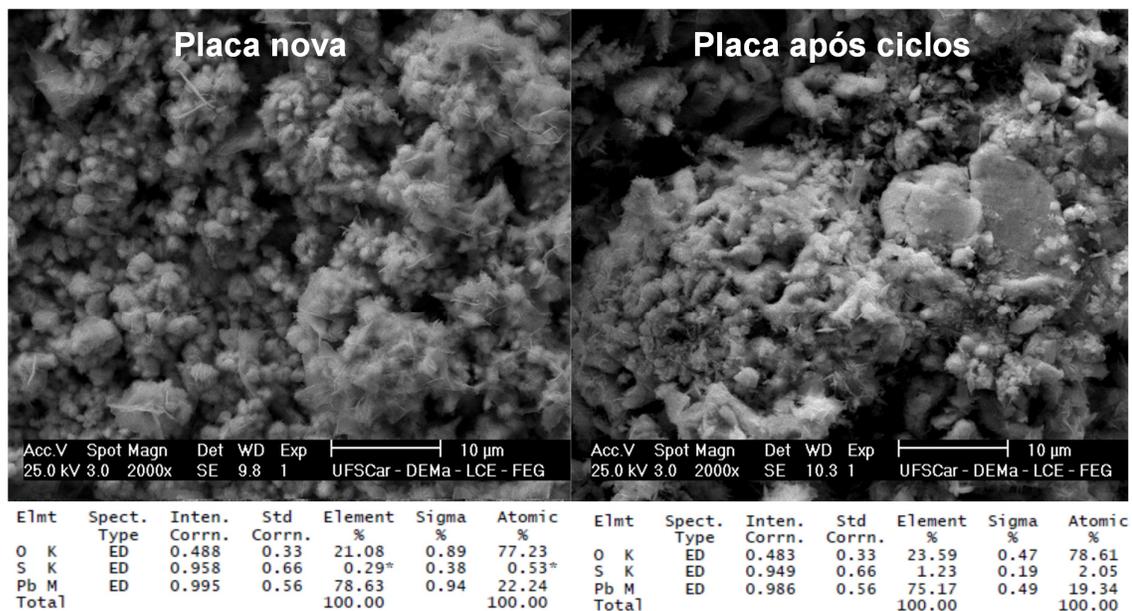


FIGURA 4.40 – Imagem de MEV e microanálise do material ativo negativo com 0,2 % de negro de fumo A, na condição nova e na condição após 675 ciclos em condição PSoC, com aumento de 2000 vezes.

Pelo observado nas seções 4.6.1 e 4.6.2, o fim de vida da placa negativa se caracteriza pela sulfatação da placa, com presença de cristais de PbSO_4 no material ativo. A placa negativa com 0,2 % de negro de fumo A foi analisada antes da ocorrência da falha, caracterizada pelo alto valor do potencial de Cd durante os ciclos, por isso em análise não foi encontrada quantidade significativa de PbSO_4 . Seguindo-se com os ciclos, é provável que a placa poderia ter durado por mais 1 ou 2 unidades de 85 ciclos.

5 Conclusão

A metodologia desenvolvida para a fabricação de placas no laboratório mostrou-se adequada para comparar o desempenho de placas negativas usadas em baterias chumbo-ácido.

No ponto de vista do efeito da adição dos carbonos na processabilidade da pasta de óxido de chumbo, foi verificado que a adição de negro de fumo ou grafite na pasta negativa acarreta mudanças na quantidade de água que deve ser utilizada para a fabricação da pasta. Foi possível verificar nos experimentos em situação extrema de adição de 5 % de grafite no óxido de chumbo acarretou na necessidade de aproximadamente 10 % mais água para o atingimento do ponto de máxima densidade. No caso de negro de fumo as mudanças foram mais significativas. A adição de 5 % de negro de fumo acarreta na necessidade de aproximadamente 80 % mais água para o atingimento do ponto de densidade máxima. Isso sinaliza que haverá necessidade de mudanças no processo de fabricação de pastas quando se usa uma dosagem muito grande de carbono na massa. Para dosagens menores de negro de fumo (0,2 %) e grafite (2,0 %) as mudanças na quantidade de água adicionada na pasta de óxido de chumbo foram pequenas.

Na representação da lei de Peukert foi observado que em placas sem carbono ou apenas 0,2 % de grafite, as capacidades em mA h g^{-1} nas curvas $\log C \times \log I$ foram mais baixas que os obtidos em placas do mercado ou placas de laboratório com 0,2 % ou 0,8 % de negro de fumo. No caso do grafite, na versão onde se adicionou 2,0 % foi observado um valor de capacidade próximo das placas com 0,2 % de negro de fumo. A diferença do tamanho de partículas entre o negro de fumo (nanometro) e do grafite (micrometro) sugere que pode ser um dos fatores para a diferença de desempenho da capacidade das placas de cada situação.

Na medição da capacidade específica das placas negativas (representação de Carubelli-D'Alkaine), para densidade de correntes muito

baixas, as placas fabricadas no laboratório usando 0,2 % ou 0,8 % de negro de fumo apresentaram resultados similares às placas fabricadas do mercado, sendo que os valores de C_0 foram por volta de 148 mA h g^{-1} . As placas negativas sem o carbono ou com 0,2 % de grafite apresentaram valores de capacidade C_0 um pouco inferiores, por volta de 140 mA h g^{-1} , porém não é possível atribuir o fato ao efeito da ausência ou pouco carbono no material ativo, pois as capacidades encontradas estão no limite inferior dos valores encontrados de C_0 para as outras placas.

No teste de ciclos de carga e descarga na condição PSoC, a amostra de placa do mercado apresentou fim de vida após 680 ciclos realizados. O fim de vida foi caracterizado pelo aumento do potencial da placa negativa a valores próximos da condição de placa descarregada.

As placas produzidas no laboratório com 0,2 % de negro de fumo A, B ou 2,0 % de grafite apresentaram potenciais finais de descarga da placa negativa estável com pouco aumento de potencial no decorrer dos ciclos, um incremento de $\Delta E/\text{ciclo}$ da ordem de $3,0 \times 10^{-5} \text{ V/ciclo}$.

O fato da placa do mercado ter apresentado uma durabilidade inferior às placas do laboratório, não significa que estas não sejam adequadas ao uso em baterias chumbo-ácido para partida. O fato observado sugere que para a placa negativa suportar bem à nova condição de demanda do veículo (aplicação em condição PSoC) é necessária a revisão do projeto da bateria e quantidade de aditivos a usar na formulação do material ativo negativo.

A placa negativa em fim de vida apresentou menor aceitação de carga se comparado com uma placa nova; mesmo com uma tentativa de recarga apresentou alto conteúdo de PbSO_4 (da ordem de 42 %), confirmando o modo de falha reportado nas pesquisas bibliográficas efetuadas.

Os pontos observados neste estudo indicam que a adição dos carbonos na pasta negativa da bateria chumbo-ácido traz efeitos benéficos de prolongar a durabilidade em ciclos de carga e descarga em condição PSoC. Para

a quantificação exata dos benefícios é necessário realizar experimentos em uma escala maior de placas, considerando uma produção de protótipos de placas e baterias em escala piloto.

Considero que ainda temos muito trabalho para aprofundar neste tema de aditivos de carbono, e que esta dissertação é apenas um início para futuras investigações como: capacidade de aceitação de carga de altas corrente nas placas negativas com aditivos, influência dos carbonos em outros requisitos da bateria como perda de água, até mesmo investigação sobre o uso simultâneo de carbono micrométrico e nanométrico na mesma placa, entre outras.

6. Referências bibliográficas

BODE H., Lead Acid Batteries, Wiley-Interscience, New York, 1977.

BODEN, D.P.; LOOSEMORE, D.V.; SPENCE, M.A.; WOJCINSKI, T.D. “Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation”, Journal of Power Sources **195** (2010) 4470-4493

BULLOCK, K. R. “Carbon reactions and effects on valve regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling”, Journal of Power Sources **195** (2010) 4513-4519

CALÁBEK, M.; MICKA, K.; KRIVÁK, P.; BACA, P. “Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes”, Journal of Power Sources, **158** (2006) 864- 867

D’ALKAINE, C.V.; CARUBELLI, A.; FAVA, H. W.; SANHUEZA, A. C.; “Relation between energetic and utilization coefficients in the positive plates of automotive lead/acid batteries”, Journal of Power Sources, **53** (1995) 289 - 292

D’ALKAINE, C.V.; CARUBELLI, A.; LOPES, M.C.; “Negative plate discharge in lead-acid batteries – Part I: General analysis, utilization and energetic coefficients”, Journal of Applied Electrochemistry, **30** (2000) 585-590

D’ALKAINE, C.V.; BRITO, G.A. “Negative plate macropore surfaces in lead-acid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity”, Journal of Power Sources **191** (2009) 159-164

EBNER, E.; BUROW, D.; PANKE, J.; BÖRGER, A.; FELDHOF, A.; ATANASSOVA, P.; VALENCIANO, J.; WARK, M.; RÜHL, E. “Carbon blacks for lead-acid batteries in micro-hybrid applications – Studied by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy”, Journal of Power Sources **222** (2013) 554-560

EBNER, E.; BUROW, D.; PANKE, J.; BÖRGER, A.; WARK, M.; ATANASSOVA, P.; VALENCIANO, J. “Carbon blacks for the extension of

the cycle life in flooded lead-acid batteries for micro-hybrid applications”, Journal of Power Sources **239** (2013) 483-489

FERNANDEZ, M.; VALENCIANO, J.; TRINIDAD, F.; MUÑOZ, N. “The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications”, Journal of Power Sources **195** (2010) 4458-4469

HARIPRAKASH, B.; GAFLOOR, S.A.; SHUKLA, A.K.; “Lead-acid batteries for partial-state-of charge applications”, Journal of Power Sources **191** (2009) 149-153

KRIVK, P.; MICKA, K.; BACA, P.; TONAR, K.; TOSER, P. “Effect of additives on the performance of negative lead-acid battery electrodes during formation and partial state of charge operation”, Journal of Power Sources **209** (2012) 15-19

LAM, L.T.; LOUEY, R.; HAIGH, N.P.; LIM, O.V.; VELLA, D.G.; PHYLAND, C.G.; VU, L.H.; FURUKAWA, J.; TAKADA, T.; MONMA, D.; KANO, T.; “VRLA Ultra battery for high-rate partial-state-of-charge operation”, Journal of Power Sources, **174** (2007) 16 -29

LAM, L.T.; CEYLAN, H.; HAIGH, N. P.; LWIN, T.; RAND, D. A. J. “Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries”, Journal of Power Sources, **195** (2010) 4494 - 4512

MOSELEY, P.T. “High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries”, Journal of Power Sources, **127** (2004) 27-32

MOSELEY, P.T.; RAND, D.A.J. “Changes in the demands on automotive batteries require changes in battery design”, Journal of Power Sources **133** (2004) 104-109

MOSELEY, P.T.; NELSON, R.F.; HOLLEMKAMP, A. F. “The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology”, Journal of Power Sources **157** (2006) 3-10

MOSELEY, P.T. “Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation”, *Journal of Power Sources* **191** (2009) 134-138

NAKAMURA, K.; SHIOMI, TAKAHASHI, K.; TSUBOTA, M. “Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries”, *Journal of Power Sources* **59** (1996) 153- 157

PAVLOV, D.; ROGACHEV, T.; NIKOLOV, P.; PETKOVA, G. “Mechanism of action of electrochemically active carbons on the process that take place at the negative plates of lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources* **191** (2009) 58-75

PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGHACHEV, T. “Influence of expander components on the process at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part I. Effect of lignosulfonates and BaSO₄ on the process of charge and discharge of negative plates”, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 4435-4443

PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGHACHEV, T. “Influence of expander components on the process at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the process of charge and discharge of negative plates”, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 4444-4457

PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGHACHEV, T. “Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on performance”, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 5155-5167

PAVLOV, D.; NIKOLOV, P. “Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead-acid batteries and elementary processes on cycling”, *Journal of Power Sources* **242** (2013) 380-399

PETKOVA,G.; PAVLOV, D. “Influence of charge mode on the capacity and cycle life of lead–acid battery negative plates”, *Journal of Power Sources* **113** (2003) 355- 362

SAWAI, K.; FUNATO, T.; WATANABE, M.; WADA, H.; NAKAMURA, K.; SHIOMI, M.; OSUMI, S. “Development of additives in negative active-material to suppress sulfation during the high-rate partial-state-of-charge operation of lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources* **158** (2006) 1084-1090

SAWAI, K.; OHMAE, T.; SUWAKI, H.; SHIOMI, M.; OSUMI, S. “Idling-stop vehicle road tests of advanced valve-regulated lead-acid (VRLA) battery”, *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 54-60

SCHAECK, S.; STOEMER, A.O.; HOCKGEIGER, E. “Micro-hybrid electric vehicle application of valve-regulated lead-acid batteries in absorbent glass mat technology: Testing a partial-state-of-charge operation strategy”, *Journal of Power Sources* **190** (2009) 173-183

SCHAECK, S.; STOEMER, A.O.; KAISER, F.; KOEHLER, L.; ALBERS, J.; KABZA, H. “Lead-acid batteries in micro-hybrid applications. Part I. Selected key parameters”, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 1541-1554

SCHAECK, S.; KARSPECK, T.; OTT, C.; WEIRATHER, D.; STOEMER, A.O.; “A field Operational test on valve regulated lead-acid absorbent-glass mat batteries in micro-hybrid electric vehicles. Part II. Results based on multiple regression analysis and tear down analysis”, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 2933-2938

SHIOMI, M.; FUNATO, T.; NAKAMURA, K.; TAKAHASHI, K.; TSUBOTA, M. “Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries”, *Journal of Power Sources* **64** (1997) 147-152

TAKEUCHI, T.; SAWAI, K.; TSUBOI, Y.; SHIOTA, M.; ISHIMOTO, S.; HIRAI, N.; OSUMI, S. “The partial-state-of-charge cycle life performance of lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources* **189** (2009) 1190-1198

VALENCIANO, J.; SÁNCHEZ, A.; TRINIDAD, F.; HOLLEMKAMP, A.F. “Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources*, **158** (2006) 851 – 863

VALENCIANO, J.; FERNANDEZ, M.; TRINIDAD, F.; SANZ, L. “Lead-acid batteries for micro- and mild-hybrid applications”, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 599- 604