

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

**“mecanismos reacionais dos sistemas Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e  
Pb/PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”**

**Fabio Plut Fernandes\***

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

**Orientador: Carlos Ventura D´Alkaine**

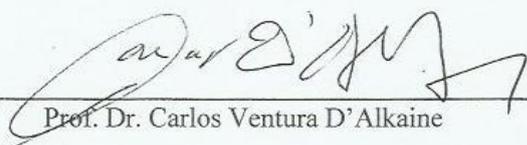
**\* bolsista CNPq**

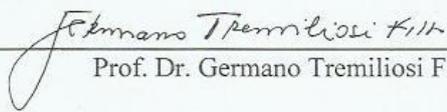
**São Carlos - SP  
2012**

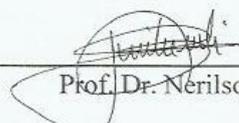
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

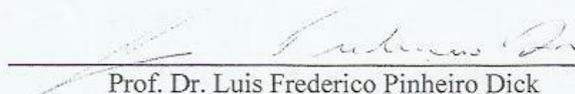
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Fábio Plut Fernandes**, realizada em 26 de janeiro de 2012:*

  
Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

  
Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

  
Prof. Dr. Nerilso Bocchi

  
Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick

  
Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof Carlos Ventura D`Alkaine pela orientação no método científico e pelas acaloradas discussões.

Agradeço todos que passaram em minha vida acadêmica durante o doutoramento Dr Gilberto AO Brito, Dr Liliane de Sousa, Dr Patrício Impinnisi, e a todos os membros atuais e futuros do Grupo de Eletroquímica e Polímeros UFSCar

Agradeço ao Prof Elson Longo e o Mr Ricardo Tranquilin pelas discussões e medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

Agradeço a toda a comunidade universitária da Universidade Federal de São Carlos por construir um ambiente favorável a ciência brasileira.

Não menos importante agradeço minha família minha mãe Raquel , minha esposa Carinna e meu filho Matias pelo apoio fundamental para chegar a completar essa tese.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Medida de MEV da superfície de uma Placa Negativa da Bateria de Chumbo Ácido.....	4
Figura 2.2 – Medidas de MEV da superfície da placa positiva da Bateria de Chumbo Ácido (a)em escala de microm e (b) décimos de microm.....	5
Figura 2.3 – Esquema de um corte lateral de placa positiva e negativa da bateria de chumbo ácido.....	6
Figura 2.4 - Método voltamétrico para a detecção da nucleação 3D na formação de filmes sobre metais.....	10
Figura 2.5 - Mecanismo de cation-vacância para a formação de um filme de passivação.....	11
Figura 2.6- Concentração de defeitos na direção X do filme no momento inicial do processo de formação de um filme típico de passivação por mecanismo de estado sólido.....	15
Figura 2.7 – Distribuição de $\text{PbSO}_4$ dentro de uma Placa Negativa quando descarregada com $180 \text{ mA cm}^{-1}$ , em diferentes estágios de descarga.....	17
Figura 2.8 – Perfis voltamétricos do (a) Disco de Pb, (b) Anel de Pb; varredura de $E_{s,c} = -1,3 \text{ Volts}$ e $E_{s,s} = 0,8 \text{ Volts}$ , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; solução $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5M ; rotação $0 < \omega < 2500 \text{ rpm}$ .....	19
Figura 2.9 - Voltametria de descarga e carga um eletrodo de negativo plano, em cada letra se fez medida de AFM <i>in situ</i> , tempo de medida 2' .....	21

Figura 2.10 – Medida de AFM <i>in situ</i> relativa a região de potenciais da letra F da Figura 2.9.....	22
Figura 2.11 – Medida de AFM <i>in situ</i> relativa a região de potenciais da letra A da Figura 2.10.....	22
Figura 2.12 – Medida de AFM <i>in situ</i> relativa a descarga voltamétrica de um eletrodo plano negativo a $v = 1 \text{ mV min}^{-1}$ .....	23
Figura 2.13 – Medida de MEV <i>ex situ</i> do eletrodo negativo após descarga voltamétrica a $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	24
Figura 2.14 – Dimensões dos cristais observados na Figura 2.13.....	24
Figura 2.15- Esquema de reações de corrosão atmosférica sobre o Pb durante a retirada do eletrodo da solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	25
Figura 2.16- Esquema de nucleação 3D e posterior transformação a núcleos 2D do crescimento do $\text{PbSO}_4$ sobre Pb em $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	28
Figura 2.17 - Esquema de representação da dirupção parcial de filme de passivação com uma parte do filme aderido no metal.....	31
Figura 2.18-Densidade de carga anódica voltamétrica ( $q_a$ ) de formação do $\text{PbSO}_4$ e densidade de carga catódica( $q_c$ ) versus velocidade de varredura catódica $v_c$ , $v_a$ sempre constante e igual $100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	32

Figura 2.19 – Distribuição de $\text{PbSO}_4$ dentro de uma Placa Positiva quando descarregada com $6 \text{ mA cm}^{-2}$ , em diferentes estágios de descarga.....	33
Figura 2.20– Perfis voltamétricos do (a) Disco de $\text{PbO}_2$ , (b) Anel de Pb; varredura de $E_i = 1,4 \text{ Volts}$ e $E_{\lambda^-} = 0,6 \text{ Volts}$ , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; solução $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5M}$ ; rotação $0 < \omega < 2500 \text{ rpm}$ .....	35
Figura 2.21 – Imagem de AFM <i>in situ</i> do eletrodo positivo e sua redução voltamétrica; $E_i = 1,25 \text{ Volts}$ t de espera 10 mim ; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; $E_{\lambda^-} = 0,950 \text{ Volts}$ t de espera 10mim; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5M}$ ; REF: $\text{Hg/HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	36
Figura 2.22 - Medida de MEV após a descarga galvanostática de um eletrodo positivo, $i_d = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5M}$ .....	37
Figura 2.23- Esquema da proposta de mecanismo de dissolução precipitação na descarga do eletrodo positivo.....	38
Figura 2.24- Esquema da movimentação dos íons no mecanismo de estado sólido na descarga do eletrodo positivo.....	39
Figura 4.1- Cilindro de Pb 99,98% dentro de uma cápsula de vidro fechada á vácuo, sistema colocado dentro de uma estufa a $80^\circ \text{ C}$ por 11 dias. ....	43
Figura 4.2 - Metalografia da superfície de Pb polido até alumina $1 \mu\text{m}$ após o tratamento térmico e revelada estrutura de grãos.....	44
Figura 4.3 - Esquema de um eletrodo de trabalho de Pb em resina epóxi DER 331.....	45

Figura 4.4 - Esquema da célula eletroquímica com quatro eletrodos usada na tese.....	46
Figura 4.5- Esquema da confecção do Contra Eletrodo e Quarto Eletrodo de Platina.....	47
Figura 4.6 - Esquema dos Eletrodos de Referência a) Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M b)Hg/HgO/NaOH 1M.....	48
Figura 4.7 - Eletrodo de Pb polido até a) lixa 600; b) lixa 1200; c) lixa 2000; d) alumina 0,3 µm.....	51
Figura 4.8 - Ciclos de estabilização do sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M; E <sub>trat</sub> = -1,3 Volts por 5'; E <sub>i</sub> = -1,2 Volts; E <sub>λ+</sub> = -0,65 Volts; E <sub>λ-</sub> = -1,4 Volts; v <sub>a</sub> = v <sub>c</sub> = 50mV s <sup>-1</sup> ; REF: Hg/HgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M.....	53
Figura 4.9 - Reprodutibilidade do sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M, dando três ciclos sobrepostos; E <sub>trat</sub> = -1,3 Volts por 2'; E <sub>i</sub> = -1,2 Volts; E <sub>λ+</sub> = -0,65 Volts; E <sub>λ-</sub> = -1,4 Volts; v <sub>a</sub> = v <sub>c</sub> = 50mV s <sup>-1</sup> ; REF: Hg/HgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M.....	54
Figura 4.10. Fotos digitalizada de eletrodo de Pb. (a) polido, inserido polarizado em -1,3 Volts por 5 minutos, lavado e secado; (b) foto do eletrodo com filme de PbSO <sub>4</sub> formado voltametricamente, primeira varredura anódica. (c) eletrodo de Pb após ciclos de estabilização retirado em -1,3 Volts .Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M. REF: Hg/HgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M.....	55
Figura 4.11. Formação de PbO <sub>2</sub> sobre Pb em solução de 1M de NaOH. Eletrodo de Pb lixado até alumina, mergulhado em solução de NaOH 1M, REF Hg/HgO/NaOH 1M, mantido por 5' em -1,9V. A varredura até o fim do terceiro	

pico a 20 mV/s era seguida de um crescimento potencioestático em +1,0 Volts. Após a formação do filme de PbO<sub>2</sub> o eletrodo era retirado, lavado, secado e polido novamente em alumina.....58

Figura 4.12- MEV – FEG eletrodo de PbO<sub>2</sub> secado com papel absorvente.....59

Figura 4.13. Redução de PbO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M, Ref Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após o eletrodo de PbO<sub>2</sub> formado em NaOH ser lixado com alumina é lavado, secado e mergulhado com 4 eletrodos na solução ácida em E<sub>i</sub>= 1,3 Volt mantido em E<sub>λ+</sub> por t<sub>+λ</sub> = 2'. Varreu-se com v = 50mV s<sup>-1</sup>. E<sub>-λ</sub> = 0,8 Volt. E<sub>+++λ</sub> = 2,2 Volt.....60

Figura 4.14 - Primeiros ciclos de recuperação da superfície de PbO<sub>2</sub> após a medida da Fig. 2. Entre cada ciclo o eletrodo era polarizado por 1' em E<sub>trat</sub>= 1,6 Volt e varre-se para E<sub>i</sub>=1,3 Volt partindo para um novo ciclo.....61

Figura 4.15 – Ciclos de estabilização de 3 a 20 ciclos, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, c<sub>1/2</sub> representam as evoluções com os ciclos dos picos anódicos e catódico.....62

Figura 4.16- Reprodutibilidade do eletrodo de PbO<sub>2</sub> após ciclos de estabilização.....63

Figura 4.17- Eletrodo de PbO<sub>2</sub> após ciclos de estabilização retirado polarizado em E<sub>trat</sub>=1, 6 Volt - REF Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M-, a solução foi neutralizada até pH maior que 13 e secado com papel absorvente.....64

Figura 5.1- Densidade de carga de descarga anódica ( $q_{d,a}$ ) versus densidade de corrente de descarga anódica ( $i_{d,a}$ ) de placas negativas (■) e de eletrodos planos (○).....	67
Figura 5.2- Microscopias Eletrônicas MEV-FEG típicas de superfície de Pb produto da ruptura frágil à temperatura do N <sub>2</sub> líquido e levado imediatamente a vácuo. (a) 50.000x (b)100.000x.....	69
Figura 5.3 - Microscopia Eletrônica MEV-FEG típica de um eletrodo de Pb polido até lixa 600 com água como lubrificante, lavado e secado imediatamente (2 s) com papel absorvente e levado imediatamente (10 s) ao vácuo (10 <sup>-3</sup> mm de Hg) até sua observação.....	70
Figura 5.4 - Microscopias Eletrônica de MEV-FEG típicas de eletrodos de Pb polidos até lixa 600 com água como lubrificante, lavados, secados imediatamente (2 s) e mergulhados em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M no potencial livre de corrosão durante um tempo da ordem de 1 segundo, retirados sem lavar, secados com papel absorvente e imediatamente (10 s) levados ao vácuo (10 <sup>-3</sup> mm de Hg) até as medidas de MEV-FEG.....	72
Figura 5.5 - Microscopias Eletrônica de MEV-FEG típicas de eletrodos de Pb polidos até lixa 600 com água como lubrificante, lavados, secados imediatamente (2 s) e mergulhado em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M no potencial livre de corrosão durante um tempo da ordem de 1 segundo, retirados sem lavar, secados com papel absorvente e imediatamente (10 s) levados ao vácuo (10 <sup>-3</sup> mm de Hg) até as medidas de MEV-FEG.....	73

Figura 5.6- Voltametria típica de crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre Pb polido até lixa 600. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, ER:  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M,  $v = 20\text{mV.s}^{-1}$  carga voltamétrica total anódica,  $q_{a,T}$ ,  $100\text{mC cm}^{-2}$ .....74

Figura 5.7 - Microscopia de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb. Polimento até lixa 600, lavado e secado imediatamente. Mergulhado polarizado com auxílio de um quarto eletrodo em  $E_{\lambda,c} = -1,9\text{ Volt}$  esperando-se  $10'$ . Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M. Retirado polarizado e secado imediatamente sem lavagem (2 s) e levado ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até o momento da observação por MEG-FEG.....75

Figura 5.8- Microscopias eletrônicas de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb polido até lixa 600, lavado e secado, Introduzido polarizado com auxílio de um 4<sup>o</sup> eletrodo em  $E_{\lambda,c} = -1,9\text{ Volt}$ , onde se esperava  $10'$ . Retirado polarizado e secado imediatamente (2s) sem lavagem, tudo dentro de uma caixa seca com nitrogênio e levado ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até a medida MEV-FEG. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M.....77

Figura 5.9 – Microscopias Eletrônicas de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb com filme de  $\text{PbSO}_4$  crescido voltametricamente. Pb polido até lixa 600, lavado e secado. Introduzido polarizado com auxílio de um 4<sup>o</sup> eletrodo em  $E_{\lambda,c} = -1,9\text{ Volt}$  esperando  $10'$ . Varredura voltamétrica ( $v = 20\text{mV.s}^{-1}$ ) até  $E_{\lambda,+} = -0,3\text{ Volt}$ , retirado polarizado e secado imediatamente (2 s), sem lavagem, e levado a vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) tudo em caixa seca com nitrogênio até o momento da medida MEG-FEG. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M.....79

Figura 5.10 -Um detalhe do filme da Figura 5.9 num dos defeitos do mesmo (gerado por um buraco no Pb original).....80

Figura 5.11 – Microscopia Eletronica de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb com crescimento do filme. Pb polido até lixa 600, lavado e secado. Introduzido polarizado com auxilio de um 4<sup>o</sup> eletrodo em  $E_{\lambda,c} = -1,9$  Volt, espera 10'. Varrido voltametricamente ( $v = 20\text{mV.s}^{-1}$ ) até  $E_{\lambda,+} = -0,3$  Volt, retirado polarizado e secado imediatamente (2 s) sem lavagem e levado ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até o momento da medida MEV-FEG. Tudo fora da caixa seca. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M.....81

Figura 5.12 – Crescimento voltamétrico de filme de  $\text{PbSO}_4$  formado sobre Pb a diferentes velocidades de varredura em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M , após pré-tratamento. Entre cada medida esperou-se 2' em  $E_{\text{trat}} = -1,3$ Volts varrendo logo até  $E_i = 1,2$ Volts antes de começar a nova voltametria de crescimento. ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.....82

Figura 5.13 - Densidade de corrente anódica de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. Resultados obtidos da Figura 5.13.....83

Figura 5.14- Densidade de carga anódica de formação do  $\text{PbSO}_4$  até o pico,  $q_{a,p}$ , versus diferentes velocidades de varredura. Dados obtidos da Figura 5.12.....84

Figura 5.15 - Relações de Tafel para a interface  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  com diferentes valores de  $q_0 = 0,10,15,25 \text{ mC cm}^{-2}$ .....88

Figuras 5.16 - Relações de Tafel (a) com  $q_0 = 0$  e  $15 \text{ mC cm}^{-2}$  ;(b) com  $q_0 = 15 \text{ mC cm}^{-2}$  .....89

Figura 5.17 – Relação adimensional para ver em que região se pode aplicar o modelo Ôhmico. A região é assinalada na figura por uma flecha a duas pontas.....	90
Figura 5.18 – Representação de $i/E_{m/f}$ e das voltametrias anódicas de formação do $PbSO_4$ , em forma conjunta, para a determinação dos $\eta_f$ ou $\eta_{PbSO_4}$ alguns dos quais são assinalados na figura.....	91
Figura 4.19- Resistividade iônica específica do $PbSO_4$ versus a densidade de carga durante os transientes voltamétricos de crescimento do filme de $PbSO_4$ .....	92
Figura 5.20- Resistividade iônica específica do $PbSO_4$ versus densidade de carga para $v = 200, 300, 400, 500 \text{ mV s}^{-1}$ .....	93
Figura 5.21- Densidade de corrente versus densidade de carga durante a formação do $PbSO_4$ em diferentes $v$ .....	93
Figura 5.22 - Densidade de corrente, $i$ , e a resistividade iônica específica, $\rho_f$ , versus a densidade de carga de formação do $PbSO_4$ para $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	94
Figura 5.23 - Ilustração esquemática do processo de injeção e recombinação dos defeitos aparecendo o íon $Pb^{2+}$ intersticial como $Pb^{2+}_{int}$ , e vacância catiônica como $V_c$ .....	95
Figura 5.24 - Voltametrias catódicas de redução do sistema $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$ 4,6M em diferentes velocidade de varredura, após pré-tratamento e crescimento	

voltamétrico/potenciostático sempre do mesmo filme. Carga total anódica sempre $100 \text{ mC cm}^{-2}$ .....	96
Figura 5.25 -Densidade de carga total catódica, $q_{c,T}$ , e anódica, $q_{a,T}$ , e densidade de carga catódica remanescente, $q_{c,rema}$ , versus diferentes velocidades de varredura retirados da Figura 5.24.....	97
Figura 5.26- Relação entre a densidade de corrente de pico catódico, $i_{c,p}$ , versus a raiz quadrada da velocidade de varredura, $v^{1/2}$ , da Figura 5.24.....	98
Figura 5.27 – Representação de Tafel para a interface Pb/PbSO <sub>4</sub> para a redução de um filme de PbSO <sub>4</sub> previamente crescido.....	100
Figura 5.28 – Representações de Tafel anódica e catódica para a interface Pb/PbSO <sub>4</sub> / durante a formação e redução do PbSO <sub>4</sub> .....	101
Figura 5.29 —Sobreposição das voltametrias com os resultados de Tafel na representação $i/E$ , de acordo aos dados da interface Pb/PbSO <sub>4</sub> /sol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	102
Figura 5.30. Resistividade específica de filmes de PbSO <sub>4</sub> em função da carga remanescente durante seu processo de redução. Cálculo a partir dos dados da Figura 4. 24. Os dados devem ser analisados da direita (início da redução) para esquerda (avanço de redução), pois as densidades de carga são remanescentes.....	103

Figura 5.31 - Resistividade específica iônica e densidade de corrente no filme de PbSO <sub>4</sub> durante sua redução versus carga remanescente. Dados da voltametria a 5 mV s <sup>-1</sup> .....	105
Figura 5.32 - Resistividade específica iônica e densidade de corrente no filme de PbSO <sub>4</sub> durante sua redução versus densidade de carga remanescente. Dados da voltametria a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	106
Figura 5.33. Resistividade específica iônica e densidade de corrente no filme de PbSO <sub>4</sub> durante sua redução versus carga remanescente. Dados da voltametria a 500 mV s <sup>-1</sup> .....	107
Figura 5.34. Densidade de corrente versus carga remanescente para redução do filme de PbSO <sub>4</sub> formado sobre Pb para distintas velocidades de varredura assinaladas na figura.....	109
Figura 5.35 - Esquema da redução voltamétrica do filme de PbSO <sub>4</sub> crescido voltametricamente sobre Pb.....	110
Figura 5.36 - (a) Densidade de descarga versus densidade de corrente de descarga (por unidade de área BET) de placas positivas de baterias de Chumbo Ácido com distintas áreas BET. -(b) Densidade de descarga voltamétrica versus densidade de corrente de pico para o eletrodo positivo de PbO <sub>2</sub> . Solução em ambos casos: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M. Rugosidade usada para o eletrodo de PbO <sub>2</sub> : 7.....	112
Figura 5.37 - Voltametria típica do eletrodo de PbO <sub>2</sub> em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M , v = 50mV s <sup>-1</sup> , E <sub>trat</sub> =1,6 Volts, E <sub>i</sub> = 1,4 Volts, E <sub>λ-</sub> =0,7 Volts , E <sub>λ+</sub> = 2,1 Volts, Ref: Hg/HgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M.....	114

Figura 5.38 - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M.  $v = 20\text{mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{trat}}=1,6$  Volts,  $E_i = 1,6$  Volts,  $E_{\lambda^-}=0,15$  Volts ,  $E_{\lambda^+} = 1,6$ Volts, Ref:  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.....115

Figura 5.39 - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1\mu\text{m}$ , mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{merg}}=1,6$ Volts por 2'; solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação (5'), eletrodo retirado da solução com 4 eletrodos, secado imediatamente com papel absorvente.(a) 10.000x, (b) 50000 e (c) 100000.....117

Figura 5.40 - EDX da superfície observada na Figura 5.39(a).....118

Figura 5.41 - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1\mu\text{m}$ ; mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{merg}}=1,6$ Volts por 2'; varrido até após o pico catódico  $E_{\lambda^-}=0,2$ Volts; a solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação (5') e finalmente o eletrodo retirado com 4 eletrodos, secado imediatamente com papel absorvente. (a) 10000x, (b) 50000x,(c) 100000x.....120

Figura 5.42- EDX da superfície observada na Figura 5.41 .....121

Figura 5.43 - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1\mu\text{m}$ , mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M; realizados 20 ciclos de estabilização, potenciostatizado em  $E_{\text{trat}}=1,6$ Volts por 2'; solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação (5') e finalmente o eletrodo retirado com 4 eletrodos e secado imediatamente com papel absorvente.(a) 10000x, (b) 50000x,(c) 100000x.....123

Figura 5.44 - EDX da superfície observada na Figura 5.43.....124

Figura 5.45 - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1\mu\text{m}$ ; mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Foram feitos 20 ciclos de estabilização, potenciostatizado em  $E_{\text{trat}}=1,6\text{Volts}$  por  $2'$ ; varrido até  $E_i = 1,4\text{ Volts}$ ; varrido logo até  $E_{\lambda-}$  onde parou-se ( $E_{\lambda-} = 0,2\text{Volts}$ , após o pico catódico) por  $2'$ ; solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação ( $5'$ ) e o eletrodo era retirado com 4 eletrodos e secado imediatamente com papel absorvente. (a) 10000x, (b) 50000x, (c) 100000x.....126

Figura 5.46 - EDX da superfície observada na Figura 5.45.....127

Figura 5.47 - Medidas de Espectroscopia Raman superficial de; (a)  $\text{PbO}_2$  formado termicamente; (b)  $\text{PbO}_2$  formado eletroquimicamente, (c)  $\text{PbO}$  após descarga eletroquímica; (c) Após descarga eletroquímica e 1 hora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  despolarizado (no potencial livre de repouso).....128

Figura 5.48 - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ ,  $E_{\lambda-} = +0,4\text{ Volts}$ ,  $E_{\lambda+} = 1,8\text{Volts}$ ,  $v_a = v_c = 20\text{ mV s}^{-1}$ , Referência  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.....131

Figura 5.49– Representação esquemática da interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  durante uma descarga onde o fluxo dos elétrons do  $\text{PbO}_2$  para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  não tem sido assinalado.....132

Figura 5.50 - Potencial livre de repouso versus Tempo de um eletrodo que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{\text{trat}}$  por  $2'$ , varreu-se até  $E_{\lambda-} = +0,845\text{ Volts}$ , com  $v = 20\text{ mV s}^{-1}$  e desconectou-se o potenciostato para seguir a continuação seu potencial livre de repouso, representado na figura. Para comparação se dão os potenciais livres de repouso na mesma solução dos eletrodos positivo e negativo da bateria de chumbo ácido.....133

Figura 5.51 – Medida potenciostática da densidade de corrente em  $E_R = -0,381$  Volts após o eletrodo de  $PbO_2$  ter sido reduzido e deixado até atingir seu potencial livre de repouso  $E_R$ . Ref: Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M, Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M.....135

Figura 5.52 - Voltametria típica de um eletrodo de  $PbO_2$  que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{trat}$  por 2', varrido até  $E_{\lambda-} = E_R = -0,381$  Volts; invertida a polarização até  $E_{\lambda+} = 2,2$  Volts com  $v = 20mV s^{-1}$ .....136

Figura 5.53 – Voltametria típica do Eletrodo de  $PbO_2$  que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{trat}$  por 2', varrido até  $E_{\lambda-} = E_R = -0,381$  Volts mais deixado 1 dia em  $E_R$ , varrido logo de até  $E_{\lambda+} = 2,2$  Volts  $v = 20 mV s^{-1}$ .....137

Figura 5.54 - Voltametria típica eletrodo de  $PbO_2$  descarregado e deixado evolucionar até o potencial livre de repouso onde foi ainda deixado 1 dia em  $E_R$ , quando é submetido a um  $E_{trat} = 1,4$  Volts por e 5' para recuperação e posteriormente varrido segundo os seguintes parâmetros:  $E_i = 1,6$  Volts;  $E_{\lambda-} = +0,845$  Volts,  $E_{\lambda+} = 1,8$ Volts,  $v_a = v_c = 20mVs^{-1}$ , Referência Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M.....138

Figura 5.55 – Voltametria típica de um eletrodo positivo previamente descarregado e deixado dois dias em  $E_R$ .  $E_i = E_R = -0,381$  Volts; varrido até  $E_{\lambda-} = -2,0$  Volts e invertida a varredura até  $E_{\lambda+} = 2,0$  Volts  $v = 100 mV s^{-1}$ .....139

Figura 5.56 – Voltametria típica eletrodo positivo equivalente à da Figura 4.55 mas com o eletrodo agora deixado 17 dias em  $E_R$ . Todos os outros parâmetros são os mesmos.....141

Figura 5.57 - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  que foi mergulhado em  $E_i = E_{\text{trat}} = 1,6$  Volts por 2', varrido até  $E_{\lambda^*} = 0,8$  Volts a  $20 \text{ mV s}^{-2}$  obtendo o pico de descarga de  $250 \text{ mC cm}^{-2}$ ; mudada a velocidade para  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e varrido até  $E_{\lambda^-} = -2,6$  Volts, região de evolução de hidrogênio; invertida a varredura até  $E_{\lambda^+} = 2,2$  Volts, região de evolução de oxigênio.....142

Figura 5.58- Demonstração da existência da nucleação e crescimento por reação de estado sólido através da inversão no pico catódico voltamétrico durante a voltametria de redução do eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$ .....145

Figura 5.59. Esquema simples de descrição da redução do  $\text{PbO}_2$  a um tipo de filme de  $\text{PbO}$ .....146

Figura 5.60- Resultados voltamétricos da redução de  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}$  em diferentes velocidades de varredura.....147

Figura 5.61 - Densidade de corrente de pico catódico de redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}$  pela raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura. ....147

Figura 5.62 - Densidade de corrente de patamar na Figura 5.60 versus a velocidade de varredura de redução voltamétrica do eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.....148

Figura 5.63 - Densidade de carga até o pico catódico,  $q_{p,c}$ , versus as velocidades de varredura Dados obtidos da Figura 5.60.....149

Figura 5.64- Relação de Tafel para a reação de redução na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  a partir dos dados da Figura 5.60 e usando a equação 5.15..... 153

## ABSTRACT

The thesis will address a modern view of electrochemistry for the discharge and charge reactions of Lead Acid Batteries study. Even though these batteries have existed for more than 200 years, electrochemical mechanisms are still not fully understood. Recently, there is a discussion in Brazil about the need to improve energy accumulation processes that have not kept pace with the development of technologies such as electric car engines, telephony devices, computers. The production of lead-acid batteries is the only Brazilian energy accumulator. These Batteries continue to grow worldwide, increasing their forms of use, leaving the current car starter batteries and stationary stabilizers for hybrid cars (micro and medium hybrid), electric motorcycles, electric trains, mobile phone towers, oil platforms, among others. In this thesis, we started a critical review of the published data bibliography and its meanings. Most of the published work proposes that the mechanisms of unloading and loading the plates are by dissolving precipitation and would be similar. However, studies with negative and positive flat electrodes show almost no dissolution during these electrochemical reactions. Thus, the precipitation dissolution mechanism would not be justified. In the last decades, several studies already indicate that these mechanisms can be understood as solid-state mechanisms by adding the partial disruption phenomenon, which we will explore in this thesis. The literature data shows differences between the negative and positive plates mechanisms that need modern treatments because their discharge products are different films and from nanometer order. Finally, electrochemical and analytical studies will be carried out, with positive and negative flat electrodes. Experimental methods for negative flat electrodes are treated in detail, while positive flat electrodes still have a lot to be developed.

## SUMÁRIO

1- <b>Introdução</b> .....	1
2-Mecanismos de carga e descarga da Bateria de Chumbo Ácido.....	3
2.1- Morfologia do material ativo das Placas Positivas e Negativas da Bateria de Chumbo Ácido.....	4
2.2- Mecanismo de dissolução precipitação.....	6
2.3- Mecanismo de Reação de Estado Sólido.....	8
2.4- Mecanismo de descarga e carga em eletrodos negativos.....	16
2.4.1-Estudos dos mecanismos de descarga em eletrodos negativos porosos.....	16
2.4.2- Estudos dos mecanismos de descarga e carga através de eletrodos negativos planos.....	17
2.4.2.1- Estudos com eletrodos de anel disco rotatórios negativos.....	18
2.4.2.2-Estudos morfológicos por MEV e AFM <i>in situ</i> eletrodos negativos planos.....	20
2.4.2.3-Proposta da literatura de mecanismo dissolução-precipitação para eletrodos negativos planos.....	25
2.4.2.3.1-Mecanismo de dissolução-precipitação para a descarga de eletrodos negativos planos.....	25

2.4.2.3.2 -Mecanismo de dissolução-precipitação para a carga para o eletrodo negativo plano.....	26
2.4.2.4- Proposta da literatura de mecanismo de reação de estado sólido com dirupção e recristalização para eletrodo negativo plano.....	27
2.4.2.4.1- Proposta da literatura de mecanismo de descarga por reação de estado sólido para eletrodo negativo plano.....	27
2.4.2.4.2- Proposta da literatura de mecanismo de carga por reação de estado sólido para eletrodo negativo plano.....	30
2.4.2.4.2.1 -A dirupção parcial do filme de $PbSO_4$ .....	30
2.4.2.4.2.2 - Mecanismo estado sólido com dirupção e recristalização para a carga em eletrodos planos negativos.....	32
2.5 - Mecanismo de descarga e carga em eletrodos positivos.....	33
2.5.1-Estudos dos mecanismos de descarga em eletrodos positivos porosos.....	33
2.5.2- Estudos dos mecanismos de descarga através de eletrodos planos positivos.....	34
2.5.2.1- Estudos com eletrodos de anel disco rotatórios positivos.....	34
2.5.2.2-Estudos morfológicos por MEV e AFM <i>in situ</i> eletrodos positivos.....	35
2.4.2.3 - Mecanismo de dissolução-precipitação para a descarga de eletrodos positivos planos.....	38

2.5.2.4.3.1 - Mecanismo estado sólido para a descarga em eletrodos positivos.....	39
<b>3- Objetivos</b> .....	<b>40</b>
<b>4- Materiais e Métodos Experimentais</b> .....	<b>42</b>
4.1- Materiais.....	42
4.1.1- Eletrodos de Pb.....	42
4.1.2- Célula Eletroquímica.....	43
4.1.3- Contra Eletrodo e Quarto Eletrodo.....	45
4.1.4- Eletrodos de Referência.....	47
4.1.5 – Soluções utilizadas.....	49
4.2- Métodos Experimentais.....	49
4.2.1 – Métodos Experimentais para o sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	49
4.2.1.1 - Preparação da superfície de Pb.....	49
4.2.1.2 - Reprodutibilidade do sistema Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M.....	52
4.2.1.2.1 - Ciclos de estabilização da superfície eletródica.....	52
4.2.1.3- Procedimento experimental nas medidas de descargas galvanostáticas.....	56
4.2.2 - Métodos experimentais para o desenvolvimento do Eletrodo Plano de PbO <sub>2</sub> .....	57
4.2.2.1- Preparação e observação do Eletrodo Plano de PbO <sub>2</sub> .....	57
4.2.2.2 – Reprodutibilidade do Eletrodo Plano de PbO <sub>2</sub> .....	61

<b>5- Resultados e Discussões.....</b>	<b>65</b>
5.1- Resultado e Discussões Mecanismo de descarga e carga de Eletrodos Negativos.....	65
5.1.1- Espessura do produto de descarga da placa negativa.....	65
5.1.2- Morfologia do PbSO <sub>4</sub> produto de descarga em eletrodo negativo plano.....	68
5.1.3- Mecanismo de descarga do eletrodo negativo plano.....	82
5.1.3.1- Tratamento quantitativo do mecanismo da reação na interface Pb/PbSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,6M.....	85
5.1.3.2- Determinação da variação resistividade iônica específica do PbSO <sub>4</sub> durante as voltametrias de formação do PbSO <sub>4</sub> - Aplicação do modelo Ôhmico com resistividade variável.....	90
5.1.4- Mecanismo de carga do eletrodo negativo plano.....	96
5.1.4.1- Análise das curvas voltamétricas e as cargas envolvidas.....	96
5.1.4.2- Quantificação da reação de redução na Interface Pb/PbSO <sub>4</sub> .....	99
5.1.3.2- Análise da resistividade iônica específica do PbSO <sub>4</sub> durante as voltametrias de redução e das densidades de corrente correspondentes - Aplicação do modelo Ôhmico.....	104
5.2 - Resultado e Discussões Mecanismo de descarga e carga de Eletrodos Positivos.....	111
5.2.1- Espessura do produto de descarga da placa positiva.....	111

5.2.2- Morfologia e análise do eletrodo plano positivo e sua descarga.....	113
5.2.3-Medidas de Espectroscopia Raman superficial da descarga do eletrodo positivo plano.....	128
5.2.4- Caracterização voltamétrica anódica e catódica da carga e descarga na interface $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	130
5.2.4.1- Caracterização anódica do $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (carga).....	130
5.2.4.2- Caracterização eletroquímica de um eletrodo estabilizado em $E_R$ .....	138
5.2.5- Mecanismos de descarga e carga do $\text{PbO}_2$ a $\text{PbO}$ .....	144
5.2.5.1- Existência do mecanismo de nucleação e crescimento na reação de estado sólido de $\text{PbO}_2$ a $\text{PbO}$ .....	144
5.2.5.2- Mecanismo Cinético de descargas voltamétricas do eletrodo positivo após a nucleação e crescimento do filme contínuo de $\text{PbO}$ .....	146
5.2.5.3- Tratamento quantitativo da reação de redução na Interface $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6M.....	150
<b>6- Conclusões</b> .....	154
6.1- Conclusão Geral.....	154
6.2- Conclusões para estudos com eletrodos negativos planos.....	154
6.3- Conclusões para estudos com eletrodos positivos planos.....	155
7- Referências Bibliográficas.....	156



## **1- Introdução**

A tese aqui desenvolvida abordará uma visão moderna da eletroquímica para o estudo das reações de descarga e carga das Baterias de Chumbo Ácido. Mesmo essas baterias existindo a mais de 200 anos ainda não são totalmente compreendidos os mecanismos eletroquímicos durante a descarga e carga nas placas negativas e positivas.

É discutido na atualidade a necessidade do aprimoramento dos processos de acúmulo de energia que não acompanharam, nas últimas décadas, o desenvolvimento das tecnologias como os motores de carros elétricos, aparelhos de telefonia, computadores, etc. No Brasil há uma grande quantidade de fábricas de baterias de chumbo ácido, sendo essa a única produção nacional em termos de acumuladores de energia. Essas Baterias continuam crescendo no mercado mundial aumentando suas formas de uso, saindo das atuais baterias de arranque de carros e estacionárias de estabilizadores, para carros híbridos (micro e médios híbridos), motos elétricas, trens elétricos, torres de telefonia móvel, plataformas de petróleo, etc..

Nesta tese partiu-se de uma revisão da bibliografia de forma crítica dos dados publicados e seus significados. A maioria dos trabalhos publicados propõe que os mecanismos de descarga e carga nas Placas são por dissolução precipitação e seriam semelhantes. Contudo os estudos com eletrodos planos negativos e positivos mostram que não há quase dissolução durante essas reações eletroquímicas, dessa forma não sendo justificável o mecanismo de dissolução precipitação. Nas últimas décadas diversos trabalhos já indicam que esses mecanismos podem ser entendidos como mecanismos de estado sólido com a adição do fenômeno de dirupção parcial, que será explorado nesta tese. Os próprios dados da literatura mostram que há diferenças entre os mecanismos nas placas negativas e positivas e que necessitam de tratamentos modernos pois seus produtos de descarga são da ordem de nanômetros.

Por fim, nesta tese se farão estudos eletroquímicos e analíticos essencialmente com eletrodos planos negativos e positivos, sendo que os métodos experimentais para eletrodos planos negativos já se tem certo conhecimento, enquanto dos eletrodos planos positivos ainda se tem muito a desenvolver.

Agora apresentaremos como a tese está dividida por seus capítulos:

Capítulo de Estado da Arte: esse capítulo será centrado nos trabalhos da literatura de mecanismos de carga e descarga das placas das bateria de chumbo ácido, suas diferentes propostas e os principais experimentos , tanto eletroquímicos como morfológicos por medidas *in situ* e *ex situ*.

Capítulo de Objetivos da Tese: nesse capítulo serão apresentados os objetivos por extenso da tese. Ele está situado após o Estado da Arte, pois os objetivos têm como norte propor experimentos necessários para junta-los com os já feitos na literatura, para poder propor mecanismos de estado sólido para as descarga e carga das placas negativas e positivas das baterias de chumbo ácido.

Capítulo de Materiais e Métodos: nesse capítulo serão apresentados os materiais utilizados com seus respectivos cuidados científicos e os métodos eletroquímicos escolhidos ou desenvolvidos durante a tese.

Capítulo de Resultados e Discussão: nesse capítulo se apresentarão os resultados tanto para eletrodos planos negativos como planos positivos separadamente, pois já existe a premissa de que são diferentes. Em cada estudo de mecanismos se juntarão dados eletroquímicos, morfológicos e se aplicarão teorias para propor uma forma de entender esses mecanismos como reações de estado sólido e com a existência ou não do fenômeno de dirupção parcial.

Capítulo de Conclusões: Nesse capítulo se apresentarão as conclusões por extenso dividido em: conclusão geral; conclusões para estudos em eletrodos negativos; conclusões para estudos de eletrodos positivos.

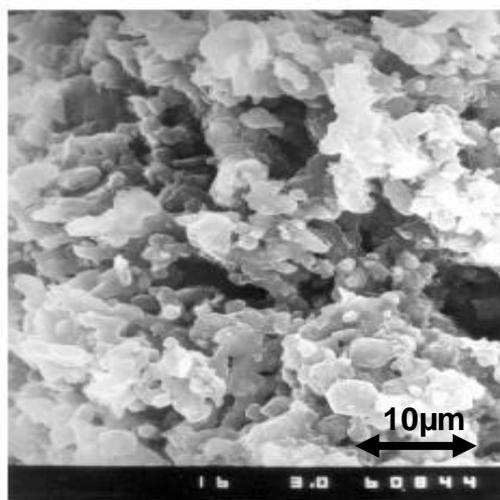
## **2 - Estado da Arte: Mecanismos de carga e descarga da bateria de chumbo ácido**

Nesse capítulo está escrita uma revisão bibliográfica sobre o estado da arte dos mecanismos de carga e descarga das placas positivas e negativas da bateria de chumbo ácido. Nesse sentido serão revisados e comparados os dois modelos principais para essas reações: o mecanismo de dissolução precipitação e o de estado sólido. Mostrada essa revisão mais geral será revisada a literatura das propostas desses dois mecanismos para o caso da carga e descarga da placa negativa e positiva separadamente. Mesmo que na literatura esses mecanismos em eletrodos negativos e positivos estejam muitas vezes juntos, nesta tese se apresentarão separadamente, muitas vezes chamando atenção as suas diferenças, sendo esse um dos objetivos da tese.

## 2.1– Morfologia do material ativo das Placas Positivas e Negativas da Bateria de Chumbo Ácido

Neste item apresentaremos as morfologias e as áreas eletroquimicamente ativas das placas das baterias de chumbo ácido, para dar uma idéia da superfície onde acontecem as reações de carga e descarga.

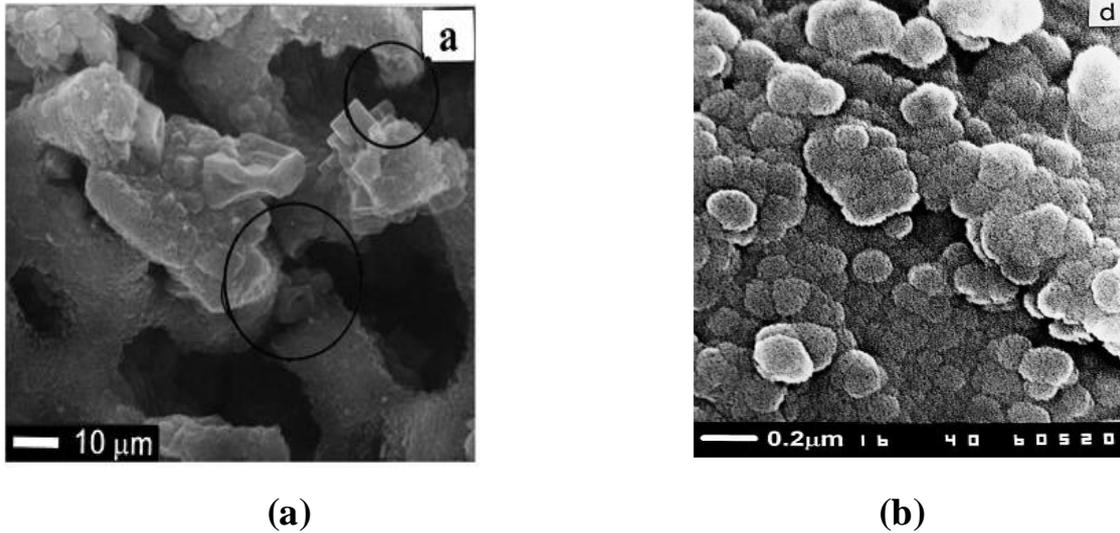
As estruturas das superfícies das placas negativas e positivas da bateria de chumbo ácido são diferentes. A Placa Negativa possui uma estrutura esponjosa de chumbo que assegura resistência mecânica e aporta os elétrons a superfície dos macroporos, apresentando uma rugosidade superficial, determinada por medida de área BET<sup>1</sup> (Área BET). Uma medida de MEV dessa superfície pode ser vista na Figura 2.1<sup>2</sup>.



**Figura 2.1-** Medida de MEV da superfície de uma Placa Negativa da Bateria de Chumbo Ácido

Já a Placa Positiva se apresenta como um aglomerado de esferas com partículas coralinas, gerando microporos (determinados por Área BET) e ligadas por pescoços gerando macroporos (PbO<sub>2</sub> cristalino/ amorfo)<sup>3</sup>.

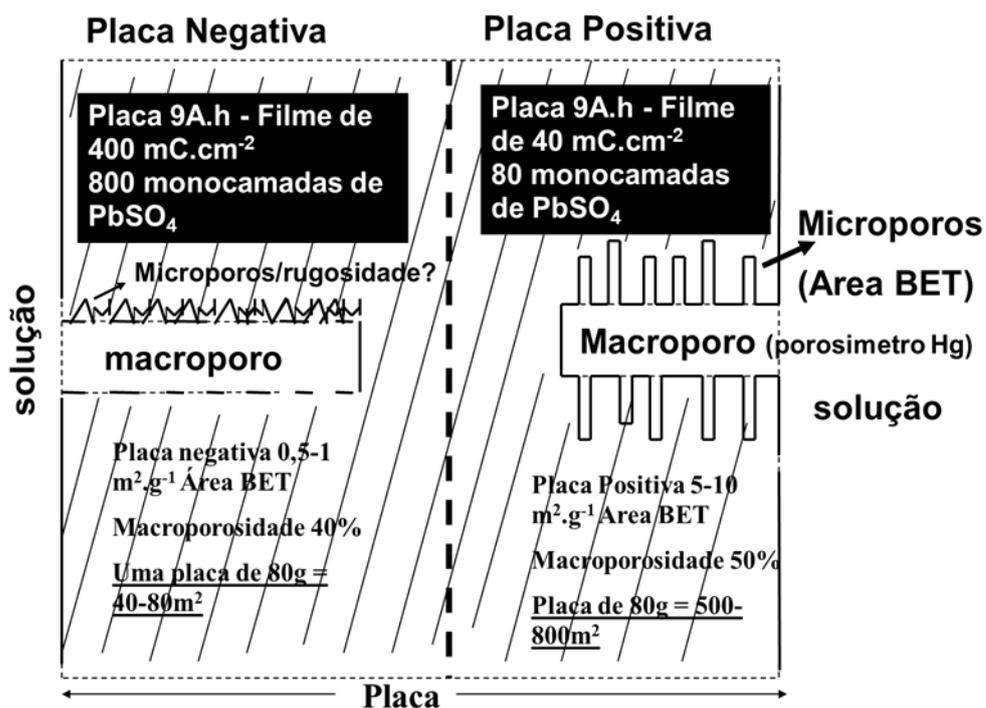
Medidas de MEV da superfície da Placa Positiva nas escalas de micros<sup>4</sup> e de décimos de microns<sup>5</sup> estão mostradas na Figura 2.2.



**Figura 2.2** – Medidas de MEV da superfície da placa positiva da Bateria de Chumbo Ácido (a) em escala de micrón e (b) décimos de micrón.

Na Figura 2.2(a) pode-se observar os macroporos maiores que  $10\mu\text{m}$  de diâmetro enquanto na Figura 2.2(b), uma ampliação, os microporos da ordem dos nanômetros. Essa porosidade faz com que a Placa Positiva tenha uma área eletroquimicamente ativa bem maior que a Placa Negativa.

Podemos fazer alguns cálculos de placas comerciais de capacidades de 9 A h e as Áreas BET: Placa Negativa  $0,5-1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  e Placa Positiva  $5-10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  de material ativo. Esquema mostrado na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Esquema de um corte lateral de placa positiva e negativa da bateria de chumbo ácido.

Considerando esses dados podemos chegar a calcular as quantidades de descarga por área BET de cada placa, chegando a 400 mC cm<sup>-2</sup> para a Placa Negativa e 40 mC cm<sup>-2</sup> para a Placa Positiva. Esses dados já mostram que os produtos de descarga dessas placas não devem ser os mesmos.

## 2.2 - Mecanismo de dissolução precipitação

Nesse item será apresentada uma revisão geral sobre o modelo mecanístico de dissolução-precipitação. O mecanismo de dissolução-precipitação é aquele em que um filme é formado a partir dos produtos da dissolução do metal na redondeza do eletrodo, sendo essa inibida pela formação do mesmo<sup>6,7,8</sup>. Esses filmes são crescidos pela saturação dos íons que se dissolvem na superfície do eletrodo, em meios onde a dissolução dos

mesmos é importante<sup>9</sup>, sendo que, através de uma série de reações, há a formação de um produto que impede que a dissolução continue, assim passivando a superfície do eletrodo. De forma geral esse mecanismo é controlado pelo processo de difusão dos íons dissolvidos para dentro da solução<sup>6</sup> e as diversas constantes cinéticas de velocidade envolvidas até a formação do produto passivante<sup>7</sup>.

Esse mecanismo pode ser identificado por medidas de eletrodo disco rotatório onde as condições hidrodinâmicas existam<sup>10</sup>, e possam ser estudadas modificando a velocidade de rotação, assim a difusão. No caso do Fe em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>11</sup> fica claro que para a formação de um produto passivante há a necessidade de um determinado tempo para que aconteça uma supersaturação, dessa forma os filmes são crescidos voltametricamente em velocidades de varredura menores que 1 mV s<sup>-1</sup>, onde era possível a determinação de uma corrente de dissolução menor que 0,5 mA cm<sup>-2</sup>. Esse produto se apresenta como transitório, pois logo começa também a dissolver levando a corrosão do Fe.

Uma questão pouco resolvida desse mecanismo é de como acontecem a formação dos núcleos, ou cristas, pois a proposta de que eles se formam na solução por supersaturação não deixa claro porque não seria na superfície do metal. Dessa forma é difícil caracterizar esse mecanismo pela forma dos núcleos formados eletroquimicamente.

Uma técnica bem conhecida para o estudo do mecanismo de dissolução precipitação é a do eletrodo de anel disco rotatório, onde no anel se detecta a corrente de dissolução dos íons provenientes do disco, assim podendo quantificar a dissolução<sup>12</sup>.

## 2.3- Mecanismo de Reação de Estado Sólido

Os mecanismos de reação de estado sólido são mais estudados na área de passivação que os de dissolução precipitação, por esta razão há diferentes modelos para a interpretação da formação de filmes de passivação. Em geral esses modelos se diferenciam entre mecanismos que propõe crescimentos em estados estacionários e quase-estacionários<sup>13</sup> e transientes<sup>14</sup>.

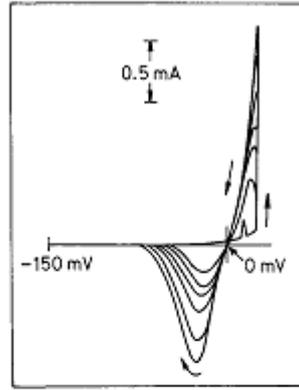
Uma questão importante é que para esses mecanismos de filmes formado sobre metais, nos casos de metais não nobres, há sempre um filme inicial bem fino<sup>15</sup> prévio ao crescimento do filme passivante.

Um dos primeiros trabalhos sobre o mecanismo de reação do estado sólido foi feito em 1936<sup>9</sup>. Esse trabalho descreve um óxido,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formado eletroquimicamente sobre o alumínio em termos de corrente de íons  $\text{Al}^{3+}$  que formam ligações com os íons de oxigênio na superfície do alumínio. Sob temperatura ambiente os íons  $\text{Al}^{3+}$  não possuem apreciável mobilidade das ligações, para que o óxido seja instável é necessário uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Durante a formação da camada de óxido forças de campo s mais altos são provocadas por uma corrente eletrolítica, explicando a mobilidade iônica nas diversas camadas de óxidos formadas. A estrutura peculiar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sugere que a corrente de formação é consequência da condutividade do cátion durante um alto campo.

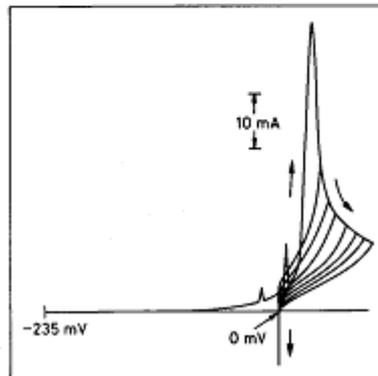
Esse trabalho propõe que os íons de oxigênio estão concentrados no anodo de alumínio, compilados de forma a um empacotamento fechado com alta simetria. Então, consequência do alto campo, íons  $\text{Al}^{3+}$  liberam-se do metal e são atirados à ligação de oxigênio. Assim a ligação de oxigênio cresce aumentando a quantidade de cátions contidos nela. Os íons  $\text{Al}^{3+}$  pulam de um interstício a outro ocupando posições octaédricas e tetraédricas. A energia dos  $\text{Al}^{3+}$ -ions intersticiais, em ambos os casos, de acordo com o tempo que passaram neles, são consideradas as mesmas, não obstante os

cátions estão distribuídos neste óxido em posições octaédricas e tetraédricas. Este quadro explica a estrutura estranha de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (calculada da média dos cátions) e está de acordo com as considerações que estão na base da teoria da condutividade das ligações iônicas em cristais em campos altos.

Esse trabalho já indicava a existência do fenômeno de nucleação<sup>16,17</sup> que apresenta-se como bidimensional (2D), tridimensional (3D), instantânea ou progressiva<sup>18</sup>. No caso de crescimento por estado sólido de filmes semicondutores sobre metais a nucleação se dá pelo crescimento dos núcleos em 3D que se tornam 2D, batem e formam um filme contínuo<sup>16</sup>. Foi desenvolvido uma técnica eletroquímica voltamétrica para poder detectar o fenômeno de nucleação. Na Figura 2.4<sup>16</sup> pode-se ver como se fez a medida de detecção da nucleação 3D. Quando é invertida a varredura em diferentes potenciais durante o pico e a corrente volta por valores maiores, há a detecção dos núcleos 3D, pois o aumento da corrente só pode se dar pelo aumento da área, Figura 2.4 (a). No caso da Figura 2.4(b) a corrente volta com menores valores devido aos núcleos baterem e formarem um filme contínuo, diminuindo a área.



a



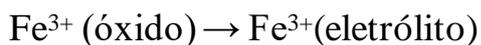
b

**Figura 2.4** - Método voltamétrico para a detecção da nucleação 3D na formação de filmes sobre metais

Em outros trabalhos <sup>19,20,21,22,23</sup> a idéia do mecanismo é desenvolvida, levando a uma melhor interpretação da movimentação dos íons a um alto campo. Na maioria dos trabalhos, é considerado que os filmes crescem em um estado estacionário, em que os fluxos de íons são constantes.

Para um caso de formação de óxido de ferro<sup>20</sup> é descrito o seguinte modelo:

O filme de passivação foi descrito usando resultados de Vetter e Gorn<sup>12</sup> Heusler<sup>13</sup> onde a cinética da reação de corrosão pode ser descrita como:



E da formação do filme



Ambos em relação a interface óxido/solução. O transporte é devido à força provocada pelo alto campo de acordo como o modelo de reação de

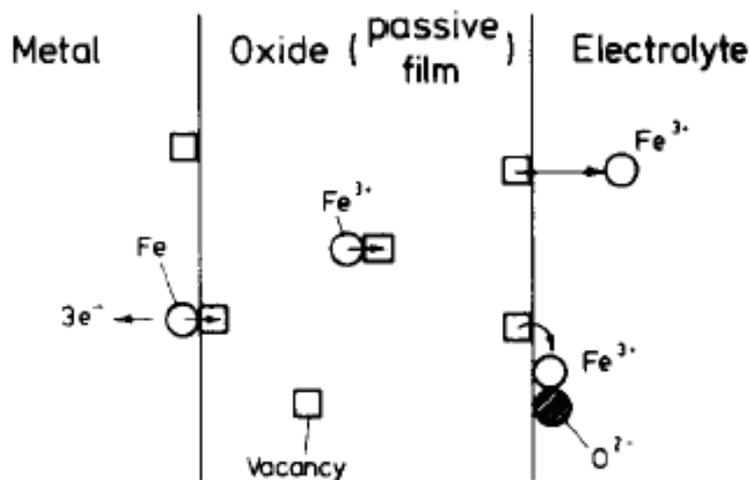
estado sólido. A combinação dos dois modelos, um da interface das reações outro do transporte, e levando em conta as características do ferro, foi descrito no trabalho de R. Kirchheim<sup>24</sup> com as equações abaixo.

$$i = i_0 \exp(BE) \quad \text{with } B = \frac{\alpha ZFs}{RT}$$

$$\text{and } i_0 = kc_v$$

Onde o fator  $i_0$  é proporcional a concentração de espécies móveis ( como para as vacâncias e a constante de proporcionalidade  $k$  )  $ZF$  é a carga das espécies móveis,  $\alpha$  é um parâmetro entre 0 e 1 que descreve a barreira de ativação para o complexo ativado,  $E$  é o campo elétrico dentro do filme,  $R$  e  $T$  são valores usuais. Os valores de  $E$  são sempre em torno de  $5 \times 10^6 \text{ cm V}^{-1}$ .

Esse valor do campo permite explicar o modelo de saltos<sup>17</sup> (Hopping Motion) em que os íons dentro do filme saltam, por defeitos pontuais, na direção do campo. Este mecanismo está mostrado na figura 2.4.



**Figura 2.5** - Mecanismo de cation-vacância para a formação de um filme de passivação

As vacâncias migram em direção à interface metal/filme onde o íon metálico pula para dentro da vacância, criando uma nova vacância dentro do metal. As vacâncias que são acumuladas na interface ficam aderidas, o que pode deformar tanto de forma elástica como plástica o filme passivo.

Um modelo que está sendo desenvolvido por décadas de formação de filmes de passivação em estado estacionário é o Modelo de Defeito Pontual<sup>25</sup> que já passou por diversas etapas.

Para o desenvolvimento deste modelo são assumidas as seguintes premissas:

1. O filme de passivação contém alta concentração de defeitos pontuais ( $V_{M^x}$ ,  $V_O$ ), onde  $x$  é a estequiometria dos óxidos ( $MO_{x/2}$ ).
2. As interfaces metal/filme e filme/solução estão em equilíbrio eletroquímico, ou seja, o trabalho no sistema é nulo.
3. A queda de potencial na interface filme/solução é uma função linear em relação ao potencial aplicado ( $V$ ) e o pH da solução
$$\Phi_{f/s} = \Phi_{f/s}^0 + \alpha V + \beta \text{pH}$$
4. O campo elétrico dentro do filme é constante e independente da espessura do filme.

A premissa 3 reconhece o papel jogado pelos íons  $H^+$  e  $OH^-$  para a determinação das propriedades das interfaces de óxidos em soluções aquosas, e também reconhece o papel desempenhado pelo potencial aplicado na interface que é distribuído em várias componentes. A premissa, feita por Vetter et al<sup>26</sup>, é de extrema importância, onde a queda de potencial entre o filme/solução depende do equilíbrio da água; dos oxigênios entrando nas vacâncias e da quantidade de hidrogênio na superfície, e não do potencial aplicado.

Todos os modelos até agora levam em conta que os filmes crescem ou em estágios estacionários ou quase estacionários, onde as quantidades de defeitos pontuais são constantes durante o crescimento dos mesmos.

Um dos primeiros modelos que considera o crescimento do filme por um estágio transiente é o modelo de Grau de recobrimento variável( $\theta$ )<sup>27</sup> de 1931, desenvolvido primeiro para condições galvanostáticas, foi estendido para condições potencioestáticas<sup>28</sup> ou estendido para a presença de queda de potencial em eletrodo poroso em condições potencioestáticas<sup>29</sup>. Em todos estes tratamentos os filmes crescem em paralelo a superfície do metal em frações  $\theta$  dando origem a um filme sem poros, essa proposta desconsidera o fenômeno de nucleação.

O trabalho de D`Alkaine<sup>30</sup> demonstra a necessidade de se observar os fenômenos de corrosão e de formação de filmes de passivação do ponto de vista de sistemas dinâmicos, devido à possibilidade de geração de múltiplos estados quase-estacionários e levando em conta onde, para uma determinada situação, há só um estado final. O primeiro problema, que foi discutido, está relacionado ao fato que é descrita a corrosão na maioria dos casos como um fenômeno que acontece a uma interface de metal/solução, enquanto esta descrição precisa ser restringida para casos de soluções ácidas ou básicas quando há uma alta taxa de dissolução dos metais e filmes de passivação. Até mesmo sob estas circunstâncias, em muitos casos, a interface pode ser de metal/filme/solução (especialmente para metais não nobres quando, por exemplo, a taxa de dissolução é mais baixa que a taxa de formação de filme).

Não obstante, em princípio a passivação é entendida como ocorrendo pela nucleação dos óxidos que se espalham por toda a superfície do metal, havendo colisões entre estes núcleos formando um filme contínuo. Outro fato é que na maioria dos casos, devido à preparação da superfície do metal, é possível que nas condições iniciais o metal esteja totalmente coberto por pelo menos uma monocamada de filme. Um fato experimental que corrobora esta inferência é que, usando a voltametria com inversão da varredura, no começo do cume, sempre é possível descobrir um fenômeno de nucleação quando o caso estudado for o crescimento de um filme não óxido em um

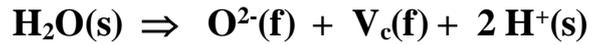
metal (PbSO<sub>4</sub> em Pb, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CuSCN em Cu, em solução de NaSCN, etc.), no entanto, isto nunca é observado quando o filme for um óxido<sup>31</sup>. Esta ausência de nucleação deve ser o resultado de uma formação prévia de pelo menos uma monocamada de óxido, que pode ser construído ao término da preparação da superfície do eletrodo. Deste ponto de vista, a reação do metal deve ser descrita como uma reação de interface (por mecanismo de estado sólido):



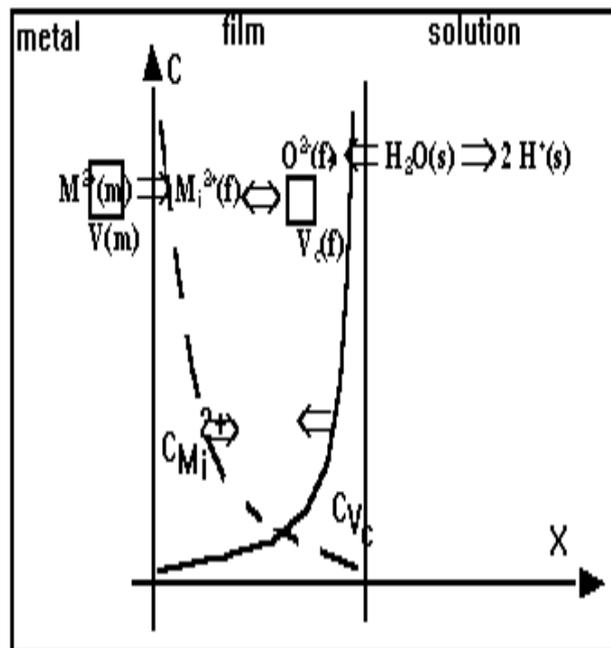
onde  $\mathbf{M^{2+}(m)}$  é um cátion que está ligado dentro do metal e  $\mathbf{V_m(m)}$  é uma vacância na ligação do metal. Nas teorias modernas da física os metais podem ser vistos, de uma maneira simples, por exemplo, debaixo da velha aproximação que considera caroços de íons (o núcleo mais os elétrons não de valência) e elétrons quase-livres (os elétrons de valência) em um campo periódico da ligação iônica. Os elétrons pertencem nesta descrição a orbitais moleculares que são estendidos ao metal inteiro. Uma questão que caracteriza muitas vezes a reação de estado sólido é que esta acontece ao mesmo tempo em lugares diferentes e que as reações parciais que acontecem nestes lugares, de algum modo, se interconectam. Devido à baixa quantidade de defeitos no começo da formação do filme de passivação (considerando que o filme inicial era um velho, a camada de óxido já existente) na interface metal/filme, deve ser descrito o seguinte processo de reação de estado sólido



onde  $\mathbf{M^{2+}_i(f)}$  é um cátion intersticial no filme. Por outro lado, à interface de filme/solução, a reação de pode ser descrito por



onde o  $\text{O}^{2-}(\text{f})$  é um anion em um sítio de ligação do filme e  $\text{V}_\text{c}(\text{f})$  é uma vacância em catódica do filme. Para a análise dos comportamentos das concentrações dos defeitos pontuais foi utilizado o Modelo Ôhmico, que analisa uma só variável apenas, a resistividade iônica do filme. A introdução dos defeitos (intersticiais e vacâncias) e a migração deles, sob a ação do campo existente (devido ao fato que eles podem ser vistos como uma partícula carregada), pode dar origem a reações de recombinação, o que faz variar a resistividade do filme. Então, no processo inicial há um estado transiente, em que as concentrações de defeitos não são as mesmas em todo o filme, o que está esquematizado na Figura 2.6



**Figura 2.6-** Concentração de defeitos na direção X do filme no momento inicial do processo de formação de um filme típico de passivação por mecanismo de estado sólido.

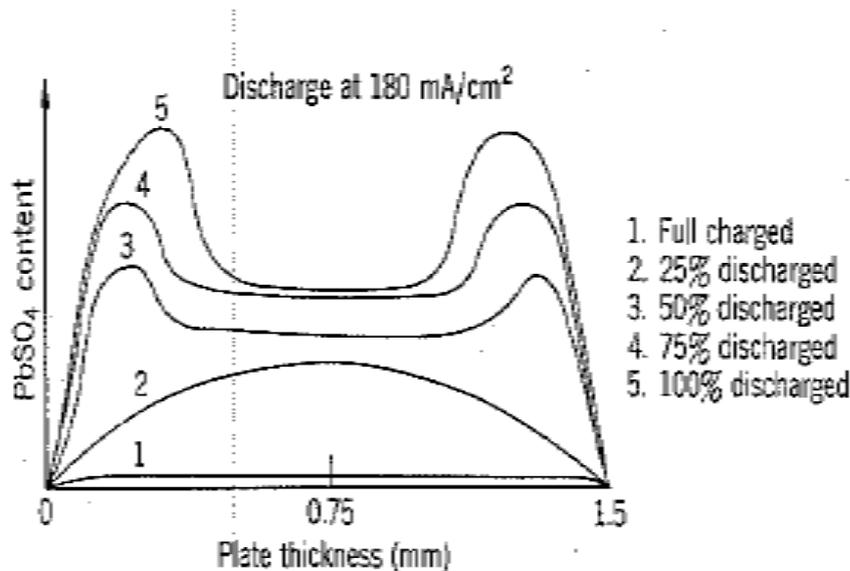
Como é possível observar na Figura 2.6 que a concentração de defeitos pontuais, nos momentos iniciais da reação, são maiores nas interfaces Meta/filme e Filme/solução. Nesta condição, de injeção de defeitos, o filme adquire uma maior condutividade iônica resultando numa menor resistividade do filme. No decorrer do tempo as vacâncias  $V_c$  e  $V_m$  começam a chegar às extremidades opostas de onde foram formadas, gerando uma concentração de defeitos constante com a posição interna no filme - neste estágio dá-se início a recombinação de defeitos, o que leva a um decréscimo da condutividade iônica dentro do filme e um aumento então da resistividade iônica do filme. Esses resultados foram demonstrados com trabalhos voltamétricos<sup>32</sup> potencioestáticos<sup>33</sup> e galvanostáticos<sup>34</sup>.

#### **2.4-Mecanismo de descarga e carga em eletrodos negativos.**

Nesse item se apresentará uma revisão dos mecanismos de carga e descarga em eletrodos negativos porosos, Placas Negativas, e planos de Pb.

##### **2.4.1- Estudos dos mecanismos de descarga em eletrodos negativos porosos: Placas negativas**

Estudo importante por difração de raios-X<sup>35</sup> determinou a quantidade de  $PbSO_4$  dentro da placa negativa em diferentes estágios de descarga com uma densidade de corrente de descarga igual a  $180mA\ cm^{-2}$ : Os estágios escolhidos de descarga foram: Totalmente carregada, 25% , 50%, 75% e 100% descarregada(Figura 2.7).



**Figura 2.7** – Distribuição de  $\text{PbSO}_4$  dentro de uma Placa Negativa quando descarregada com  $180 \text{ mA cm}^{-1}$ , em diferentes estágios de descarga.

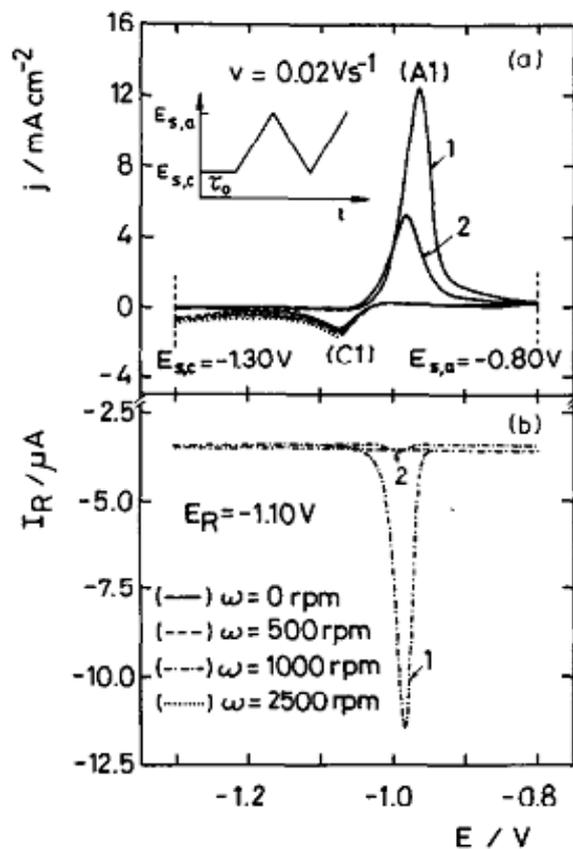
Pode-se observar que no começo da descarga, 25% (2), a quantidade de  $\text{PbSO}_4$  começa a crescer de dentro para fora da placa e logo nos estágios seguintes se espalha para toda a placa se acumulando no final nas extremidades. A primeira questão é que o  $\text{PbSO}_4$  se forma em toda a placa avançando de fora para dentro dos poros fazendo com que mesmo no centro da placa acontece a reação de descarga, dessa forma a grande capacidade é garantida pela grande área eletroquimicamente ativa em toda a placa. O acúmulo nas extremidades é devido a alta densidade de corrente de descarga ( $180 \text{ mA cm}^{-2}$ ) que gera problemas e provavelmente reações paralelas.

#### **2.4.2 - Estudos dos mecanismos de descarga e carga através de eletrodos negativos planos.**

Para dividir os problemas foram feitos estudos de descarga e carga em eletrodos planos de  $\text{Pb}$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , isso permite que se possa entender o mecanismo de formação e redução dos produtos de descarga sem a problemática da alta porosidade.

#### 2.4.2.1- Estudos com eletrodos de anel disco rotatórios negativos.

Para quantificar a quantidade de dissolução dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  no processo de descarga de um eletrodo plano foram feitas medidas de eletrodo anel disco rotatório. Na Figura 2.8 pode-se ver a medida de descarga e carga voltamétrica de anel disco rotatório para o eletrodo plano no sistema  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  5M<sup>36</sup>. Uma primeira constatação são as escalas, pois a densidade de corrente no disco está em  $\text{mA cm}^{-2}$  2.8(a) enquanto no anel está em  $\mu\text{A}$  2.8(b) sem contar a área do eletrodo. Dessa forma, se não se prestar atenção nas escalas, parece que os dois picos, no disco e no anel, são da mesma amplitude o que se torna uma ilusão. O pico de densidade de corrente no disco é de cerca de  $13 \text{ mA cm}^{-2}$  enquanto a corrente no anel é cerca de  $12 \mu\text{A}$ . Calculando do fator de eficiência de coleta dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  dissolvidos,  $N_o$ , usando os valores dos raios dados pelo artigo chegamos a: raio do disco  $r_1 = 4,5 \text{ mm}$ , raio do anel interno  $r_2 = 4,9 \text{ mm}$  e raio do anel externo  $r_3 = 5,3 \text{ mm}$ .



**Figura 2.8** – Perfis voltamétricos do (a) Disco de Pb, (b) Anel de Pb; varredura de  $E_{s,c} = -1,3$  Volts e  $E_{s,s} = 0,8$  Volts,  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M ; rotação  $0 < \omega < 2500$  rpm

$$N_0 = \frac{i_R}{i_D}$$

$$i_R = i_D \frac{(r_3^3 - r_2^3)^{2/3}}{r_1^2}$$

O valor calculado é  $N_0 = 0,398$ , no artigo o autor chega ao valor de  $N_0 = 0,2$ . Faremos então os cálculos para as densidades de correntes que deveria ser observada, se houvesse dissolução importante, no anel  $i_R$  para esses dois valores de  $N_0$ . (a)  $N_0$  do artigo e (b)  $N_0$  calculado pelos  $r_1, r_2, r_3$  do artigo

a) utilizando a  $i_D$ , (densidade de corrente no disco no pico voltamétrico Figura 2.8)

densidade de corrente de pico estimada no anel,  $i_{R,p} = 13 \text{ mA cm}^{-2} * 0,2 = 2,6 \text{ mA/cm}^{-2}$

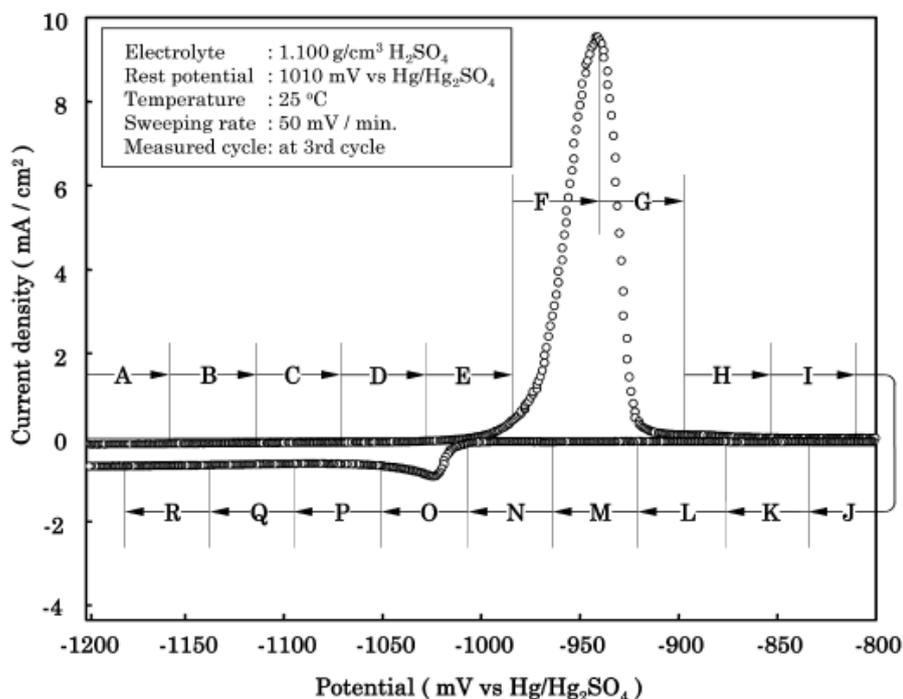
b)  $i_{R,p} = 13 \text{ mA/cm}^{-2} * 0,398 = 5,17 \text{ mA cm}^{-2}$

Contudo o que é observado  $i_{R,p}$ (na voltametria) = 0,012 mA(sem contar a área) cerca de 0,5% da corrente que deveria dar pela teoria do anel disco rotatório. Dessa análise pode-se afirmar, diferente do que afirma o autor, que praticamente não há dissolução no processo de crescimento voltamétrico do  $\text{PbSO}_4$  sobre Pb em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M. A pouca dissolução, 0,5%, observada é devido ao fenômeno de nucleação, por isso é observada no início do pico voltamétrico.

#### **2.4.2.2- Estudos morfológicos por MEV e AFM *in situ* eletrodos negativos planos.**

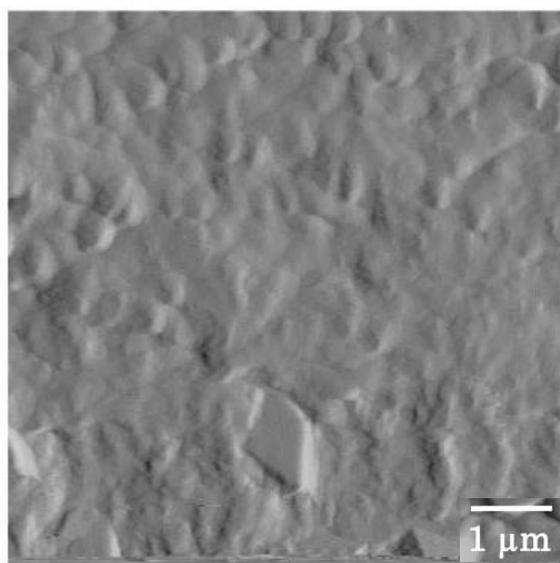
Nesse item buscaremos tratar das medidas de morfologia do produto de descarga no eletrodo plano negativo, filme de  $\text{PbSO}_4$ , tendo em conta as contradições entre as medidas de AFM *in situ* e MEV *ex situ*.

A Figura 2.9 mostra uma voltametria de descarga e carga de um eletrodo negativo com  $v = 50 \text{ mV min}^{-1}$ , cada letra maiúscula representa uma região das medidas de AFM *in situ*. Para cada medida de AFM esperou-se no potencial de cada letra por 2 minutos. A densidade de carga de descarga, calculada através do pico voltamétrico, é igual a,  $q_{a,T} = 625 \text{ mC cm}^{-2}$ .



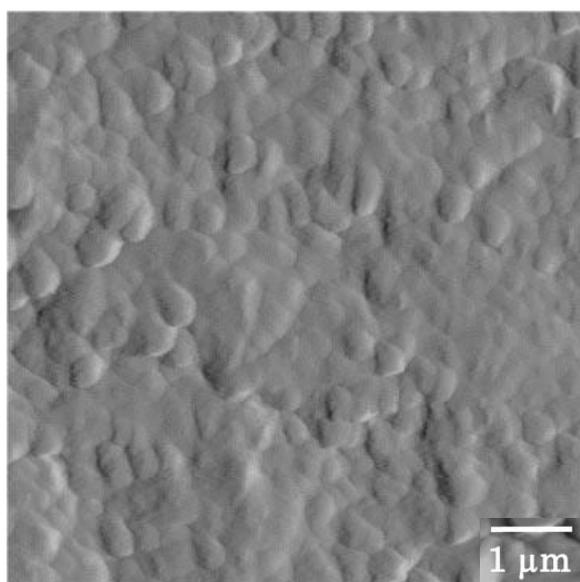
**Figura 2.9** - Voltametria de descarga e carga um eletrodo de negativo plano, em cada letra se fez medida de AFM *in situ*, tempo de medida 2'.

Na Figura 2.10 pode-se observar a medida de AFM *in situ* no potencial da letra F, até o pico voltamétrico. É bem nítido que há uma estrutura contínua sem cristais que mantém a rugosidade do Pb inicial(Figura 2.11), em que até o pico o filme de PbSO<sub>4</sub>, que já nucleou<sup>37</sup> e está formado por toda a superfície, ainda mais em baixa velocidade de varredura(0,8 mV s<sup>-1</sup>).



F ; -983 to -940 mV

**Figura 2.10** – Medida de AFM *in situ* relativa a região de potenciais da letra F da Figura 2.9



A ; -1200 to -1157 mV

**Figura 2.11** – Medida de AFM *in situ* relativa a região de potenciais da letra A da Figura 2.10

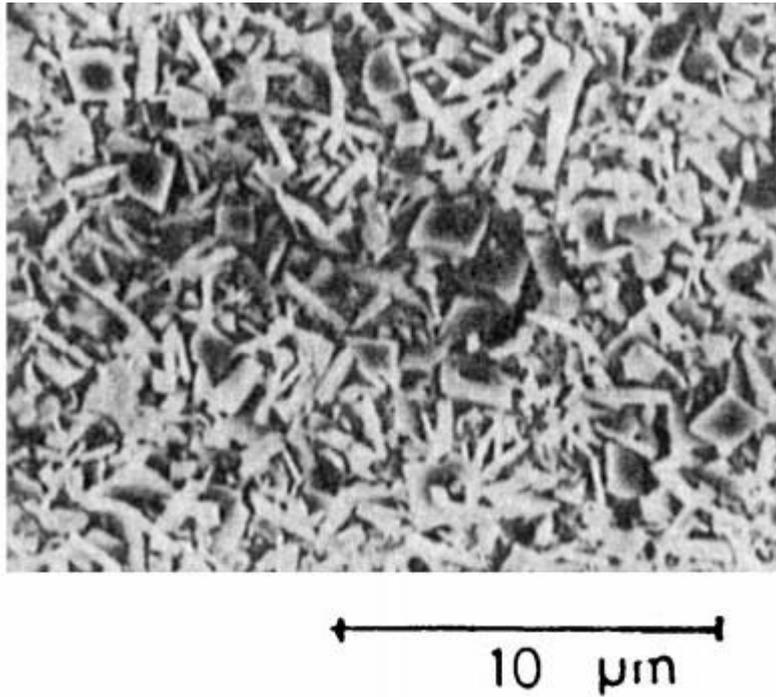
Na Figura 2.12 pode-se ver outra medida de AFM *in situ* do produto de descarga do eletrodo negativo em maior ampliação<sup>38</sup>.



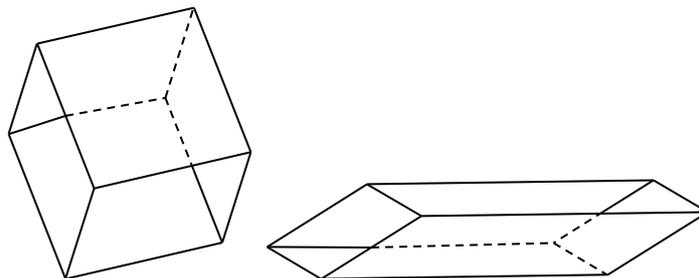
**Figura 2.12** – Medida de AFM *in situ* relativa a descarga voltamétrica de um eletrodo plano negativo a  $v= 1 \text{ mV min}^{-1}$

Novamente o filme de  $\text{PbSO}_4$  se revela contínuo com uma certa rugosidade como se começa-se o fenômeno de dirupção parcial.

Já na Figura 2.13 pode-se ver uma microscopia de MEV *ex situ* também do produto de descarga voltamétrica do eletrodo negativo plano. Há uma total contradição com a medida *in situ*, aparecem cristais da ordem de 1-3  $\mu\text{m}$  de longitude, se considerarmos suas dimensões como na Figura 2.14, podem possuir um volume de até 4  $\mu\text{m}^3$ . Se fizemos os cálculos de quanto se necessitaria de carga para a formação desses cristais, chegamos ao valor de 10  $\text{C cm}^{-2}$ . Carga essa que não corresponde ao crescimento voltamétrico do  $\text{PbSO}_4$  que nesse caso foi de 160  $\text{mC cm}^{-2}$ .

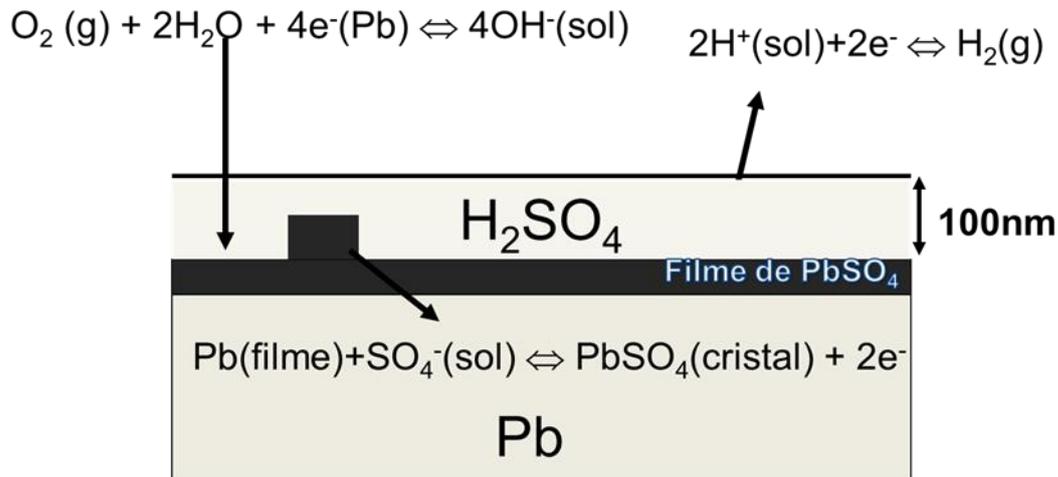


**Figura 2.13** – Medida de MEV *ex situ* do eletrodo negativo após descarga voltamétrica a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 2.14** – Dimensões dos cristais observados na Figura 2.13

Uma possível hipótese é que esses cristais cresceram durante a retirada do eletrodo da solução quando a espessura da camada de solução chega a ser da ordem dos 100nm, nessas condições a densidade de corrente catódica de corrosão devido a reação de oxigênio chega a valores de  $i_c = 20 \text{ A cm}^{-2}$ . Um esquema dessas reações de corrosão está desenhada na Figura 2.15.



$$\sum i_c = \sum i_a \sim 20 \text{ A.cm}^{-2} \quad \text{para } q_{a, \text{PbSO}_4} \sim 20 \text{ C.cm}^{-2}$$

**Figura 2.15-** Esquema de reações de corrosão atmosférica sobre o Pb durante a retirada do eletrodo da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 2.4.2.3- Proposta da literatura de mecanismo dissolução-precipitação para eletrodos negativos planos.

#### 2.4.2.3.1 - Mecanismo de dissolução-precipitação para a descarga de eletrodos negativos planos

Pelo mecanismo dissolução-precipitação o produto de descarga do eletrodo negativos é o  $\text{PbSO}_4$  que é formado por etapas. A primeira seria pela dissolução dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se acumularia na superfície do eletrodo negativo até atingir um estado de supersaturação. Atingido este estágio, a segunda etapa seria a formação de cristais de  $\text{PbSO}_4$  na superfície do eletrodo, devido à reação entre os cátions  $\text{Pb}^{2+}$  e os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Para a

formação dos cristais a acumulação de íons na interface geraria a formação de uma estrutura coloidal, que devido a sua instabilidade cristalizaria formando cristais de  $\text{PbSO}_4$  por toda a superfície do eletrodo. Estes cristais seriam de forma geométrica tipo cúbica que seria atribuída, devido a fotos de Microscopia de varredura após crescimento voltamétrico de filme de  $\text{PbSO}_4$ , em eletrodos planos de  $\text{Pb}$ <sup>39</sup>, o que definimos como produto de corrosão atmosférica.

Nesta superfície, de cristais, haveria entre os mesmos espaços onde os íons  $\text{Pb}^{2+}$  possam se difundir, cristalizando em volta dos núcleos de  $\text{PbSO}_4$ , para que estes núcleos cresçam, batam entre si e formem um filme de passivação de  $\text{PbSO}_4$ . Desta forma essa reação seria descrita nesta etapa em três processos: a dissolução dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ , a difusão dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  entre os dos núcleos (cristais de  $\text{PbSO}_4$ ) e a cristalização do filme, que diminui a concentração dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  em comparação ao instante inicial da reação<sup>40</sup>

#### **2.4.2.3.2 -Mecanismo de dissolução-precipitação para a carga para o eletrodo negativo plano**

Para a carga do eletrodo negativo pelo mecanismo de dissolução-precipitação a reação agora é a redução catódica do filme de  $\text{PbSO}_4$ , produto de descarga, a  $\text{Pb}$ . De acordo com este mecanismo a primeira etapa da redução é a dissolução dos íons de  $\text{Pb}^{2+}$  provenientes agora do filme de  $\text{PbSO}_4$  entre os cristais de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{Pb}$ . Devido a corrente catódica estes íons

se recristalizariam como Pb em uma reação que muda de área com o tempo avançando da interface Metal/filme para a direção da solução até que todos os cristais seriam recuperados a Pb.

De acordo em esta interpretação tanto a carga como a descarga seriam dependentes do coeficiente de difusão dos íons de Pb na solução de ácido sulfúrico<sup>41</sup>. Uma questão que é pouco explicada pelo mecanismo de dissolução precipitação é que diferentes densidades de corrente na descarga formam filmes de diferentes morfologias como se o filme de PbSO<sub>4</sub> se comportasse de diferentes formas dependendo do fluxo de corrente usado para formá-lo, neste modelo somente se discute que quanto mais baixas as densidades de correntes maiores seriam os cristais de PbSO<sub>4</sub> **Erro!**  
**Indicador não definido..**

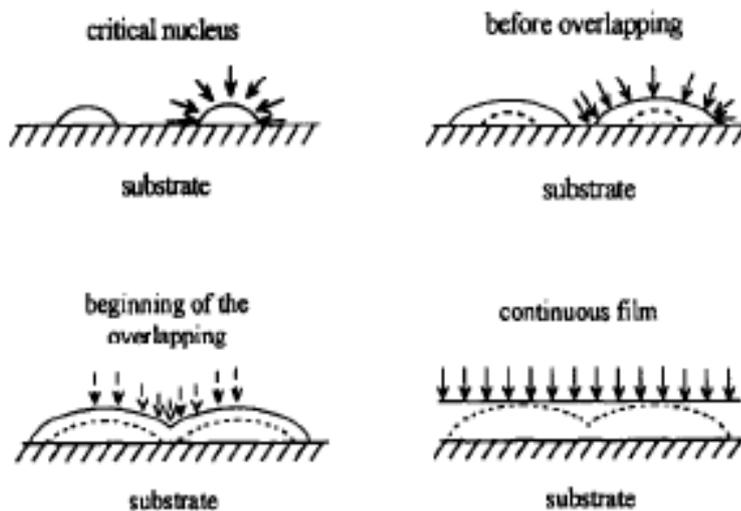
#### **2.4.2.4- Proposta da literatura de mecanismo de reação de estado sólido com dirupção e recristalização para eletrodo negativo plano**

##### **2.4.2.4.1- Proposta da literatura de mecanismo de descarga por reação de estado sólido para eletrodo negativo plano**

Através do modelo de mecanismo de estado sólido com dirupção e recristalização uma interpretação por mecanismo de estado sólido foi desenvolvida para a descarga do eletrodo negativo plano, que decorre da não

dissolução dos íons  $Pb^{2+}$  no processo de descarga devido a baixa solubilidade dos íons  $Pb^{2+}$  em  $H_2SO_4$ , em torno de  $10^{-5}M$  <sup>42</sup>.

De acordo com este modelo a passagem de corrente se dá pela movimentação dos íons para a formação do filme de  $PbSO_4$ , de acordo com a orientação do campo elétrico na superfície do eletrodo negativo, os íons  $Pb^{2+}$  vão em direção a solução e os íons  $SO_4^{2-}$  em direção da superfície do metal. Forma-se então núcleos críticos de três dimensões 3D de  $PbSO_4$  em toda superfície do eletrodo negativo. Como a corrente tende a ir a regiões de menor resistência, as linhas de corrente vão para as bordas dos núcleos fazendo com que estes alarguem e posteriormente batam formando um filme contínuo de duas dimensões 2D<sup>43</sup>)Figura 2.16<sup>44</sup>.



**Figura 2.16-** Esquema de nucleação 3D e posterior transformação a núcleos 2D do crescimento do  $PbSO_4$  sobre  $Pb$  em  $H_2SO_4$ .

Este filme formado em princípio se comporta como um filme ultrafino<sup>45</sup>, onde não existe gradiente de concentração de defeitos, pois os

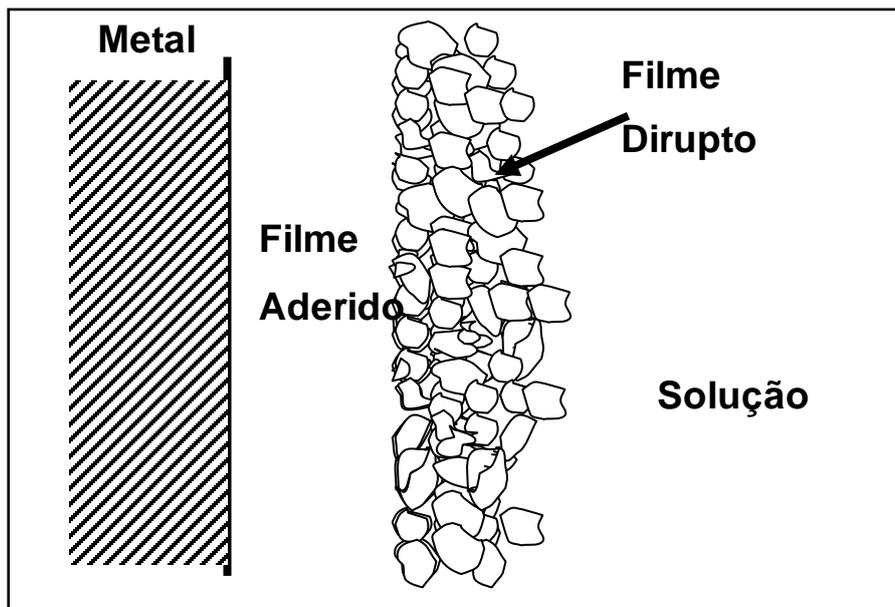
defeitos colapsam nas interfaces devido às poucas camadas de espessura. Conseqüência deste comportamento, este filme ultrafino possui alta resistividade iônica por causa da baixa concentração de defeitos. Neste estágio o crescimento do filme se dá pela entrada de íons  $Pb^{2+}$  em posições intersticiais do filme, gerando uma vacância no metal na interface metal/filme, e a entrada dos íons  $SO_4^-$  na interface filme/solução gerando no filme uma vacância cátion-ionica, para garantir a correspondência dos sítios na rede. O filme cresce e começa a haver um gradiente de concentração de defeitos nas interfaces, metal intersticial na interface metal/filme e vacâncias anion-ionica na interface filme/solução<sup>30</sup>. Nesta situação o filme adquire uma maior condutividade iônica devido a existência de um gradiente de concentração de defeitos interno.

Nesse processo os defeitos migram para as extremidades opostas, devido ao campo, a que foram formados gerando o fenômeno de recombinação de defeitos, no caso os  $Pb^{2+}$  recombinao com as vacâncias cátion-ionicas, o que gera novamente um decréscimo no gradiente de concentração de defeitos, assim um aumento na resistividade iônica do filme,  $\rho_f$ . Por fim os defeitos chegam às extremidades opostas a que foram formados e os  $Pb^{2+}$  entram no filme na vacância cation-ionica, os íons  $SO_4^-$  entram tanto na interface filme/solução formando uma nova vacância cátion-ionica e também na direção do metal na interface Metal/filme na vacância metálica formada com a movimentação dos íons  $Pb^{2+}$ <sup>46</sup>.

#### **2.4.2.4.2- Proposta da literatura de mecanismo de carga por reação de estado sólido para eletrodo negativo plano**

##### **2.4.2.4.2.1 -A dirupção parcial do filme de $\text{PbSO}_4$**

O conceito de dirupção é o de ruptura parcial de uma fase em partículas muito pequenas, que podem ser nanométricas. Segundo esse conceito, o problema da dirupção pode aparecer em filmes formados por poucas monocamadas. Esse fenômeno pode estar relacionado à interrupção do campo elétrico de formação do filme (galvanostático, potenciostático ou voltamétrico), devido a algum tipo de memória no filme ou da diminuição do campo elétrico dentro do filme na redução. Esse fenômeno é detectado nas Baterias Chumbo-Ácido fazendo com que o processo de formação e redução sejam parcialmente irreversíveis. Desta forma os filmes podem sofrer dirupção parcial que dá origem a partículas que formam um filme externo e uma camada de filme inteiriço aderido sobre a superfície do metal<sup>47</sup>, Figura 2.17

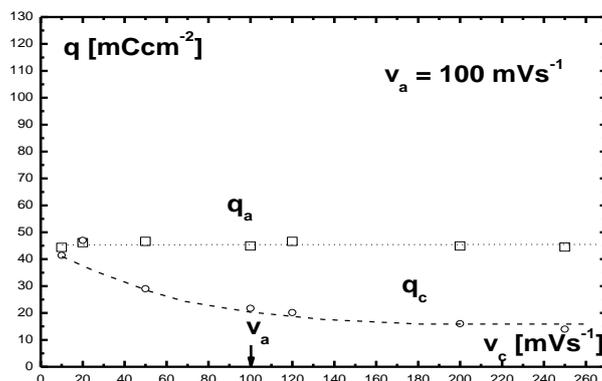


**Figura 2.17** - Esquema de representação da dirupção parcial de filme de passivação com uma parte do filme aderido no metal.

No caso do  $\text{PbSO}_4$  crescido sobre  $\text{Pb}$ , a força dirruptiva é a diferença dos volume molares parciais<sup>48</sup>. No caso do  $\text{Pb}$ , o seu volume parcial molar é cerca de  $18,26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , já no caso do filme de  $\text{PbSO}_4$  seu volume molar parcial é cerca de  $48,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  de  $\text{Pb}$ . De alguma forma depois do crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  o campo não pode mais estabilizar o filme que sofre o processo de dirupção parcial e um parte continua colada devido a força de eletrostrição<sup>49</sup>, sendo que essa camada pode ser recuperada pela ação do campo.

A Figura 2.18 mostra diferentes densidades de carga voltamétricas anódicas e catódicas em diferentes velocidade de varredura catódicas para a redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  crescido sobre  $\text{Pb}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Há sempre uma carga anódica que não se recupera na varredura catódica, que é mais recuperada em velocidades menores, tendendo a ser totalmente recuperada quando  $v_c$  tende a zero. Essa é uma demonstração que na redução uma

quantidade do filme não é reduzido pela ação do campo mais sim por dissolução precipitação, sendo esse o filme dirupto.



**Figura 2.18**-Densidade de carga anódica voltamétrica ( $q_a$ ) de formação do  $PbSO_4$  e densidade de carga catódica( $q_c$ ) versus velocidade de varredura catódica  $v_c$ ,  $v_a$  sempre constante e igual  $100\text{ mV s}^{-1}$

#### 2.4.2.4.2.3 - Mecanismo estado sólido com dirupção e recristalização para a carga em eletrodos planos negativos.

No processo de carga a recuperação do Pb se dá por dois mecanismos, o de estado sólido e por dissolução precipitação, isso porque o filme sofre o fenômeno de dirupção. O filme aderido ao metal é eliminado por mecanismo de estado sólido devido a possibilidade da movimentação dos íons pela ação de um campo elétrico, proveniente da aplicação da corrente catódica. Já o filme dirupto é eliminado por dissolução precipitação, os íons  $Pb^{2+}$  são dissolvidos entre as partículas diruptas devido a grande superfície ativa no filme dirupto, forma-se um gradiente de concentração de íons  $Pb^{2+}$  entre o filme dirupto e a superfície do metal o que gera difusão em direção a superfície do metal para assim precipitarem em forma de Pb. Para este

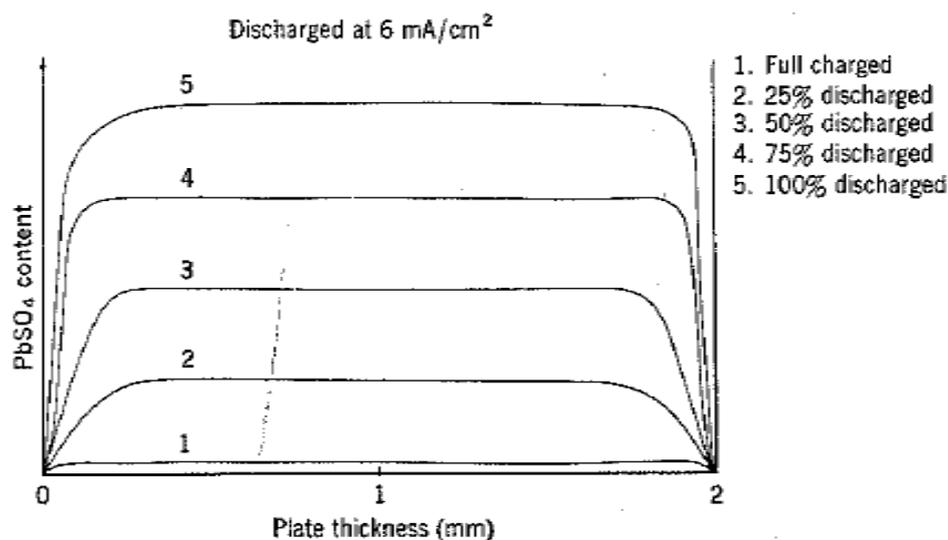
processo é sempre necessário manter o sistema polarizado por um determinado tempo até que seja recuperado todo o filme dirupto em material ativo.

## 2.5 - Mecanismo de descarga e carga em eletrodos positivos.

Nesse item se apresentará uma revisão dos mecanismos de descarga em eletrodos positivos porosos, Placas Positivas, e planos de  $\text{PbO}_2$ .

### 2.5.1- Estudos dos mecanismos de descarga em eletrodos positivos porosos: Placas Positivas

O estudo de raios X, também apresentados para a placa negativa, determinou a quantidade de  $\text{PbSO}_4$  formado para a placa positiva<sup>35</sup> em diferentes estágios de descarga, com uma densidade de corrente de descarga bem menor que no experimento com Placas Negativas,  $6 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 2.19).



**Figura 2.19** – Distribuição de  $\text{PbSO}_4$  dentro de uma Placa Positiva quando descarregada com  $6 \text{ mA cm}^{-2}$ , em diferentes estágios de descarga.

É nítido que a quantidade de  $\text{PbSO}_4$  formado, depois dos diferentes estágios de descarga, é igual em toda a placa, sem acúmulos nas extremidades. Provavelmente esse comportamento quase constante (diferente da placa negativa), pois há uma queda nas bordas, é devido a descarga ser feita em uma quantidade de corrente baixa suficiente para garantir a homogeneização na placa. Isso mostra que o produto de descarga se forma na placa positiva por toda a placa e avança de fora para dentro dos poros (macroporos e microporos).

Um trabalho mais recente<sup>44</sup> mostra que a formação do  $\text{PbSO}_4$  se daria depois da descarga eletroquímica, pois na descarga se formaria algum outro produto, não o  $\text{PbSO}_4$ . Somente em um estágio final esse produto reagiria quimicamente com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formando o  $\text{PbSO}_4$ , detectado nas medidas de raio X. A reação de descarga eletroquímica aconteceria por mecanismo de reação zonal de fora para dentro dos microporos como uma fenda de reação, onde após a sua passagem já se começaria a formar o  $\text{PbSO}_4$ .

### **2.5.2 – Estudos dos mecanismos de descarga através de eletrodos planos positivos.**

Para dividir os problemas foram feitos estudos de descarga e carga em eletrodos planos de  $\text{PbO}_2$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , isso permite que se possa entender o mecanismo de formação dos produtos de descarga sem a problemática da alta porosidade.

#### **2.5.2.1- Estudos com eletrodos de anel disco rotatórios positivos.**

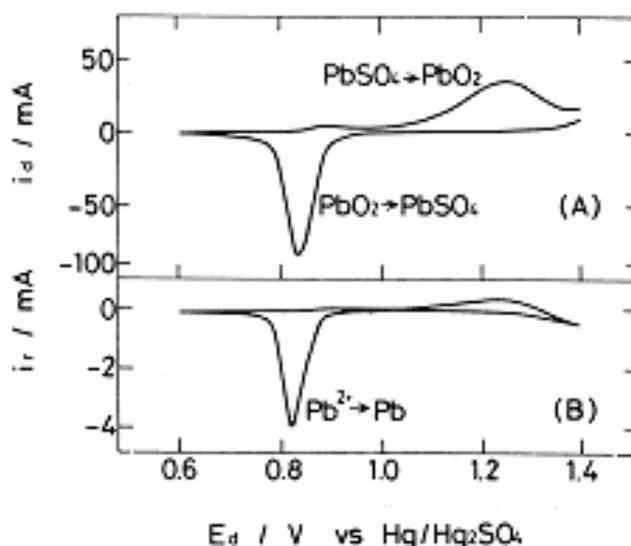
Na Figura 2.20 estão mostrados os perfis voltamétricos no disco e no anel de um eletrodo positivo,  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, em uma medida de Anel Disco Rotatório de descarga e carga<sup>50</sup>. Da mesma forma que no eletrodo

negativo há uma ilusão devido as diferenças nas escalas do disco (até 100 mA)(a) e do anel(b)(até 5 mA). Para calcular a densidade de corrente esperada no anel a partir da corrente no disco usou-se o valor de  $N_0$  do autor ( $N_0 = 0,18$ )

Dessa forma

$$i_{R,p} = 100 \text{ mA} * 0,18 = 18 \text{ mA}$$

O valor da corrente no pico no anel é 4,5 vezes maior da observada na voltametria, 4 mA, ou seja há uma dissolução somente de cerca de 25%. Dessa forma a maior parte da descarga do eletrodo positivo não pode ser por mecanismo de dissolução precipitação, havendo uma dissolução somente no início da descarga, 25%.



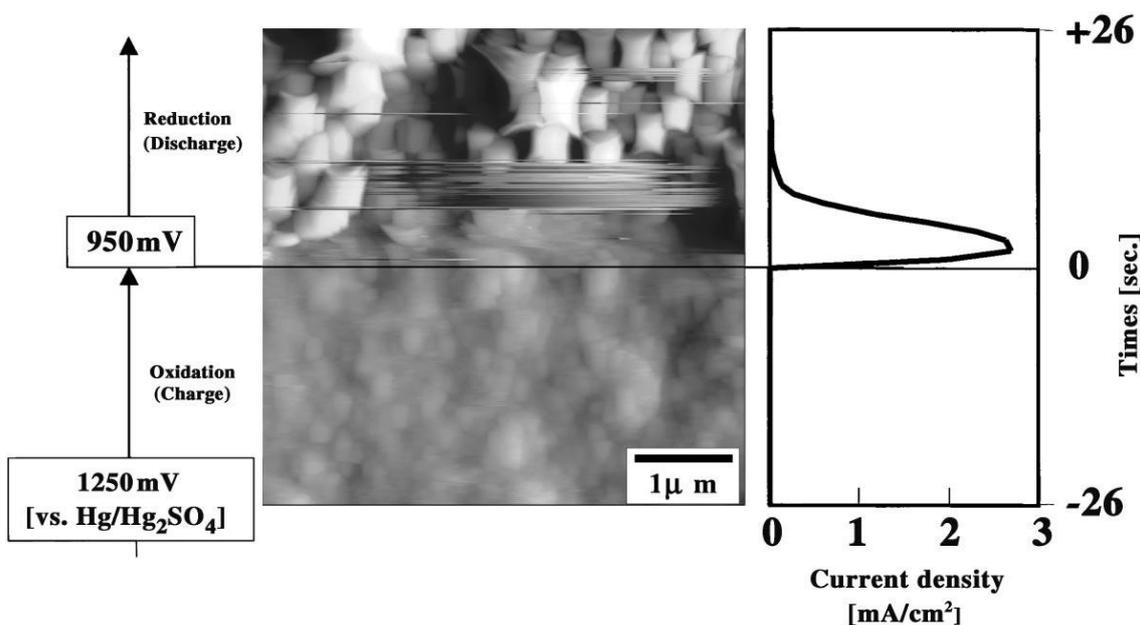
**Figura 2.20**– Perfis voltamétricos do (a) Disco de  $PbO_2$ , (b) Anel de  $Pb$ ; varredura de  $E_i = 1,4$  Volts e  $E_{\lambda} = 0,6$  Volts,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; solução  $H_2SO_4$  5M ; rotação  $0 < \omega < 2500 \text{ rpm}$

#### 4.5.2.2- Estudos morfológicos por MEV e AFM *in situ* eletrodos positivos

Neste item mostraremos medidas da literatura de observação *ex situ* e *in situ* dos produtos da descarga de eletrodos planos positivos. Mostraremos

que as medidas *ex situ* devem levar em conta os artefatos que se formam durante a retirada do eletrodo da solução que não correspondem a morfologia dos filmes formados voltametricamente.

A Figura 4.21 mostra uma medida voltamétrica/potenciostática de AFM *in situ*<sup>51</sup> da descarga de um eletrodo positivo em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M. Essa medida para a observação por AFM se esperou 10min nos potenciais;1250 mV e 950mV. Em 1250mV o que vemos é o eletrodo de PbO<sub>2</sub> com uma alta rugosidade que varrido até 950mV com  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  praticamente não muda sua morfologia, e dá um pico de  $3 \text{ mA cm}^{-2}$ , uma densidade de carga na ordem de  $20 \text{ mC cm}^{-2}$ , cerca de 40 monocamadas. Somente vão aparecer as estruturas da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$  após os 10 minutos potenciostático em 950 mV, potencial de pico.

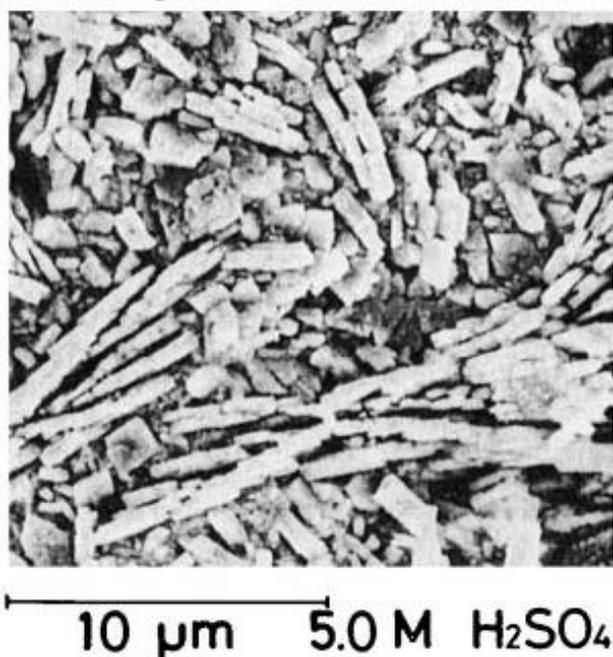


**Figura 2.21** – Imagem de AFM *in situ* do eletrodo positivo e sua redução voltamétrica;  $E_i=1,25 \text{ Volts}$  t de espera 10 mim;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\lambda-} = 0,950 \text{ Volts}$  t de espera 10mim;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M; REF: Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

O que observamos durante o pico voltametrico é o crescimento de um filme de espessura nanométrica não possível de observação nessa escala por AFM,

e somente vão aparecer estruturas depois do 10 minutos no potencial de pico, em cima do filme crescido voltametricamente.

A Figura 4.22 mostra uma medida de MEV *ex situ* da literatura<sup>52</sup> de um eletrodo de PbO<sub>2</sub> que foi descarregado galvanostaticamente,  $i_d=2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , não foi possível calcular do trabalho a quantidade de descarga, mas dados nossos mostram que é da ordem de  $50 \text{ mC cm}^{-2}$ (ver item 5.2.1).

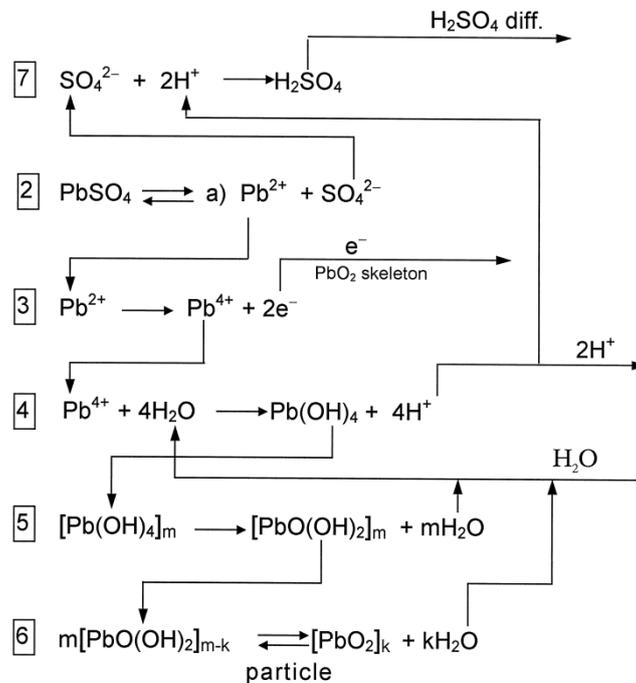


**Figura 2.22** - Medida de MEV após a descarga galvanostática de um eletrodo positivo,  $i_d = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M.

Os cristais observados nessa microscopia são da ordem de 5-10  $\mu\text{m}$  de longitude, o que dá uma densidade de descarga (calculada através do volume dos cristais por  $\text{cm}^2$ ) de mais de  $100 \text{ C cm}^{-2}$ . Esses cristais não correspondem ao produto de descarga do eletrodo de PbO<sub>2</sub>, correspondem a um artefato crescido quando se corta a polarização e se retira do eletrodo da solução ácida. Por fim não são correspondentes as medidas de AFM *in situ* e MEV *ex situ* o que deve ser resolvido.

### 2.5.2.3 - Mecanismo de dissolução-precipitação para a descarga de eletrodos positivos planos

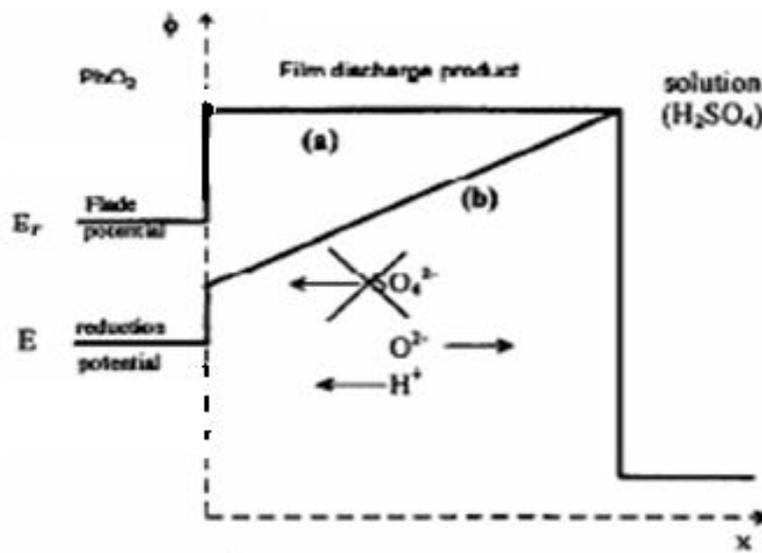
O mecanismo de dissolução precipitação para o eletrodo positivo plano<sup>53</sup> acompanha a mesma lógica da proposta para o eletrodo negativo, contudo a dissolução dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  agora são provenientes do  $\text{PbO}_2$ , para a formação do filme de  $\text{PbSO}_4$ . Para o processo, a carga de precipitação oxidativa ao invés de ser do  $\text{Pb}$ , como no eletrodo negativo, agora é do  $\text{PbO}_2$  que é precipitado. É aceito por esse mecanismo a formação de intermediários (Figura 4.23) que também acompanha a idéia que o  $\text{PbSO}_4$  não é formado diretamente durante a descarga eletroquímica.



**Figura 2.23-** Esquema da proposta de mecanismo de dissolução precipitação na descarga do eletrodo positivo.

### 2.5.2.3.1 - Mecanismo estado sólido para a descarga em eletrodos positivos.

Na proposta de mecanismo de estado sólido com dirupção e recristalização o primeiro produto de descarga é o PbO devido a impossibilidade do  $\text{SO}_4^-$  se mover na direção do  $\text{PbO}_2$  devida a orientação da ação do campo, produzido por uma corrente catódica<sup>54</sup>.



**Figura 2.24-** Esquema da movimentação dos íons no mecanismo de estado sólido na descarga do eletrodo positivo.

Devido a porosidade das placas positivas e negativas, que já foi discutido, através da reação zonal o filme de PbO é transformado quimicamente a  $\text{PbSO}_4$ . Isso devido que as linhas de corrente tendem a ir adentro dos poros procurando áreas de menor resistência, deixando de incidir sobre o PbO que acaba de ser formado, desta forma ocorrendo a reação

química de formação do  $\text{PbSO}_4$ , pois o  $\text{PbO}$  é instável em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Como o volume molar do  $\text{PbSO}_4$  é o dobro do  $\text{PbO}$  o filme de sulfato poderia sofrer ruptura e recristalização que seria a última fase para a formação do produto de descarga na placa positiva, proposta que deve ser ainda comprovada experimentalmente<sup>55</sup>. Já o estudo da oxidação do filme de  $\text{PbSO}_4$  para a recuperação do material ativo ainda é muito pouco conhecido, que é um dos objetos deste projeto.

### 3- Os Objetivos da Tese

O primeiro objetivo da tese é comprovar que os produtos das descargas e seus mecanismos são realmente diferentes nas Placas Negativas e positivas das baterias de chumbo ácido. Para isso se utilizarão técnicas eletroquímicas e analíticas (Raman e EDX) em eletrodos planos positivos e negativos e compará-los com dados da literatura de placas negativas e positivas da bateria de chumbo ácido.

Estudar-se-á a morfologia do produto de descarga do eletrodo plano negativo com técnica de MEV FEG *ex-situ*, tentando inibir os processos de corrosão atmosférica, e que esse possa corresponder as medidas de AFM *in situ*.

Considerando o produto de descarga do eletrodo plano negativo crescido por reação de estado sólido, se aplicará modelo quantitativo de resistividade variável em medidas voltamétricas reproduzíveis para detectar como os parâmetros de resistividade iônica específica variam durante o pico voltamétrico. Ainda se aplicará a relação de Tafel da interface  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  podendo quantificar  $E_F$ ,  $\alpha$  e  $i^0$  e se analisarão esses parâmetros. Através

desses dados se buscará propor um mecanismo de estado sólido por injeção e recombinação de defeitos para o crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre  $\text{Pb}$ .

Para o estudo do mecanismo de carga do eletrodo plano negativo se partirá de medidas voltamétricas reproduzíveis de redução sempre crescendo o mesmo filme de  $\text{PbSO}_4$ . Através dessas medidas se tentará aplicar a relação de Tafel para determinar seus parâmetros e se possível determinar a resistividade iônica específica durante a voltametria. Se for possível, através dessa interpretação, se tentará propor um mecanismo de redução do filme de  $\text{PbSO}_4$  por movimentação e colapsos dos defeitos pontuais.

Para o estudo desses mecanismos nos eletrodos positivos se aprimorará o eletrodo plano positivo de  $\text{PbO}_2$  e se possível o tornar reproduzível.

Se estudará a morfologia do eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$  *ex situ* através de MEV FEG tentando observar a superfície sem produtos de corrosão atmosférica, buscando corresponder as medidas de AFM *in situ*.

Se caracterizará o produto de descarga do eletrodo plano positivo através de medidas eletroquímicas, EDX superficial de espectroscopia Raman superficial.

Se for possível a obtenção de um eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$  reproduzível voltametricamente se aplicará os modelos de reação de estado sólido para poder obter a relação de Tafel para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$ , e assim obter o valor de seus parâmetros. Através de todos os dados, tanto eletroquímicos como analíticos, tentará propor um mecanismo de estado sólido para a descarga do eletrodo positivo.

## **4- Materiais e Métodos Experimentais**

O capítulo de materiais e métodos está escrita de forma a ajudar a que todos possam entender e reproduzir os experimentos e apresentar uma lógica para ajudar na leitura da tese. Os métodos experimentais são detalhados, pois são importantes para o entendimento dos resultados. Dada a forma da tese, estão divididos em métodos experimentais para eletrodos negativos e positivos.

### **4.1- Materiais**

#### **4.1.1- Eletrodos de Pb**

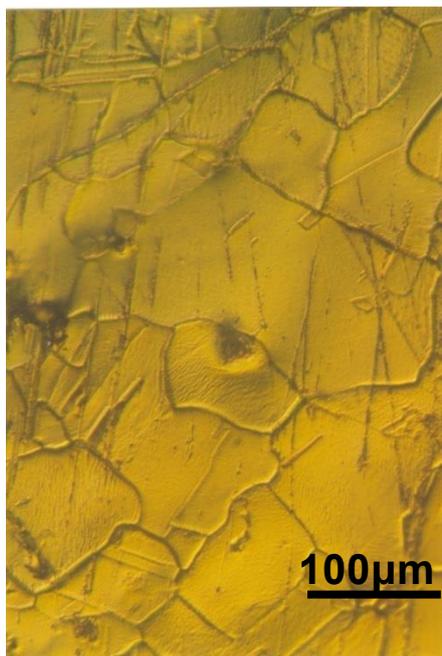
O Pb 99,98% utilizado foi produzido pela Tamarana Metais LTDA, produtora nacional de Pb purificado e reciclado, suas respostas eletroquímicas são equivalentes as de origem Aldrich 99,99%. A discussão com a empresa possibilitou obter Pb de diversos tamanhos para fazer os diversos eletrodos utilizados nos mais diferentes experimentos durante a tese.

Na Figura 4.1 está mostrada uma foto de um sistema típico para tratamento térmico do Pb para garantir um eletrodo com homogeneização dos grãos. Durante a fabricação de uma peça cilíndrica de Pb, por tratamento térmico, há na solidificação a formação de uma estrutura bruta de fusão com orientação dos grãos de fora para dentro da peça fabricada devido ao resfriamento acontecer de fora para dentro. Essa orientação dos grãos não permite um eficiente estudo eletroquímico pois interfere nos resultados. É importante então o tratamento térmico prévio da peça para a recristalização dos grãos.



**Figura 4.1-** Cilindro de Pb 99,98% dentro de uma cápsula de vidro fechada á vácuo, sistema colocado dentro de uma estufa a 80° C por 11 dias.

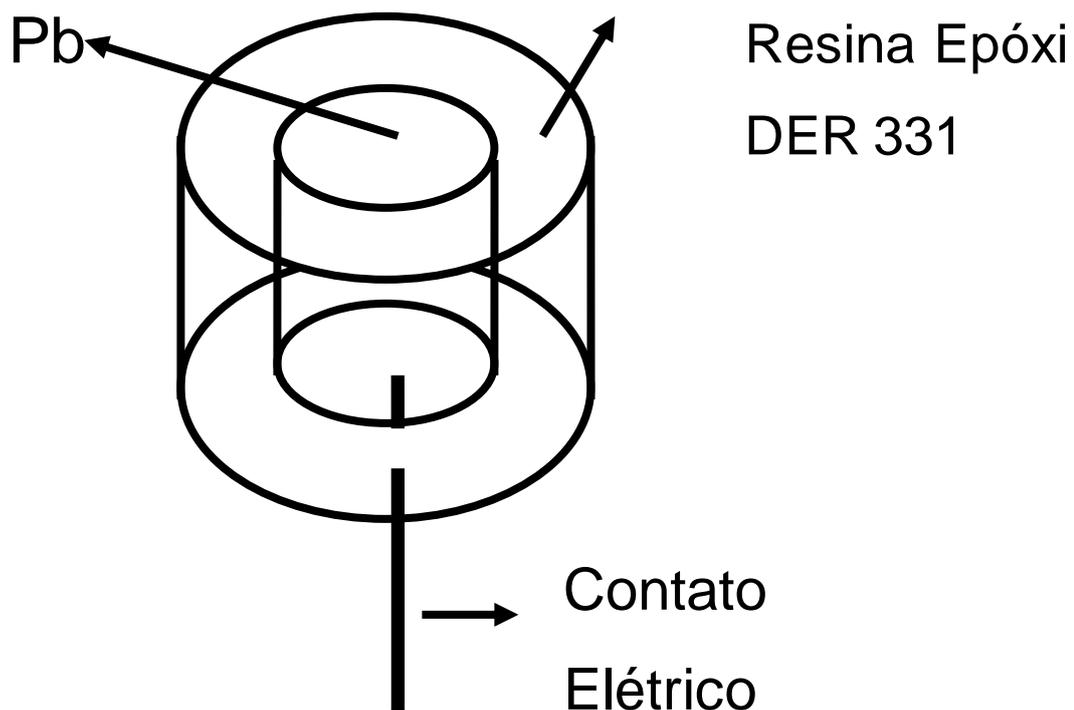
Nesse processo o Pb foi colocado em um cilindro de vidro fechado ao vácuo, para impedir a formação de filmes de corrosão, e a peça foi deixada a uma temperatura de 1/3 da fusão , 80° C, por pelo menos 11 dias, procedimento que tem demonstrado dar bons resultados eletroquímicos. Na Figura 4.2 está uma foto típica metalográfica da superfície polida do Pb após o tratamento térmico.



**Figura 4.2** - Metalografia da superfície de Pb polido até alumina 1  $\mu\text{m}$  após o tratamento térmico e revelada estrutura de grãos.

Para a revelação dos grãos o Pb foi polido desde lixa 200 até 1.200, depois com alumina 01  $\mu\text{m}$  e mergulhado por 20' na solução de revelação de grãos- Ácido acético saturado com 10% de água oxigenada. É nítido que os grão cresceram para todas as direções garantindo uma estrutura metalográfica mais homogenia, e assim efeitos reprodutíveis nas respostas eletroquímicas.

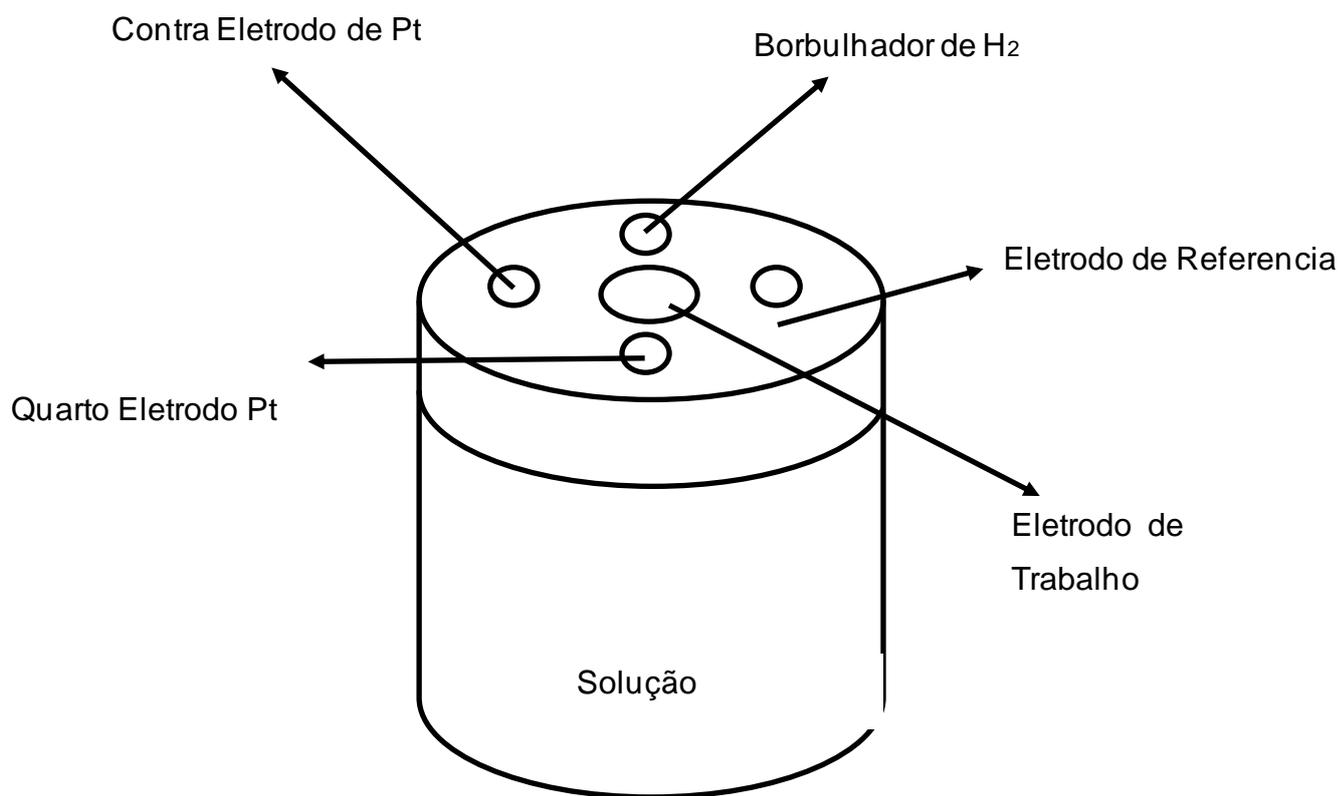
Por fim na Figura 4.3 está o esquema de embutimento em resina epóxi de cura lenta do Pb tratado termicamente e polido na sua superfície. A resina epóxi utilizada foi a DER 331 altamente resistente ao ataque do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em altas concentrações. Todos os eletrodos de Pb utilizados durante esta tese foram produzidos com esse procedimento.



**Figura 4.3** - Esquema de um eletrodo de trabalho de Pb em resina epóxi DER 331

#### 4.1.2- Célula Eletroquímica

A Célula eletroquímica usada nas medidas da tese foi uma tradicional com adição de um quarto eletrodo- Eletrodo de Trabalho; Contra Eletrodo Pt; ;Eletrodo de Referência; e Quarto eletrodo Pt. A adição de um quarto eletrodo de Pt permite poder mergulhar o eletrodo de trabalho polarizado nas diferentes soluções, em uma polarização pré definida , sem a ocorrência de transientes de corrente.

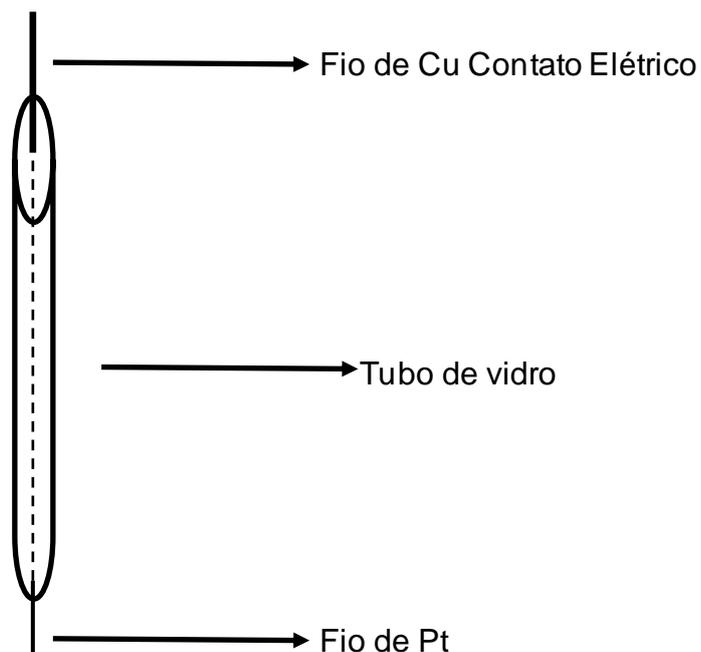


**Figura 4.4** - Esquema da célula eletroquímica com quatro eletrodos usada na tese.

Para a utilização do sistema de 4 eletrodos se conecta o quarto eletrodo ao eletrodo de trabalho, que está fora da solução, polariza-se o sistema potencioataticamente, com o quarto eletrodo servindo como eletrodo de trabalho, mergulha-se o eletrodo de trabalho e imediatamente o desconecte do quarto eletrodo. Dessa forma o eletrodo de trabalho pode ser mergulhado polarizado em um potencial já definido e sem transientes de corrente provenientes do potenciostato.

### 4.1.3- Contra Eletrodo e Quarto Eletrodo

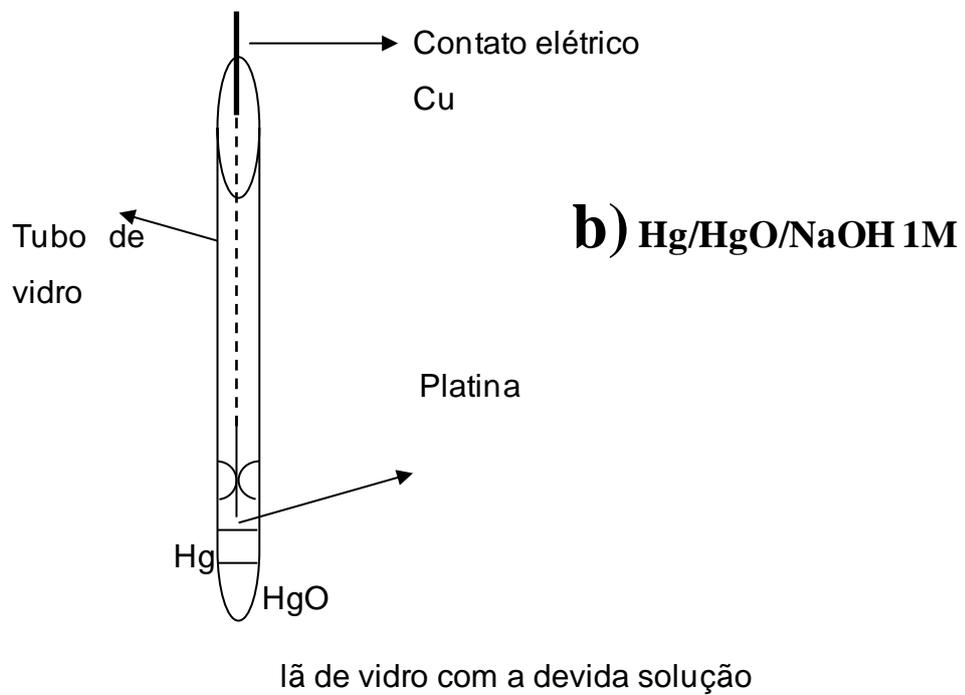
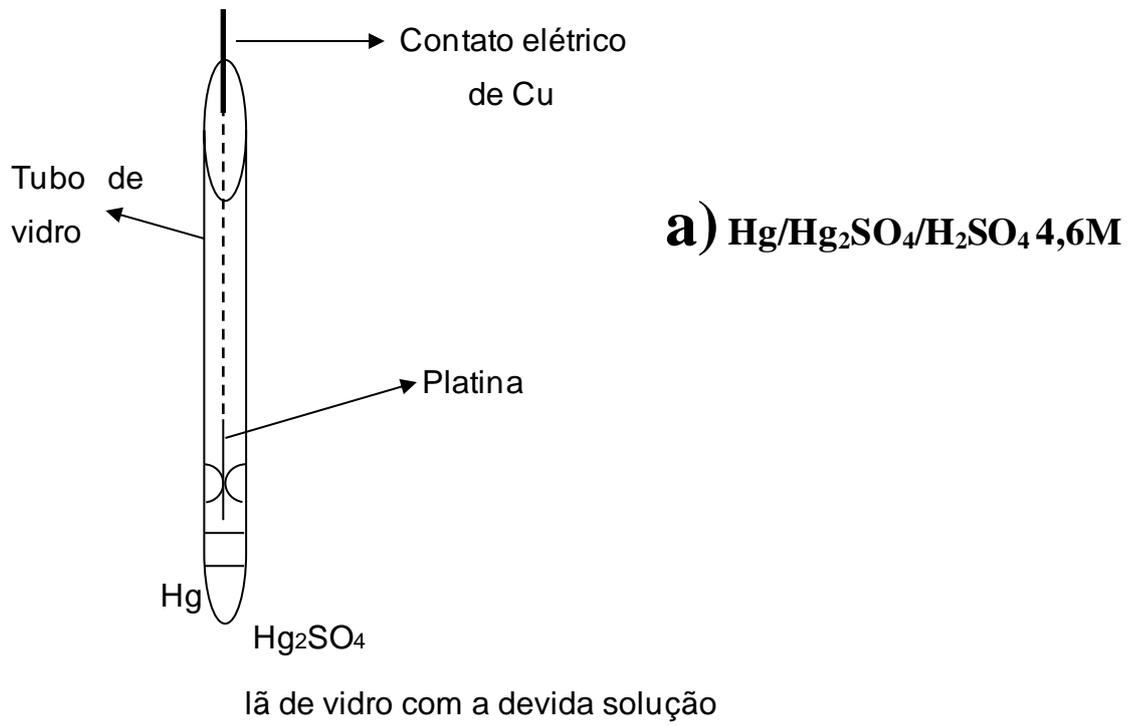
Tanto o contra eletrodo como o quarto eletrodo foram confeccionados na mesma forma, com um fio de Platina soldado ao um contato elétrico de Cu envolvido por um tubo de vidro selado, segundo o esquema da Figura 4.5.



**Figura 4.5-** Esquema da confecção do Contra Eletrodo e Quarto Eletrodo de Platina

### 4.1.4- Eletrodos de Referência

Os eletrodos de referência utilizados foram o de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M (+0,560 Volts em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio( $E_{\text{ENH}}$ )), para as soluções ácidas e  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{NaOH}$  1M (0,099 Volts em relação a  $E_{\text{ENH}}$ ) para as soluções básicas. Na Figura 4.6 são mostrados os esquemas para a confecção desses eletrodos. De cada eletrodo foram confeccionados 3 e a cada medida era conferido se permaneciam estáveis, medindo a diferença de potencial entre eles.



**Figura 4.6** - Esquema dos Eletrodos de Referência a) Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M b)Hg/HgO/NaOH 1M

#### **4.1.5 – Soluções utilizadas**

As soluções utilizadas, principalmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M e NaOH 1M, foram feitas com produtos P.A 99%. Elas foram sempre, antes de cada dia de experimentação, desoxigenadas por 2 h de borbulhamento de nitrogênio.

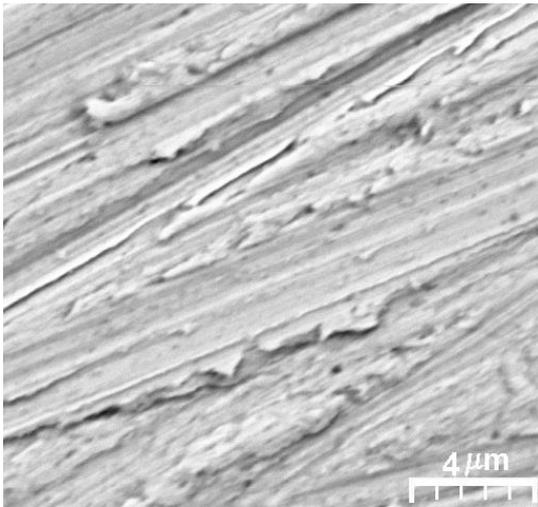
### **4.2- Métodos Experimentais**

#### **4.2.1 – Métodos Experimentais para o sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

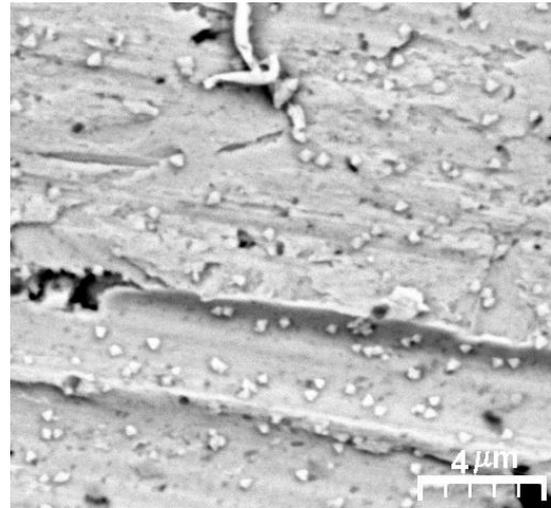
##### **4.2.1.1 - Preparação da superfície de Pb**

Para o estudo da morfologia eletroquímica do Pb decidiu-se por uma preparação da superfície mesmo que mais rugosa, mas que apresenta-se mais homogeneidade e não aderisse muito material residual do material de polimento. Os materiais residuais do polimento podem agir nos produtos formados sobre essa superfície tanto como agentes nucleantes como inibidores. Na Figura 4.7 estão mostradas microscopias eletrônicas típicas sempre com o mesmo aumento de superfícies com diferentes polimentos tanto com lixas, 600, 1200, 2000, como com alumina 0,3  $\mu\text{m}$ . Pode-se observar que as superfícies são bem diferentes e que cada polimento tem suas conveniências e problemas. No caso do uso de alumina (Figura 4.7.d) após o polimento sempre fica uma grande quantidade de partículas residuais de grande tamanho, e a superfície do Pb aparece como se fosse atacada em uma forma estranha, sendo assim descartada essa forma de polimento. No caso do uso das lixas ficou claro que cada granulometria, 600, 1200, 2000 apresentam superfícies com características diferentes. Com o polimento até lixa 1.200 há sempre uma grande quantidade de partículas formadas, isso

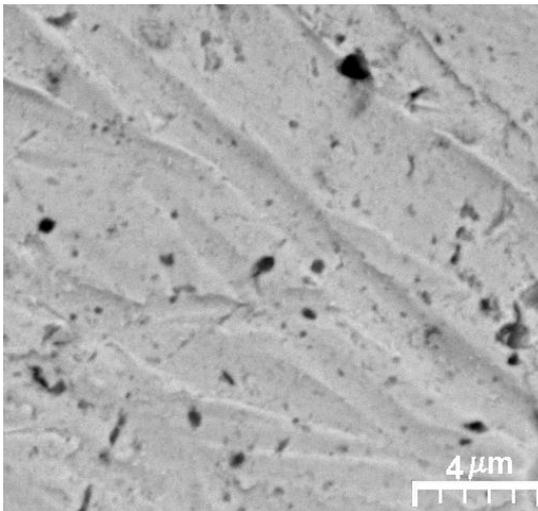
devido ao tamanho das partículas da lixa possibilitarem que elas arranquem pedaços do Pb, fazendo buracos, deixando que no polimento se acumule solução e forme uma grande quantidade de óxidos (Figura 4.7.b). Já polindo até lixa 2000 as partículas não parecem mais arrancar pedaços do Pb mais se incrustam na superfície do Pb (Figura 4.7.c). No caso do polimento até lixa 600 a lixa agora deforma o Pb não deixando partículas nem buracos. Foi isto o que nos levou a escolha de polimento até lixa 600 (Figura 4.7.a).



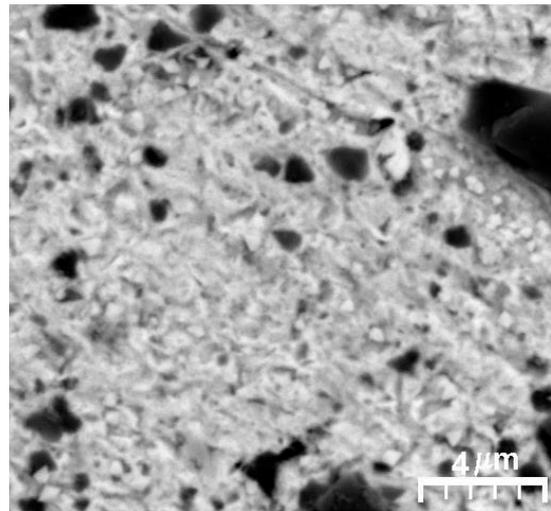
a)



b)



c)



d)

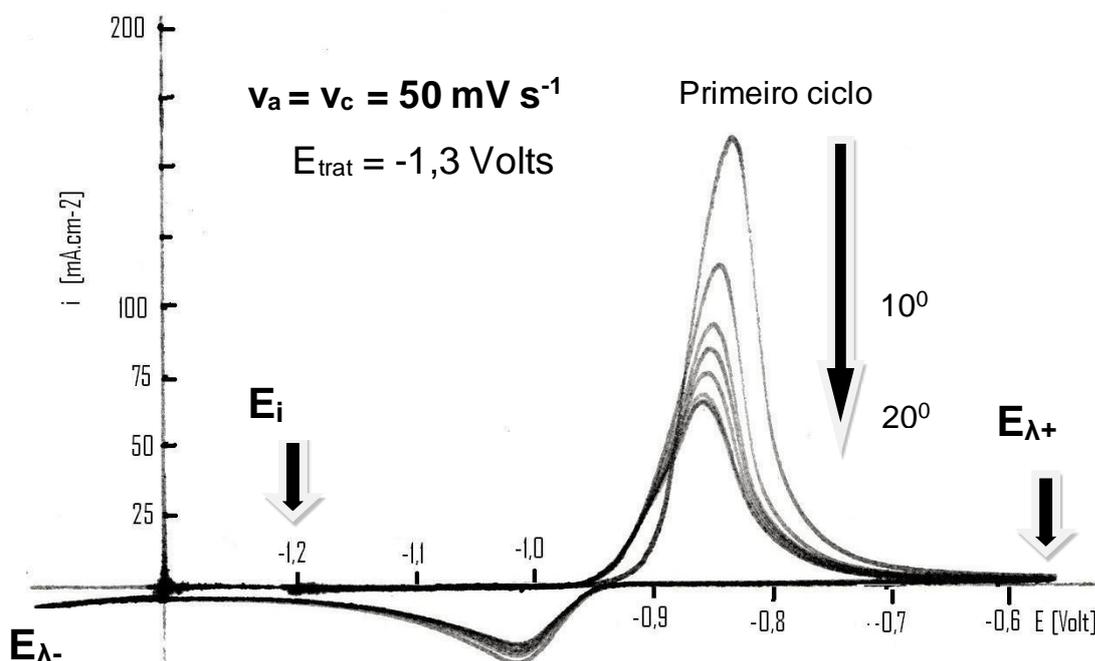
**Figura 4.7** - Eletrodo de Pb polido até a) lixa 600; b) lixa 1200; c) lixa 2000; d) alumina 0,3 μm

#### 4.2.1.2 - Reprodutibilidade do sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M

Por causa da baixa reprodutibilidade da superfície de Pb após polimento, cerca de 20% no caso de um bom experimentador, foi utilizado o método de pré-tratamento voltamétrico<sup>31</sup> para poder obter uma reprodutibilidade maior de 5% e assim poder fazer os tratamentos quantitativos dos dados eletroquímicos.

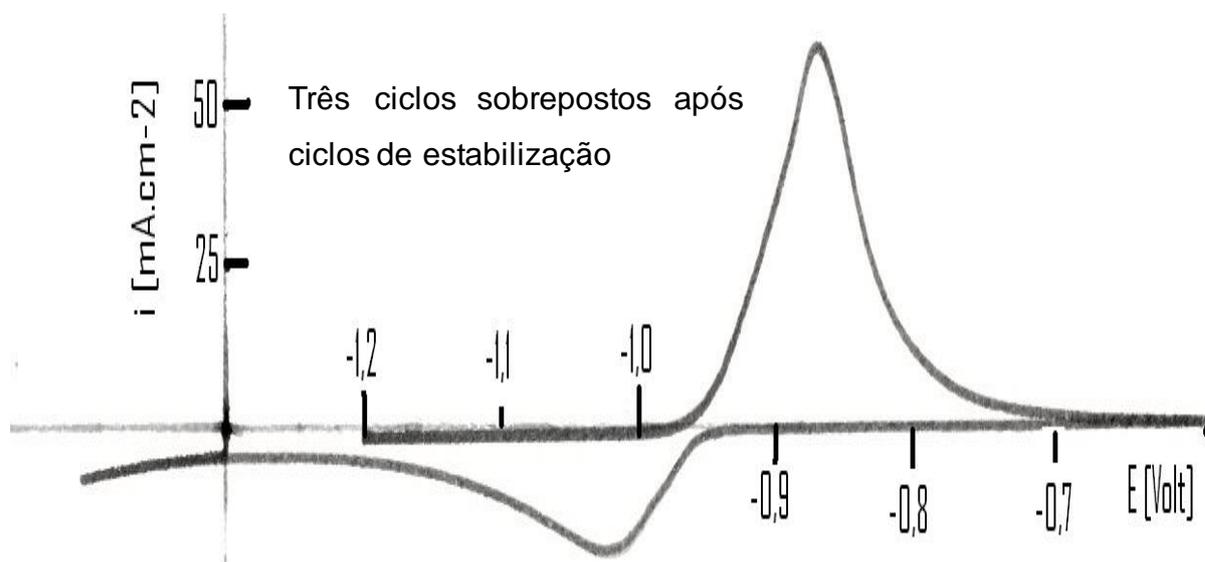
##### 4.2.1.2.1 - Ciclos de estabilização da superfície eletródica

Na Figura 4.8 pode-se se ver os transientes voltamétricos típicos durante um processo de pré-tratamento de um eletrodo de Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M até atingir um estágio estacionário com alta reprodutibilidade. Para esse processo o eletrodo de Pb foi polido inicialmente desde lixa 200 até 600, lavado e secado com papel absorvente, mergulhado polarizado com o auxílio de um quarto eletrodo em um potencial de pré-tratamento,  $E_{\text{pret}}$ , igual a -1,3 Volts em relação ao eletrodo de referencia de Hg/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M. Nesse potencial o eletrodo era mantido por 10 minutos para reduzir os produtos de corrosão formados no contato previo com a atmosfera e a umidade relativa do ambiente. Varria-se então até um potencial inicial  $E_i = -1,2$  Volts com uma  $v_a = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , retiravam-se as bolhas da superfície e esperava-se até uma densidade de corrente aproximadamente igual a zero cerca de 30''. Partindo sempre dessas condições o eletrodo era varrido em potenciais até um potencial máximo de  $E_{\lambda+} = -0,65$  Volts onde era invertida a varredura até um potencial mínimo de  $E_{\lambda-} = -1,4$  Volts onde após ter-se invertido novamente a varredura se varria até um potencial de tratamento,  $E_{\text{trat}} = -1,3$  Volts, sempre todo isto com  $v_a = v_c = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Em  $E_{\text{trat}}$  espera-se 5' para recuperar a superfície eletrodica e torna-se a realizar um novo ciclo.



**Figura 4.8** - Ciclos de estabilização do sistema  $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M;  $E_{\text{trat}} = -1,3$  Volts por 5';  $E_i = -1,2$  Volts;  $E_{\lambda+} = -0,65$  Volts;  $E_{\lambda-} = -1,4$  Volts;  $v_a = v_c = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; REF:  $\text{Hg/HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M

Com esse procedimento depois de cerca de 20 ciclos de estabilização foi possível obter uma reprodutibilidade de 2%, bem mais alta que a obtida com polimento a cada medida, visto na Figura 4.9.



**Figura 4.9** - Reprodutibilidade do sistema  $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M, dando três ciclos sobrepostos ;  $E_{\text{trat}} = -1,3$  Volts por 2';  $E_i = -1,2$  Volts;  $E_{\lambda+} = -0,65$  Volts;  $E_{\lambda-} = -1,4$  Volts;  $v_a = v_c = 50 \text{mV s}^{-1}$ ; REF:  $\text{Hg/HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M

Esse procedimento foi sempre feito antes das medidas voltamétricas de um dia de trabalho para poder assegurar um bom tratamento quantitativo tanto na formação do  $\text{PbSO}_4$  como na sua redução

Na Figura 4.10 estão mostradas fotos do eletrodo de Pb em três condições diferentes: a) Pb polido até lixa 600 mergulhado polarizado em  $E_{\text{trat}}$ , retirado polarizado com quatro eletrodos, lavado e secado imediatamente com papel de absorvente; b) Pb polido até lixa 600, mergulhado polarizado com 4 eletrodos em  $E_{\text{trat}}$ , mantido neste potencial por 5', varrido até  $E_{\lambda+}$ , retirado polarizado e secado imediatamente com papel de filtro; c) Pb após ciclos de estabilização retirado em  $E_{\text{trat}}$  polarizado, retirado com quatro eletrodos e secado imediatamente com papel absorvente.



(a)

(b)

(c)

**Figura 4.10.** Fotos digitalizada de eletrodo de Pb. (a) polido, inserido polarizado em -1,3 Volts por 5 minutos, lavado e secado; (b) foto do eletrodo com filme de  $\text{PbSO}_4$  formado voltametricamente, primeira varredura anódica. (c) eletrodo de Pb após ciclos de estabilização retirado em -1,3 Volts. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M. REF:  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M

É evidente que no caso do mergulhamento em potenciais suficientemente catódicos, sem varredura anódica (Figura 4.10 (a)) o brilhante da foto mostra que temos conseguido assegurar que não se forme nenhum tipo de filme. Por outro lado, a foto da Figura 4.10 (b) mostra claramente que quando formamos um filme este é distinguível pela observação microscópica de baixo aumento usada, pelo obscurecimento da superfície observada. Finalmente, a foto da Figura 4.10 (c) nos mostra que mesmo após os ciclos de estabilização onde ocorre o crescimento de filmes, o tratamento em potenciais catódicos convenientes nos permite recuperar a superfície em quanto ao desaparecimento dos filmes crescidos (pelo desaparecimento do obscurecimento da superfície).

Por outro lado, pode-se ainda nitidamente observar que após os ciclos de estabilização o eletrodo de Pb se torna mais opaco, sumindo as linhas provenientes do polimento. Isso é compatível com a queda da densidade de carga durante os ciclos de estabilização, pois a área eletroquimicamente ativa

cairia com a desaparecimento dos riscos, fazendo assim também a superfície se tornar eletroquimicamente reproduzível.

Dessa forma por médio dos ciclos de estabilização pode-se chegar a um eletrodo de Pb reproduzível para a formação e redução do  $\text{PbSO}_4$  sobre Pb em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e agora, no capítulo de resultados e discussões poderemos quantificar com erros não maiores que 5% esses processos.

#### **4.2.1.3 – Procedimento experimental nas medidas de descargas galvanostáticas**

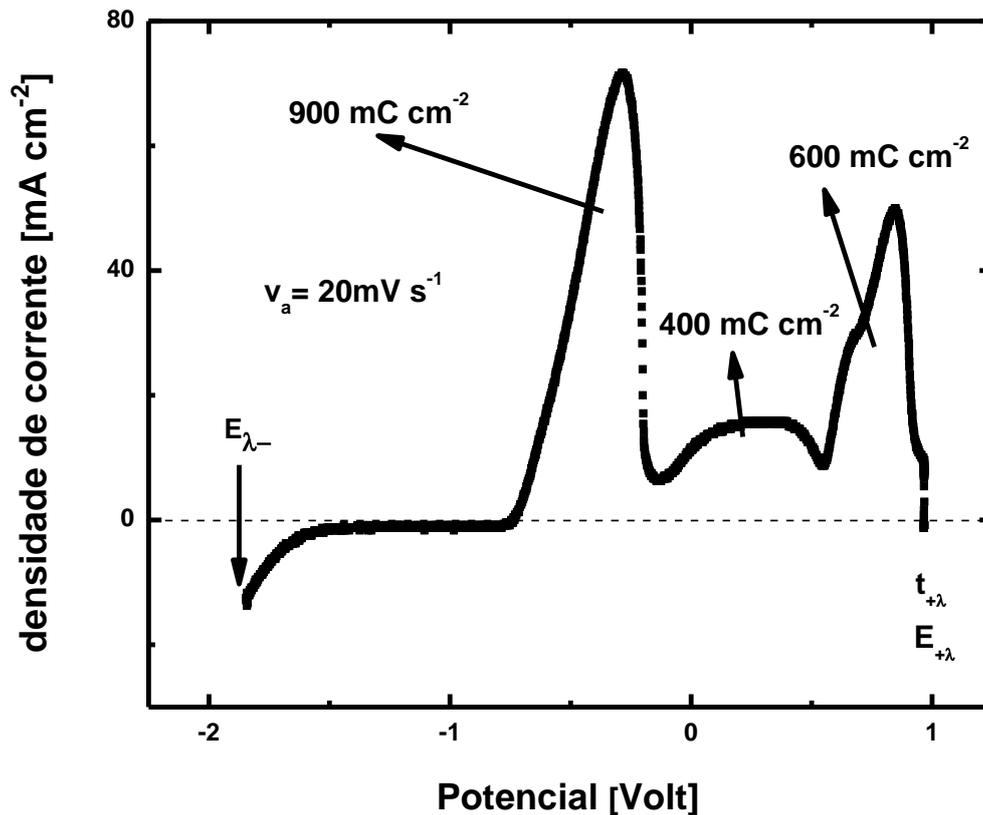
O eletrodo plano foi de Pb -pureza 99,99%, em peso (Tamarana)- com uma área geométrica de  $0,4 \text{ cm}^2$ . A solução foi sempre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, desoxigenada. O eletrodo de referência foi  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M. O eletrodo de trabalho de Pb plano era sempre polido até lixa 600 no início de cada dia de trabalho, lavado com jato de água e secado imediatamente com papel absorvente. Em seguida ele era introduzido polarizado com quatro eletrodos em uma densidade de corrente catódica inicial ( $i_{c,i}$ ) de  $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , supondo que uma boa parte da  $i_c$  passa pelo eletrodo de trabalho no momento do mergulhamento. Nessas condições, e após ser desconectado do quarto eletrodo, o eletrodo permanecia por 30 minutos com o fim de reduzir qualquer tipo de filme formado durante a preparação. Finalmente, o eletrodo era ciclado galvanostaticamente, como pré-tratamento para a estabilização<sup>56</sup>, até que a descarga galvanostática se voltava reproduzível. Só após esta ciclagem de estabilização eram realizadas as medidas de descarga galvanostáticas a distintas  $i_{d,a}$  (densidade de corrente de descarga anódica). Para isto se saltava desde  $i_{c,i}$  à  $i_{d,a}$  selecionada. Entre descarga e descarga se procedia a aplicar uma  $i_{c, \text{trat}}$  por 2 minutos, para recuperar a superfície eletródica.

Para as medidas sobre placas se utilizaram placas negativas industriais de 9 Ah de capacidade nominal, do tipo já utilizado na referência 2. No presente caso elas foram formadas em soluções de distintos pHs, com o objetivo de obter-se distintas áreas BET<sup>57</sup>. Como a corrente de descarga das placas era a mesma ( $I_d = 450 \text{ mA}$ ), a variação da área BET se traduzia em uma variação na densidade de corrente de descarga utilizada nas placas ( $i_{d,a}$ ), totalmente equivalente, conceitualmente, à  $i_{d,a}$  dos eletrodos planos.

## **4.2.2 - Métodos experimentais para o desenvolvimento do Eletrodo Plano de $\text{PbO}_2$**

### **4.2.2.1- Preparação e observação do Eletrodo Plano de $\text{PbO}_2$**

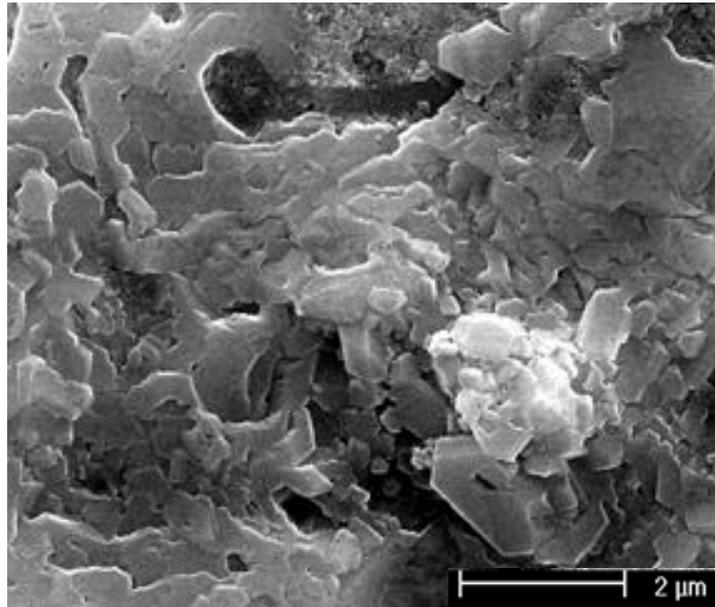
O eletrodo de trabalho foi confeccionado com Pb 99,98% Tamarana embutido em resina epóxi DER 331. O Eletrodo de trabalho era polido na politriz até alumina  $1 \mu\text{m}$ - (200,300,400,600 e alumina  $1 \mu\text{m}$ ) com água como lubrificante, lavado e secado imediatamente com papel absorvente. O eletrodo era então mergulhado em NaOH 1M polarizado, com o auxílio de um quarto eletrodo, em  $E_{\lambda^-} = -1,9 \text{ Volts}$  – Eletrodo de Referência Hg/HgO/NaOH 1M – esperando-se por 5 minutos neste potencial; varria-se então até um  $E_{\lambda^+} = 0,95$  (logo após o término do terceiro pico anódico<sup>58</sup>), com  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  e neste potencial se mantinha potenciostaticamente por um  $t_{\lambda^+} = 1 \text{ minuto}$ . O transiente voltamétrico prévio desse procedimento pode ser visto na Figura 4.11.



**Figura 4.11.** Formação de PbO<sub>2</sub> sobre Pb em solução de 1M de NaOH. Eletrodo de Pb lixado até alumina, mergulhado em solução de NaOH 1M, REF Hg/HgO/NaOH 1M, mantido por 5' em -1,9V. A varredura até o fim do terceiro pico a 20 mV/s era seguida de um crescimento potencioestático em +1,0 Volts. Após a formação do filme de PbO<sub>2</sub> o eletrodo era retirado, lavado, secado e polido novamente em alumina.

Após o crescimento voltamétrico + potencioestático o eletrodo era retirado polarizado em +1volts, lavado e secado. Esse eletrodo formado possui uma grande rugosidade que pode ser vista a olho nu, decidiu-se polir-lo com alumina 1 μm na politriz, lava-lo e seca-lo com papel absorvente.

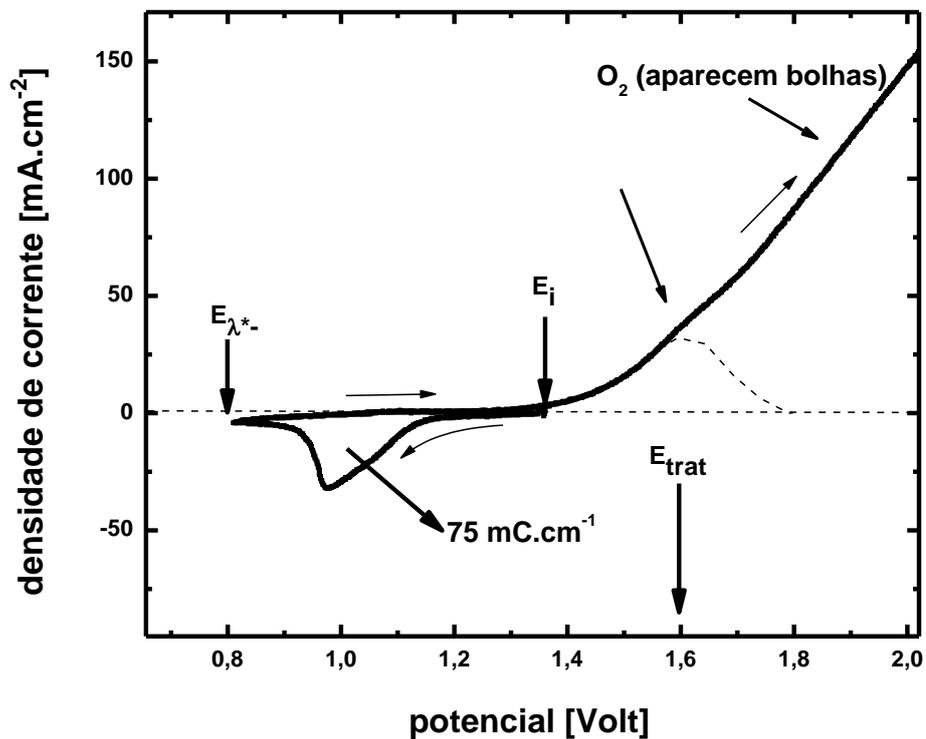
Na Figura 4.12 está uma nanoscopia ex situ de MEV FEG de um eletrodo de PbO<sub>2</sub> formado no procedimento acima, retirado, polido com alumina 1 μm, lavado e secado com papel absorvente



**Figura 4.12-** MEV – FEG eletrodo de  $\text{PbO}_2$  secado com papel absorvente.

É nítido que se mantém na superfície do  $\text{PbO}_2$  uma grande microrugosidade mesmo desaparecendo a rugosidade que se podia ver a olho nu.

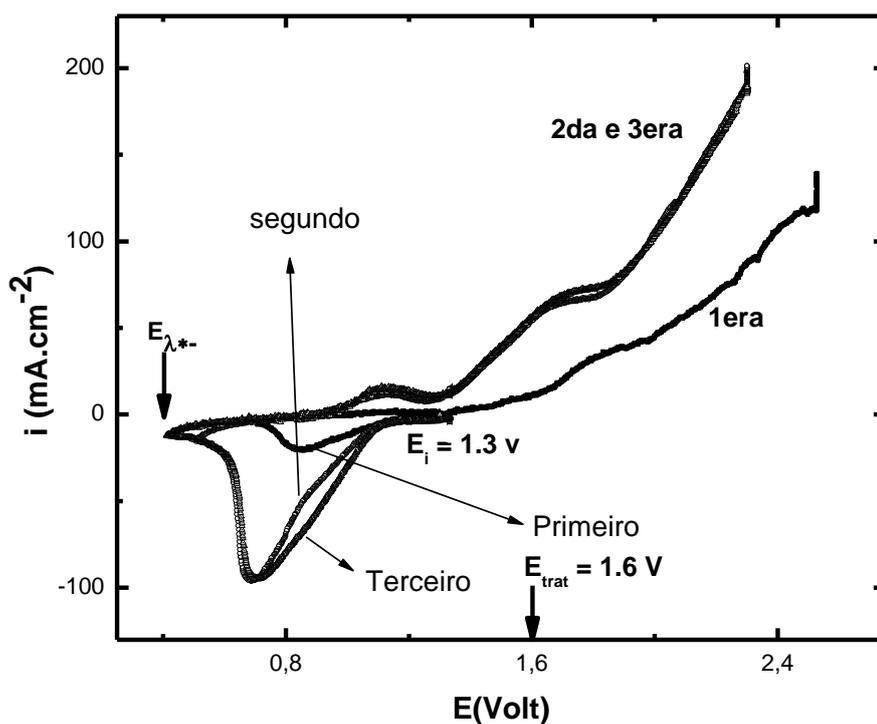
Para as cargas e descargas, este eletrodo de  $\text{PbO}_2$  era mergulhado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M polarizado, com 4 eletrodos, em  $E_i = 1,3$  Volt – ER  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  –esperava-se 2 minutos até uma densidade de corrente praticamente zero e varria-se até  $E_{\lambda^*} = 0,8$  Volt, logo após o pico catódico, com  $v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , se invertia à varredura até  $E_{\lambda^{*+}} = 2,2$  Volt, varrendo-se, por fim, até  $E_{\text{trat}} = 1,6$  Volt onde podia iniciar-se uma nova medida Na Figura 13 está representado a voltametria do primeiro ciclo típico.



**Figura 4.13.** Redução de  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M, Ref  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Após o eletrodo de  $\text{PbO}_2$  formado em  $\text{NaOH}$  ser lixado com alumina é lavado, secado e mergulhado com 4 eletrodos na solução ácida em  $E_{\text{tr}} = 1,3\text{ Volt}$  mantido em  $E_{\lambda^+}$  por  $t_{+\lambda} = 2'$ . Varreu-se com  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{-\lambda} = 0,8\text{ Volt}$ .  $E_{+\lambda} = 2,2\text{ Volt}$ .

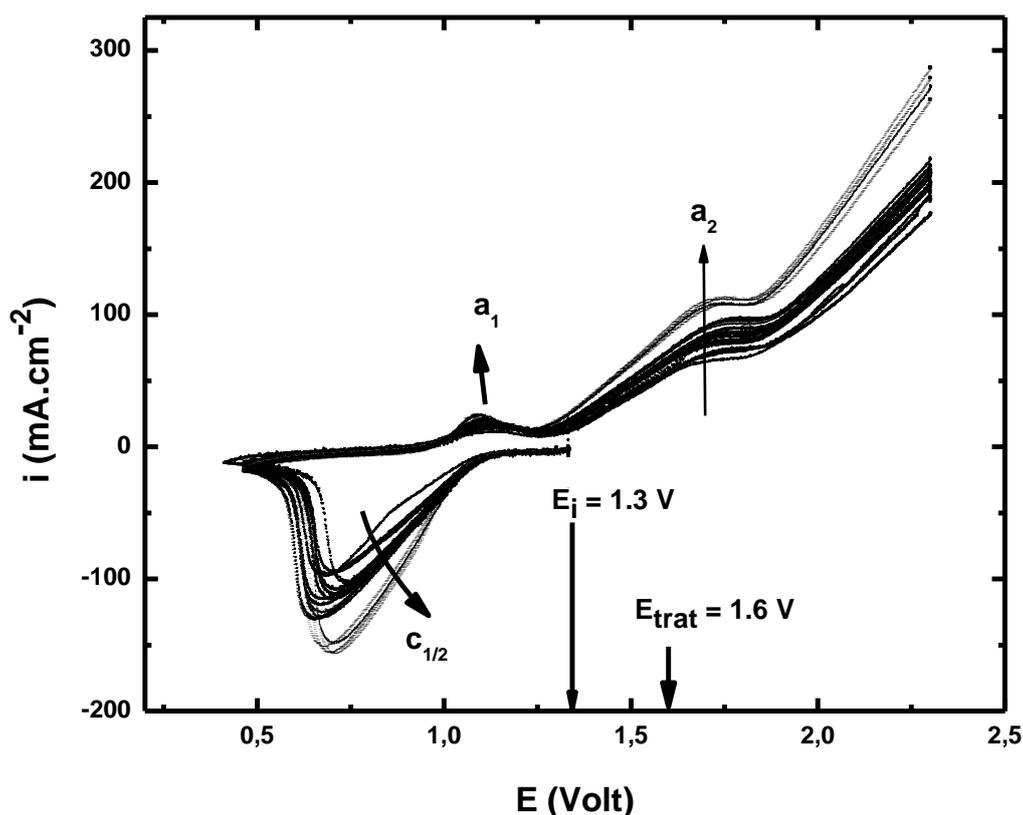
#### 4.2.2.2 – Reprodutibilidade do Eletrodo Plano de PbO<sub>2</sub>

Os ciclos de estabilização se realizam inicialmente deixando o eletrodo em  $E_{\text{trat}} = 1,6$  Volt por 1 minuto até que a densidade de corrente ( $i_{\text{trat}}$ ) cai até  $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , varre-se até  $E_i = 1,3$  Volt, retira-se por agitação neste potencial as bolhas previamente formadas, varre-se até  $E_{\lambda^{*+}}$ , inverte-se a varredura até  $E_{\lambda^{*-}}$  e novamente até  $E_{\text{trat}}$ . Com os ciclos de estabilização há o aumento da carga catódica, dessa forma o  $E_{\lambda^{*-}}$  deve ser variado, acompanhando esse aumento, a cada ciclo até  $+0,45$  Volt. Esse processo era feito por cerca de 20 ciclos até a chegar a um estágio estacionário.



**Figura 4.14** - Primeiros ciclos de recuperação da superfície de PbO<sub>2</sub> após a medida da Fig. 2. Entre cada ciclo o eletrodo era polarizado por 1' em  $E_{\text{trat}} = 1,6$  Volt e varre-se para  $E_i = 1,3$  Volt partindo para um novo ciclo.

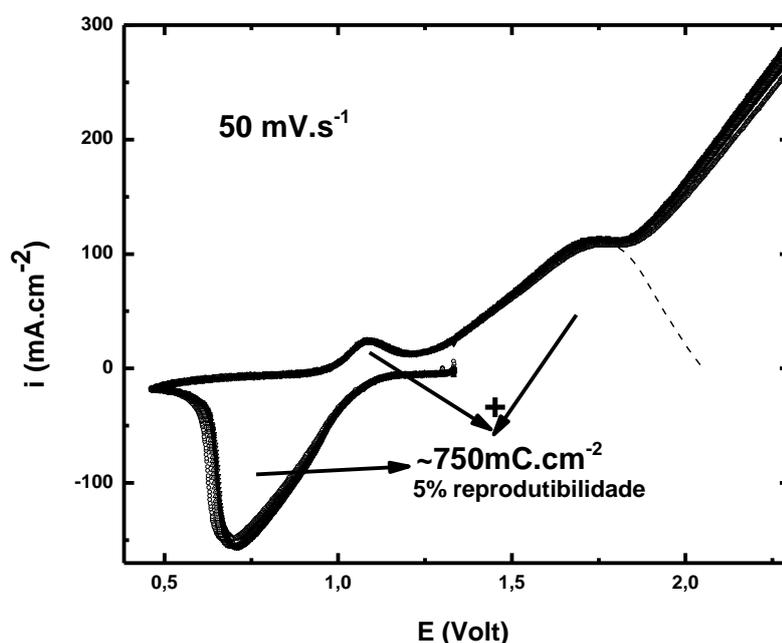
Pode-se observar na Figura 4.14 que logo nos primeiros ciclos a carga de redução e formação crescem bastante, quase 5 vezes. Diferente do eletrodo negativo, agora o positivo, com os ciclos de estabilização, cresce a área eletroquimicamente ativa. Isso porque com a alta rugosidade há um problema inicial de concentração dos íons nas soluções dentro dos micro poros, gerando um problema de difusão, não dando tempo suficiente para os íons chegarem a superfície do eletrodo. Essa hipótese indica que com os ciclos de estabilização diminui a rugosidade do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ , assim diminuindo o problema de difusão nos micro poros. Na Figura 4.15 estão mostrados os ciclos de estabilização até o estágio estacionário após 20 ciclos.



**Figura 4.15** – Ciclos de estabilização de 3 a 20 ciclos,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c_{1/2}$  representam as evoluções com os ciclos dos picos anódicos e catódico.

Novamente com os ciclos há um aumento da densidade de carga como da densidade de corrente no pico  $i_{p,c}$ , há também um deslocamento do potencial de pico para valores mais anódicos, que vão em concordância com a diminuição da porosidade tornando o sistema menos resistivo.

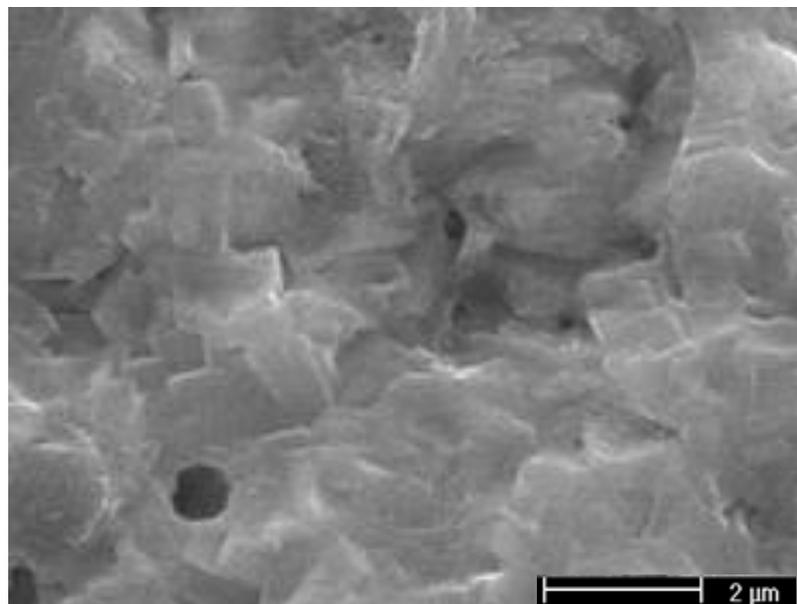
Na Figura 4.16 pode-se ver a reprodutibilidade de 5% do eletrodo de  $PbO_2$  durante a descarga e carga após 20 ciclos de estabilização.



**Figura 4.16-** Reprodutibilidade do eletrodo de  $PbO_2$  após ciclos de estabilização.

Na Figura 4.17 pode-se ver uma medida de MEV-FEG da superfície do  $PbO_2$  após ciclos de estabilização, com a retirada do eletrodo polarizado em  $E_{trat}$  e a solução de  $H_2SO_4$  4,6 M neutralizada com NaOH 5M com agitação até pH 13, cerca de 1 minuto. A neutralização se fez necessária pois o  $PbO_2$  pode reagir com o ácido formando algum tipo de produto não desejado. Nessa figura é possível observar, comparando com a Figura 11 ,

que com os ciclos de estabilização a rugosidade do eletrodo realmente diminuiu o que colabora com as análises anteriores dos ciclos de estabilização.



**Figura 4.17-** Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  após ciclos de estabilização retirado polarizado em  $E_{\text{trat}} = 1,6 \text{ Volt} - \text{REF Hg/HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 4,6\text{M}$  -, a solução foi neutralizada até pH maior que 13 e secado com papel absorvente.

Agora com uma estrutura superficial mais homogênea e plana pode-se fazer análises quantitativas dessa interface que mostradas no capítulo de resultados e discussões.

## **5- Resultados e Discussão**

O capítulo de resultados e discussão está dividido em dois grandes temas: mecanismo de carga e descarga em Eletrodos Negativos e Mecanismos de carga e descarga em eletrodos positivos. Essa divisão não é somente esquemática, pois esses dois conjuntos de reações eletroquímicas, mesmo existindo na mesma bateria, são bem diferentes. A demonstração dessas diferenças é um dos objetivos desta tese.

### **5.1- Resultado e Discussões Mecanismo de descarga e carga de Eletrodos Negativos.**

Nesse capítulo se apresentarão resultados experimentais e sua respectiva discussão para a espessura do produto da descarga placa negativa; morfologia do produto de descarga em eletrodo plano negativo; mecanismos de descarga e carga em voltametrias de eletrodos planos negativos

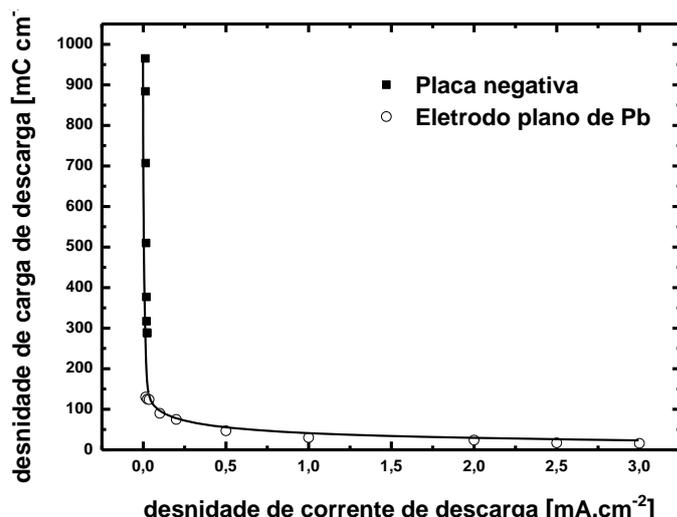
#### **5.1.1- Espessura do produto de descarga da placa negativa**

A partir das medidas das capacidades de placas negativas<sup>59</sup> foi possível determinar uma curva da densidade de descarga dessas placas  $q_{a,placa}$  (carga de descarga em  $mC.cm^{-2}$  por área BET), versus  $i_{d,a}$  (densidade de descarga de corrente anódica por unidade de área BET) utilizando-se para esta última magnitude também a área BET (calculado das distintas  $i_{d,a}$ ). Esse resultado é apresentado na região das baixas  $i_{d,a}$  da Figura 5.1 (■). Nesta mesma figura, por outro lado, estão também representados os resultados de  $q_{a,plano}$  versus  $i_{d,a}$  para um eletrodo plano de Pb (○) (região de altas  $i_{d,a}$  da figura). Pode observar-se que há uma continuidade no comportamento entre os dados das placas negativas e os dados do eletrodo plano (representados com distintos

tipos de símbolos). Por outro lado, o comportamento desta curva é totalmente equivalente ao seguido por qualquer crescimento de filme de passivação: a densidade de carga anódica do mesmo,  $q_a$  diminui com um certo exponencial negativo com  $i_{d,a}$ , tendendo a um valor constante para altas taxas de descarga (altas  $i_{d,a}$ ). No presente caso esse valor limite constante a altas  $i_{d,a}$  é de aproximadamente  $16 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Isto corresponderia a aproximadamente 32 monocamadas de  $\text{PbSO}_4$  mostrando que estamos na presença de um filme que se pode caracterizar como nanométrico.

A Figura 4.1 também mostra que nas baterias chumbo ácido em uma descarga lenta (no caso da ordem de  $C_{20}$ -descarga a taxa de 20 horas) as densidades de corrente são menores que  $0,03 \text{ mA.cm}^{-2}$  e as densidades de carga variam de 300 a  $1000 \text{ mC.cm}^{-2}$  por área BET, dependendo da  $i_{d,a}$ . Isto implica que a espessura do filme de  $\text{PbSO}_4$  na superfície interior dos macroporos/microporos que apresentam as placas variaria de 600 a 2000 monocamadas (considerando uma monocamada de um metal bivalente como sendo de  $0,5 \text{ mC cm}^{-2}$  da área real da mesma).

Estes resultados demonstram a validade da suposição de que a descarga de uma placa deve ser vista como a formação de um filme nanométrico, na superfície interna das placas, tendendo a décimas de micro para as mais baixas  $i_{d,a}$ . Isto implica considerar que a área BET seria a área eletroquimicamente ativa de uma placa dada a continuidade dos resultados entre aqueles das placas e aqueles dos eletrodos planos na Figura 5.1



**Figura 5.1-** Densidade de carga de descarga anódica ( $q_{d,a}$ ) versus densidade de corrente de descarga anódica ( $i_{d,a}$ ) de placas negativas (■) e de eletrodos planos (○).

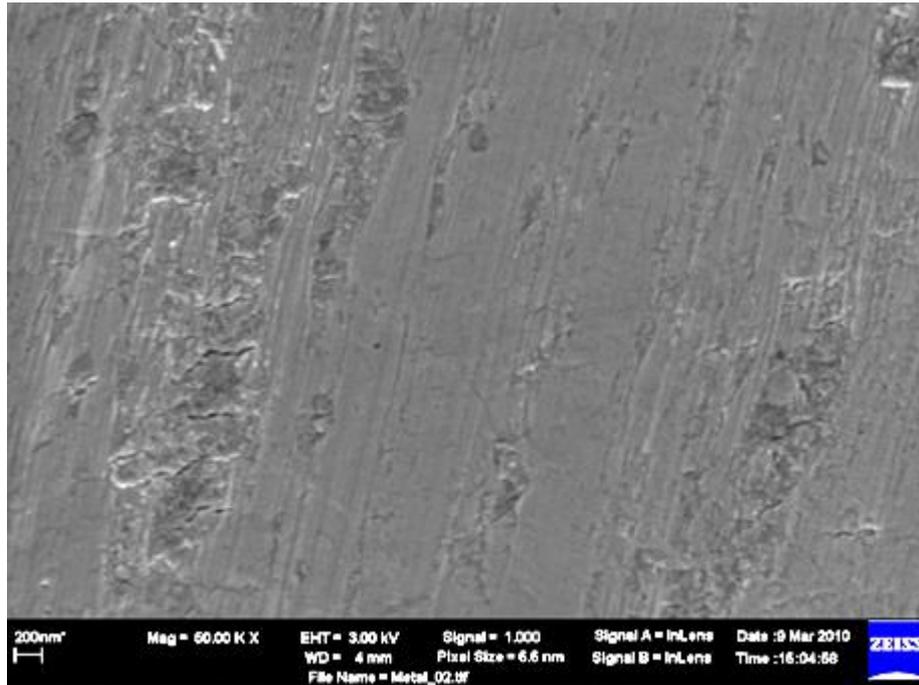
Os dados apresentados concordam com um modelo de reação de estado sólido no sentido de que ele pode dar uma explicação (até quantitativa) para a queda da carga de descarga com o aumento da densidade de corrente de descarga. A explicação se baseia no fato de que, ao aumentar as taxas de descarga se aumenta a injeção de defeitos. Isto faz com que o processo de recombinação dos defeitos nas condições transientes, que gera a passivação, ocorra a menores espessuras do filme para maiores densidades de correntes de descarga. Pelo contrario, o grande defeito do modelo de dissolução/precipitação é que, na sua atual formulação, não dá uma explicação mecanística quantitativa para o fenômeno da passivação, que ocorreria simplesmente pelo aumento da espessura da fase contendo os cristais precipitados. Neste caso, Takehara<sup>60</sup> tem considerado que o aumento da  $i_{d,a}$ , levando a uma maior supersaturação da solução, reduziria o tamanho dos cristais, facilitando a passivação para as altas  $i_{d,a}$ . No entanto, este raciocínio, que pode ser correto, é contrario ao fato de que a figura correspondente do trabalho de Takehara não demonstra que o aumento da  $i_{d,a}$  signifique a diminuição do tamanho dos cristais de  $PbSO_4$ . Em realidade,

o modelo de dissolução/precipitação não consegue explicar a formação de filmes colados contínuos sobre as superfícies metálicas como os que se observam por técnicas *in situ* (AFM) e, até *ex situ*, quando se resolve o problema da corrosão no processo de retirada e lavagem do eletrodo com observações de até 100.000x .[ver Próximo item].

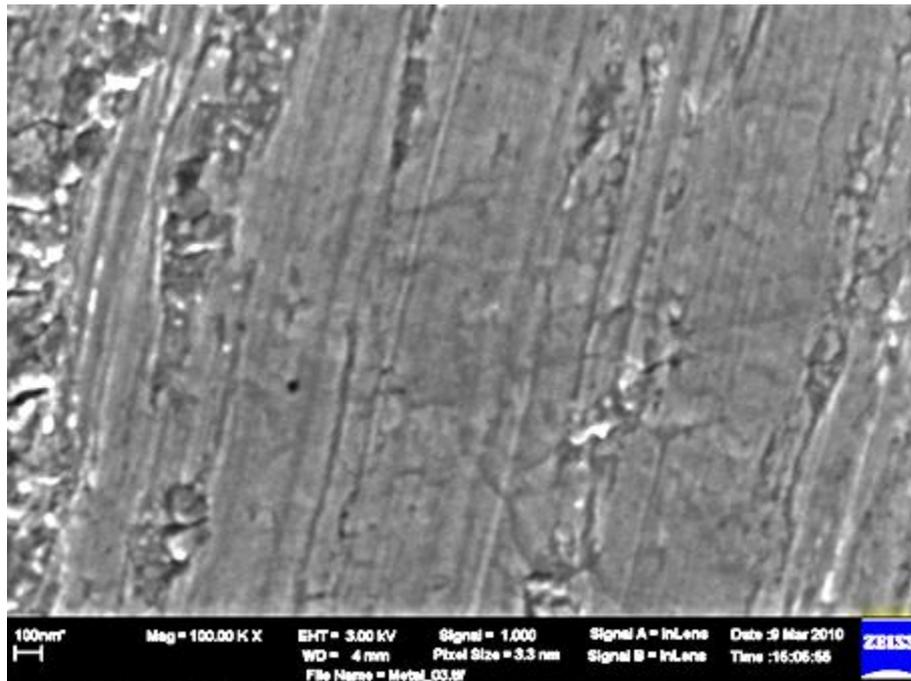
### **5.1.2- Morfologia do PbSO<sub>4</sub> produto de descarga em eletrodo negativo plano**

Dada discussão do item precedente , neste item, se discutirá como é possível a observação *ex-situ* do produto de descarga de um eletrodo plano negativo, de Pb. Para isso primeiramente partiu-se para observação *ex-situ* em magnitude nanométrica(100000x) de eletrodos de Pb que foram colocados em contato com soluções, medidas que não encontradas na literatura e que devem servir como referência.

Para obter-se uma referência de uma superfície metálica de Pb na Figura 5.2 estão mostradas microscopias eletrônicas típicas do Pb após ruptura frágil, clivagem, em nitrogênio líquido e quase sem contato com a atmosfera em diferentes ampliações – (a)50.000, (b) 100.000x. O Pb foi introduzido em um recipiente com nitrogênio líquido, permitindo que a temperatura do metal fosse diminuída até que seja possível uma ruptura frágil, e ser possível clivá-lo. Para a ruptura foi aplicada uma tensão nas duas extremidades de uma barra de Pb cilíndrica, cliva-la e e levadas as partes ao vácuo 10<sup>-3</sup> mm de Hg imediatamente (10 s) e finalmente levadas ao MEV-FEG onde eram feitas as microscopias eletrônicas das superfícies clivadas, no centro das amostras, parte central do cilindro.



(a)

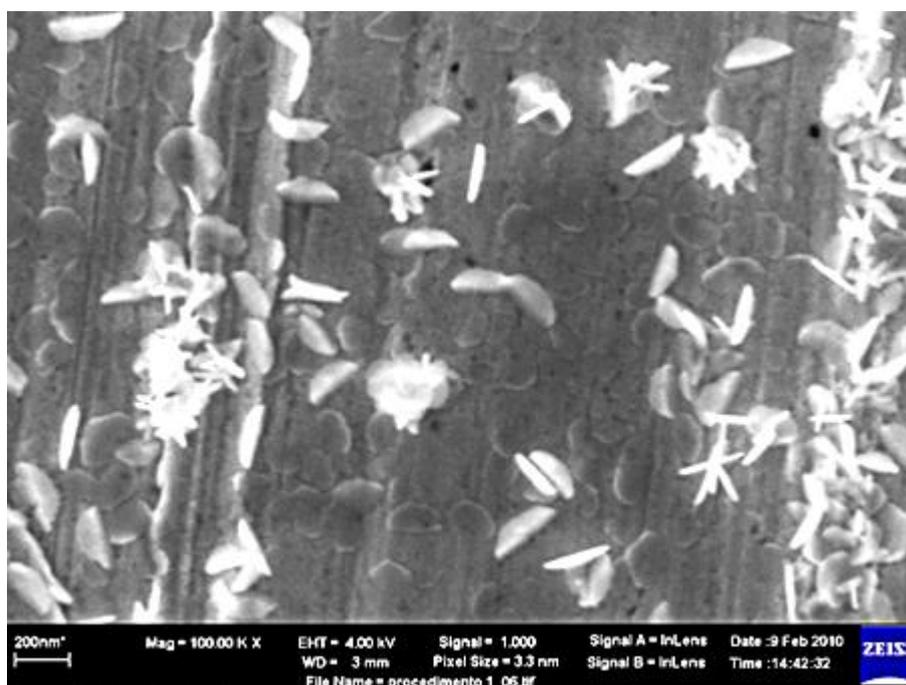


(b)

**Figura 5.2-** Microscopias Eletrônicas MEV-FEG típicas de superfície de Pb produto da ruptura frágil à temperatura do N<sub>2</sub> líquido e levado imediatamente a vácuo. (a) 50.000x (b)100.000x.

Estas microscopias eletrônicas são medidas *ex-situ* de uma superfície de Pb em escala nanométrica(sem tempo para oxidação). É nítido observar que não existem cristais, mas sim uma superfície contínua rugosa sem a presença de filmes. Dessa forma pode-se utilizar essa observação do Pb como um ponto de referencia, de uma superfície livre de produtos de corrosão tendo se obtido sua microscopia eletrônica *ex-situ*. Agora, em primeira instancia, busca-se poder uma imagem de um Pb *ex situ* sem produtos de corrosão após ser a) polido e b) polido e colocado em contato com uma solução ácida.

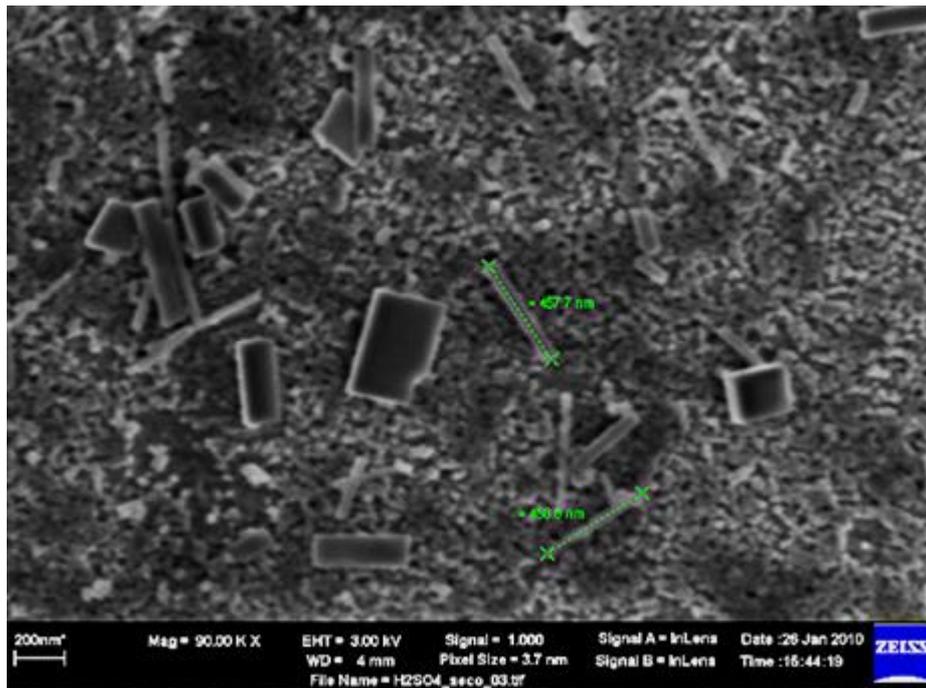
Na Figura 5.3 pode-se observar uma medida de microscopia eletrônica MEV-FEG típica de um eletrodo de Pb polido até lixa 600 coma a utilização de água como lubrificante, secado com papel absorvente e levado imediatamente ao vácuo até ser observado.



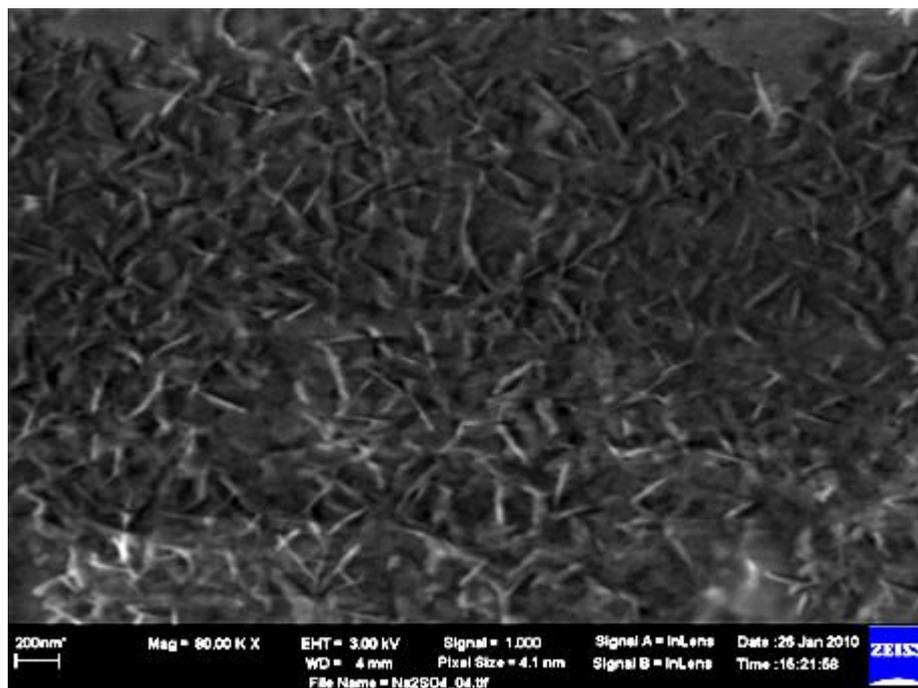
**Figura 5.3** - Microscopia Eletrônica MEV-FEG típica de um eletrodo de Pb polido até lixa 600 com água como lubrificante, lavado e secado imediatamente (2 s) com papel absorvente e levado imediatamente (10 s) ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até sua observação.

Podem-se observar cristais pontiagudos de cerca de 200 nm de longitude tipicamente crescidos por mecanismo de dissolução precipitação. Na superfície do Pb é ainda possível observar um filme com escamas. Sem contar esse último filme, se considerarmos esses cristais como ideais de 200nm de altura e 100nm de base ( $A=2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3$ ), podemos calcular a carga envolvida nesse crescimento. Calculou-se o volume por unidade carga de  $\text{PbO} = 0,15 \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ , considerando-se esse como o óxido formado na interface Pb/H<sub>2</sub>O no potencial livre de corrosão,  $E_R$ , e se calculou uma relação de 0,08  $\mu\text{m}^3$  de cristais por  $\mu\text{m}^2$  de área da microscopia eletrônica. Os cálculos mostraram que a carga envolvida seria da ordem de 1 C  $\text{cm}^{-2}$ . Estes cálculos confirmam a ideia que esses cristais cresceram devido a ação da corrosão provocada pela reação catódica de redução de oxigênio do ar através da água superficial absorvida durante a secagem, quando a espessura de água passou a ser suficientemente fina para permitir a difusão do oxigênio. Desta forma demonstrou-se que na superfície Pb em menos de um segundo em contato com a atmosfera na presença de água crescem produtos de corrosão, que se apresentarão como um artefato para medidas *ex-situ*.

Nas Figura 5.4 e 5.5 os mesmos eletrodos da Figura 5.3 foram mergulhados, após o polimento, um em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M e outro Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M por 1 segundo no  $E_R$ , retirados, secados e imediatamente levados ao vácuo.



**Figura 5.4** - Microscopias Eletrônica de MEV-FEG típicas de eletrodos de Pb polidos até lixa 600 com água como lubrificante, lavados, secados imediatamente (2 s) e mergulhados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M no potencial livre de corrosão durante um tempo da ordem de 1 segundo, retirados sem lavar, secados com papel absorvente e imediatamente (10 s) levados ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até as medidas de MEV-FEG

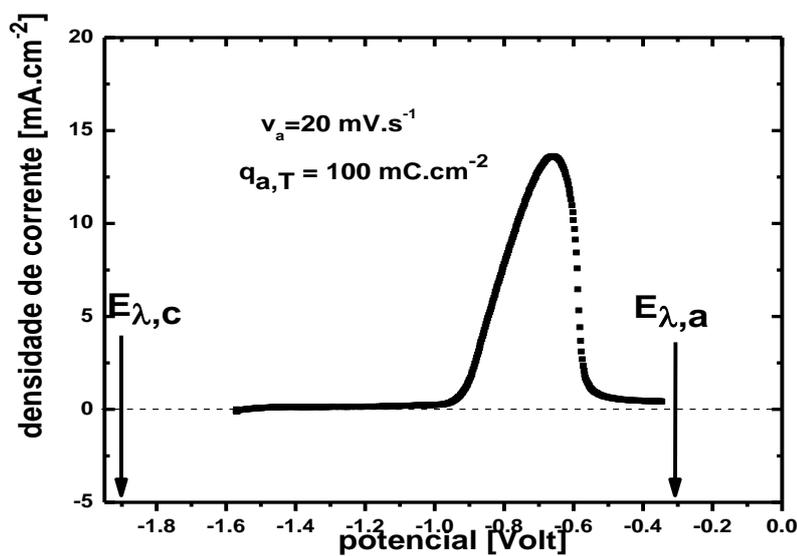


**Figura 5.5** - Microscopias Eletrônica de MEV-FEG típicas de eletrodos de Pb polidos até lixa 600 com água como lubrificante, lavados, secados imediatamente (2 s) e mergulhado em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M no potencial livre de corrosão durante um tempo da ordem de 1 segundo, retirados sem lavar, secados com papel absorvente e imediatamente (10 s) levados ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até as medidas de MEV-FEG.

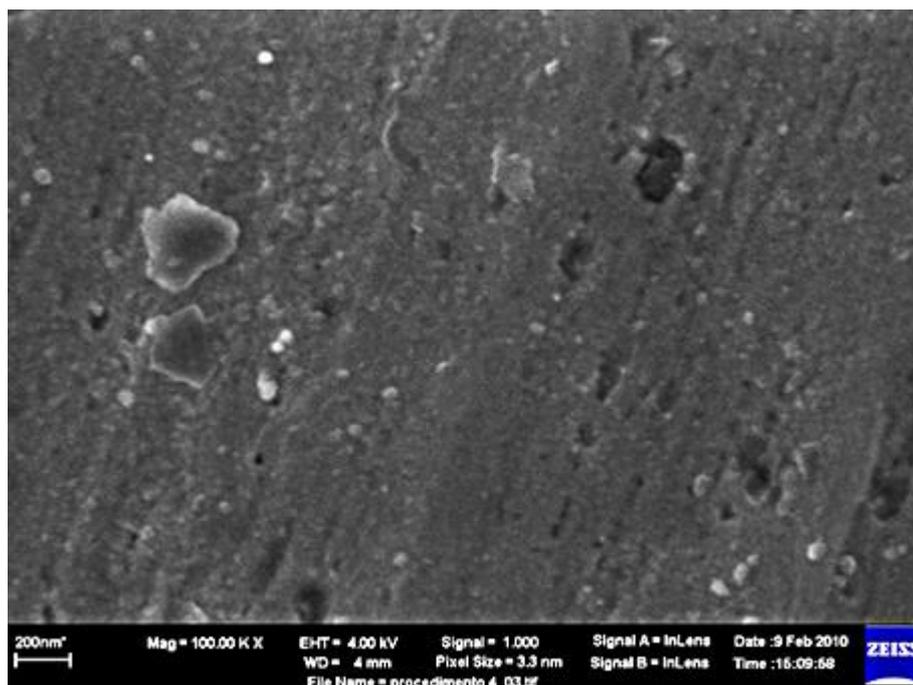
A estrutura dos produtos de corrosão proveniente do mergulhamento em solução ácida  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M (Figura 5.4) é bem espessa, cobrindo totalmente toda a superfície com cristais bem típicos, parecidos com os da literatura quando se observam cristais de  $\text{PbSO}_4$ <sup>60</sup>. Estes cristais de  $\text{PbSO}_4$  chegam a ser de cerca de 500 nm de largura. Comparando as Figuras 5.4 e 5.5 é possível observar que os produtos de corrosão estão em maiores quantidades em solução ácida (4,6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que em solução neutras (1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Estas diferenças das quantidades dos produtos de corrosão indicam a presença da reação de evolução de hidrogenio em soluções ácidas,

sobrepondo-se a da redução do oxigênio e aumentando a corrosão. Para diminuir os produtos de corrosão atmosférica sobre o Pb decidiu-se continuar os experimentos em solução neutra de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M e em caso das soluções ácidas neutralizar estas soluções antes de retirar o eletrodo. Para ter-se uma ideia do sistema Pb/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na Figura 5.6 se mostra uma voltametria anódica do mesmo.

Sendo assim a microscopia foi feita com o eletrodo de Pb, após o polimento, mergulhado polarizado em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0M, com o auxílio de um quarto eletrodo, em um potencial bem catódico em relação ao pico de formação voltamétrica de  $\text{PbSO}_4$  nessa solução, em  $E_{r,c} = -1,9\text{V}$  em relação a  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M (Figura 5.6). Nesse potencial se deixou mais de 10 minutos, para garantir que todos os cristais formados durante o polimento sejam reduzidos, em parte por dissolução precipitação. Após esse tratamento potenciostático o eletrodo foi retirado polarizado, com auxílio de um quarto eletrodo, secado com papel absorvente e levado ao vácuo até sua observação pelo MEG-FEG (Figura 5.7).



**Figura 5.6-** Voltametria típica de crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre Pb polido até lixa 600. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, ER:  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M,  $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  carga voltamétrica total anódica,  $q_{a,T}$ ,  $100\text{mC}\text{cm}^{-2}$



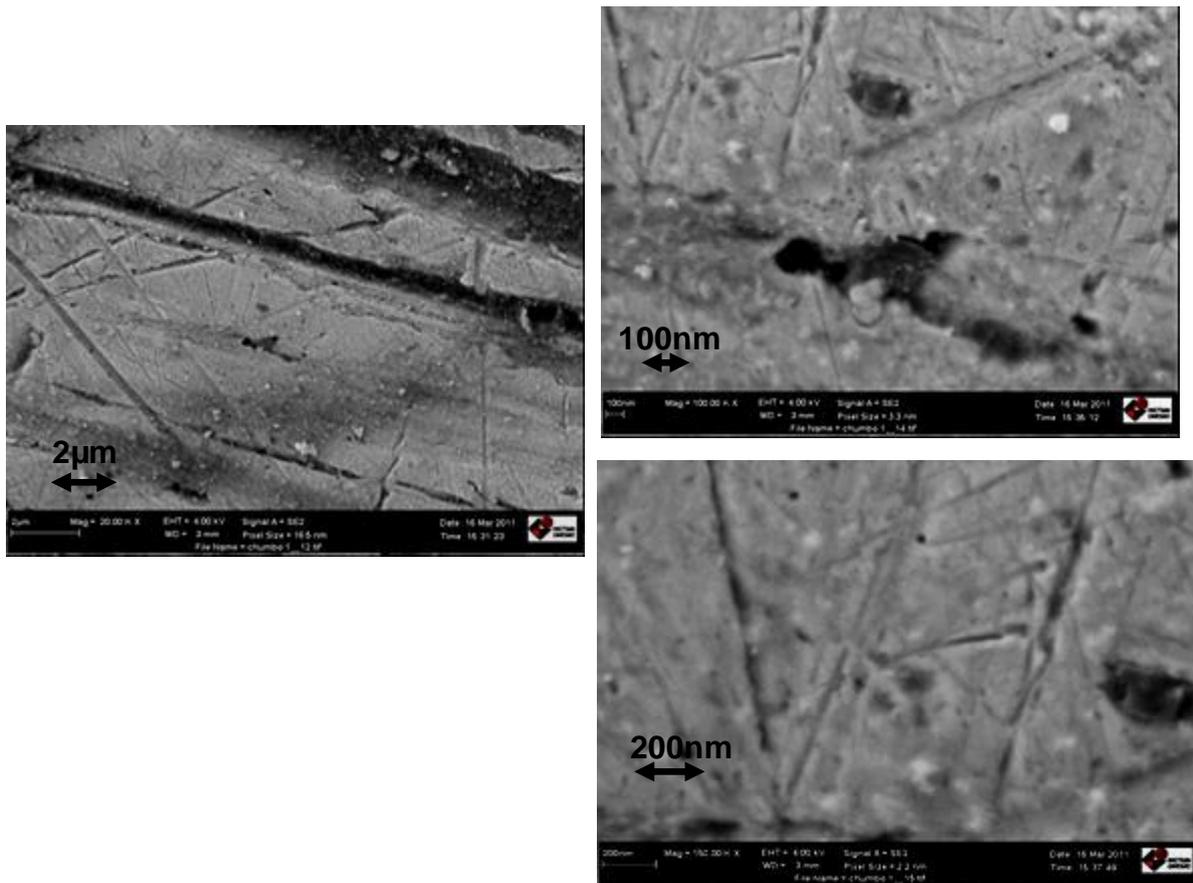
**Figura 5.7** - Microscopia de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb. Polimento até lixa 600, lavado e secado imediatamente. Mergulhado polarizado com auxílio de um quarto eletrodo em o  $E_{\lambda,c} = -1,9$  Volt esperando-se 10'. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M. Retirado polarizado e secado imediatamente sem lavagem (2 s) e levado ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até o momento da observação por MEG-FEG.

É nítido a não existência dos cristais na superfície do Pb, contudo ainda há filme contínuo de corrosão que não permite a observação da superfície do Pb. Esse filme apresenta na sua superfície um começo de crescimento de cristais ainda da ordem de 20 nm de diâmetro. Por fim se compararmos com a referência (Figura 5.2) é clara a diferença quando se tem filme.

Até aqui diminuimos a ação da reação de corrosão devido a presença da reação de redução do  $\text{H}^+$  utilizando uma solução neutra de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Com isso eliminamos os cristais provenientes da corrosão quando a retirada do eletrodo da solução e inibimos os possíveis picos de corrente ao des conectar o potenciostato na célula eletroquímica com a adição de um quarto eletrodo

ao sistema. O próximo passo devia ser se todos os racionamentos estavam corretos eliminar a reação catódica de oxigênio utilizando uma caixa seca com atmosfera de nitrogênio como gás inerte.

Na Figura 5.8 pode-se observar nanoscopias típicas da superfície de um eletrodo de Pb polido até lixa 600, mergulhado polarizado em  $E_{\lambda,c}$  esperando por 10 minutos e retirado polarizado, secado com papel absorvente imediatamente sendo todo o processo feito dentro de uma caixa seca com  $N_2$ .

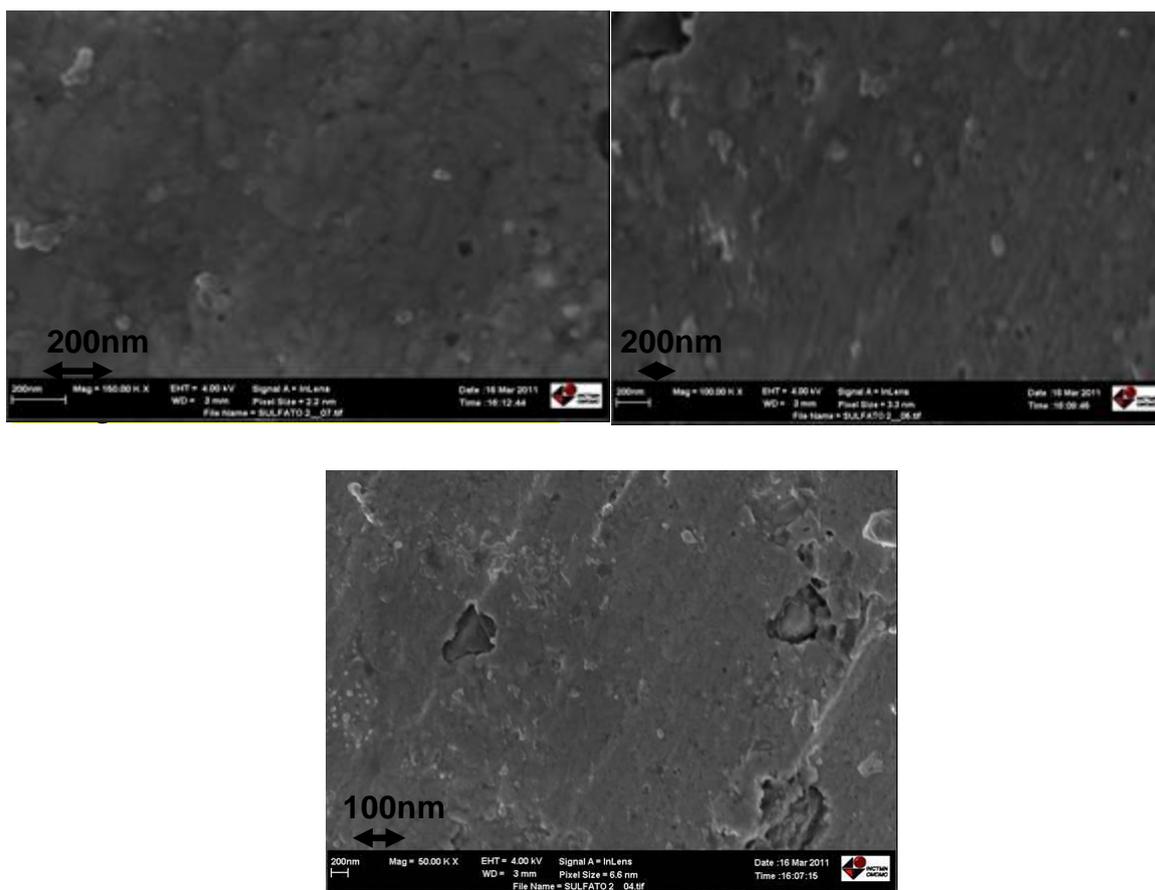


**Figura 5.8-** Microscopias eletrônicas de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb polido até lixa 600, lavado e secado, Introduzido polarizado com auxílio de um 4<sup>o</sup> eletrodo em em  $E_{\lambda,c} = -1,9$  Volt, onde se esperava 10%. Retirado polarizado e secado imediatamente (2s) sem lavagem, **tudo dentro de uma caixa seca com nitrogênio** e levado ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) ate a medida MEV-FEG. Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M.

Agora sim chegamos a observar novamente a superfície de Pb sem produtos de corrosão, após ter sido a superfície do Pb colocada em contato com uma solução neutra ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M). Pode-se observar até as linhas provenientes do polimento. Não há cristais na superfície nem filmes, podendo se considerar efetivamente equivalentes à da Figura 5.2, de referência.

Obtida esta demonstração de que a observação *ex-situ* de uma superfície previamente mergulhada é verdadeiramente possível sem se observar em sua superfície produtos de corrosão, passamos a estudar o caso do objetivo de nossos estudos nesta etapa, a observação *ex-situ* do filme de  $\text{PbSO}_4$  formado voltametricamente, produto da descarga da placa negativa da Bateria de Chumbo Ácido.

Na Figura 5.9 pode-se observar em escala nanométrica o filme de  $\text{PbSO}_4$  crescido sobre Pb voltametricamente e esta observação é *ex-situ* e sem produtos de corrosão atmosférica na superfície, contrariando os resultados da literatura. O eletrodo de Pb foi para isso polido até lixa 600, mergulhado polarizado em  $E_{\lambda,c}$  esperado 10 minutos, varrendo-se voltametricamente com  $v = 20\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $E_{\lambda,a} = -0,3$  Volt (após o pico de crescimento de  $\text{PbSO}_4$ ), retirado polarizado, secado com papel absorvente imediatamente e sendo todo o processo feito dentro de uma caixa seca com  $\text{N}_2$ .

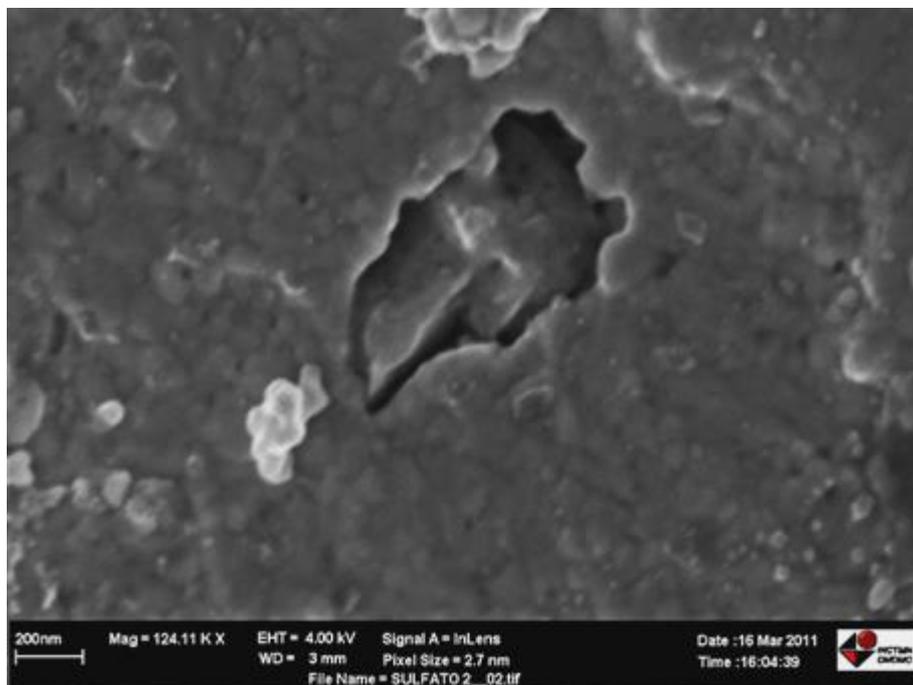


**Figura 5.9** – Microscopias Eletrônicas de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb com filme de PbSO<sub>4</sub> crescido voltametricamente. Pb polido até lixa 600, lavado e secado. Introduzido polarizado com auxílio de um 4<sup>o</sup> eletrodo em  $E_{\lambda,c} = -1,9$  Volt esperando 10'. Varredura voltamétrica ( $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) até  $E_{\lambda,+} = -0,3$  Volt, retirado polarizado e secado imediatamente (2 s), sem lavagem, e levado a vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) **tudo em caixa seca com nitrogênio** até o momento da medida MEG-FEG. Solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M.

Bem diferente de toda a literatura o filme de PbSO<sub>4</sub> crescido sobre Pb voltametricamente é contínuo sem se ter formado cristais visíveis. Essa medida *ex situ*, por outro lado, corresponde com as medidas *in situ*<sup>38</sup> utilizando Microscopia de Força Atômica *in situ*. A formação de um filme contínuo é um forte argumento para considerar que o mecanismo de

formação do  $\text{PbSO}_4$  sobre o  $\text{Pb}$  é o de reação de estado sólido com alto campo.

Na Figura 5.10 pode-se observar a ampliação de um defeito do filme de  $\text{PbSO}_4$  proveniente de um defeito na forma de buraco do  $\text{Pb}$  original.

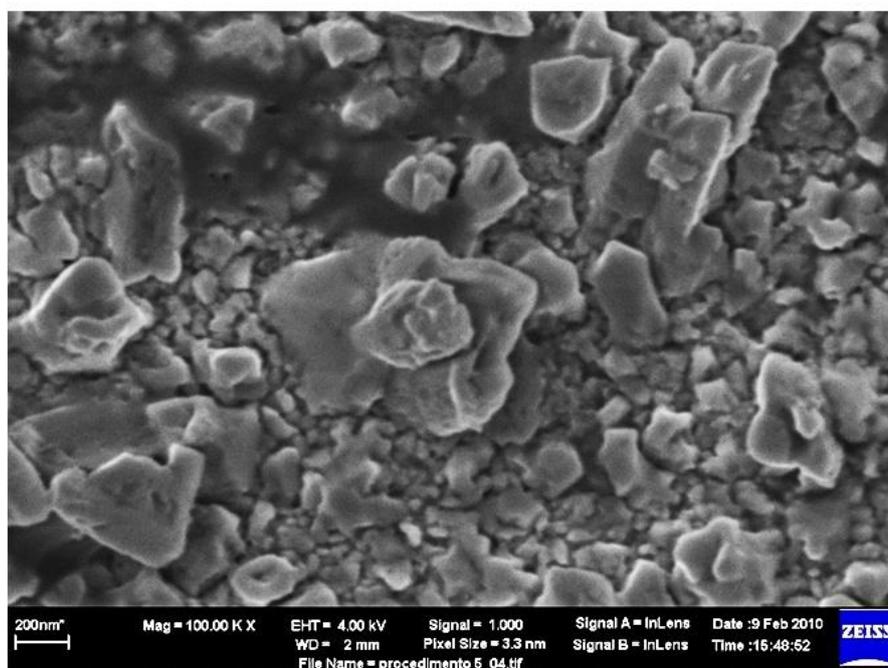


**Figura 5.10** -Um detalhe do filme da Figura 5.9 num dos defeitos do mesmo (gerado por um buraco no  $\text{Pb}$  original).

As bordas arredondadas do buraco, defeito do filme sobre um defeito original do  $\text{Pb}$ , indicam que o filme possui uma espessura definida. Essa espessura, da ordem estimada dos nanômetros (para as condições de crescimento do filme estudado), corresponde com a ordem da determinação eletroquímica da espessura do filme de  $\text{PbSO}_4$  em placas negativas e eletrodos planos da Figura 4.1. Este é um argumento de que o filme de  $\text{PbSO}_4$  pode ser considerado como um filme de passivação, um filme fino contínuo, crescido devido ao campo elétrico em seu interior.

Para comprovar essas afirmações na figura 5.11 se mostra a superfície de  $\text{PbSO}_4$  com o mesmo procedimento da figura 5.10 (o mesmo filme),

contudo agora com o procedimento fora de uma caixa seca , portanto, sem eliminar a presença do oxigênio que causará a corrosão durante a retirada do eletrodo da solução (dado que a solução é neste caso neutra).



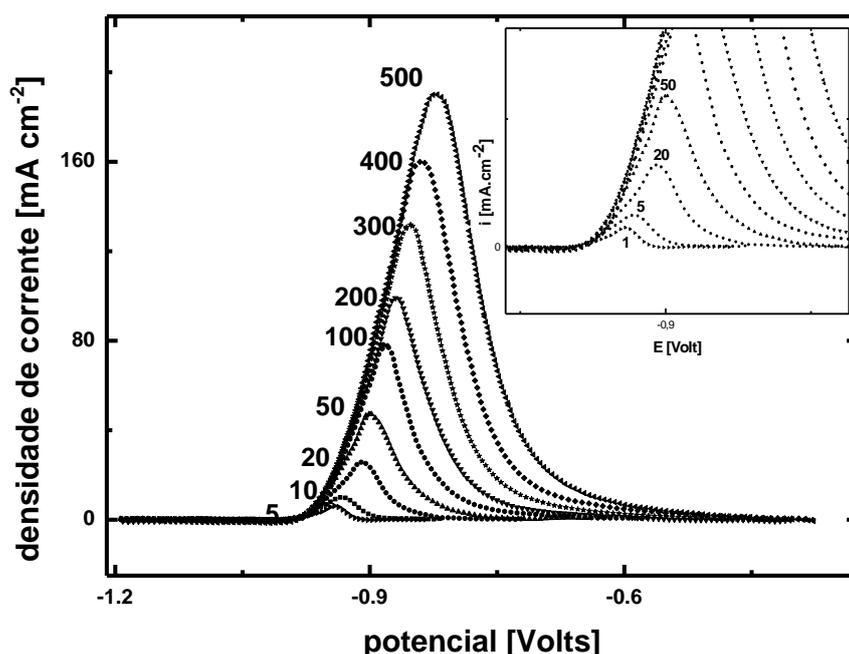
**Figura 5.11** – Microscopia Eletrônica de MEV-FEG *ex situ* de um eletrodo de Pb com crescimento do filme. Pb polido até lixa 600, lavado e secado. Introduzido polarizado com auxílio de um 4<sup>o</sup> eletrodo em  $E_{\lambda,c} = -1,9$  Volt, espera 10'. Varrido voltametricamente ( $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) até  $E_{\lambda,+} = -0,3$  Volt, retirado polarizado e secado imediatamente (2 s) sem lavagem e levado ao vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) até o momento da medida MEV-FEG. **Tudo fora da caixa seca.** Solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M.

No caso da Figura 5.11 reaparecem os grandes cristais sobre o filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$  provenientes da reação de corrosão atmosférica, reação de redução catódica de oxigênio e anódica de formação de cristais de  $\text{PbSO}_4$  possivelmente por dissolução precipitação. Esta sim é uma Imagem

equivalente as encontradas normalmente na literatura para estes casos onde o que em realidade se vê é um artefato devido a corrosão atmosférica durante a retirada/secagem do eletrodo.

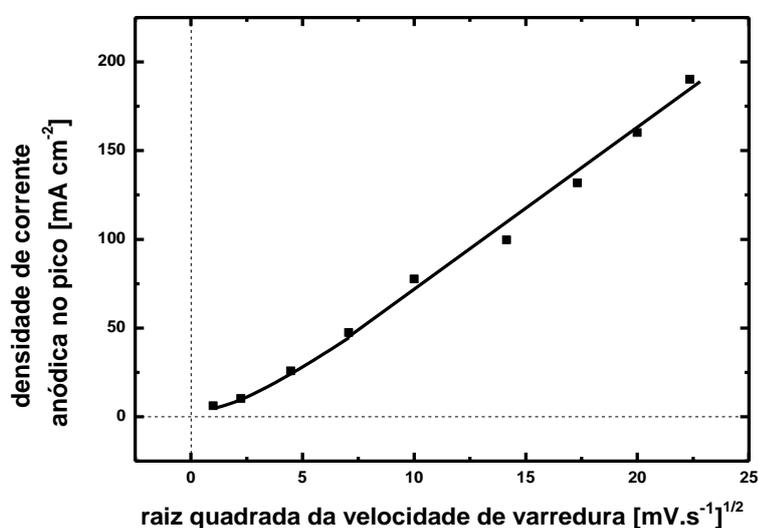
### 5.1.3- Mecanismo de descarga do eletrodo negativo plano

Na Figura 5.12 pode-se ver os resultados voltamétricos anódicos de formação de  $\text{PbSO}_4$  sobre Pb em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 M, após pré-tratamento, em diferentes velocidades de varredura. Os transientes voltamétricos apresentam um comportamento típico de um filme de passivação quanto maior a velocidade de varredura maior os picos anódicos que se deslocam para potenciais mais altos e se sobrepõem no início.



**Figura 5.12** – Crescimento voltamétrico de filme de  $\text{PbSO}_4$  formado sobre Pb a diferentes velocidades de varredura em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M , após pré-tratamento. Entre cada medida esperou-se 2' em  $E_{\text{trat}} = -1,3$  Volts varrendo logo até  $E_i = 1,2$  Volts antes de começar a nova voltametria de crescimento. ER: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M

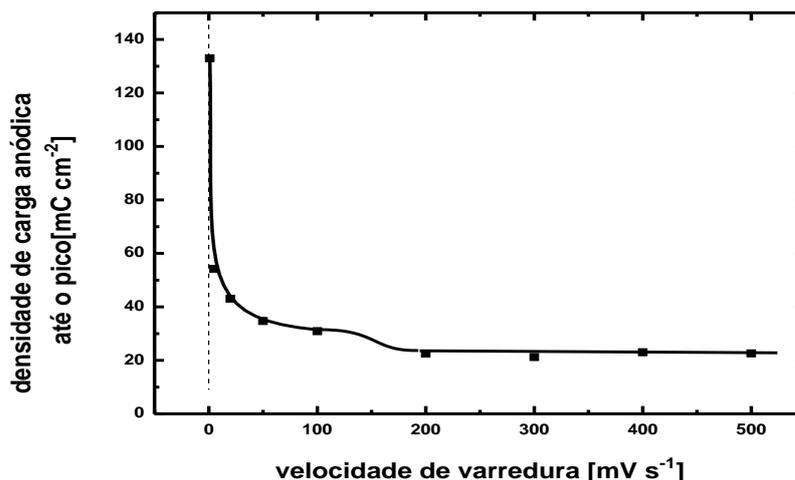
Na Figura 5.13 está mostrada a relação entre a densidade de corrente de pico anódico,  $i_{p,a}$  versus a raiz da velocidade de varredura,  $v^{1/2}$ . A linearidade dessa relação em velocidades acima de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  é uma forte indicação da possibilidade de aplicação de um modelo ôhmico<sup>61</sup>. Em velocidades mais baixas há um processo de envelhecimento do filme que se traduz em um aumento da resistividade como em qualquer crescimento de um filme de passivação (ver na frente).



**Figura 5.13** - Densidade de corrente anódica de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. Resultados obtidos da Figura 5.13

A Figura 5.14 mostra a densidade de carga anódica de formação do  $\text{PbSO}_4$  até o pico,  $q_{a,p}$ , versus as diferentes velocidades de varredura,  $v$ . O comportamento novamente é típico de um filme de passivação, quanto maior a velocidade de varredura menor  $q_{p,a}$  chegando-se a um valor constante a altas  $v$ . Quando  $v$  tende a zero o valor de  $q_{p,a}$  tende a  $140 \text{ mC cm}^{-2}$ , cerca de 300 monocamadas, isso se interpreta como que a baixas  $v$  há um limite de carga máxima a que pode chegar um filme de  $\text{PbSO}_4$  crescido voltametricamente. Outra constatação importante é a existência de dois

patamares na região de altas  $v$ , um em  $31,3 \text{ mC cm}^{-2}$  e outro em  $21,5 \text{ mC cm}^{-2}$ , já constatado anteriormente por outros experimentadores<sup>62</sup>. Isso indicaria que há dois estágios diferentes de crescimento estacionário de  $\text{PbSO}_4$  que dependem do intervalo analisado de velocidade de varredura.



**Figura 5.14-** Densidade de carga anódica de formação do  $\text{PbSO}_4$  até o pico,  $q_{a,p}$ , versus diferentes velocidades de varredura. Dados obtidos da Figura 5.12.

Para justificar teoricamente e quantitativamente estas explicações sobre o crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre  $\text{Pb}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vamos aplicar no próximo item a teoria que se baseia em que o crescimento se produz pela injeção de defeitos e recombinação dos mesmos. A injeção de defeitos faria com que o filme seja menos resistivo à circulação dos íons fazendo com que a corrente aumente na voltametria, a recombinação dos defeitos faria com que aumente a resistência iônica do filme fazendo a corrente cair – passivando o eletrodo. Essa interpretação além de permitir fazer uma interpretação quantitativa dos dados, explica a existência de estágios estacionários a altas velocidades, problema ao que retornaremos mais tarde.

### 5.1.3.1- Tratamento quantitativo do mecanismo da reação na interface Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M

Os resultados morfológicos até agora apresentados para reação, se visualizará o filme de PbSO<sub>4</sub> formado sobre Pb como um filme de passivação contínuo e como consequência se testará a aplicação da correspondente teoria<sup>33,63</sup>. Pode-se então corrigir o potencial de pico anódico, E<sub>p</sub>, pela queda ôhmica através do filme, que equivale ao sobrepotencial interno do filme de PbSO<sub>4</sub> no pico, η<sub>PbSO<sub>4</sub>,p</sub>, utilizando a equação correspondente da teoria e assim obter-se a descrição eletroquímica da interface Pb/PbSO<sub>4</sub> como se fosse uma interface metal/solução. Dessa forma obtendo-se ln*i<sub>p</sub>* versus (E<sub>p</sub>-η<sub>PbSO<sub>4</sub>,p</sub>) pode-se obter a tradicional relação de Tafel para a interface Pb/PbSO<sub>4</sub>. Obtendo-se E<sub>p</sub> e *i<sub>p</sub>* a partir da Figura 4.12, tem-se que calcular η<sub>PbSO<sub>4</sub>,p</sub>. Isto se faz a partir da teoria dado que

$$E = \Delta\phi_{\text{Pb/PbSO}_4} + \Delta\phi_{\text{PbSO}_4} + \Delta\phi_{\text{PbSO}_4/\text{sol}} - \Delta\phi_{\text{RE}} \quad (5.1)$$

onde E é o potencial do eletrodo contra o referência; Δφ<sub>Pb/PbSO<sub>4</sub></sub>, Δφ<sub>PbSO<sub>4</sub></sub>, Δφ<sub>PbSO<sub>4</sub>/sol</sub> e Δφ<sub>RE</sub> são as diferenças dos potenciais internos nas interfaces Pb/PbSO<sub>4</sub>, no filme, na interface PbSO<sub>4</sub>/Solução e na interface do eletrodo de referência, respectivamente. O Δφ<sub>PbSO<sub>4</sub>/sol</sub> pode ser considerado constante por não haver dissolução e pode-se considerar a concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> constante na ultima interface. O Pb<sup>2+</sup>(PbSO<sub>4</sub>) está em alta concentração, contudo, o Pb<sup>2+</sup>(solução) é praticamente inexistente na solução quando o filme contínuo está formado, e como consequência o sistema Pb<sup>2+</sup>(PbSO<sub>4</sub>)/Pb<sup>2+</sup>(solução) não determina o equilíbrio nessa interface. As altas concentrações de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(PbSO<sub>4</sub>) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na solução pelo contrario, fazem que seja este o sistema que determina o equilíbrio nessa interface, pois geram uma alta corrente de troca, que vai determinar o equilíbrio na

interface. Esse equilíbrio polariza o sistema  $Pb^{2+}(PbSO_4)/Pb^{2+}(\text{solução})$ . Todos esses fatos fazem com que o  $\Delta\phi_{PbSO_4/sol}$  se torne constante para as densidades de corrente estudadas mantendo-se a concentração de ácido na superfície do eletrodo praticamente constante. Por outro lado, na representação de Tafel quando a densidade de corrente tende a zero, isto determina o potencial de Flade  $E_F$  pois há equilíbrio na interface  $Pb/PbSO_4$  ( $\Delta\phi_{Pb/PbSO_4}^e$ ) e há o equilíbrio  $PbSO_4/solução$  ( $\Delta\phi_{PbSO_4/sol}$  que é constante), sendo que não tendo passagem de corrente, o  $\Delta\phi_{PbSO_4}$  é igual a zero. Dessa forma:

$$E_F = \Delta\phi_{Pb/PbSO_4}^e + \Delta\phi_{PbSO_4/sol} - \Delta\phi_{RE} \quad (5.2)$$

Subtraindo a equação 5.2 da equação 5.1 e introduzindo os correspondentes sobrepotenciais

$$\eta = \eta_{Pb/PbSO_4} + \eta_{PbSO_4} = E - E_F \quad (5.3)$$

onde  $\eta_{Pb/PbSO_4}$  (igual a  $\Delta\phi_{Pb/PbSO_4} - \Delta\phi_{Pb/PbSO_4}^e$ ) é o sobrepotencial na interface  $Pb/PbSO_4$ , e o  $\eta_{PbSO_4}$  (igual a  $\Delta\phi_{PbSO_4}$ ) é o interno correspondente ao filme de  $PbSO_4$ . Durante a voltametria no pico catódico  $d\eta_{m/f}/dt$  é igual a zero pois é igual a  $(d\eta_{m/f}/di)(di/dt)$ , e a densidade de corrente passa por um máximo. Por outro lado,  $E_F$  é constante, assim a partir da equação 5.3 podemos chegar a equação 5.4

$$\frac{d\eta_{PbSO_4}}{dt} = \frac{dE}{dt} = v \quad (5.4)$$

Considerando que o campo elétrico através do filme de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\hat{E}_{\text{PbSO}_4}$ , pode ser descrito por (desprezando possíveis cargas espaciais no filme quando comparadas com as cargas nas interfaces):

$$\hat{E}_{\text{PbSO}_4} = \frac{\eta_{\text{PbSO}_4}}{d_{\text{PbSO}_4}} = \frac{\eta_{\text{PbSO}_4}}{V_{\text{PbSO}_4} q_{\text{PbSO}_4}} \quad (5.5)$$

Onde  $d_{\text{PbSO}_4}$  é a espessura do filme de  $\text{PbSO}_4$ ,  $V_{\text{PbSO}_4}$  é o volume de  $\text{PbSO}_4$  por unidade de carga. A  $q_{\text{PbSO}_4}$  é a densidade de carga do filme de  $\text{PbSO}_4$  formado. Este corresponde a  $[q_{\text{PbSO}_4}(\text{volt}) + q_0]$ , onde  $q_{\text{PbSO}_4}(\text{volt})$  é a densidade de carga calculada através da voltametria e  $q_0$  é a carga do filme inicial existente sobre metais não nobres no potencial inicial da voltametria  $E_i$ . Se o campo elétrico interno do filme é linearmente dependente da posição dentro do filme, isto significa que:

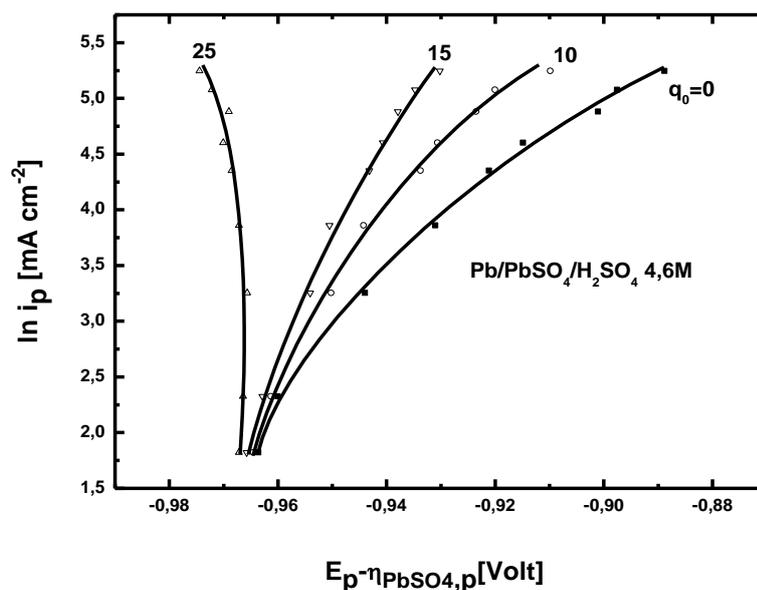
$$\hat{E}_{E_p} = \frac{\eta_{\text{PbSO}_4,p}}{V_{\text{PbSO}_4} q_{\text{PbSO}_4,p}} = \left( \frac{\partial \eta_{\text{PbSO}_4}}{\partial \ell} \right)_{E_p} = \frac{\left( \frac{\partial \eta_{\text{PbSO}_4}}{\partial t} \right)_{E_p}}{\left( \frac{\partial \ell}{\partial t} \right)_{E_p}} = \frac{v}{V_{\text{PbSO}_4} i_p} \quad (5.6)$$

Logo

$$\eta_{\text{PbSO}_4,p} = \frac{v}{i_p} q_{\text{PbSO}_4,p} \quad (5.7)$$

Esta equação (5.8) que permite corrigir o  $E_p$  pelo sobrepotencial interno do filme de  $\text{PbSO}_4$  no pico, é chamada de equação especial.

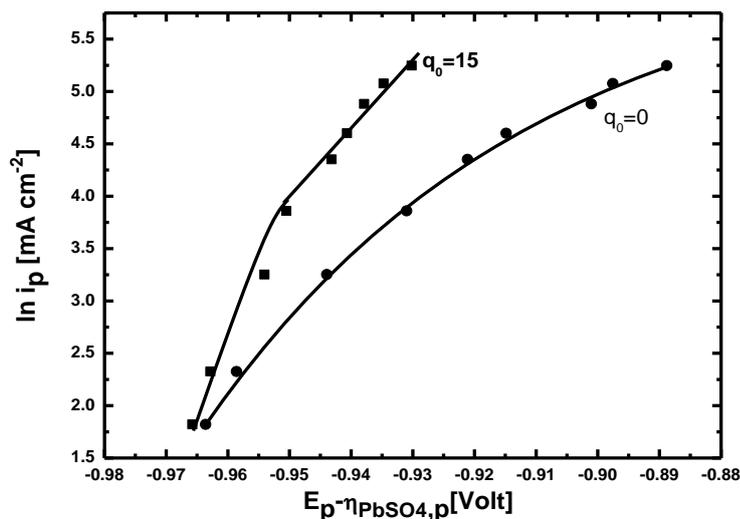
Pode-se agora fazer o gráfico de  $\ln i_p$  versus  $(E_p - \eta_{\text{PbSO}_4,p})$  a partir de dados da Figura 5.2, para diferentes valores estimados de  $q_0$ , com o objetivo de se estimar em forma recorrente o valor de  $q_0$ . Estes dados tem sido representados para distintos  $q_0$  na Figura 5.15.



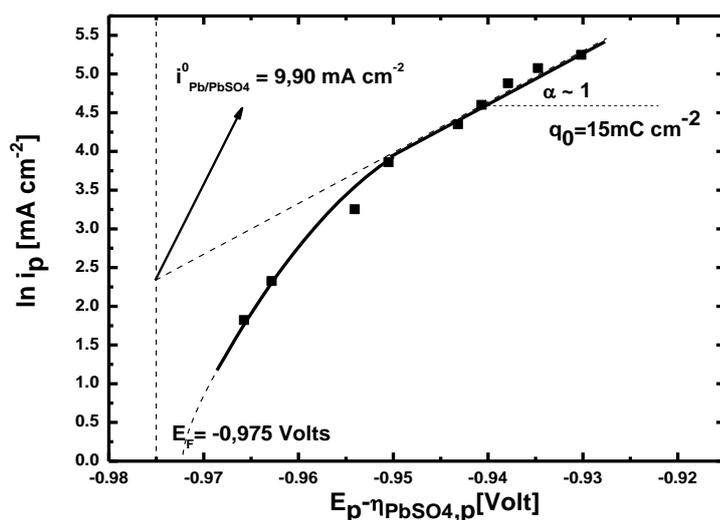
**Figura 5.15** - Relações de Tafel para a interface Pb/PbSO<sub>4</sub> com diferentes valores de  $q_0=0,10,15,25$  mC cm<sup>-2</sup>.

Este é um método empírico recorrente de determinar  $q_0$ . Através do gráfico escolheu-se o valor de  $q_0=15$  mC cm<sup>-2</sup> pois apresenta uma região linear maior nas de altas velocidade como se deve esperar. É um valor que pode corresponder a cerca de 30 monocamadas de PbSO<sub>4</sub>. Em valores acima de 15 mC cm<sup>-2</sup> (como 25 mC cm<sup>-2</sup>) o comportamento da Tafel é incompatível com uma interpretação física (vira para o lado esquerdo, ao aumentar o potencial a corrente diminui) enquanto em valores menores que 15 mC cm<sup>-2</sup> a região linear se torna cada vez mais pequena.

Tendo sido selecionado o valor de 15 mC cm<sup>-2</sup> para  $q_0$  pelos argumentos elucidados, na Figura 5.16(a) pode-se ver as Tafel para  $q_0=0$ , de referência, e a da  $q_0$  escolhida na Figura 5.16(b) (Tafel para  $q_0=15$  mC cm<sup>-2</sup>).



(a)



(b)

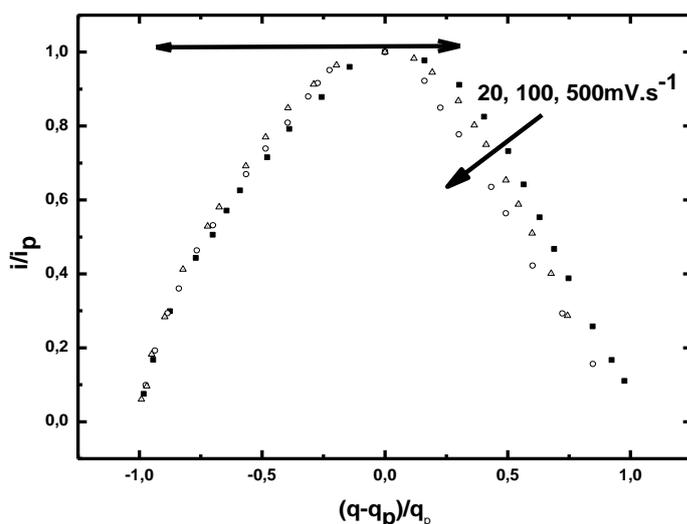
**Figuras 5.16** - Relações de Tafel (a) com  $q_0 = 0$  e  $15 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (b) com  $q_0 = 15 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Se obtém, como se vê, um comportamento da Tafel razoável que descreve a reação de oxidação na interface Pb/PbSO<sub>4</sub>. A partir da Figura 5.16(b) o  $E_F$ , determinado pela extrapolação da curva, a corrente tendendo a zero, dá da ordem de  $-0,975$  Volts; a densidade de corrente de troca em  $E_F$ ,

dá  $i_a^0 = 9,90 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e o coeficiente de transferência anódico resulta ser  $\alpha_a \sim 1$ .

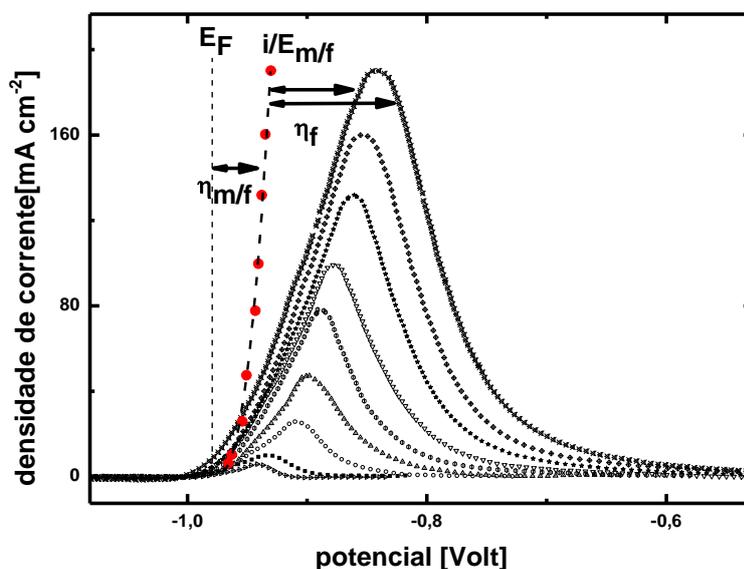
### 5.1.3.2-Determinação da variação resistividade iônica específica do $\text{PbSO}_4$ durante as voltametrias de formação do $\text{PbSO}_4$ - Aplicação do modelo Ôhmico com resistividade variável

Na Figura 5.17 está mostrada a relação adimensional entre as variáveis  $i/i_p$  e  $(q-q_p)/q_p$ . Esta relação permite estabelecer em que regiões há convergência na relação dessas variáveis entre os resultados para as distintas velocidades, significando assim que os processos estariam sendo descritos por um único modelo que permita deduzir essa relação adimensional, por exemplo o modelo Ôhmico. Como até um pouco após o pico há convergência (não há praticamente distribuição de pontos), nessa região de cada curva até um pouco após o pico se pode aplicar o modelo.



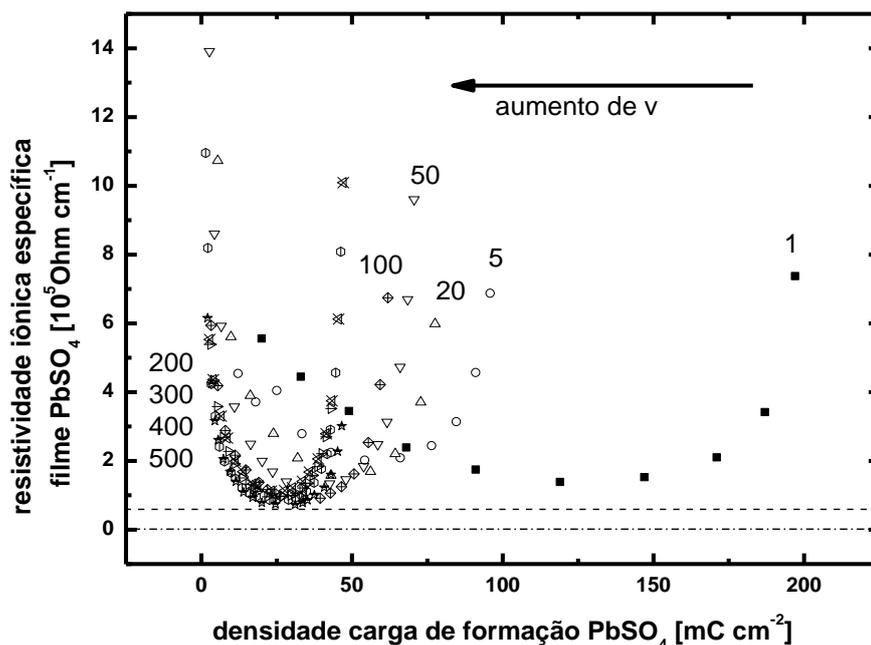
**Figura 5.17** – Relação adimensional para ver em que região se pode aplicar o modelo Ôhmico. A região é assinalada na figura por uma flecha a duas pontas.

Estabelecida a região da aplicação do modelo Ôhmico voltou-se as voltametrias anódicas podendo-se obter,  $i$ ,  $E$ ,  $q_{\text{PbSO}_4}$  e  $\eta_{\text{PbSO}_4}$  durante as voltametrias. Para isso na Figura 5.18 se representaram juntos os resultados voltamétricos e a curva de Tafel mas agora na representação  $i_p/(E_p - \eta_p)$ , sendo que sua diferença em potenciais a cada  $i$  corresponde a cada  $\eta_{\text{PbSO}_4}$ . Desta forma para cada  $i$  na Figura 5.19 se pode calcular os correspondentes  $\eta_{\text{PbSO}_4}$ , alguns dos quais tem sido assinalados na figura. No conhecimento de cada  $\eta_{\text{PbSO}_4}$  para cada  $i$  ou  $E$  das voltametrias (nas regiões onde o modelo Ôhmico é aplicável) pode-se calcular a resistividade iônica específica para o filme de  $\text{PbSO}_4$  (eq. 5.8) durante o crescimento voltamétrico.



**Figura 5.18** – Representação de  $i/E_{m/f}$  e das voltametrias anódicas de formação do  $\text{PbSO}_4$ , em forma conjunta, para a determinação dos  $\eta_f$  ou  $\eta_{\text{PbSO}_4}$  alguns dos quais são assinalados na figura

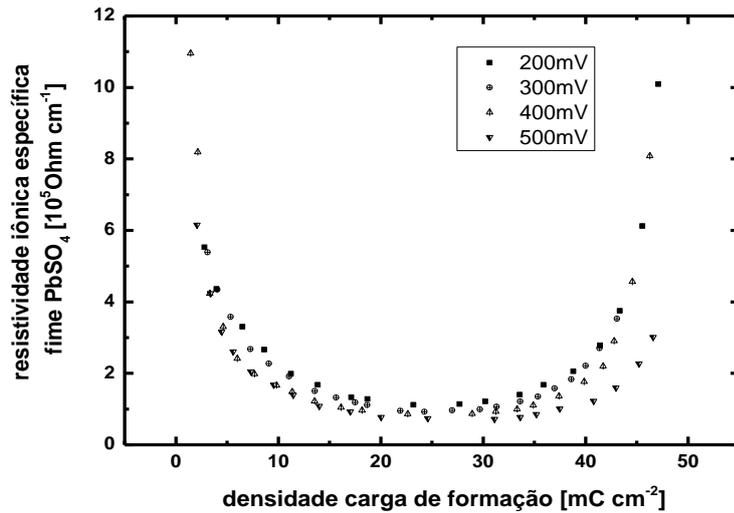
Na Figura 5.19 encontram-se os resultados dos cálculos segundo esta metodologia.



**Figura 5.19-** Resistividade iônica específica do  $\text{PbSO}_4$  versus a densidade de carga durante os transientes voltamétricos de crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$

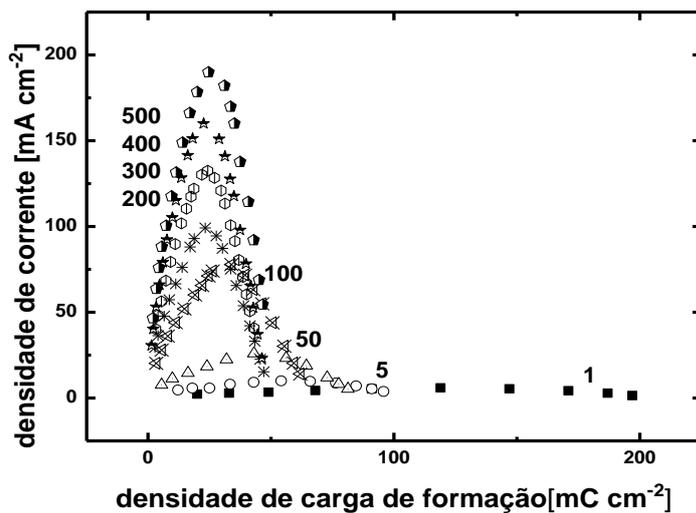
Na Figura 5.19 é nítido que a resistividade iônica específica,  $\rho_f$ , passa por um mínimo durante as voltametrias sendo que os mínimos dependem de  $v$  e se correm para mais baixas densidades de carga para maiores  $v$ .

No entanto, na Figura 5.20 (e ainda que com mais dificuldade na Figura 4.19) pode-se ver que em altas velocidades os filmes de  $\text{PbSO}_4$  possuem o mesmo comportamento, correspondendo a uma curva que só se desloca no eixo da resistividade, como se formassem filmes equivalentes.



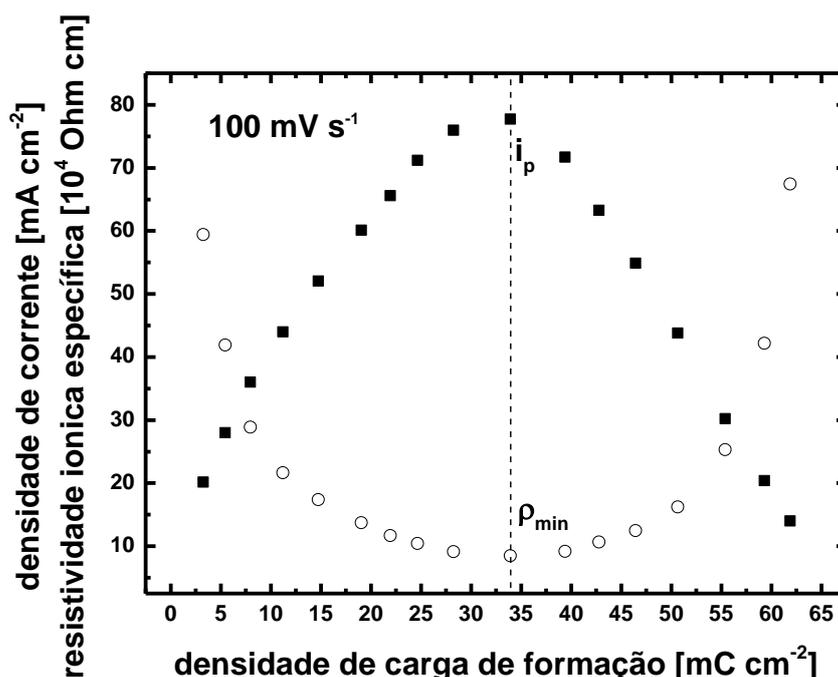
**Figura 5.20-** Resistividade iônica específica do PbSO<sub>4</sub> versus densidade de carga para  $v = 200, 300, 400, 500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Isso é confirmado pela comparação entre a densidade de corrente e a densidade de carga de formação. Também neste caso a altas velocidades o comportamento é o mesmo, mesmo que substituindo a resistividade pela  $i$ . Logicamente que no caso da resistividade temos um mínimo e no caso da densidade de corrente temos um máximo, como devia esperar-se. Este novo dado só experimental dá fundamento ao cálculo da resistividade iônica.



**Figura 5.21-** Densidade de corrente versus densidade de carga durante a formação do PbSO<sub>4</sub> em diferentes  $v$ .

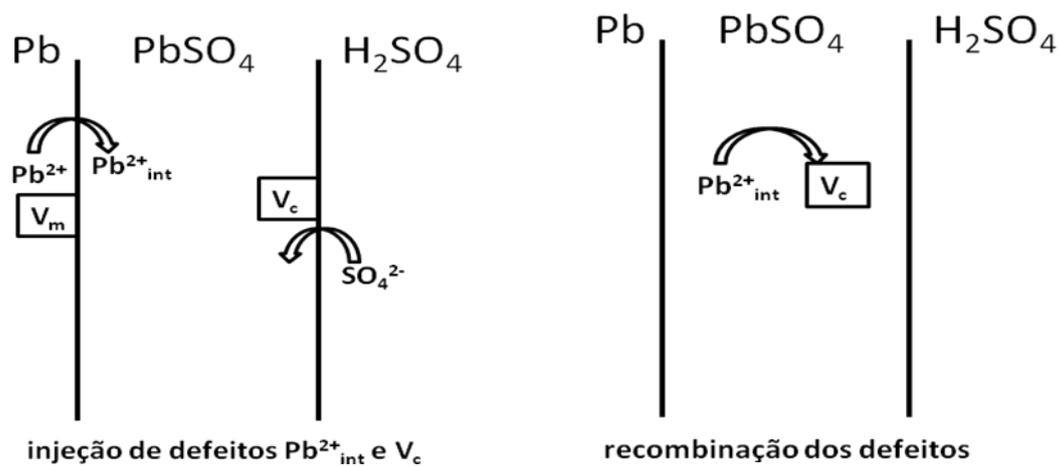
Para mostrar até onde é válida essa correspondência entre densidade de corrente e resistividade iônica na Figura 5.22 está uma representação da densidade de corrente,  $i$ , e a resistividade iônica específica,  $\rho_f$ , versus a densidade de carga de formação do  $\text{PbSO}_4$  para  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , sendo que para todas as velocidades o comportamento é análogo.



**Figura 5.22** - Densidade de corrente,  $i$ , e a resistividade iônica específica,  $\rho_f$ , versus a densidade de carga de formação do  $\text{PbSO}_4$  para  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Através dessa representação fica bem claro que o pico de densidade de corrente,  $i_p$ , coincide com o mínimo de resistividade iônica específica,  $\rho_{\min}$ . Isso é porque o aumento da corrente se deve à diminuição da resistividade iônica do filme de  $\text{PbSO}_4$  via o processo de injeção de defeitos tornando o filme menos resistivo. Quando a recombinação dos defeitos se torna importante a resistividade volta a aumentar inibindo a passagem de corrente, fazendo com que apareça um pico de corrente durante a voltametria.

Na Figura 5.23 está uma representação esquemática do crescimento do  $\text{PbSO}_4$ , após a nucleação e de como a injeção e recombinação dos defeitos influenciam em  $\rho_f$  conseqüentemente em  $i$  durante a voltametria.

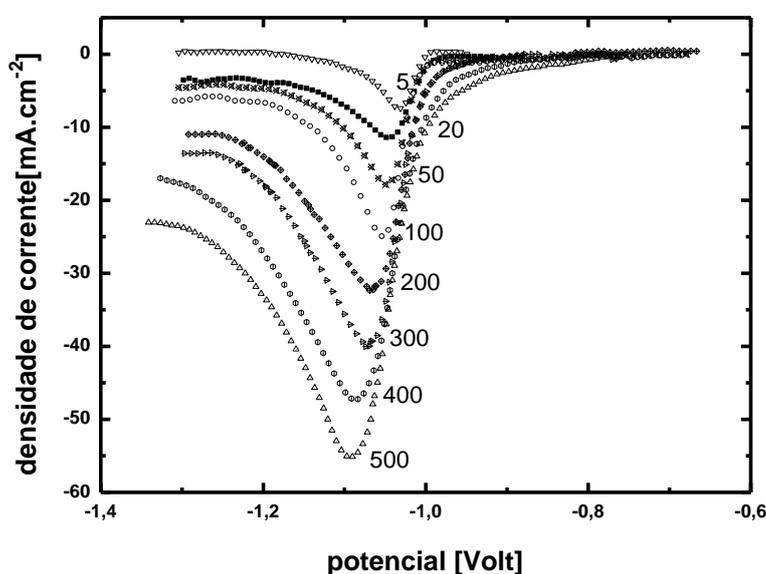


**Figura 5.23** - Ilustração esquemática do processo de injeção e recombinação dos defeitos aparecendo o íon  $\text{Pb}^{2+}$  intersticial como  $\text{Pb}^{2+}_{\text{int}}$ , e vacância catiônica como  $V_c$ .

## 5.1.4- Mecanismo de carga do eletrodo negativo plano

### 5.1.4.1-Análise das curvas voltamétricas e as cargas envolvidas

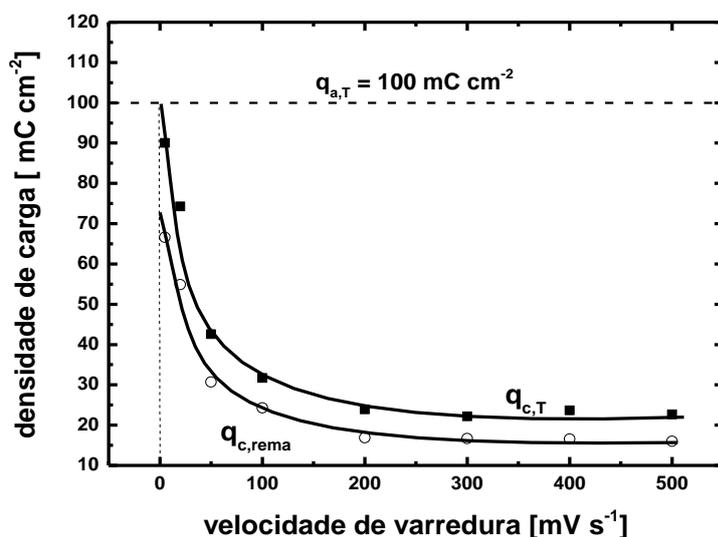
Na Figura 5.24 pode-se ver os resultados das voltametrias catódicas de redução do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{Pb}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M em diferentes velocidades de varredura, após pré-tratamento para estabilização do eletrodo e crescimento voltamétrico ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )/potenciostático sempre do mesmo filme com uma carga total anódica,  $q_{a,T}$ , sempre de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ .



**Figura 5.24** - Voltametrias catódicas de redução do sistema  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M em diferentes velocidade de varredura, após pré-tratamento e crescimento voltamétrico/potenciostático sempre do mesmo filme. Carga total anódica sempre  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Os transientes voltamétricos da Figura 5.24 apresentam novamente um comportamento típico de redução de filmes de passivação, e como sempre apresentam cargas menores que as de formação ( $100 \text{ Mc cm}^{-2}$ ), (Figura 4.25) dado que o  $\text{PbSO}_4$  é praticamente insolúvel na solução de

estudo, evidenciam o fenômeno de dirupção parcial também próprio dos filmes de passivação<sup>47</sup>. O que explica essa perda de carga da redução é o fato do filme de  $\text{PbSO}_4$  sofrer o processo de dirupção parcial onde a parte mais externa do filme rompe em partículas, pelas diferenças de volumes parciais (entre o  $\text{Pb}$ ,  $18 \text{ cm}^3$  por mol de  $\text{Pb}$ , e o  $\text{PbSO}_4$ ,  $53 \text{ cm}^3$  por mol de  $\text{Pb}$ ), que não podem ser recuperadas somente pela ação do campo elétrico durante a voltametria, fazendo que somente o filme colado interno se reduza durante o transiente voltamétrico. O filme dirupto é recuperado somente pelo mecanismo de dissolução precipitação, que demora um tempo bem maior que o de uma voltametria as  $v$  usadas.

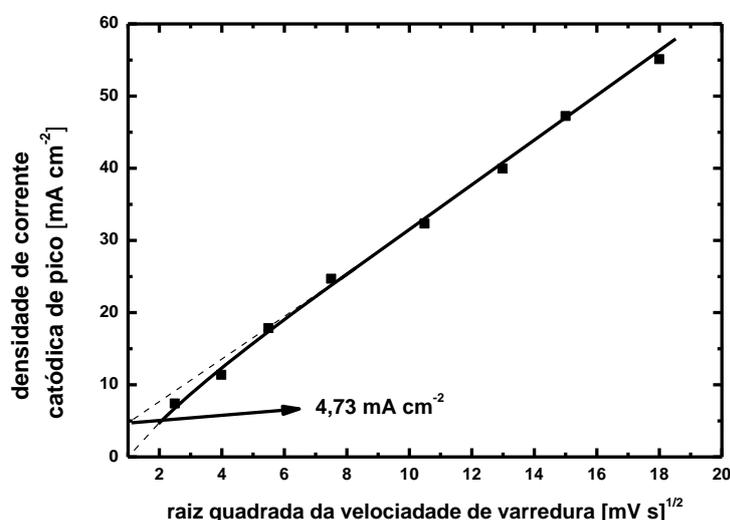


**Figura 5.25** -Densidade de carga total catódica,  $q_{c,T}$ , e anódica,  $q_{a,T}$ , e densidade de carga catódica remanescente,  $q_{c,rema}$ , versus diferentes velocidades de varredura retirados da Figura 5.24

Outro aspecto importante da Figura 5.25 é que a altas velocidades de varredura o processo de dirupção parcial chega a um estágio estacionário, já tendo sido este comportamento em geral assinalado na literatura<sup>47</sup>. Ele indicaria que há uma força, provavelmente a força de eletroestrição<sup>49</sup> que logra assegurar que uma parte do filme não rompa. Possivelmente esta

eletroestrição é produzida pelo campo elétrico resultado da diferença sempre remanescente de potencial interno entre o metal e a solução em questão.

Na Figura 5.26 pode-se ver que também na redução do filme de  $\text{PbSO}_4$ , o aumento entre a  $i_p$  versus  $v^{1/2}$  possui para altas  $v$  uma característica Ôhmica, ou seja no pico não deveriam esperar-se mudanças na resistividade iônica específica. Uma vez mais este fato indicando que o processo de redução pode ser visto também como uma reação do estado sólido.



**Figura 5.26-** Relação entre a densidade de corrente de pico catódico,  $i_{c,p}$ , versus a raiz quadrada da velocidade de varredura,  $v^{1/2}$ , da Figura 5.24.

A extrapolação da zona linear da uma densidade de corrente a velocidade de varredura zero muito alta ( $4,73 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para ter como significado uma densidade de corrente de dissolução  $i_{\text{diss}}$ , portanto, para  $v^{1/2}$  tendendo a zero deve-se considerar que o valor de  $(di_p/dv^{1/2})$  aumenta e, conseqüentemente, como a resistividade iônica específica  $\rho_f$  na zona de pico não varia com  $v$  deveria aumentar  $V_f$  se é válida a equação especial. Isso estaria relacionado ao fato de que diminuindo  $v$  aumentam as espessuras dos filmes envolvidos e diminuem as densidades de corrente passadas, indicando

que há uma menor injeção de defeitos pontuais. Portanto, possivelmente, uma menor densidade (concentração) de defeitos pontuais, uma maior resistividade iônica.

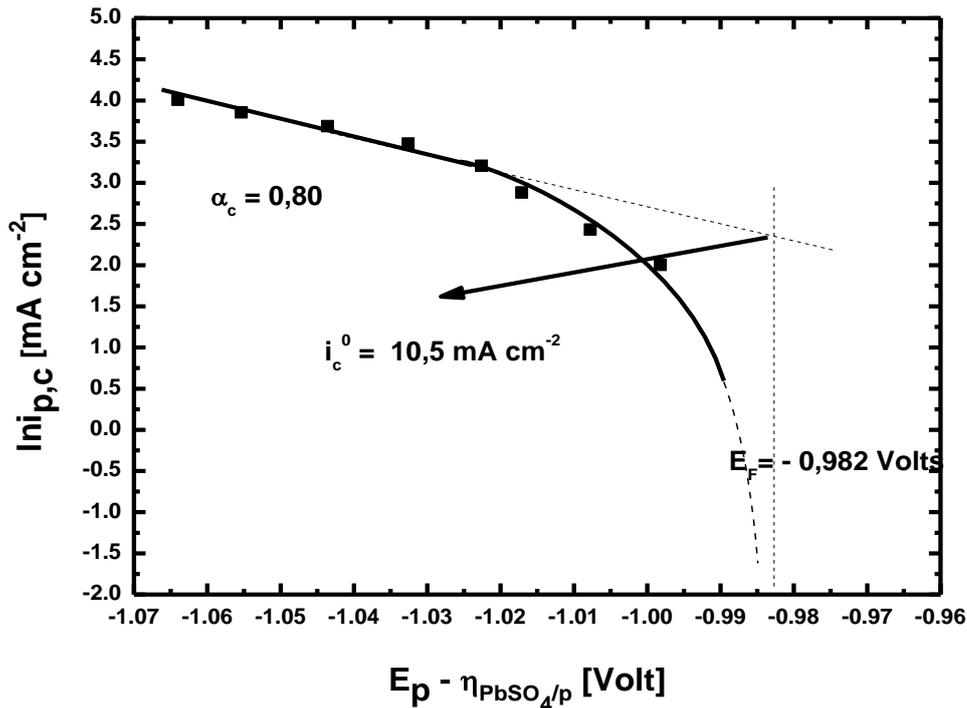
Deve se destacar, no entanto, que o atingimento da linearidade das curvas das Figuras 4.25 e 4.26 ao se variar  $v$  não se correspondem. No caso da  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  a curva se torna linear a partir de velocidades acima de  $36 \text{ mV s}^{-1}$ . Já no caso de  $q_{c,\text{reman}}$  ou  $q_{c,T}$  versus  $v$  as curvas se tornam constantes acima de  $300 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### **5.1.4.2-Quantificação da reação de redução na Interface Pb/PbSO<sub>4</sub>**

Pela aplicação da equação especial corrigida para o caso de uma redução (5.7) para o cálculo do sobrepotencial através do filme no pico na redução voltamétrica se obtém a representação de Tafel para interface Pb/PbSO<sub>4</sub> durante a redução. Esta está representada na Figura 5.27.

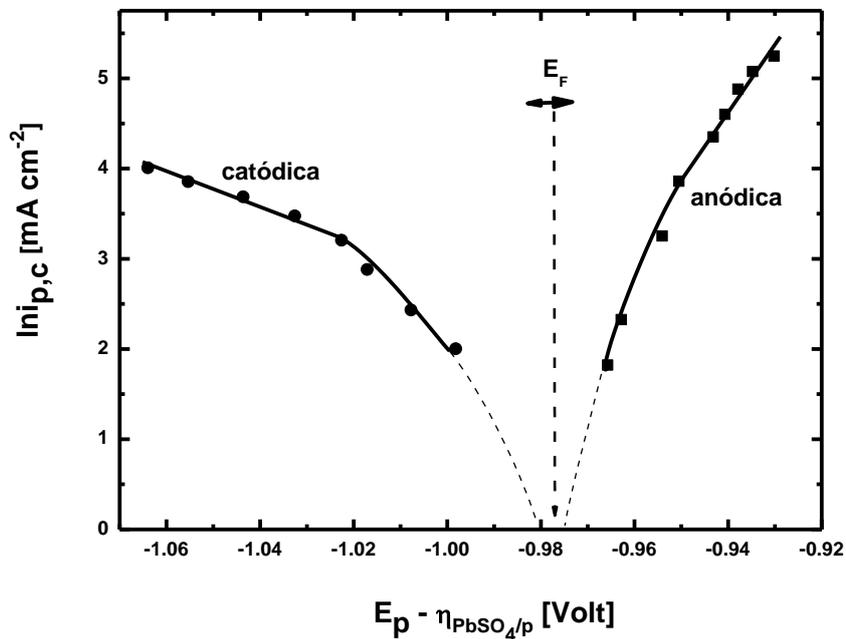
A equação especial dando o  $\eta_{f,p}$  é dada agora por  $\eta_{f,p} = (v/i_{p,c}) q_{p,\text{rem}}$  onde  $i_{p,c}$  é a densidade de corrente no pico catódico das voltametrias de redução e  $q_{p,\text{rem}}$  é a densidade de carga de pico remanescente, que é aquela através da qual ainda passa a corrente nas condições do pico catódico.

Para os cálculos dos dados da Figura 5.27 não é necessário introduzir nenhuma carga  $q_0$  como se desprende do desenvolvimento teórico do modelo Ôhmico com resistividade iônica variável. Por outro lado na Figura 5.27 se observa claramente um comportamento tipo Tafel, apresentando uma zona linear e uma zona de afastamento da linearidade, quando a reação inversa deixa de ser desprezível.



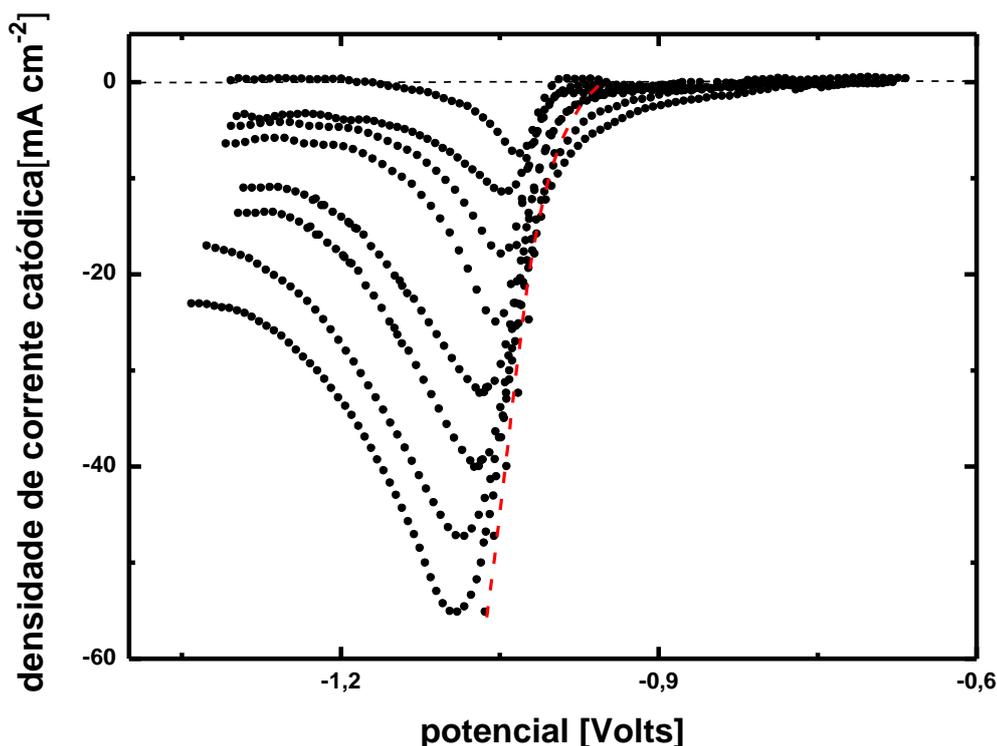
**Figura 5.27** – Representação de Tafel para a interface Pb/PbSO<sub>4</sub> para a redução de um filme de PbSO<sub>4</sub> previamente crescido.

Através da tangente da região linear da Tafel determinou-se um coeficiente de transferência para a reação de redução de  $\alpha = 0,8$  para a interface Pb/PbSO<sub>4</sub>. Este coeficiente de transferência é diferente do obtido na formação do PbSO<sub>4</sub> com um  $\alpha = 1$ . Ao que parece, na redução haveria uma certa assimetria na barreira do complexo ativado. Determinou-se também por extrapolação a zero de corrente na Figura 5.27 o potencial de Flade respectivo  $E_F = - 0,982 \text{ Volts}$ . Este resultou ser algo mais catódico que no caso da oxidação, como se deveria esperar, dado que na redução estamos reduzindo um filme previamente crescido e, portanto, envelhecido. Na Figura 5.28 estão mostradas as duas Tafel, anódica e catódica juntas, para o sistema Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nela podemos observar que realmente o valor de  $E_F$  deve se encontrar entre os valores determinados.



**Figura 5.28** – Representações de Tafel anódica e catódica para a interface Pb/PbSO<sub>4</sub>/ durante a formação e redução do PbSO<sub>4</sub>.

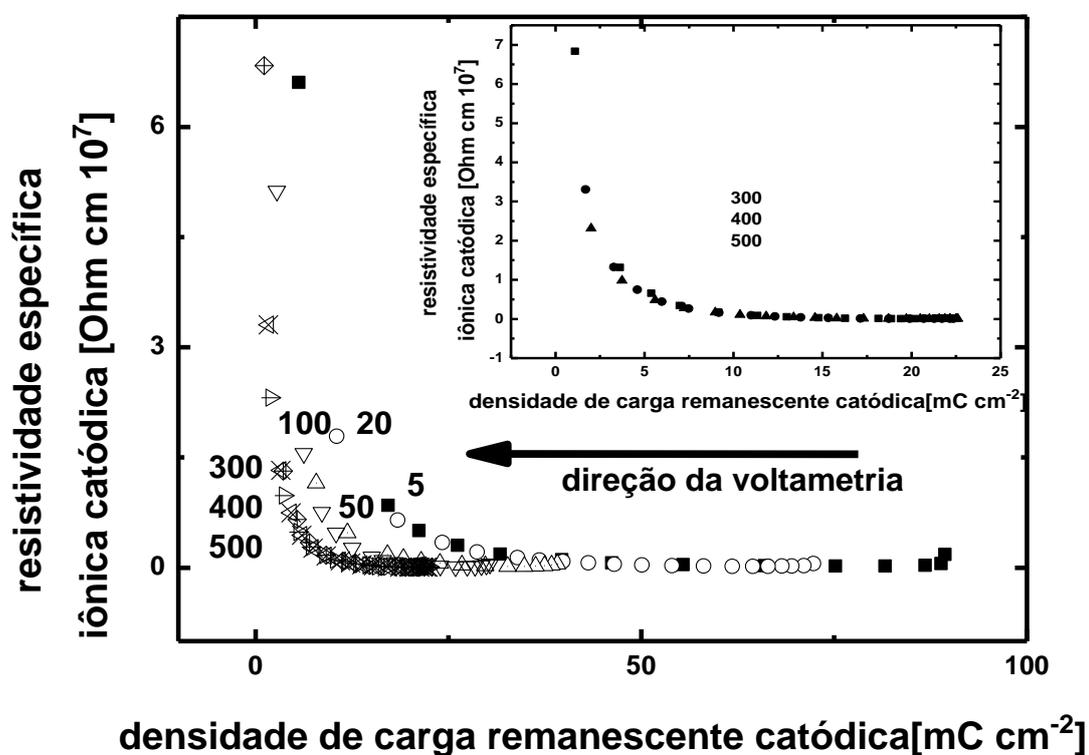
Como no caso anódico a partir das representações de Tafel e das curvas voltamétricas na Figura 5.29 se pode calcular o sobrepotencial  $\eta_{\text{PbSO}_4,\text{rem}}$ . Com estes dados e através do modelo Ôhmico com resistividade variável (eq 5.8) se pode calcular a resistividade específica para qualquer situação das voltametrias. Esses cálculos foram feitos pelo mesmo procedimento que o do caso do processo de oxidação, nada mais que usando-se novamente a  $q_{\text{rema}}$  para as distintas condições de  $i/E$  de cada voltametria.



**Figura 5.29** — Sobreposição das voltametrias com os resultados de Tafel na representação  $i/E$ , de acordo aos dados da interface Pb/PbSO<sub>4</sub>/sol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Temos então representado  $\rho_f$  em função da carga remanescente, na Figura 5.30. Deve-se assinalar, então, que como a representação é contra a carga remanescente a figura deve ser observada da direita para esquerda. A  $\rho_f$  no começo da redução (a direita na figura) é sempre a mesma, o que caracteriza que realmente se partiu do mesmo filme de PbSO<sub>4</sub>, crescido e envelhecido. Nesse sentido há um comportamento geral das curvas nas diferentes velocidades: há um patamar inicial e uma subida a altos valores de  $\rho_f$  em um estágio avançado da redução. O patamar tem um valor aproximado de  $2,6 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ , grandeza dos valores calculados para filmes formados voltametricamente, mais já para baixas densidades de carga remanescentes o  $\rho_f$ , no final da redução, vai a valores de aproximadamente

$10^7 \Omega \text{ cm}$ , 100 vezes maiores que no início. Este aumento final para baixas densidades de carga remanescentes não pode ser justificado em base a recombinação de defeitos pois na redução não cabe supor o aparecimento de defeitos pontuais recombinantes. Sua justificativa deve buscar-se em algum outro tipo de processo ligado justamente a que o filme se tem reduzido em espessura.



**Figura 5.30.** Resistividade específica de filmes de  $\text{PbSO}_4$  em função da carga remanescente durante seu processo de redução. Cálculo a partir dos dados da Figura 4. 24. Os dados devem ser analisados da direita (início da redução) para esquerda (avanço de redução), pois as densidades de carga são remanescentes.

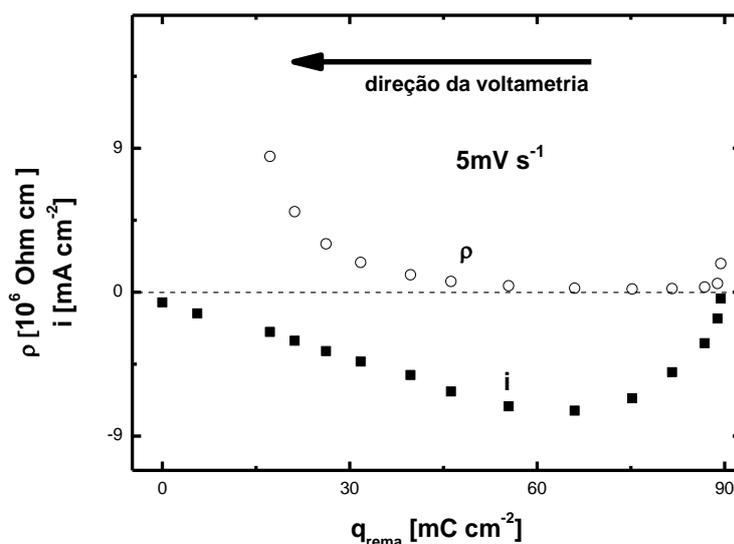
O aumento da resistividade específica do filme remanescente  $\rho_f$  quando o filme remanescente tende a uma baixa espessura (baixa carga

remanescente), está evidentemente ligado ao fato por demais conhecido de que os defeitos pontuais colapsam por bater contra as superfícies do material que os contem. Como consequência, quando o filme, pelo processo de redução, se torna suficientemente fino, o efeito do colapso dos defeitos pontuais por choque com as superfícies do filme se torna importante e chega a ser predominante, fazendo com que diminua a concentração de defeitos pontuais e, logo, aumente a resistividade específica do filme. .

### **5.1.3.2- Análise da resistividade iônica específica do $\text{PbSO}_4$ durante as voltametrias de redução e das densidades de corrente correspondentes- Aplicação do modelo Ôhmico**

Para compreender melhor o problema da redução vamos comparar a resistividade iônica específica e a densidade de corrente versus a densidade de carga remanescente (lembrando sempre que é conveniente ver estas figuras da direita para esquerda). Dessa forma vamos acompanhar simultaneamente como esses parâmetros variam no decorrer da redução voltamétrica do  $\text{PbSO}_4$ . Essa relação apresentada para 3 diferentes velocidades de varredura uma bem baixa  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , uma média  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e uma alta  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 5.31 está mostrada a relação entre a densidade de corrente,  $i$ , a resistividade iônica específica,  $\rho_f$ , versus densidade de carga remanescente,  $q_{\text{rema}}$  durante a redução voltamétrica do  $\text{PbSO}_4$  a uma  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

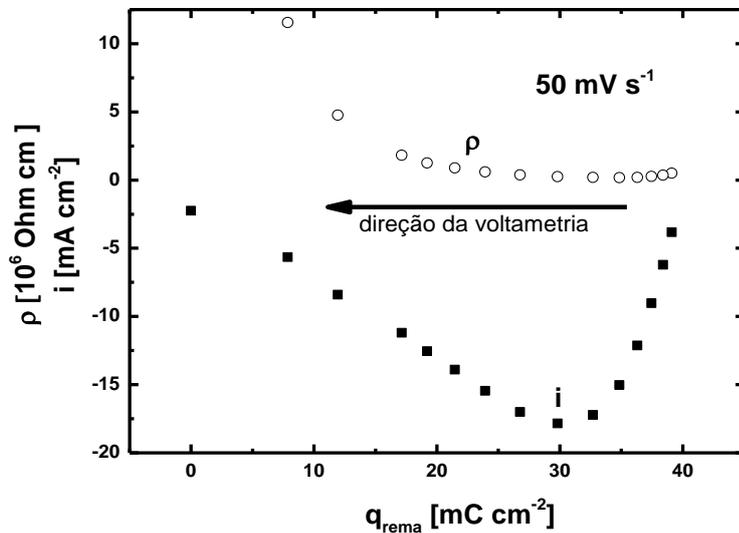


**Figura 5.31** - Resistividade específica iônica e densidade de corrente no filme de  $\text{PbSO}_4$  durante sua redução versus carga remanescente. Dados da voltametria a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

A resistividade específica iônica apresenta uma pequena queda inicialmente quando começa a passar corrente, se mantém quase constante (com um pequeno mínimo) e logo sobe quando a densidade de carga remanescente tende a baixos valores e a corrente tende a zero. A  $\rho_f$  começa a subir em uma  $q_{\text{rema}}$  crítica de cerca de  $75 \text{ mC cm}^{-2}$ , a partir da  $i_{p,c}$ , ao começo lentamente e logo mais rapidamente. Este ultimo resultado é o esperado para um colapso dos defeitos pontuais por choque com as superfícies (interfaces  $\text{Pb/PbSO}_4$  e  $\text{PbSO}_4/\text{solução}$ ) do filme. A partir de uma espessura ( $q_{\text{rema}}$ ) crítica (detectada logicamente pelo pico) o número de choques dos defeitos pontuais com as interfaces vai começar a aumentar cada vez mais a medida que a espessura diminua.

Na Figura 5.32 está mostrada a relação entre a densidade de corrente,  $i$ , a resistividade iônica específica,  $\rho_f$ , versus a densidade de carga

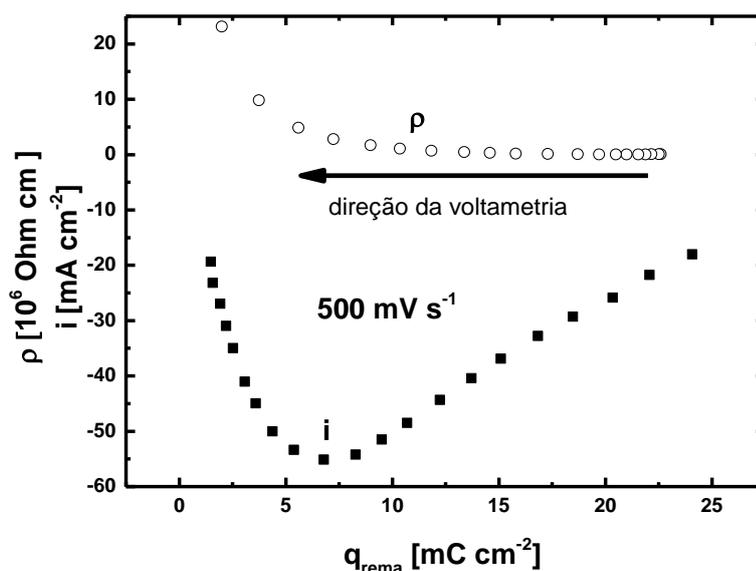
remanescente,  $q_{\text{rema}}$ , durante a redução voltamétrica do  $\text{PbSO}_4$  para uma  $v = 50\text{mV s}^{-1}$ .



**Figura 5.32** - Resistividade específica iônica e densidade de corrente no filme de  $\text{PbSO}_4$  durante sua redução versus densidade de carga remanescente. Dados da voltametria a  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

A resistividade iônica específica novamente quase constante (passando por um mínimo) sobe quando a carga remanescente tende a zero. Novamente a  $\rho_f$  cresce para valores altos praticamente a partir do pico. Agora a  $q_{\text{rem}}$  crítica é de cerca de  $30\text{ mC cm}^{-2}$  correspondendo também à  $i_{p,c}$ .

Finalmente, na Figura 5.33 está mostrada a relação entre a densidade de corrente,  $i$ , a resistividade iônica específica,  $\rho_f$ , versus a densidade de carga remanescente,  $q_{\text{rema}}$ , durante a redução voltamétrica do  $\text{PbSO}_4$  com  $v = 500\text{mV s}^{-1}$ .



**Figura 5.33.** Resistividade específica iônica e densidade de corrente no filme de  $\text{PbSO}_4$  durante sua redução versus carga remanescente. Dados da voltametria a  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Novamente o mesmo comportamento das figuras anteriores, somente não fica tão claro que a subida da resistividade,  $\rho_f$ , ocorre a partir do pico. Isto está mostrando que o problema do colapso dos defeitos pontuais tem outras variáveis como a espessura do filme (que está relacionado com a integração da corrente e não com a corrente) e não só a corrente.

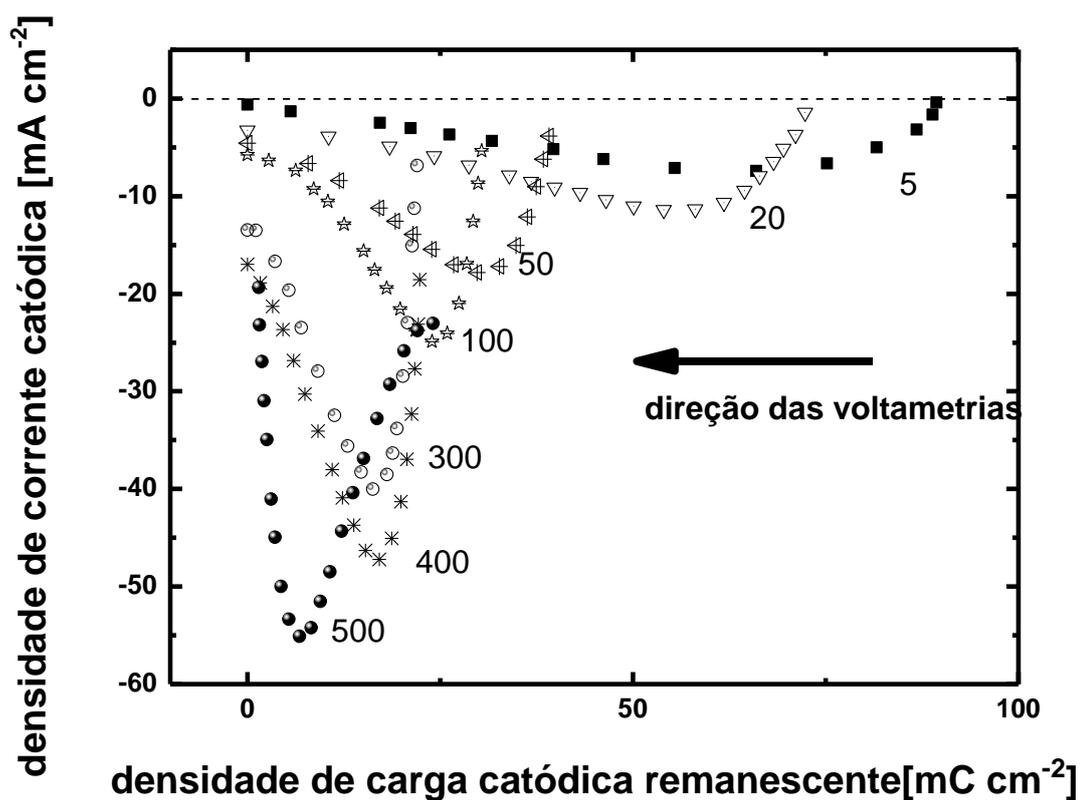
Estes conjunto de dados mostram então que para  $q_{\text{rem}} \Rightarrow 0$  a recombinação nas interfaces  $\text{Pb/PbSO}_4$  e  $\text{PbSO}_4/\text{sol H}_2\text{SO}_4$  fazem colapsar os defeitos pontuais, gerando-se assim um aumento da resistividade iônica específica do filme. Este fim ao tornar-se de baixa espessura permite que os defeitos cheguem em maior número as interfaces. Isso faz com que haja a queda da concentração de defeitos e, portanto, da densidade de corrente.

Por outro lado, o aumento da densidade de corrente até chegar ao pico catódico se deve evidentemente ao aumento do campo elétrico através do filme e a injeção de defeitos pela passagem de corrente, sendo que a

resistividade específica se mantém quase constante (passando por um pequeno mínimo como era de se esperar para dois efeitos contrários) e o maior aumento a mais altas  $v$  se explicaria porque aumentando  $v$  o filme sofre maior dirupção, logo o filme remanescente fica mais fino, e a injeção de defeitos relativamente maior .

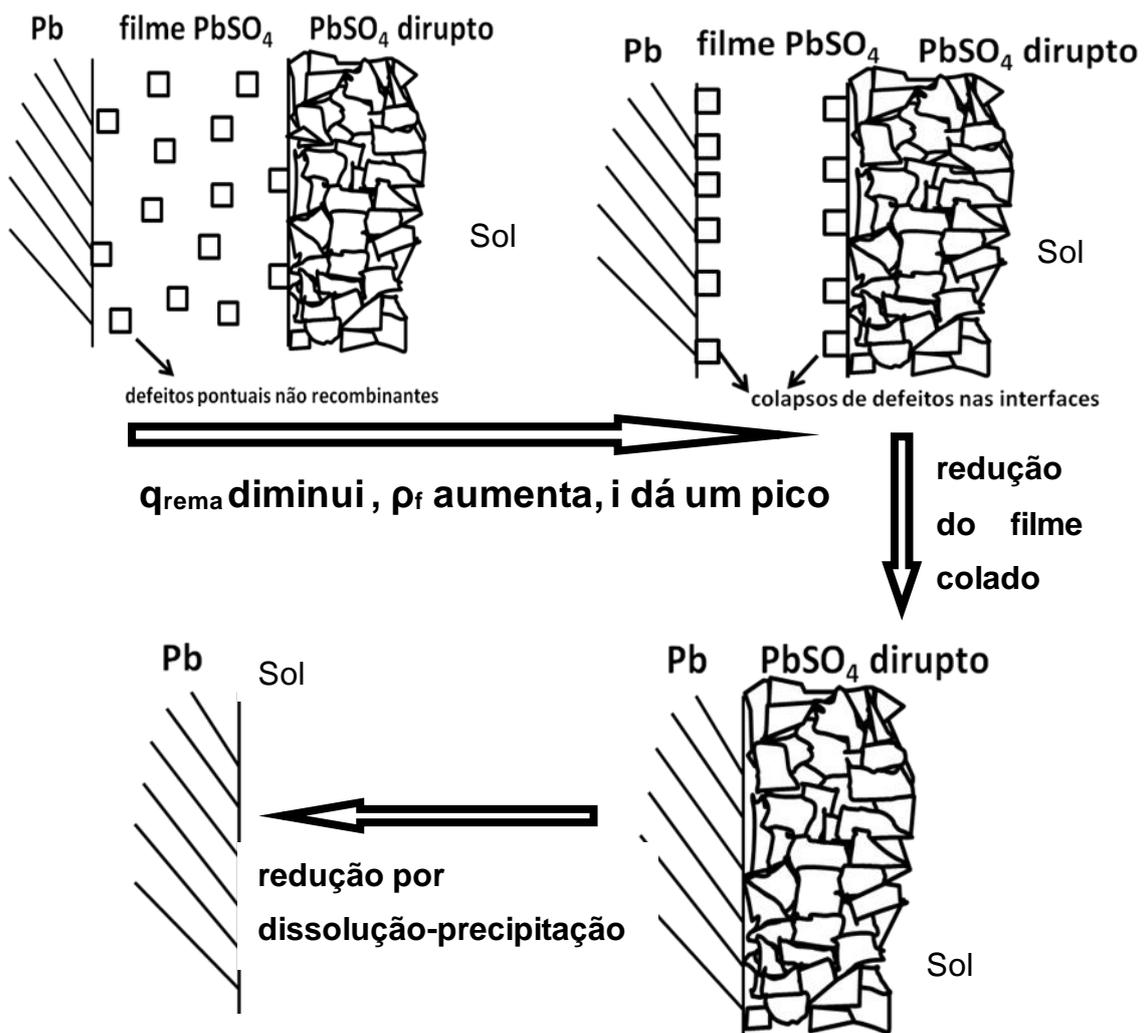
Como consequência é evidente, então, que o pico surge porque chega um momento, para as baixas espessuras de filme remanescente, que os defeitos pontuais que asseguram o transporte da corrente começam a colapsar sobre as duas superfícies do filme (a  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  e a  $\text{PbSO}_4/\text{sol. H}_2\text{SO}_4$ )

Para completar a observação deste processo na Figura 5.34 se pode observar que a densidade de corrente aumenta ao aumentar  $v$  e se desloca para menores cargas remanescentes. Isto concorda com os resultados da Figura 5.30 onde o aumento da resistividade específica também se corre para menores cargas remanescentes com o aumento de  $v$ , mostrando a coerência interna de todos os dados. A carga remanescente alcança um valor crítico , que depende da  $v$ , e se corre para valores menores de  $q_{\text{rem}}$  com o aumento de  $v$ , em concordância com o resultado de  $\rho_f$  na Figura 5.30.



**Figura 5.34.** Densidade de corrente versus carga remanescente para redução do filme de PbSO<sub>4</sub> formado sobre Pb para distintas velocidades de varredura assinaladas na figura

Por fim na figura 5.35 está mostrado um proposta esquemática do mecanismo proposto para entender os comportamentos observados.



**Figura 5.35** - Esquema da redução voltamétrica do filme de PbSO<sub>4</sub> crescido voltametricamente sobre Pb.

Nessa ultima figura está desenhado um esquema simplificado do processo de redução do PbSO<sub>4</sub> crescido voltametricamente sobre Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como solução. Primeiramente sempre há o processo de dirupção parcial, depois há uma redução por ação do alto campo, que aumenta  $i$ , que reduz o filme colado até chegar a uma  $q_{rema}$  crítica onde os defeitos colapsam nas interfaces e  $\rho_f$  sobe fazendo com que haja uma queda de  $i$  aparecendo um pico. O filme colado é todo reduzido pela ação do campo e logo após o filme dirupto é reduzido por processo de dissolução precipitação potenciostática.

## 5.2 - Resultado e Discussões Mecanismo de descarga e carga de Eletrodos Positivos.

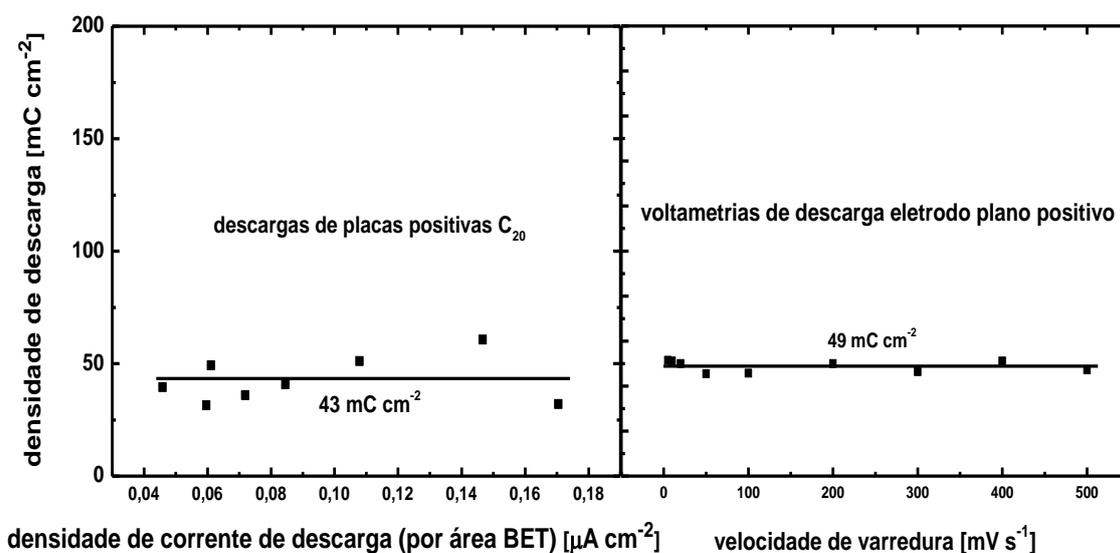
### 5.2.1- Espessura do produto de descarga da placa positiva

A partir das medidas das capacidades das placas positivas<sup>59</sup> foi possível determinar uma curva da densidade carga de descarga dessas placas  $q_{a,placa,p}$  (carga de descarga em  $mC.cm^{-2}$  de área BET), versus densidade de corrente de descarga  $i_{d,a}$  utilizando-se para esta última magnitude também a área BET (para o cálculo das distintas  $i_{d,a}$ ). Esse resultado é apresentado na região das baixas  $i_{d,a}$  da Figura 5.36(a). Na Figura 5.36(b), por outro lado, estão também representados os resultados da carga de descarga de um eletrodo de  $PbO_2$  “plano” crescido sobre  $Pb$ ,  $q_{a,plano,p}$  versus a corrente de descarga usada para este eletrodo plano de  $PbO_2$ , obtidas de dados voltamétricos (ver item adiante). Pode observar-se que há em ambos os casos uma constância da densidade de carga como comportamento para os dados da densidade de carga superficial das placas positivas e os dados de carga superficial voltamétricos para o eletrodo plano de  $PbO_2$ . Se considerou para o caso do eletrodo plano de  $PbO_2$  uma rugosidade 7 (alta) para que se correspondessem os resultados das placas e dos eletrodos planos. Esta rugosidade dos eletrodos de  $PbO_2$  planos se considera como justificada para com as micrografias que serão mostradas na frente.

A constância ao variar a densidade de corrente no comportamento da carga de descarga tanto da placa positiva como no eletrodo plano é uma demonstração que o mecanismo da descarga é diferente da descarga da placa negativa e conseqüentemente do eletrodo negativo.

A carga de descarga de placas e eletrodos positivos, por outro lado, em ambos casos (placas e eletrodos planos), para condições equivalentes, foi

de até 10 vezes menor que as descargas de placas e eletrodos planos negativos, outra questão que novamente mostra que estamos falando de tipos diferentes de produtos de descarga. Filmes crescidos nessas espessuras, cerca de 100 monocamadas, com densidade de correntes na casa dos  $\mu\text{A cm}^{-2}$  só podem ser compreendidos por reação de estado sólido. Neste item se mostrarão os resultados das análises morfológicas desses produtos de descarga e se proporão seus mecanismos.



**Figura 5.36** - (a) Densidade de descarga versus densidade de corrente de descarga (por unidade de área BET) de placas positivas de baterias de Chumbo Ácido com distintas áreas BET.-(b) Densidade de descarga voltamétrica versus densidade de corrente de pico para o eletrodo positivo de  $\text{PbO}_2$ . Solução em ambos casos:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M. Rugosidade usada para o eletrodo de  $\text{PbO}_2$ : 7.

Em conclusão podemos afirmar a partir destes dados que o comportamento reacional do eletrodo positivo deve ser diferente do negativo e que por isso gera muito menor quantidade de filme por unidade de área verdadeira. Portanto, não pode ter como produto direto o  $\text{PbSO}_4$  e deve,

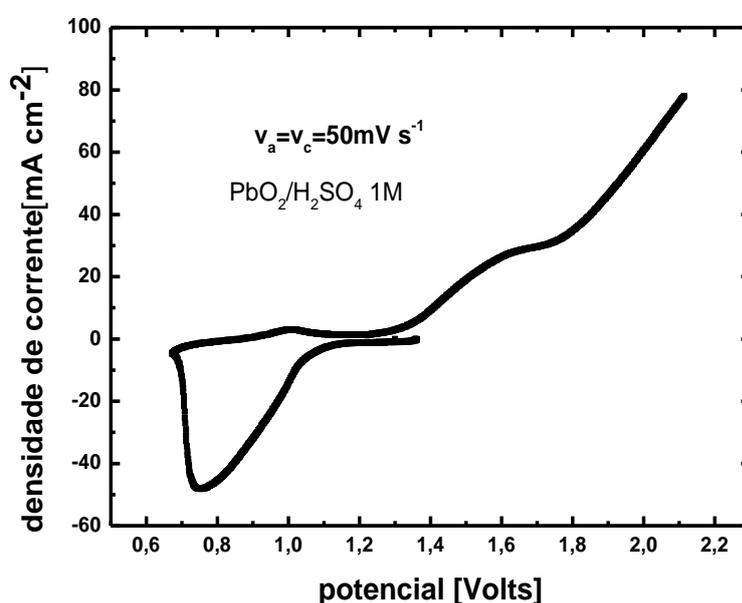
como mínimo, apresentar um intermediário que, pensando fisicamente no fenômeno sob análise, deve estar ligado à passagem do Pb(IV) no PbO<sub>2</sub> ao Pb(II) em algum tipo de composto (PbO, Pb(OH)<sub>2</sub> ou formas não estequiométricas ou hidratadas destes compostos). Não podem estes compostos intermediários incluir nenhum composto incluindo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pois sua entrada no filme significaria ir contra a direção do campo elétrico no interior do filme (estamos observando uma redução).

### **5.2.2- Morfologia e análise do eletrodo plano positivo e sua descarga.**

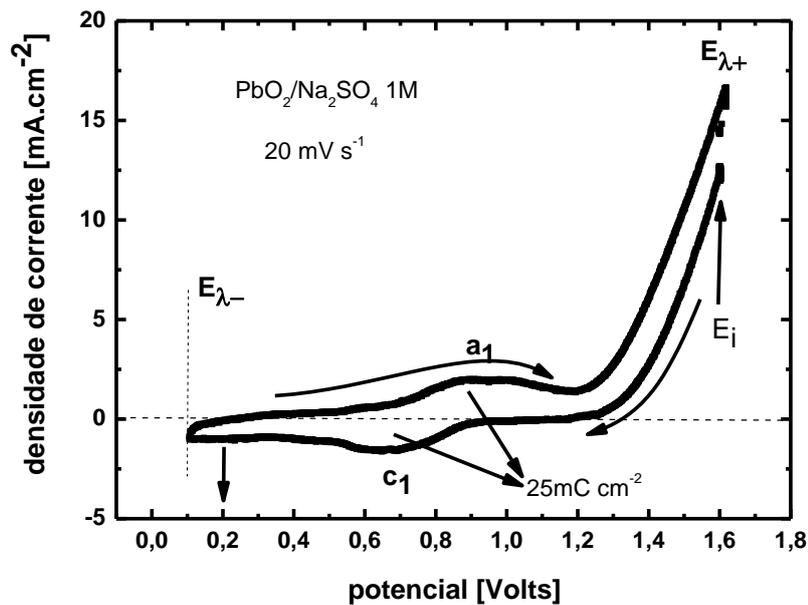
Nessa etapa da tese foi estudado por medida de MEV – FEG tanto o eletrodo plano de PbO<sub>2</sub> original como após a descarga, em escala nanométrica. Associado a estas nanoscopias foram também feitas medidas de EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) como uma técnica analítica para poder fazer um análise elementar das superfícies observadas tratando de estabelecer se aparecia o S do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Por ultimo para poder verificar as estruturas e a composição química foram também feitas medidas de espectroscopia Raman superficiais.

Um dos principais problemas para a observação *ex-situ* do eletrodo positivo, tanto antes como depois da descarga, é poder assegurar que não haja transformação da superfície pela reação química dessas superfícies com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por esta razão antes de despolarizar os eletrodos era feita uma neutralização do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo utilizado agora uma concentração de 1M de ácido para facilitar esse processo. Antes da retirada dos eletrodos a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M era, então, neutralizada com NaOH 3M até pH 13, sob agitação. Dessa forma foi assegurado que sempre após a descarga, na retirada do eletrodo este polarizado com quatro eletrodos não tivesse contato com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para impedir a formação de sulfatos.

Para fundamentar o procedimento (os potenciais de trabalho) nestas novas soluções nas Figura 5.37 e 5.38 estão mostradas as voltametrias típicas catódicas e anódicas do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  nas soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, respectivamente. Se constata que, mesmo havendo uma queda na carga de descarga e de carga (devido à modificação da composição das soluções) os picos continuam e não aparece nenhum outro processo que complicaria o procedimento se temos em conta as modificações no potencial dos processos.

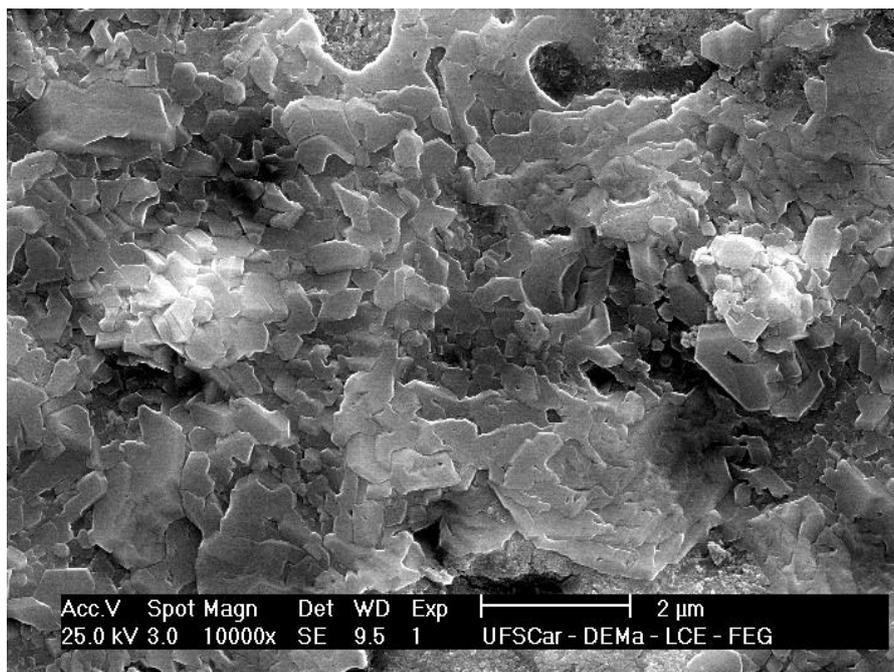


**Figura 5.37** - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{trat}} = 1,6$  Volts,  $E_i = 1,4$  Volts,  $E_{\lambda^-} = 0,7$  Volts ,  $E_{\lambda^+} = 2,1$  Volts, Ref:  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M

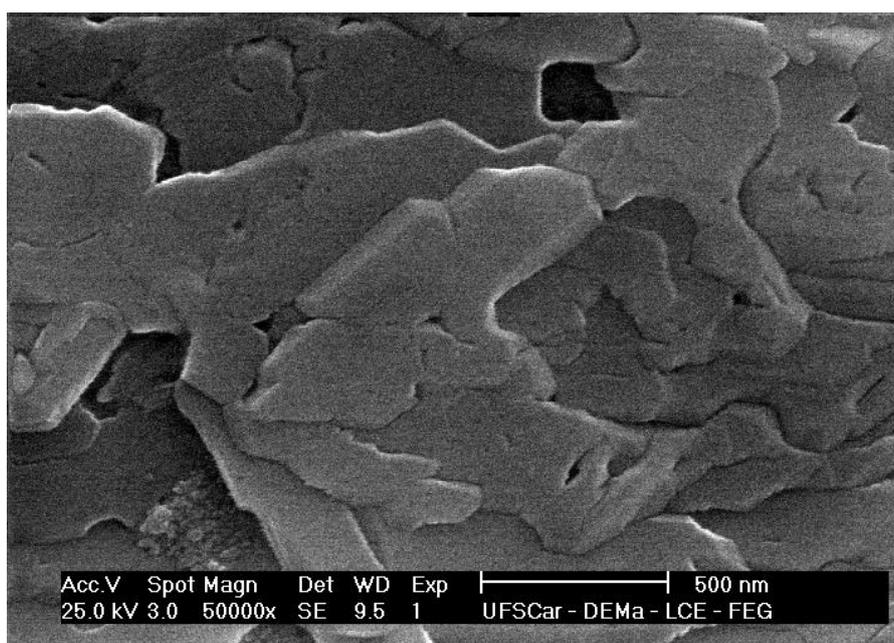


**Figura 5.38** - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M.  $v = 20\text{mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{trat}}=1,6$  Volts,  $E_i = 1,6$  Volts,  $E_{\lambda-}=0,15$  Volts ,  $E_{\lambda+} = 1,6$ Volts, Ref:  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M

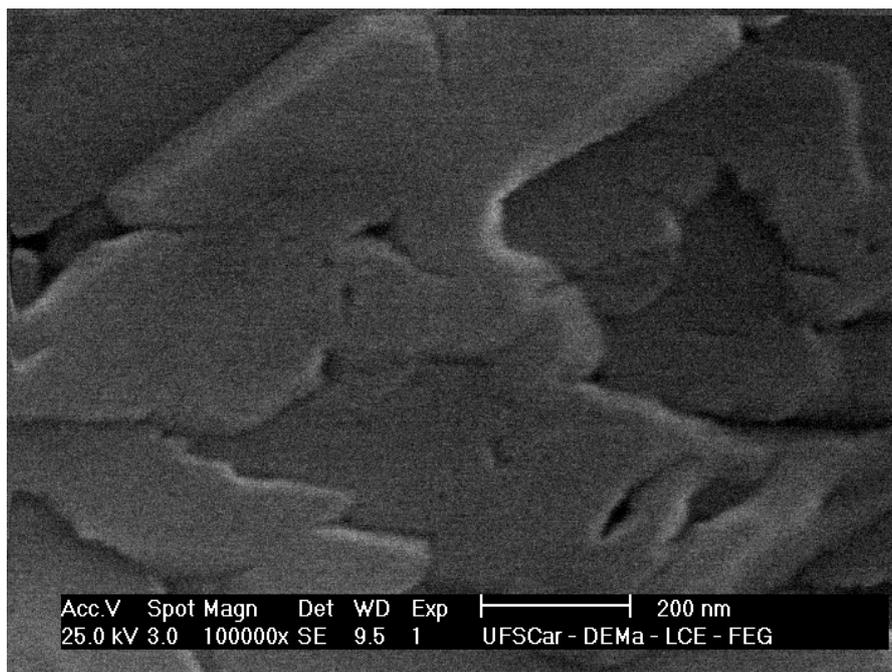
De acordo com as premissas acima na Figura 5.39 estão mostradas medidas de MEV-FEG com diferentes magnificações após um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  ter sido mergulhado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{trat}} = 1,6$  Volts, neutralizada a solução até pH 13 e retirado polarizado com quatro eletrodos neste potencial. Na Figura 5.39(a), na escala de microns, é possível observar que mesmo que o  $\text{PbO}_2$  formado seja contínuo e lixado, ainda se mantém uma alta rugosidade (que como vimos deve ser da ordem de 7). Isto indica que ainda não foi possível uma obtenção de um eletrodo realmente plano.



(a)



(b)

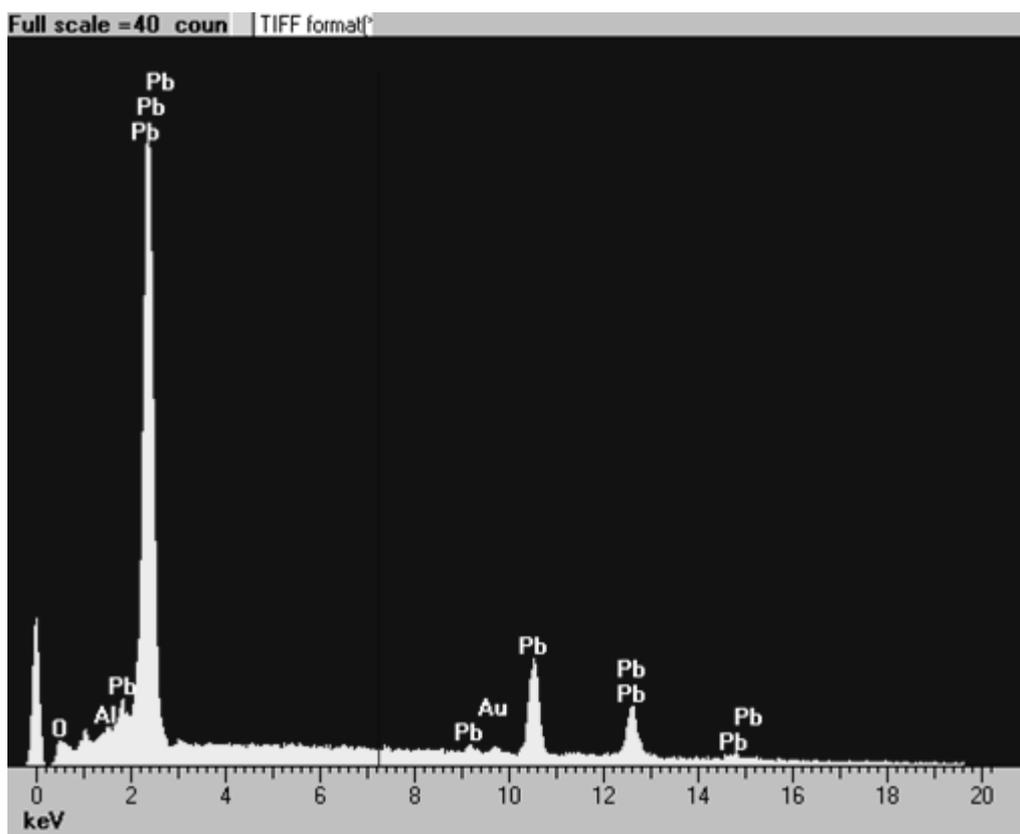


(c)

**Figura 5.39** - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1 \mu\text{m}$ , mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{merg}}=1,6\text{Volts por } 2'$ ; solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação ( $5'$ ), eletrodo retirado da solução com 4 eletrodos, secado imediatamente com papel absorvente.(a) 10.000x, (b) 50000 e (c) 100000

Já na Figura 5.39 (b) e especialmente na 5.39 (c) são observadas superfícies com patamares interconectados com patamares da ordem de 200nm. Essa imagem corresponde com as de AFM in – situ que aparecem na literatura<sup>51</sup>. Desta forma podemos considerar que foi possível a observação ex-situ do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  após seu mergulhamento em ácido sem observar produtos de corrosão, quando nas micrografias da literatura por MEV aparecem sempre cristais produtos de dissolução precipitação.

Na Figura 5.40 está mostrada a medida de EDX da superfície mostrada na Figura 5.39(a). Primeiro deve-se ressaltar que a medida de EDX chega a analisar até em 1mm de profundidade, o que explica a grande quantidade de Pb detectado.

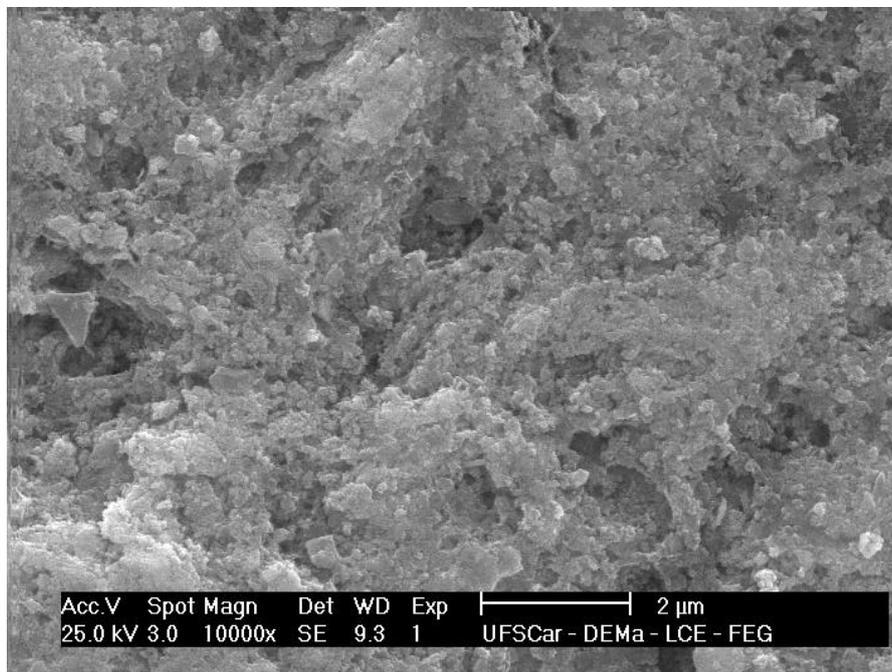


**Figura 5.40** - EDX da superfície observada na Figura 5.39(a)

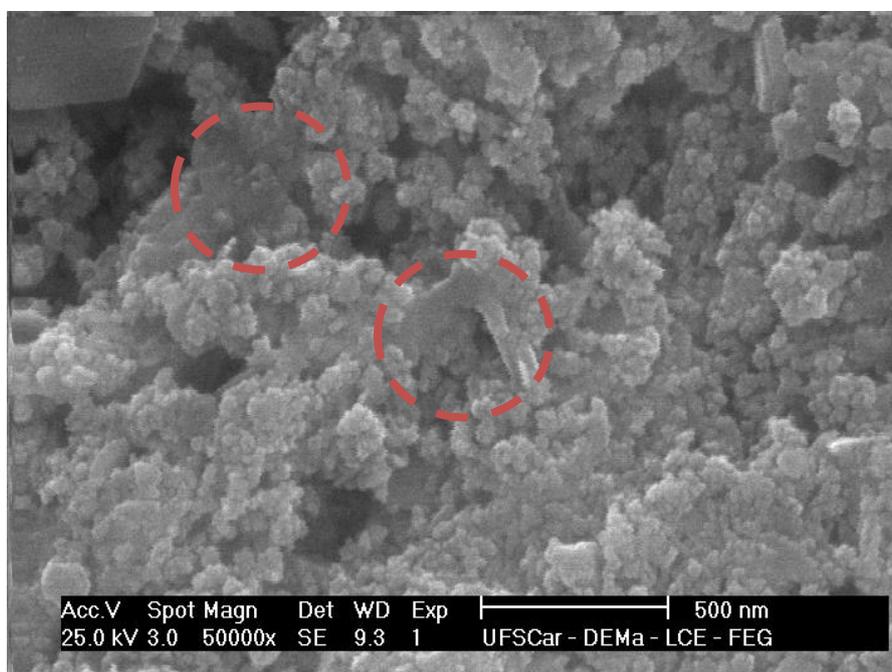
É possível observar uma alta detecção do Pb nos picos em 2,1-2,3 keV, do Al proveniente da alumina do polimento em 1,8 keV, do oxigênio do  $\text{PbO}_2$  e da alumina em 0,3 keV e do Au, em 9,8 keV, este último proveniente da camada condutora eletrodepositada para melhorar a resolução do MEV (6 monocamadas). No entanto, não há a detecção do S que deveria aparecer em 2,4 keV. Contudo, devido a proximidade dos picos de Pb em alta concentração, foram feitas complementarmente medidas de espectroscopia Raman que serão apresentadas em um item adiante onde novamente, se verá, não há indícios de S mostrando que ao eletrodo de  $\text{PbO}_2$  em 1,6 Volt temos conseguido retirar todo possível  $\text{SO}_4^{2-}$  da solução, pelo menos neste nível de detecção.

Na Figura 5.41 são mostradas microscopias de MEV-FEG do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  após a descarga. O eletrodo de  $\text{PbO}_2$  foi mergulhado polarizado em

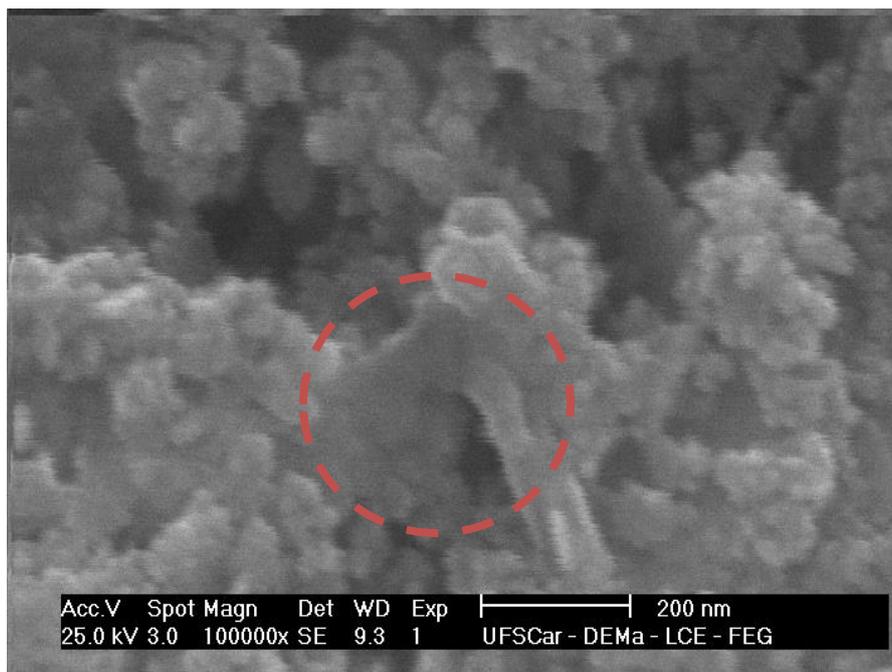
$E_{trat}=E$  1,6Volts e varrido até  $E_{\lambda-}$  (5.37); a solução foi neutralizada até pH 13 (2') e finalmente o eletrodo foi retirado polarizado.



(a)



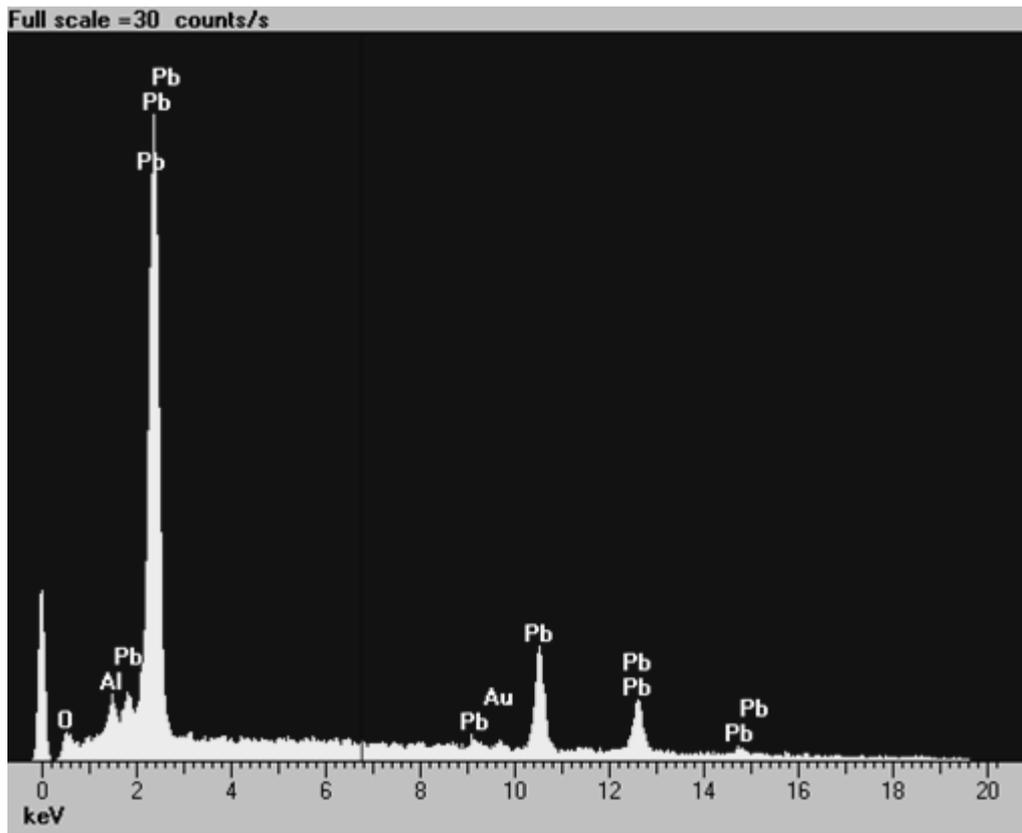
(b)



(c)

**Figura 5.41-** Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1 \mu\text{m}$ ; mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{merg}}=1,6\text{Volts}$  por  $2'$ ; varrido até após o pico catódico  $E_{\lambda}=0,2\text{Volts}$ ; a solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação ( $5'$ ) e finalmente o eletrodo retirado com 4 eletrodos, secado imediatamente com papel absorvente. (a) 10000x, (b) 50000x, (c) 100000x

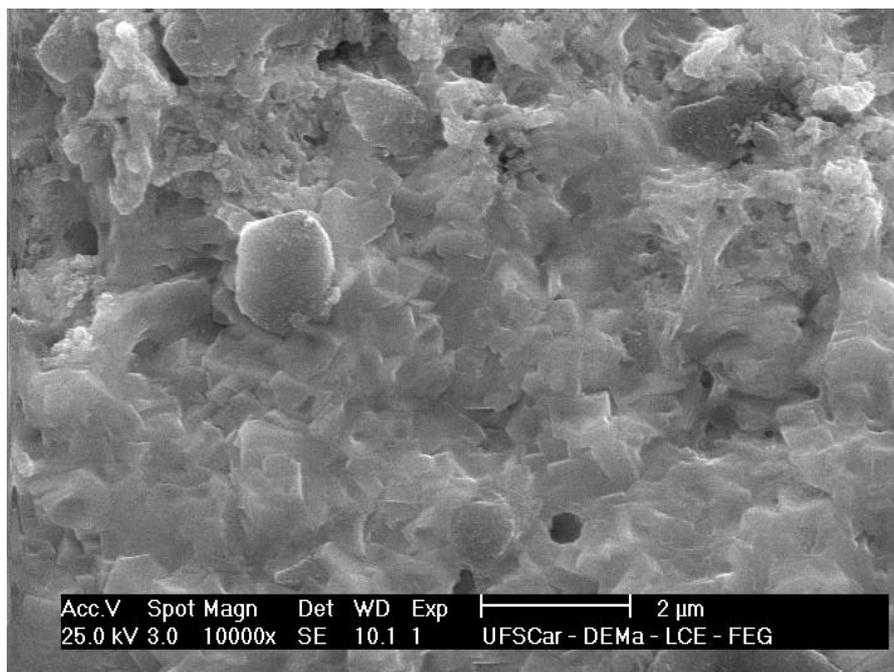
Na Figura 5.41(a) é possível observar uma estrutura muito rugosa com um filme de espessura muito maior que o crescido voltametricamente que tem só  $250\text{mC cm}^{-2}$  (cerca de 500 monocamadas). Frente a esta situação há duas possibilidades: ou esse filme cresceu potenciostaticamente durante o período de neutralização da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou cresceu durante a retirada do eletrodo em contato com a atmosfera. Na Figura 5.41(b) é possível observar (linhas vermelhas pontilhadas) que parece haver um filme contínuo abaixo da estrutura rugosa. Poderia ser atribuído esse filme a aquele crescido voltametricamente. Contudo é um fato que ainda não foi possível a observação ex-situ do filme após a descarga voltamétrica do  $\text{PbO}_2$ .



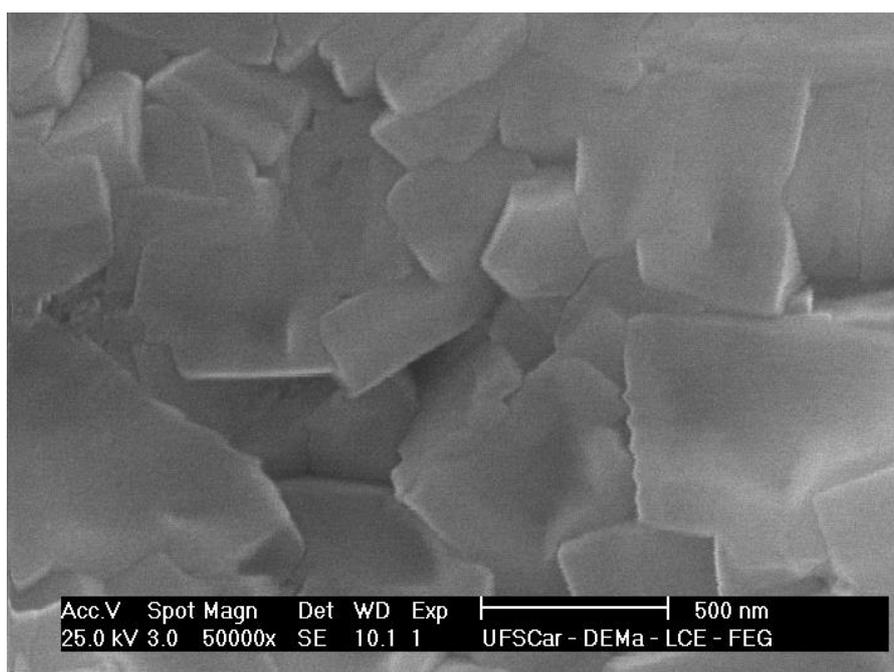
**Figura 5.42-** EDX da superfície observada na Figura 5.41

Na Figura 5.42 é possível observar o EDX da Figura 5.41. Aparecem Pb e O e não o S, indicando novamente que durante a descarga há a formação de algum tipo de PbO e não PbSO<sub>4</sub> como é considerado normalmente em toda a literatura.

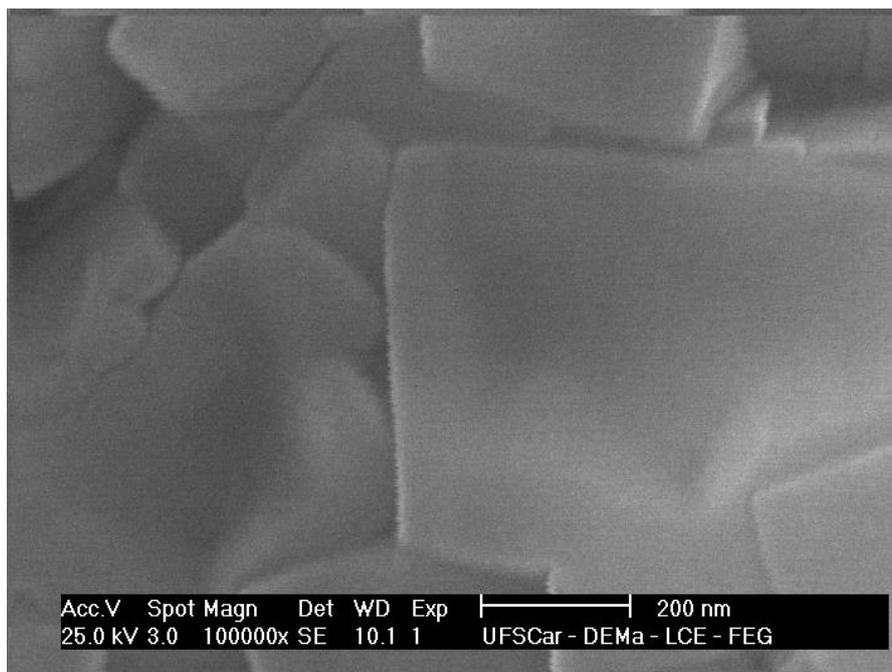
Nas figuras 5.43 estão mostradas as nanoscopias após os ciclos de estabilização do eletrodo de PbO<sub>2</sub>. Na figura 4.43, após 20 ciclos de estabilização, com o eletrodo estabilizado voltametricamente, o eletrodo de PbO<sub>2</sub> foi retirado polarizado em  $E_{\text{trar}}=1.6$  Volts , ou seja, em um potencial antes da descarga.



(a)



(b)

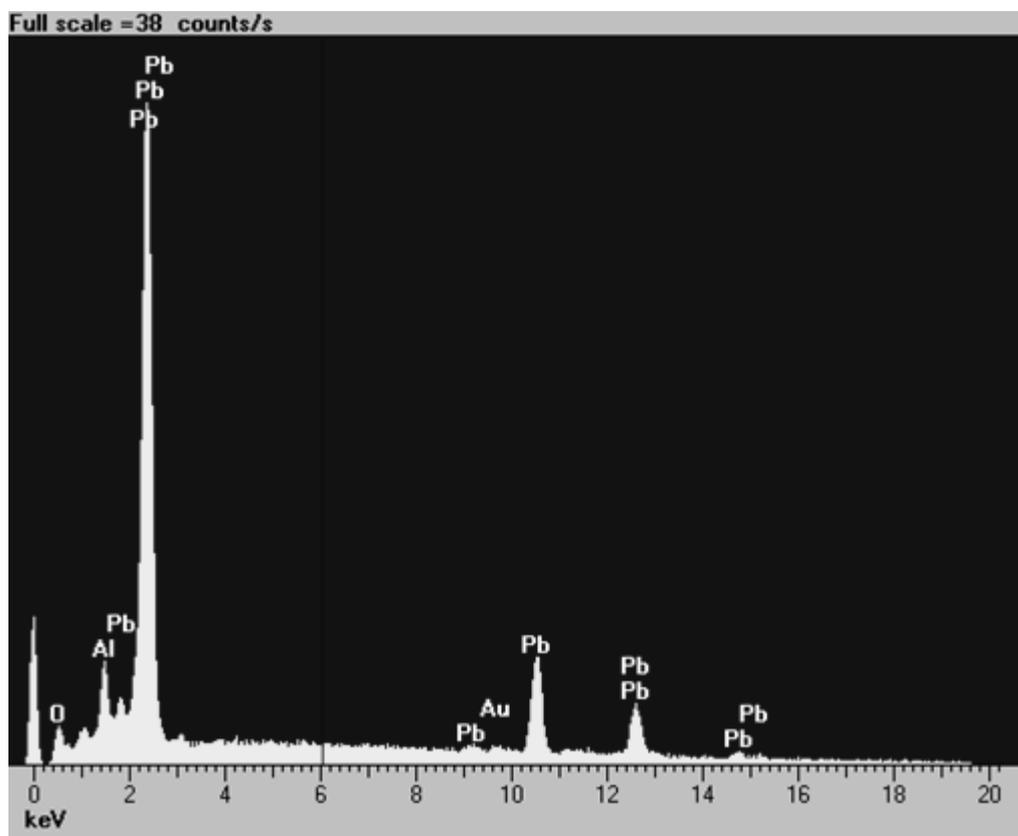


(c)

**Figura 5.43** - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1\ \mu\text{m}$ , mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M; realizados 20 ciclos de estabilização, potenciostatizado em  $E_{\text{trat}}=1,6\text{Volts}$  por  $2'$ ; solução neutralizada com NaOH 3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação ( $5'$ ) e finalmente o eletrodo retirado com 4 eletrodos e secado imediatamente com papel absorvente.(a) 10000x, (b) 50000x,(c) 100000x

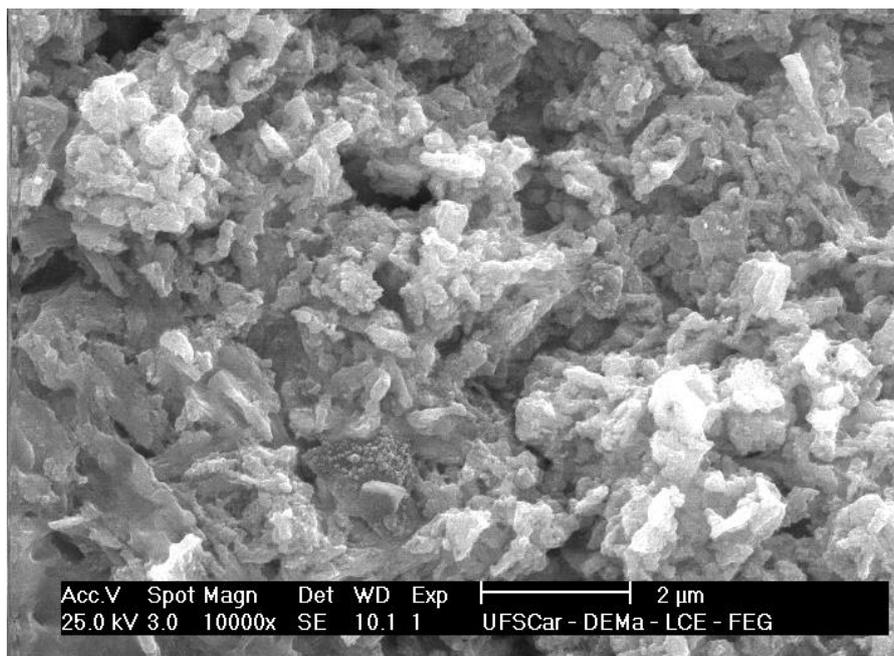
Na Figura 5.43 em todas a suas ampliações é possível observar que novamente obteve-se uma estrutura de interconexão de patamares como na Figura 4.39, somente agora com menos defeitos e com uma morfologia algo diferente. Como também demonstrado eletroquimicamente (ver item adiante) essas imagens comprovam que durante os ciclos de estabilização é recuperada a superfície de  $\text{PbO}_2$  pois essas micrografias são totalmente obtidas novamente após descarga. Esse é mais um indício que na Figura 5.41 não é o  $\text{PbO}$  que é observado, as alta rugosidade obtidas, são completamente diferentes morfologicamente do  $\text{PbO}_2$  recuperado voltametricamente com patamares interconectados. Na medida de EDX da superfície da Figura 5.43

que pode ser observada na Figura 5.44, observa-se novamente os picos de Pb e O, novamente sem presença de S.

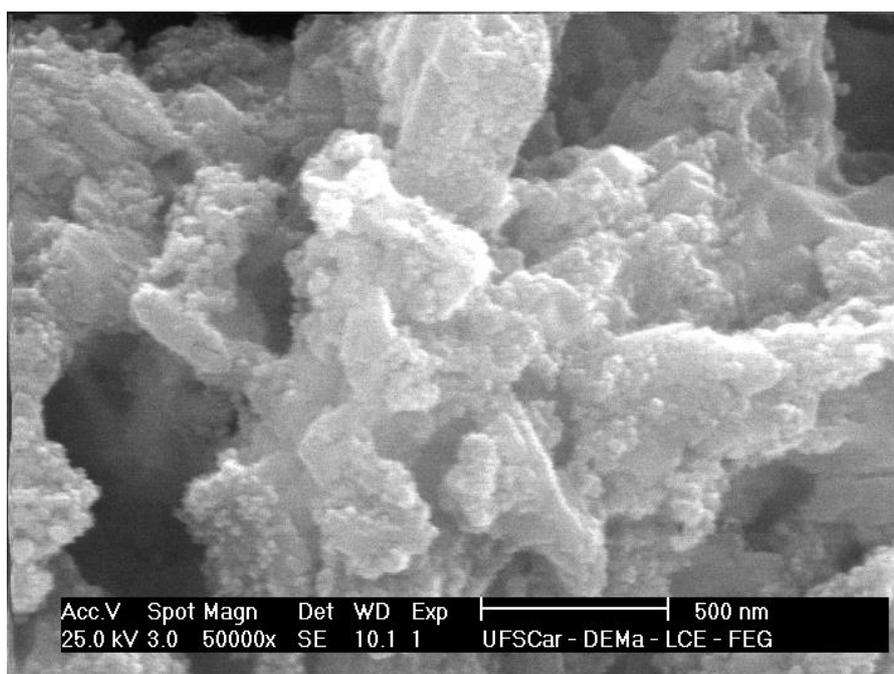


**Figura 5.44** - EDX da superfície observada na Figura 5.43

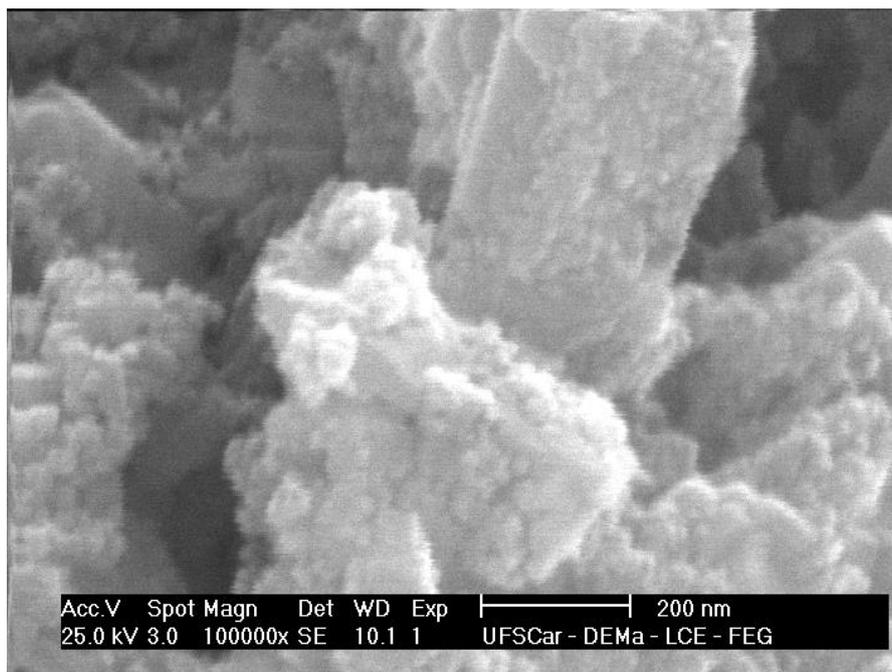
Na Figura 5.45 estão mostradas as microscopias após os ciclos de estabilização agora retirando o eletrodo polarizado em  $E_{\lambda^-}$ , isto é, após a descarga e após a neutralização da solução até pH 13.



(a)



(b)



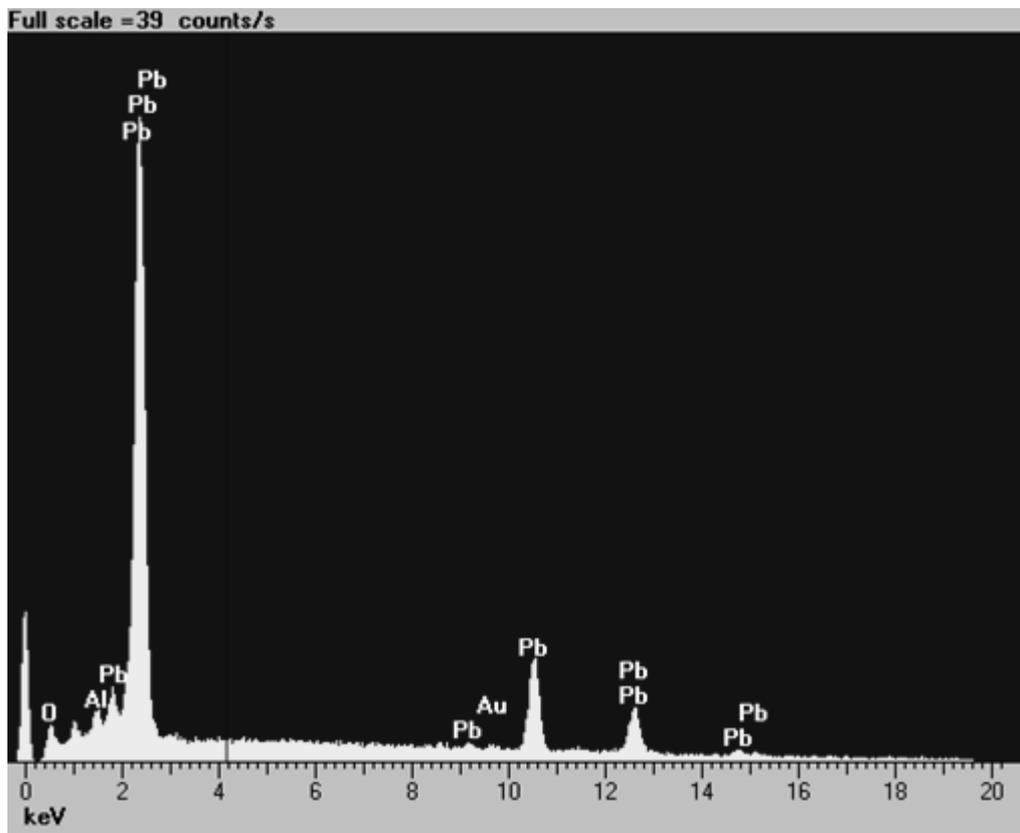
(c)

**Figura 5.45** - Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  polido até Alumina  $0,1\mu\text{m}$ ; mergulhado com 4 eletrodos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Foram feitos 20 ciclos de estabilização, potenciostatizado em  $E_{\text{trat}}=1,6\text{Volts}$  por  $2'$ ; varrido até  $E_i=1,4\text{ Volts}$ ; varrido logo até  $E_{\lambda-}$  onde parou-se ( $E_{\lambda-} = 0,2\text{Volts}$ , após o pico catódico) por  $2'$ ; solução neutralizada com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH} = 13$  com agitação ( $5'$ ) e o eletrodo era retirado com 4 eletrodos e secado imediatamente com papel absorvente. .(a) 10000x, (b) 50000x, (c) 100000x

Novamente aparecem as estruturas bem diferentes às do  $\text{PbO}_2$ , e novamente aparece um grande crescimento do produto da reação pela impossibilidade de neutralizar a solução ácida em baixos tempos. Depois dos ciclos de estabilização, no entanto, o produto formado permite ver bem menos o filme contínuo abaixo delas.

Finalmente, na Figura 5.46 onde se analisa por EDX a superfície observada na Figura 5.45, novamente não aparecem os picos de S repetindo os resultados obtidos sem os ciclos de estabilização e mais uma vez comprovando que não há formação de  $\text{PbSO}_4$  após a descarga voltametrico-

potenciostáticas nas condições analisadas, obrigando a pensar em um filme de PbO equivalente



**Figura 5.46** - EDX da superfície observada na Figura 5.45

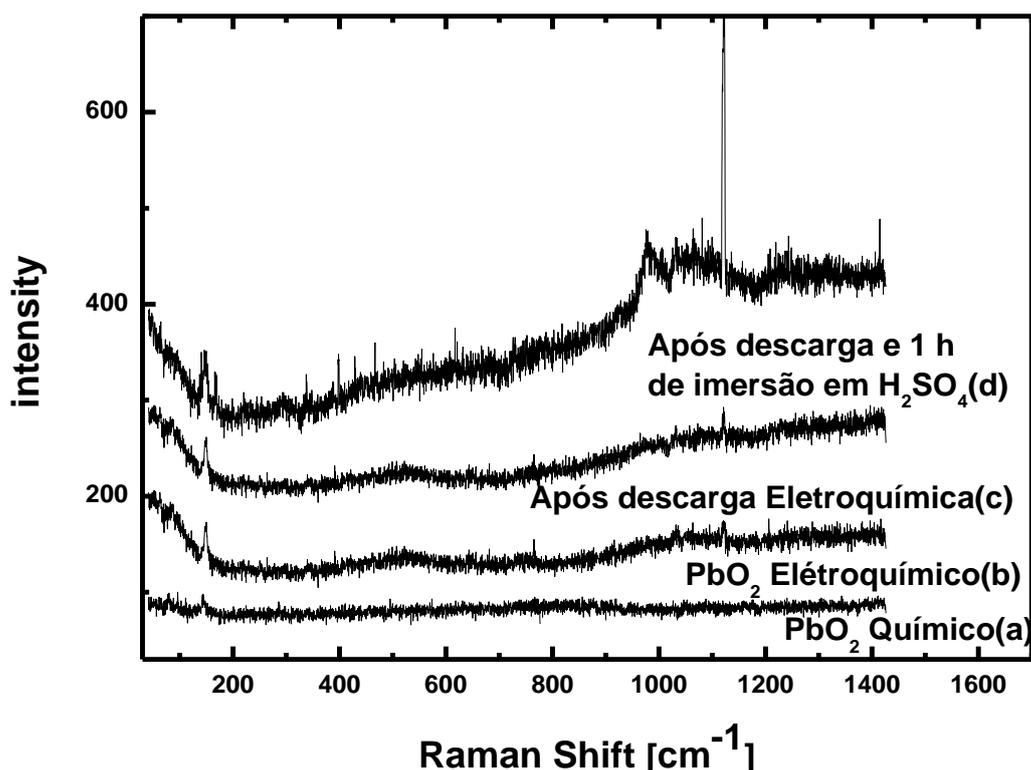
Esse estudo morfológico do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  nos mostra em consequência que, de acordo com as medidas eletroquímicas, a superfície do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  pode ser recuperada após a descarga voltamétrica, aparecendo nesse processo um pico anódico. Os resultados indicam que se mantivermos polarizado o eletrodo de  $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  não acontece o processo de formação de  $\text{PbSO}_4$  (ou um sulfato básico) que muitas vezes na literatura tem se demonstrado ser o produto final. Por outro lado os dados mostram que é possível a recuperação da superfície inicial a partir desse estágio de descarga que temos descrito como PbO.

Todo isto indicaria que o PbO como primeiro produto da descarga é instável e que quando despolarizado pode reagir com o ácido dando como

resultado final o  $\text{PbSO}_4$  (ou sulfatos básicos) possivelmente a mais baixos potenciais.

### 5.2.3-Medidas de Espectroscopia Raman superficial da descarga do eletrodo positivo plano

Nesse item serão mostrados medidas de Espectroscopia Raman superficial antes da descarga do  $\text{PbO}_2$ , depois da descarga ao que temos designado como  $\text{PbO}$ , e após uma hora em  $E_R$ , no potencial livre de repouso. Na figura 5.47 estão mostrados esses resultados típicos de forma que se possa compará-los.



**Figura 5.47** - Medidas de Espectroscopia Raman superficial de; (a)  $\text{PbO}_2$  formado termicamente; (b)  $\text{PbO}_2$  formado eletroquimicamente, (c)  $\text{PbO}$  após descarga eletroquímica; (d) Após descarga eletroquímica e 1 hora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  despolarizado (no potencial livre de repouso).

Na Figura 5.47(a) está mostrado uma espectroscopia Raman típica de  $\text{PbO}_2$  formado termicamente, que vai servir como uma referência para as medidas das superfícies eletroquímicas. Pode-se observar que não há picos ou bandas características a não ser em torno de  $150\text{cm}^{-1}$ . Esse tipo de espectro é normalmente atribuído a estruturas amorfas ou de baixas espessuras<sup>64,65,66</sup>.

Na Figura 5.47(b) está um espectro Raman superficial típico do  $\text{PbO}_2$  crescido eletroquimicamente sobre Pb, mergulhado polarizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{trat}}$ , a solução neutralizada até pH 13 e o eletrodo retirado polarizado e secado com papel absorvente. Novamente não se observa picos característicos somente a intensificação da banda em  $150\text{cm}^{-1}$ . Esta aparição reforçada em  $150\text{cm}^{-1}$  é típica da existência de hidratação, o que já é conhecido que o  $\text{PbO}_2$  eletroquímico apresenta água de hidratação na sua superfície<sup>67</sup>. Na Figura 5.47(c) está mostrada uma espectroscopia típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  após sofrer o processo de descarga, segundo todos os resultados até agora algo que temos denominado como PbO. O eletrodo de  $\text{PbO}_2$  foi mergulhado polarizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M em  $E_{\text{trat}}$ ; varrido a  $v = 20\text{mV s}^{-1}$  até  $E_{\lambda}$ ; neutralizada a solução até pH=13, retirado polarizado e secado imediatamente com papel absorvente. É nítido que entre 5.47(b) e 5.47(c) praticamente não há diferença que indiquem que após a descarga há a formação de algum tipo de PbO hidratado mesmo que tenha passado uma carga de descarga que o permita. Na Figura 5.47(d), onde o eletrodo após a descarga foi deixado 1h em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sem polarização no potencial livre de repouso, onde o potencial diminuiu até -0,380 Volts, aparecem os picos na região do sulfato indicando a formação de algum tipo de sulfato na superfície (possivelmente um sulfato básico pelo potencial atingido).

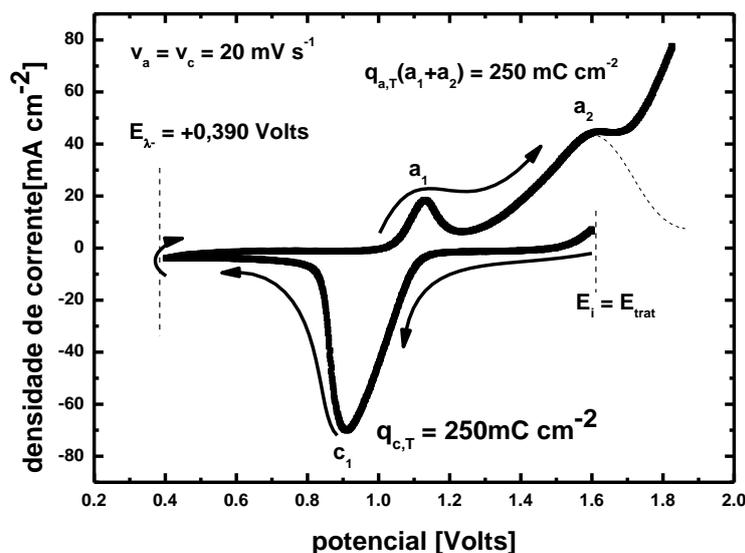
Fica claro na observação a partir de medidas de Espectroscopia Raman de superfície que na descarga o eletrodo de  $\text{PbO}_2$  está superficialmente hidratado, e que passa algum tipo de PbO hidratado amorfo

(apresenta a banda em  $150\text{ cm}^{-1}$ ). Fica claro também que a formação de algum tipo de sulfato somente vai acontecer quando o eletrodo positivo após a descarga seja deixado um certo tempo, no caso da ordem de 1h, no potencial livre de repouso, isto pelo menos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.

#### **5.2.4- Caracterização voltamétrica anódica e catódica da carga e descarga na interface $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$**

##### **5.2.4.1- Caracterização anódica do $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (carga)**

Na Figura 5.48 pode-se observar uma voltametria típica de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  mergulhado polarizado em  $E_{\text{trat}} = E_i = 1,6$  Volts (onde ocorre evolução de oxigênio) por 2', varrido até  $E_{\lambda^-} = 0,4$  Volts, invertida a varredura até  $E_{\lambda^+} = 1,8$  Volts e, finalmente, invertida a varredura novamente até  $E_i$  (esta ultima parte não foi registrada na figura), tudo a  $v = 20\text{ mV s}^{-1}$ . Nesse processo pode-se observar um pico catódico,  $c_1$ , e dois anódicos,  $a_1$  e  $a_2$ .



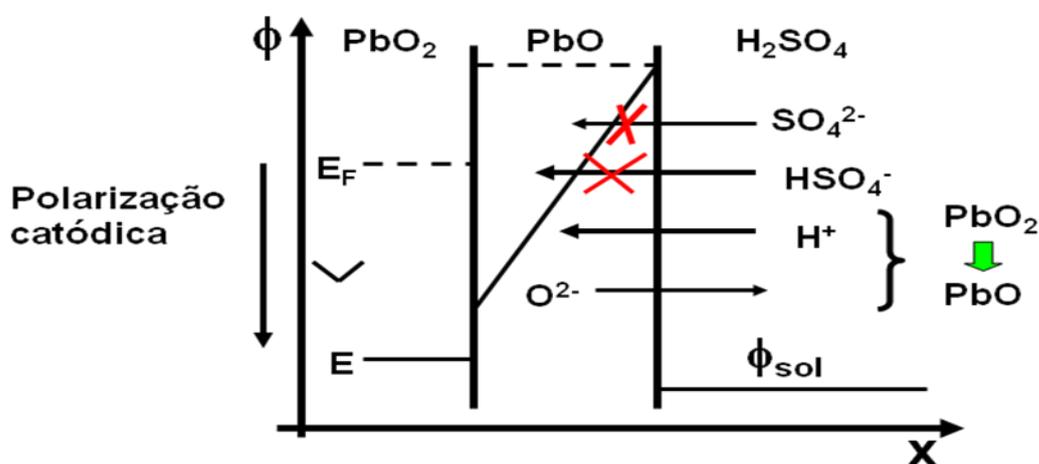
**Figura 5.48** - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ ,  $E_{\lambda-} = +0,4$  Volts,  $E_{\lambda+} = 1,8$  Volts,  $v_a = v_c = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , Referência  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.

As cargas envolvidas nos picos catódicos ( $c_1$ ) e anódicos ( $a_1$  e  $a_2$ ) são praticamente iguais ( $250 \text{ mC cm}^{-2}$ ), cerca de 500 monocamadas para um eletrodo plano que tem, como temos analisado previamente uma rugosidade da ordem de 7. Esta reversibilidade do processo eletroquímico nos intervalos de potencial analisadas indica a não existência da dirupção dos produtos catódicos da redução. O filme fica completamente colado à superfície e conseqüentemente a ele pode-se aplicar o campo elétrico conveniente para que ocorra sua oxidação de  $\text{Pb(II)}$  à  $\text{Pb(IV)}$ . Este fato, para este intervalo de potenciais usado, constitui novamente uma grande diferença com o comportamento do eletrodo negativo.

Portanto, esse processo reversível pode ser descrito como :



Como os íons  $\text{SO}_4^-$  não podem ir ao interior do filme formado ou em formação devido à ação do campo elétrico contrario durante o transiente se mantendo uma polarização conveniente, a redução se deve explicar pela saída de íons  $\text{O}_2^-$  com a possível entrada do íon  $\text{H}^+$  (ambos no sentido do campo elétrico) nessa interface, formando possivelmente um óxido hidratado. Levando em conta estas análises trabalharemos com a concepção de que a interface durante a descarga de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  pode ser esquematicamente descrita como  $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 4.49).

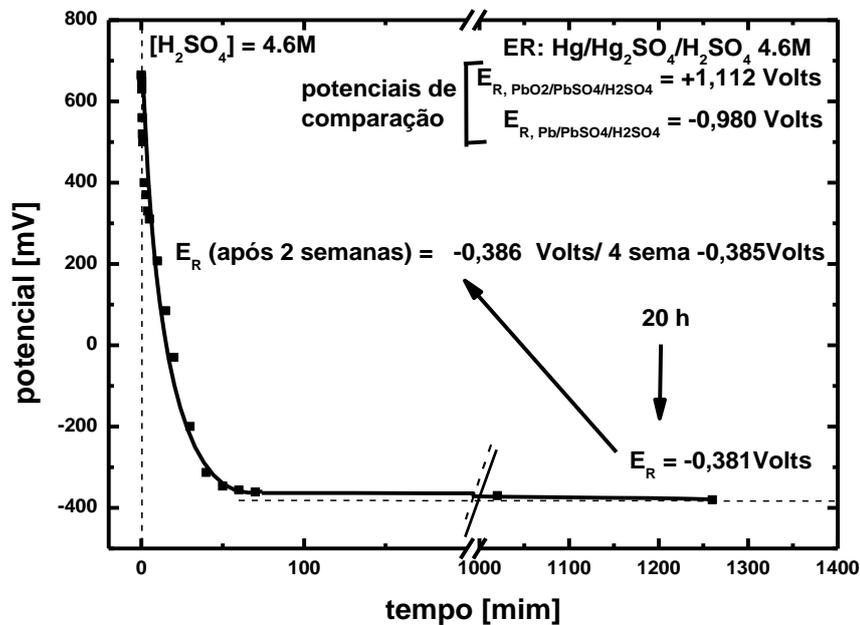


**Figura 5.49**– Representação esquemática da interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  durante uma descarga onde o fluxo dos elétrons do  $\text{PbO}_2$  para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  não tem sido assinalado.

Durante a polarização catódica o potencial interno do  $\text{PbO}_2$ , se desloca para valores mais negativos produzindo uma diferença de potencial interno no interior do filme e variando a diferença de potencial interno na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  (se considera que a diferença de potencial da interface  $\text{PbO}/\text{solução}$  não varia pelas razões previamente adiantadas para este tipo de interfaces nas condições das experiências). A entrada dos íons  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  dentro do filme de  $\text{PbO}$  seria repelida pelo campo elétrico que nessas situações pode chegar a valores da ordem de  $10^5$ - $10^8$  Volts  $\text{cm}^{-1}$ , impedindo

assim a formação de  $\text{PbSO}_4$  diretamente. Por outro lado, os íons  $\text{O}^{2-}$  podem sair através do filme de  $\text{PbO}$  para a solução e os íons  $\text{H}^+$  entrar devido ao mesmo campo elétrico formando algum tipo de  $\text{PbO}$  hidratado.

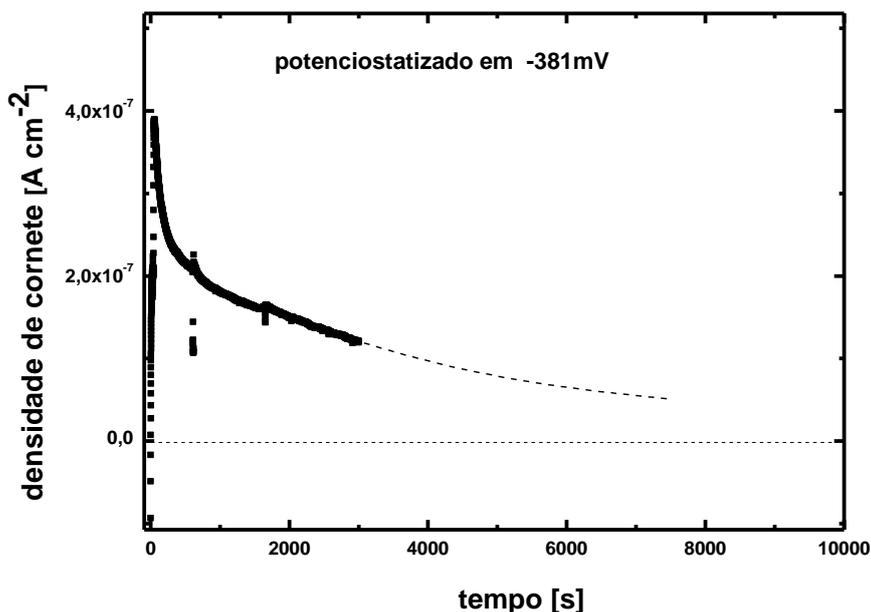
Por outro lado na Figura 5.50 está mostrado o comportamento típico do potencial versus o tempo de eletrodo de  $\text{PbO}_2$  que foi mergulhado em  $E_i = E_{\text{trat}}$  por 2', varreu-se até  $E_{\lambda-} = + 0,845$  Volts, com  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  e desconectou-se o potenciostato medindo-se então o potencial livre de repouso. O eletrodo evoluciona lentamente para seu potencial livre de repouso,  $E_R$ , que após 4 semanas resultou corresponder a um potencial estacionário de  $-385 \text{ mV}$ .



**Figura 5.50** - Potencial livre de repouso versus Tempo de um eletrodo que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{\text{trat}}$  por 2', varreu-se até  $E_{\lambda-} = + 0,845$  Volts, com  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  e desconectou-se o potenciostato para seguir a continuação seu potencial livre de repouso, representado na figura. Para comparação se dão os potenciais livres de repouso na mesma solução dos eletrodos positivo e negativo da bateria de chumbo ácido.

Na Figura 5.50 se pode ver, por comparação com os potenciais de repouso de eletrodos positivos e negativos (cujos valores são dados na figura) que o potencial de repouso de um eletrodo descarregado de  $\text{PbO}_2$  a algum composto tipo  $\text{PbO}$ , que o estamos representando como  $\text{PbO}$ , não é estável em altos potenciais e evoluciona para um potencial que poderíamos dizer intermediário entre aquele de um eletrodo positivo de  $\text{PbO}_2$  (+ 1,112 Volts) e um de um eletrodo negativo (-0,980 Volts) na mesma solução, adquirindo após um tempo, um potencial de -0,381 Volts estacionário. Isto significa que: a) o primeiro produto da descarga do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  não é um produto estável na solução de ácido sulfúrico; b) que esse produto intermediário que estamos designando como  $\text{PbO}$ , em uma forma compatível com suas possibilidades de reação química dá lugar a um produto final mais estável pelo menos (segundo estabelecido na Figura 5.50) na ordem das semanas; c) que esse produto a diferença do que se encontra na literatura não é o  $\text{PbSO}_4$ , sendo possivelmente um sulfato básico dado seu potencial livre de repouso.

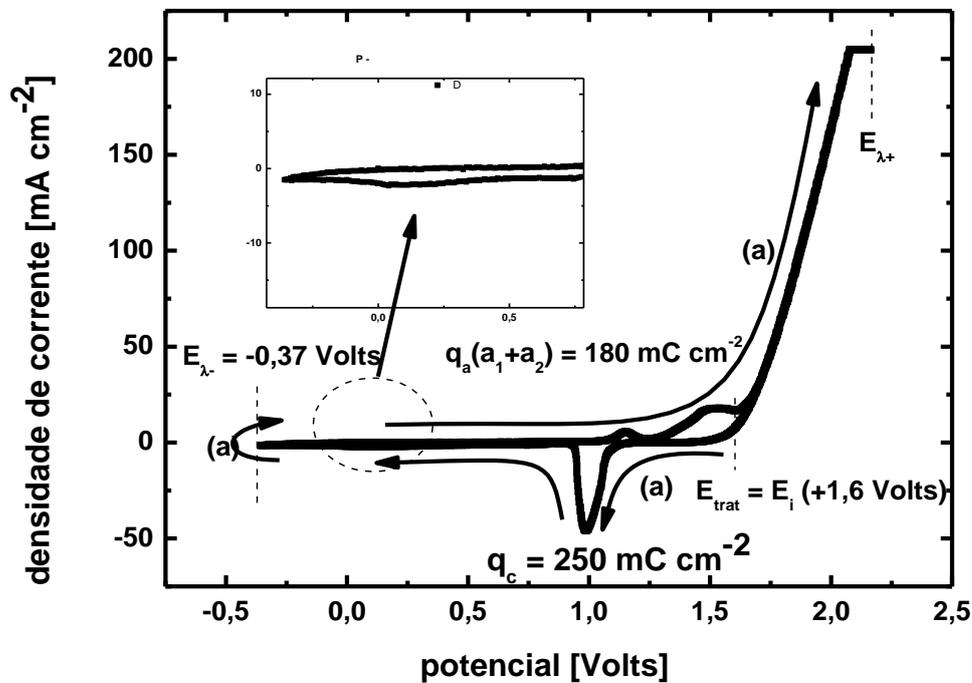
Na Figura 5.51 pode-se observar o comportamento da densidade de corrente medida em um eletrodo de  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  hidratado após chegar ao potencial de repouso  $E_R$  do produto final (-0,381 Volts) quando se potenciostatiza neste potencial. Nessa figura aparece um muito pequeno pico de corrente (na escala de nanoamperes) para logo tender a um valor bem pequeno estacionário menor que  $10^{-7}$  A , mostrando que a dissolução do produto final é praticamente nula.



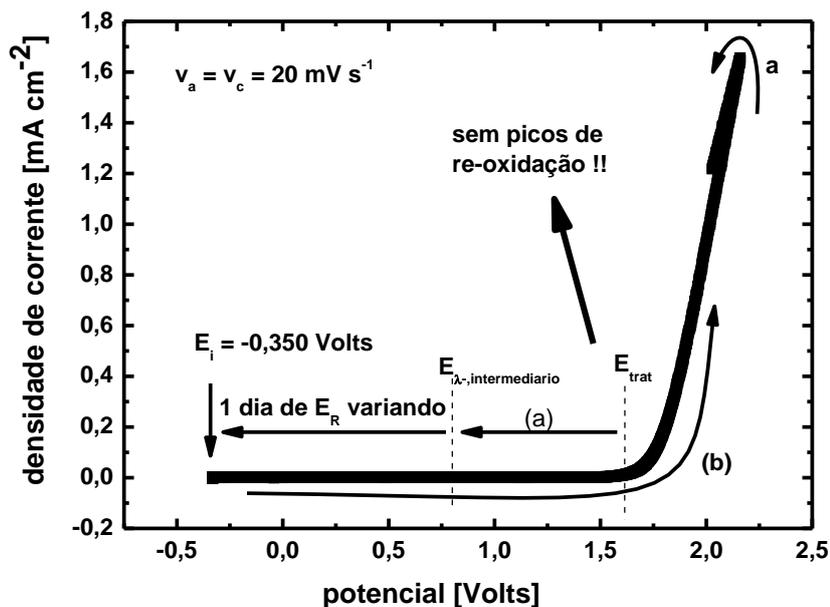
**Figura 5.51** – Medida potenciostática da densidade de corrente em  $E_R = -0,381$  Volts após o eletrodo de  $PbO_2$  ter sido reduzido e deixado até atingir seu potencial livre de repouso  $E_R$ . Ref:  $Hg/HgSO_4/H_2SO_4$  4,6M, Solução  $H_2SO_4$  4,6M.

Na Figura 5.52 está mostrada uma voltametria típica de um eletrodo de  $PbO_2$  que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{trat} = 1,6$  Volts por 2', varrido até  $E_{\lambda^-} = E_R = -0,381$  Volts; invertida imediatamente a varredura até  $E_{\lambda^+} = 2,2$  Volts, tudo com  $v = 20mV s^{-1}$ . O primeiro fato que pode-se constatar é que a carga anódica ( $a_1 + a_2$ ) cai do valor anterior de  $250 mC cm^{-2}$  para  $180 mC cm^{-2}$  (cerca de 70% da carga catódica ( $c_1$ ), de  $250 mC cm^{-2}$ ). Isto indica que houve alguma transformação ao deixar evoluir o  $PbO$  para o potencial final estacionário  $E_R$  de 0,381 Volts. Este fato impede que todo o produto da redução possa ser recuperado a  $PbO_2$ , e mostra a existência junto com a transformação do  $PbO$  no produto final, de uma dirupção deste. Para comprovar essa hipótese na Figura 4.53 o eletrodo de  $PbO_2$  depois da

descarga a  $\text{PbO}$  foi deixado até  $E_R$  por um dia onde se deveria esperar uma maior dirupção, varrendo-se após também até  $E_{\lambda+} = 2,2$  Volts, tudo a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

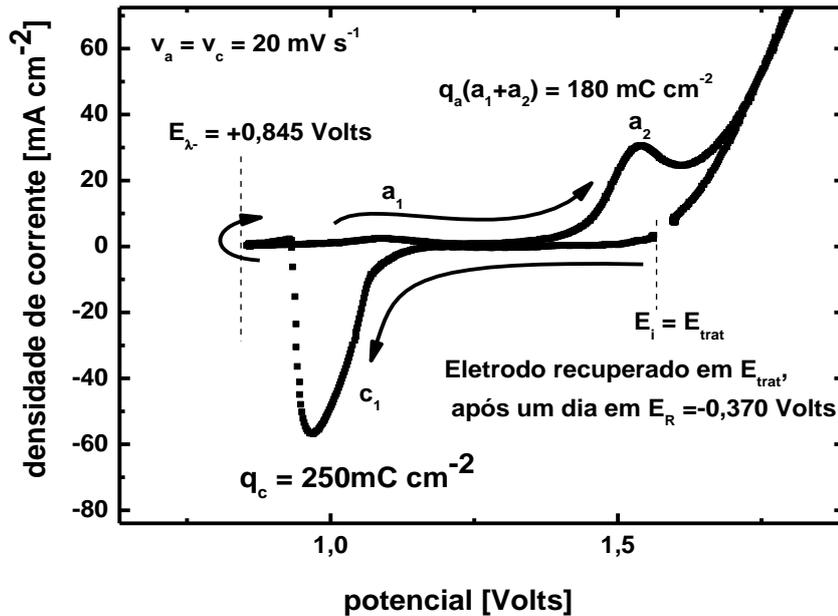


**Figura 5.52** - Voltametria típica de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{\text{trat}}$  por  $2'$ , varrido até  $E_{\lambda-} = E_R = -0,381$  Volts; invertida a polarização até  $E_{\lambda+} = 2,2$  Volts com  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$



**Figura 5.53**– Voltametria típica do Eletrodo de  $\text{PbO}_2$  que foi introduzido polarizado em  $E_i = E_{\text{trat}}$  por 2', varrido até  $E_{\lambda^-} = E_R = -0,381$  Volts mais deixado 1 dia em  $E_R$ , varrido logo de até  $E_{\lambda^+} = 2,2$  Volts  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

É nítido que os picos  $a_1$  e  $a_2$  não aparecem mais, indicando que nessa condição não é possível recuperar nada do produto de descarga do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  somente pela ação da aplicação dos potenciais correspondentes, porque o filme estando transformado e dirupto, como conseqüência dos potenciais aplicados nenhum campo elétrico que o reduza. Contudo, se deixado em  $E_{\text{trat}}$  por cerca de 5' o eletrodo pode ser recuperado em suas características (Figura 5.54). Isto indica que essa recuperação só pode ser feita por um mecanismo de dissolução-precipitação, o que indica novamente que o filme final transformado está na forma dirupta. O fato de que a recarga (anódica) dê menor valor que a descarga (catódica) nesta figura deve significar que 5' minutos de recuperação aos potenciais utilizados não foram suficientes para recuperar todas as superfícies do eletrodo.

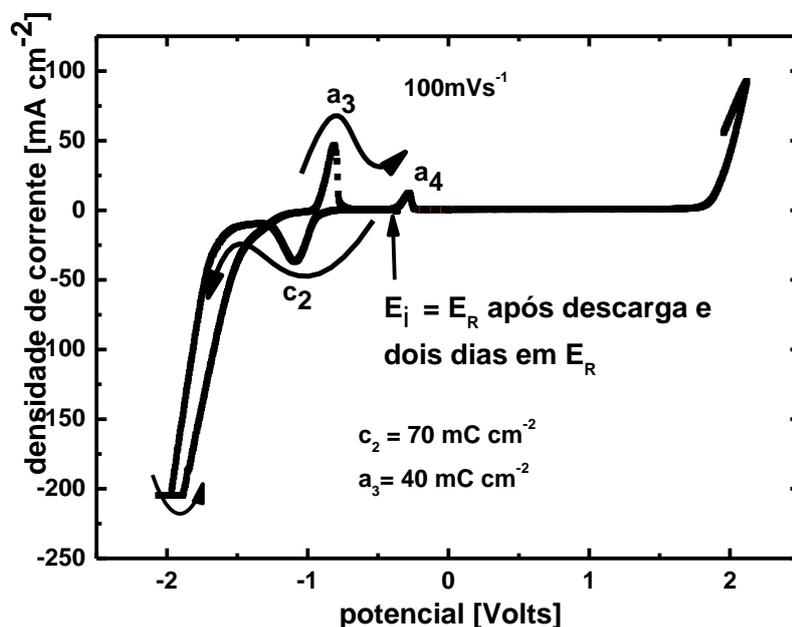


**Figura 5.54** - Voltametria típica eletrodo de  $\text{PbO}_2$  descarregado e deixado evolucionar até o potencial livre de repouso onde foi ainda deixado 1 dia em  $E_R$ , quando é submetido a um  $E_{\text{trat}} = 1,4$  Volts por e 5' para recuperação e posteriormente varrido segundo os seguintes parâmetros:  $E_i = 1,6$  Volts;  $E_{\lambda-} = +0,845$  Volts,  $E_{\lambda+} = 1,8$  Volts,  $v_a = v_c = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , Referência  $\text{Hg/HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.

#### 5.2.4.2- Caracterização eletroquímica de um eletrodo estabilizado em $E_R$

Nessa parte do estudo do sistema de um eletrodo plano positivo serão apresentados dados desse eletrodo após suas descarga e estabilização em  $E_R$ . Na Figura 5.55 está mostrada uma voltametria de um eletrodo assim tratado (com dois dias em  $E_R$ ) onde se parte de um  $E_i = E_R = -0,381$  Volts onde ficou polarizado por 2'; varrido até  $E_{\lambda-} = -2,1$  Volts; invertendo-se a

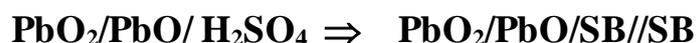
voltametria até um  $E_{\lambda+} = 2,0$  Volts.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$



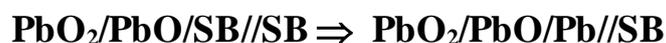
**Figura 5.55** – Voltametria típica de um eletrodo positivo previamente descarregado e deixado dois dias em  $E_R$ .  $E_i = E_R = -0,381$  Volts; varrido até  $E_{\lambda-} = -2,0$  Volts e invertida a varredura até  $E_{\lambda+} = 2,0$  Volts  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Nessa voltametria poder observar um pico catódico,  $c_2$ , de carga igual a  $70 \text{ mC cm}^{-2}$  e dois anódicos,  $a_3$  e  $a_4$ . O pico  $a_3$  que está na região de  $E = -0,980$  Volts é característico da formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  no sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M (ver parte sobre o eletrodo negativo desta Tese), indicando a existência de  $\text{Pb}$  livre na superfície após a redução no pico  $c_2$ . Dessa forma fica claro que as reações que ocorrem na Figura 5.55 no eletrodo de  $\text{PbO}_2$  após descarga e dois dias em  $E_R$  poderiam ser representada por:

## Reação de transformação previa



voltametria Figura 5.55



(c<sub>2</sub><sup>68</sup>, ~-1.16 Volts)



(a<sub>3</sub>, -0,820 Volts)



(a<sub>4</sub>, -0,290 Volts)

onde o traço / se refere a um filme colado; o duplo traço // à uma interface entre um filme e um material dirupto e SB se refere a algum tipo de sulfato básico. Para esta proposta se tiveram em conta as cargas envolvidas nas diferentes transformações como é discutido abaixo.

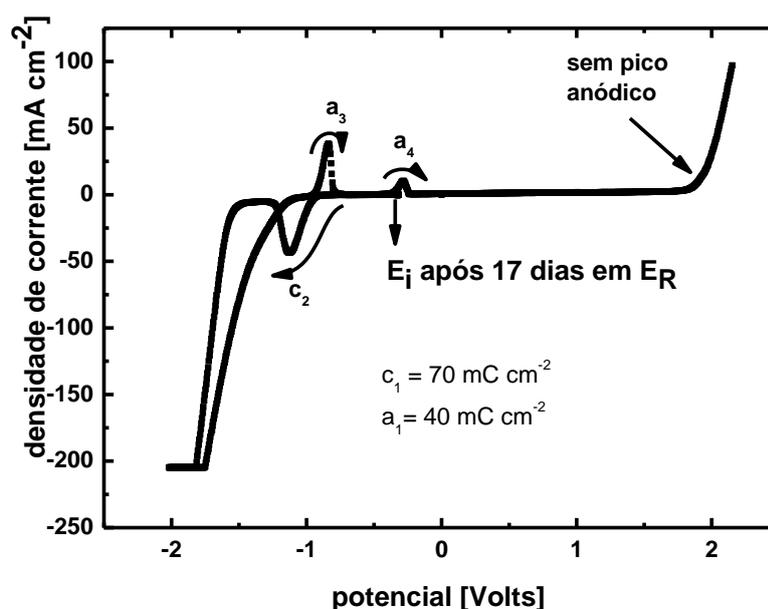
Deve-se recordar que tínhamos demonstrado que o eletrodo de PbO<sub>2</sub> se reduz durante a descarga a PbO<sub>2</sub>/PbO(hidratado), pela ação do campo elétrico gerando um filme de 250mC cm<sup>-2</sup>, que quando se retira a polarização uma parte sofre o processo de dirupção por sua reação com o ácido dando lugar possivelmente a sulfatos básicos (SB) e fazendo com que seu potencial evolucione ao potencial livre de repouso que temos denominado E<sub>R</sub> (-0,381 Volts).

Por outro lado deve se assinalar que o pico c<sub>2</sub> corresponde à redução de algum tipo de sulfato básico (SB)<sup>68</sup>.

Como consequência, nos processos foram formados então 250 mC cm<sup>-2</sup> de PbO na descarga e somente foram reduzidos sulfatos básicos em c<sub>2</sub> na quantidade de 70 mC cm<sup>-2</sup> (30% dos 250 mC cm<sup>-2</sup>). Isto estaria indicando que a maior parte do SB formado sofreu dirupção ao transformar-se em algum tipo de sulfato básico ficando só uma parte colada sobre o PbO

remanescente. Isto, insistimos, porque durante a voltametria da Figura 5.55, no pico  $c_2$ , deve ocorrer a redução a Pb do filme de sulfato básico colado ao PbO. Este Pb é o que depois é oxidado no pico  $a_3$  a  $PbSO_4$ .

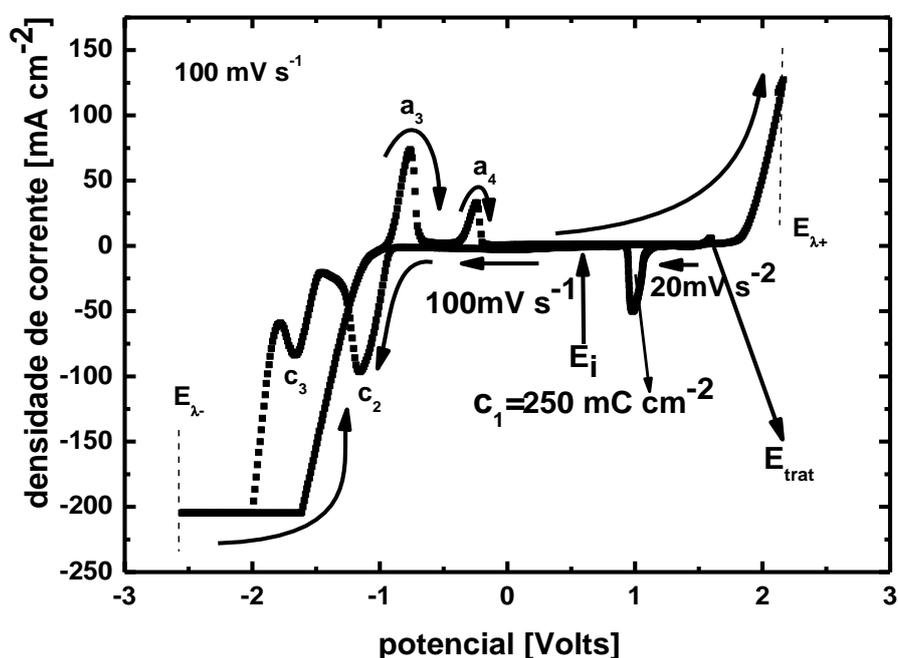
Na Figura 5.56 o mesmo experimento da figura anterior foi feito agora com o eletrodo ficando 17 dias em  $E_R$  e praticamente o mesmo comportamento é observado indicando que existe só uma parte do sulfato básico que é reduzido a Pb pela ação do campo elétrico. Este é o fenômeno característico dos processos de dirupção parcial, pois uma parte do filme sempre não rompe devido a que é estabilizado pelo campo elétrico remanescente, pela sua força de eletrostrição.



**Figura 5.56** – Voltametria típica eletrodo positivo equivalente à da Figura 4.55 mas com o eletrodo agora deixado 17 dias em  $E_R$ . Todos os outros parâmetros são os mesmos.

Finalmente na Figura 5.57 está mostrada uma voltametria típica abrangendo desde a descarga até a região de evolução de hidrogênio e invertendo a varredura até a região de evolução de oxigênio sem deixar o

eletrodo no potencial livre de repouso nenhum instante. O eletrodo de  $\text{PbO}_2$  foi mergulhado em  $E_i = E_{\text{trat}} = 1,6$  Volts por 2'; varrido até  $E_{\lambda^*} = 0,8$  Volts a  $20 \text{ mV s}^{-2}$  obtendo-se o pico de descarga de  $250 \text{ mC cm}^{-2}$ , mudado a velocidade para  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e varrido até  $E_{\lambda^-} = -2,6$  Volts na região de evolução de hidrogênio; e invertida a varredura até  $E_{\lambda^+} = 2,2$  Volts, região de evolução de oxigênio. A mudança com aumento da velocidade em 0,8 Volts foi concebida para assegurar um menor tempo para a experiência



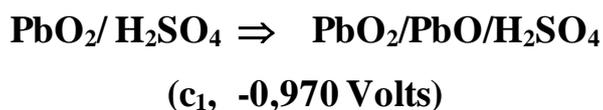
**Figura 5.57** - Voltametria típica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  que foi mergulhado em  $E_i = E_{\text{trat}} = 1,6$  Volts por 2', varrido até  $E_{\lambda^*} = 0,8$  Volts a  $20 \text{ mV s}^{-2}$  obtendo o pico de descarga de  $250 \text{ mC cm}^{-2}$ ; mudada a velocidade para  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e varrido até  $E_{\lambda^-} = -2,6$  Volts, região de evolução de hidrogênio; invertida a varredura até  $E_{\lambda^+} = 2,2$  Volts, região de evolução de oxigênio.

A carga envolvida no pico  $c_2$  passa agora a ser igual (tendo em conta a diferença de velocidades) a do pico  $c_1$  ( $250 \text{ mC cm}^{-2}$ ) indicando que nessa velocidade,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , todo o  $\text{PbO}$  formado na redução do  $\text{PbO}_2$  em  $c_1$  é

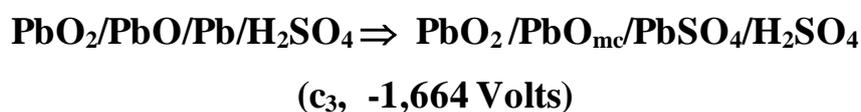
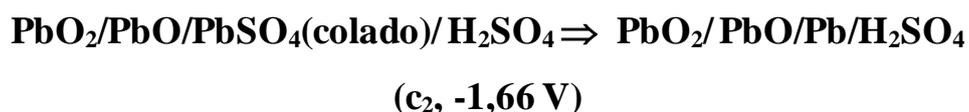
reduzido a Pb no pico  $c_2$ , não existindo agora o processo de dirupção. Contudo, mesmo nessas condições, é só possível recuperar o eletrodo de  $PbO_2$ , somente se deixarmos 5' em  $E_{trat} = 1,6$  Volts, mostrando-se que frente a todo o intervalo de potenciais considerado os processos são muito mais complexos. Então por esta voltametria após descarga e varredura sem deter-se em  $E_R$  podemos afirmar esquematicamente que os processos analisados poderiam ser representados agora por

### **Voltametria Figura 5.57**

#### **Reação de redução previa**



ao passar por  $E_R$  desaparecendo o campo elétrico no PbO

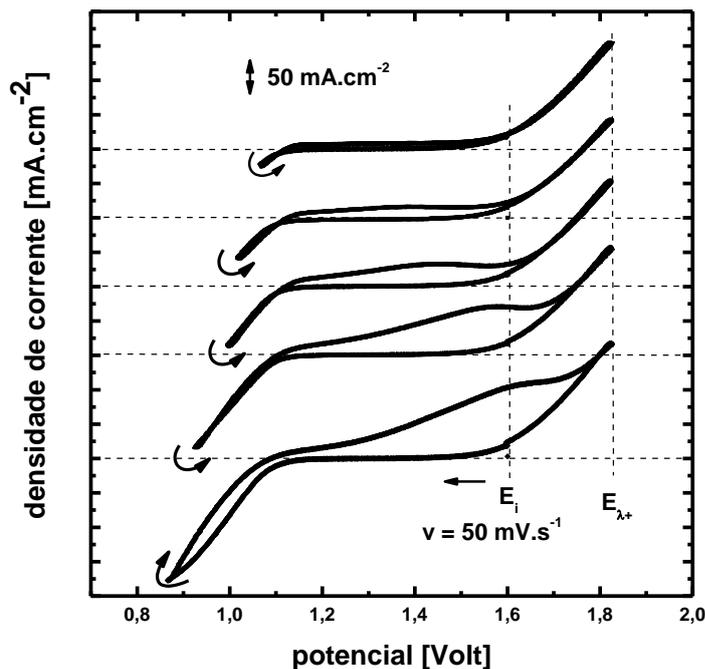


A redução até  $c_3$  a uma  $v = 100\text{mV s}^{-1}$  não apresenta a dirupção, mostrando que é necessário um tempo na zona de potencial  $E_R$  para que o filme sofra o fenômeno de dirupção com formação de algum sulfato básico por reação química com o ácido.

## **5.2.5- Mecanismos de descarga e carga do $\text{PbO}_2$ a $\text{PbO}$**

### **5.2.5.1-Existência do mecanismo de nucleação e crescimento na reação de estado sólido de $\text{PbO}_2$ a $\text{PbO}$**

Os resultados voltamétricos do sistema  $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  mostram a existência do fenômeno de nucleação e crescimento por mecanismo de estado sólido, sendo essa uma demonstração que o processo em questão é realmente por mecanismos de estado sólido. Esse resultado pode ser observado na Figura 5.58 pela utilização do método de Fletcher<sup>16</sup>, que envolve a inversão da varredura em diferentes potenciais na região de iniciação do pico de redução onde a nucleação poderia ocorrer. O método mostra que quando é invertida a varredura no início do pico, mantendo-se a mesma velocidade de varredura, a densidade de corrente apresenta na volta valores maiores que na ida devido ao aumento da área dos núcleos no intervalo entre ida e volta. Isto é explicado pelo processo de nucleação. Esta situação acontece pelo aumento da área superficial dos núcleos em crescimento devido ao aumento da área superficial, para o mesmo potencial na ida e na volta, é necessário mais corrente na volta. Deve se assinalar que logo quando acontece o colapso dos núcleos a maiores potenciais a densidade de corrente na inversão vai a valores menores que a na varredura de ida. Estas situações podem ser claramente vistas na Figura 5.58.



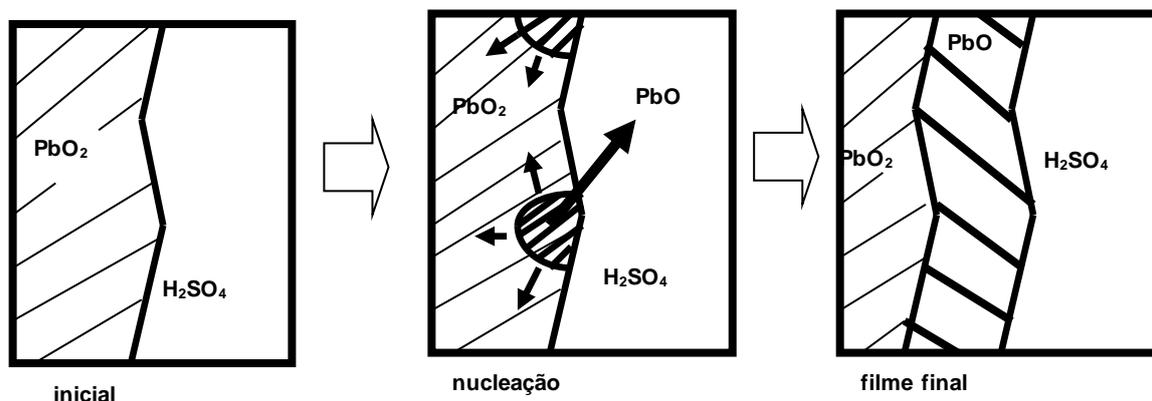
**Figura 5.58-** Demonstração da existência da nucleação e crescimento por reação de estado sólido através da inversão no pico catódico voltamétrico durante a voltametria de redução do eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$

Nas inversões antes do pico catódico a  $i$  volta em maiores valores, enquanto ao aproximarmos do pico em valores menores.

É importante mencionar que, em filmes que transportam a corrente em forma iônica, a corrente passa mais pelas bordas dos núcleos 3D que no centro do núcleo de maior espessura. Isto faz com que os núcleos 3D se transformem em núcleos 2D e que chegam, quando chocam, a formar um filme contínuo e de espessura quase constante.

Como já discutido anteriormente no processo de reação de estado sólido sob alto campo de redução do  $\text{PbO}_2$  não há a possibilidade da entrada do  $\text{SO}_4^{2-}$ , somente pode ocorrer a saída do  $\text{O}^{2-}$  e a entrada do  $\text{H}^+$ , dando lugar, então, a um filme contínuo de algum tipo de  $\text{PbO}$  ( $\text{PbO}_n$ ,  $\text{PbO.H}_2\text{O}$ , etc.). Esse mecanismo está descrito esquematicamente na Figura 5.59 mas agora

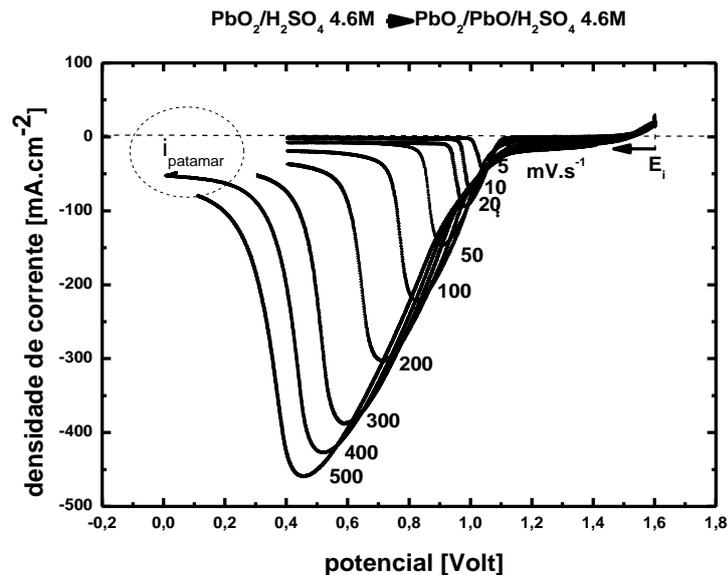
considerando a etapa de nucleação e crescimento dos núcleos recém demonstrada.



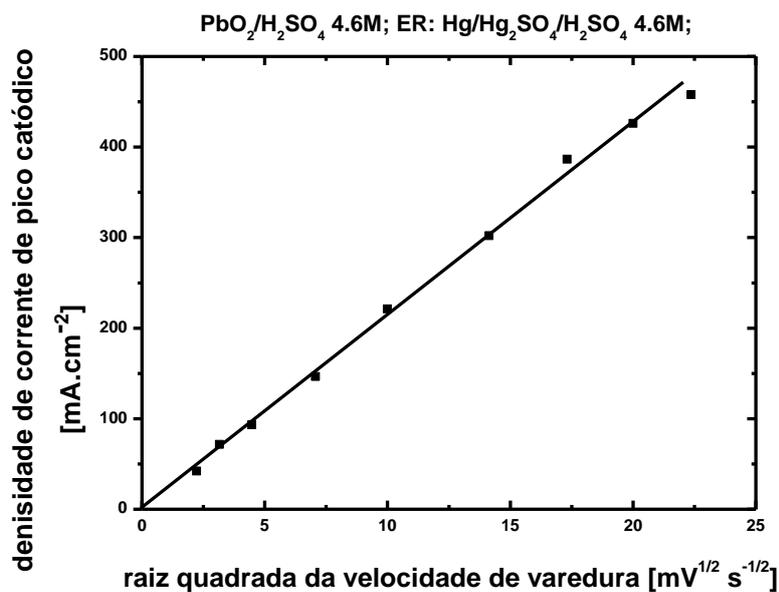
**Figura 5.59.** Esquema simples de descrição da redução do  $\text{PbO}_2$  a um tipo de filme de  $\text{PbO}$ .

#### 5.2.5.2- Mecanismo Cinético de descargas voltamétricas do eletrodo positivo após a nucleação e crescimento do filme contínuo de $\text{PbO}$

Na Figura 5.60 pode-se observar os picos de redução voltamétrica do  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M em diferentes velocidades de varredura, após o pré-tratamento em um  $E_{\text{pretrat}}$  de 1,6 Volts por 5 minutos. Uma primeira constatação importante é que o comportamento, de aumento do pico de redução com a velocidade de varredura é, qualitativamente, o típico de um filme de passivação. Deste ponto de vista são semelhantes as descargas com as do eletrodo negativo, regido por um processo Ôhmico<sup>63</sup>. No presente caso para demonstrar se isso realmente era assim se representou a densidade de corrente do pico catódico contra a raiz quadrada da velocidade de varredura. O resultado pode ser visto na Figura 5.61.



**Figura 5.60-** Resultados voltamétricos da redução de PbO<sub>2</sub> a PbO em diferentes velocidades de varredura.



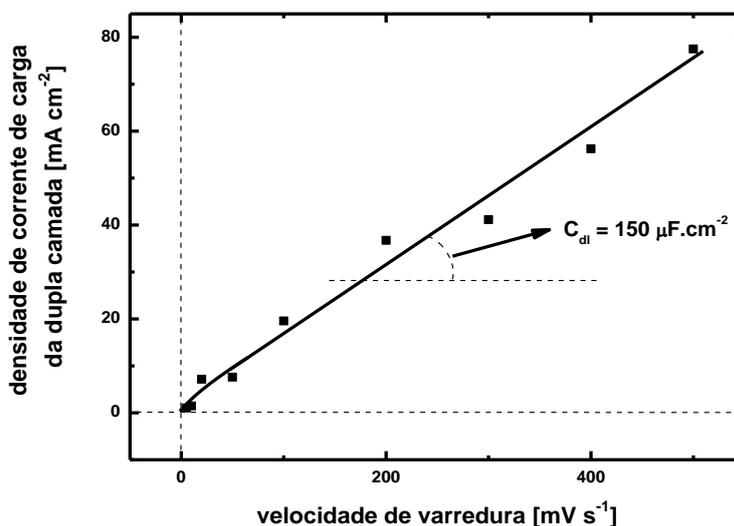
**Figura 5.61 -** Densidade de corrente de pico catódico de redução do PbO<sub>2</sub> a PbO pela raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura.

A Figura 5.61 demonstra que o processo de redução do PbO<sub>2</sub> a PbO também pode ser considerado que apresenta um comportamento Ôhmico e em toda sua extensão, mesmo a baixas velocidades de varredura onde no

caso negativo os processos de envelhecimento se faziam sentir. Isto se evidencia pelo fato de que a extrapolação da Figura 5.61 a  $v$  zero passa por zero.

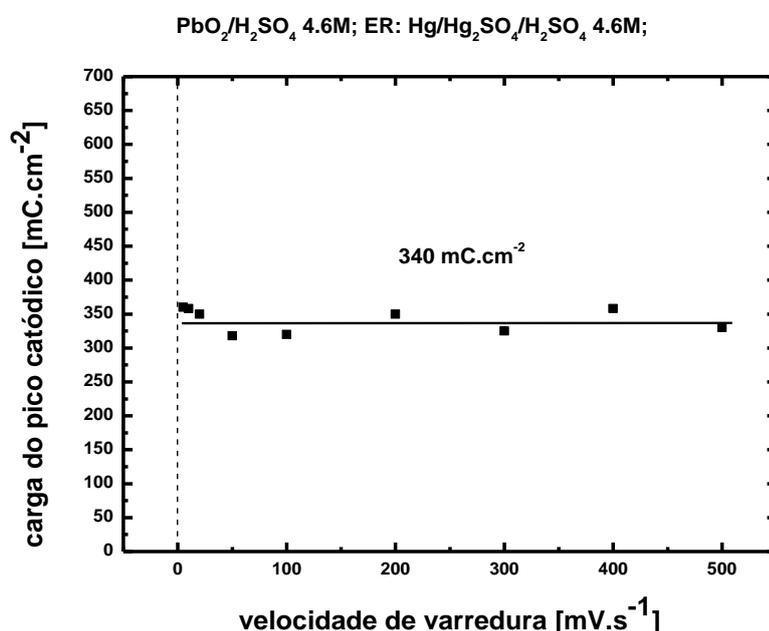
Contudo, no caso do eletrodo positivo, há ao final da descarga/redução (Figura 5.60) uma densidade de corrente constante,  $i_{\text{patamar}}$ , que aumenta linearmente com a velocidade de varredura e passa por zero para  $v$  tendendo a zero.

Na Figura 5.62 pode-se observar a linearidade da densidade de corrente de patamar,  $i_{\text{patamar}}$  assinalada, versus a velocidade de varredura. Um tal resultado indica a existência de um processo capacitivo (de carga da dupla camada, neste caso  $\text{PbO}/\text{solução}$ ). Calculada a tangente da reta chega-se ao um valor da capacidade de dupla camada de  $150 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Este valor é bem razoável para uma capacidade de dupla camada numa interface filme/solução.



**Figura 5.62** - Densidade de corrente de patamar na Figura 5.60 versus a velocidade de varredura de redução voltamétrica do eletrodo plano de  $\text{PbO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6M.

A Figura 5.63 mostra a densidade de carga até o pico catódico,  $q_{p,c}$ , versus as velocidades de varredura das voltametrias de redução do  $PbO_2$  a  $PbO$  obtidas da Figura 5.60. Para o calculo (como em todos os outros casos) se ignorou o fator rugosidade. Se evidencia que a diferença do que ocorre na formação de filmes de passivação em eletrodos metálicos, no caso de um semiconductor degenerado como o  $PbO_2$ , pelo menos neste caso, há uma constância na  $q_{p,c}$  ao variar-se a  $v$ . Considerando o modelo Ôhmico isto indicaria que a resistividade iônica específica se mantem constante. Isto está em perfeito acordo com o resultado da Figura 5.61 onde a tangente da reta é igual segundo esse modelo a  $1/V_f \rho_f$  onde  $V_f$  é o volume por Coulomb do filme e  $\rho_f$  é a resistividade iônica do filme. No presente caso esta resistividade iônica deu como valor constante  $10^5 \Omega \text{ cm}$ .



**Figura 5.63** - Densidade de carga até o pico catódico,  $q_{p,c}$ , versus as velocidades de varredura Dados obtidos da Figura 5.60

### 5.2.5.3- Tratamento quantitativo da reação de redução na Interface PbO<sub>2</sub>/PbO/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6M

A análise e resultados até o momento indicam que a reação de descarga do eletrodo positivo, redução do PbO<sub>2</sub> a PbO, forma um filme contínuo onde a equação especial das voltametrias e em especial o modelo Ôhmico<sup>33</sup> pode ser aplicado. Nesse caso pode-se corrigir o potencial de pico catódico, E<sub>p</sub> pelo sobrepotencial através do filme com o objetivo de ter acesso direto a relação i/E na interface PbO<sub>2</sub>/PbO, Calculando-se a queda ôhmica através do filme nas condições de pico pela equação especial (que equivale a calcular o sobrepotencial do filme de PbO no pico, η<sub>PbO,p</sub>) pode se realizar esta correção de E<sub>p</sub>. A partir deste cálculo, como no caso dos eletrodos negativos, se pode ter a descrição eletroquímica da interface PbO<sub>2</sub>/PbO como se fosse uma interface metal/solução tradicional. Dessa forma obtendo-se ln i<sub>p</sub> versus (E<sub>p</sub> - η<sub>PbO,p</sub>) deveria ter-se uma tradicional relação de Tafel para a interface PbO<sub>2</sub>/PbO a partir da qual poderia se calcular os parâmetros envolvidos no processo. Os valores de E<sub>p</sub> e i<sub>p</sub> para as distintas v podem ser obtidos dos dados da Figura 5.60

Como nos outros casos já analisados por esta metodologia, mas considerando o presente caso.

$$E = \Delta\phi_{\text{PbO}_2/\text{PbO}} + \Delta\phi_{\text{PbO}} + \Delta\phi_{\text{PbO}/\text{sol}} - \Delta\phi_{\text{RE}} \quad (5.9)$$

onde  $\Delta\phi_{\text{PbO}_2/\text{PbO}}$ ,  $\Delta\phi_{\text{PbO}}$ ,  $\Delta\phi_{\text{PbO}/\text{sol}}$  e  $\Delta\phi_{\text{RE}}$  são as diferenças dos potenciais internos na interface PbO<sub>2</sub>/PbO, no filme de PbO, na interface PbO/Solução e no eletrodo de referência, respectivamente. O  $\Delta\phi_{\text{PbO}/\text{sol}}$  pode novamente ser considerado constante como o mostra neste caso a Figura 5.62. Por outro lado, quando a densidade de corrente tende a zero, pode-se determinar o potencial de Flade E<sub>F</sub> já que existirá equilíbrio na interface PbO<sub>2</sub>/PbO

( $\Delta\phi_{\text{PbO}_2/\text{PbO}^e}$ ) e o  $\Delta\phi_{\text{PbO}}$  será igual a zero . Dessa forma no potencial de Flade do sistema  $E_F$ :

$$E_F = \Delta\phi_{\text{PbO}_2/\text{PbO}^e} + \Delta\phi_{\text{PbO}/\text{sol}} - \Delta\phi_{\text{RE}} \quad (5.10)$$

Subtraindo a equação 5.10 da equação 5.9 e definindo os distintos sobrepotenciais como  $[\Delta\phi - \Delta\phi^e]$  se terá

$$\eta = \eta_{\text{PbO}_2/\text{PbO}} + \eta_{\text{PbO}} = E - E_F \quad (5.11)$$

onde  $\eta_{\text{PbO}_2/\text{PbO}}$  é o sobrepotencial, na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$ , (igual a  $\Delta\phi_{\text{PbO}_2/\text{PbO}} - \Delta\phi_{\text{PbO}_2/\text{PbO}^e}$ ) e  $\eta_{\text{PbO}}$  é a diferença de potencial interno através do  $\text{PbO}$ , (igual a  $\Delta\phi_{\text{PbO}}$ ).

Durante a voltametria, no pico catódico,  $d\eta_{\text{PbO}_2/\text{PbO}}/dt$  é igual a zero, pois a densidade de corrente passa por um máximo em  $E$  e  $di/dt = (dI/dE)(dE/dt)$ , Por outro lado,  $E_F$  é constante e, portanto, a partir da equação 5.11 podemos chegar por derivação à equação 5.12

$$\frac{d\eta_{\text{PbO}}}{dt} = \frac{dE}{dt} = v \quad (5.12)$$

O campo elétrico através do filme de  $\text{PbO}$ ,  $\hat{E}_{\text{PbO}}$ , como descrito por (desprezando cargas espaciais dentro do filme):

$$\hat{E}_{\text{PbO}} = \frac{d\eta_{\text{PbO}}}{dd_{\text{PbO}}} = \frac{\eta_{\text{PbO}}}{d_{\text{PbO}}} = \frac{\eta_{\text{PbO}}}{V_{\text{PbO}} q_{\text{PbO}}} \quad (5.13)$$

onde  $d_{\text{PbO}}$  é a espessura do filme de  $\text{PbO}$ ,  $V_{\text{PbO}}$  é o volume de  $\text{PbO}$  por unidade de carga do filme (que é calculado a partir do peso molecular e a densidade do filme) e  $q_{\text{PbO}}$  é a densidade de carga necessária para formar o filme de

PbO. A equação 5.13 assume que a distribuição de cargas dentro do filme pode ser desconsiderada em relação as cargas nas interfaces.

Se essas equações estiverem corretas o campo elétrico interno dentro do filme é linearmente dependente da posição dentro do filme, implicando que:

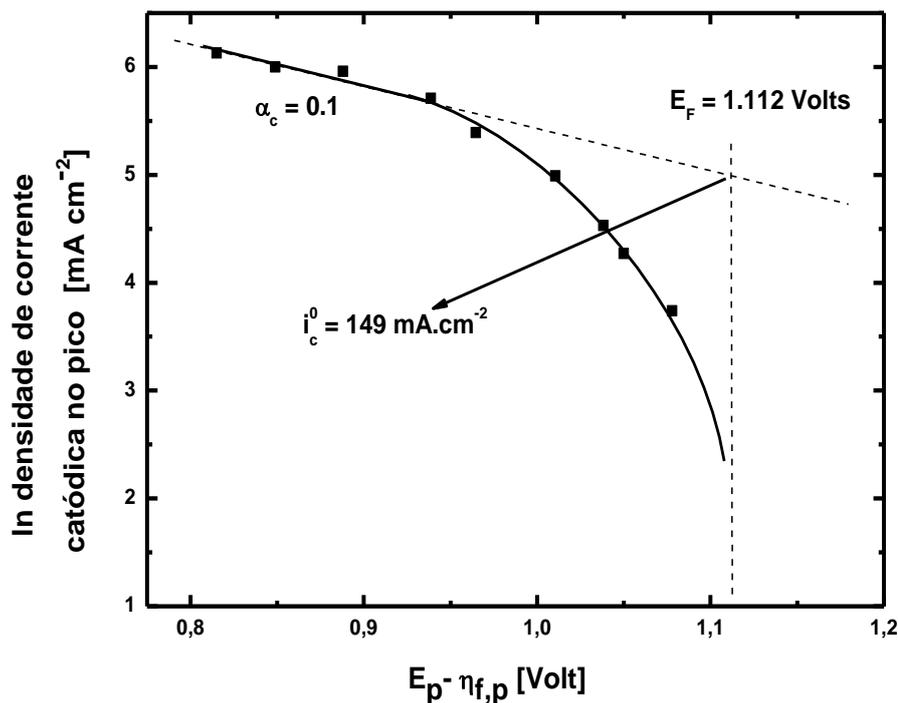
$$\hat{E}_{E_p} = \frac{\eta_{PbO,p}}{V_{PbO} q_{PbO,p}} = \left( \frac{\partial \eta_{PbO}}{\partial \ell} \right)_{E_p} = \frac{\left( \frac{\partial \eta_{PbO}}{\partial t} \right)_{E_p}}{\left( \frac{\partial \ell}{\partial t} \right)_{E_p}} = \frac{v}{V_{PbO} i_p} \quad (5.14)$$

portanto

$$\eta_{PbO,p} = \frac{v}{i_p} q_{PbO,p} \quad (5.15)$$

Essa equação (5.15) permite corrigir o  $E_p$  pelo sobrepotencial interno do filme de PbO no pico; é chamada de equação especial.

Pode-se ver a representação  $\ln i_p$  versus  $(E_p - \eta_{PbO,p})$  usando os dados da Figura 5. 60 na Figura 5. 64.



**Figura 5.64-** Relação de Tafel para a reação de redução na interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$  a partir dos dados da Figura 5.60 e usando a equação 5.15

Como esperado dá uma Tafel normal que descreve o comportamento para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$ . A partir da Figura 5.64 foi possível determinar  $E_F$  pelo limite da extrapolação da curva de  $\ln i$  tendendo a menos infinito. O  $E_F$  resultou ser igual a 1,112 Volts, o valor medido na solução analisada como potencial reversível do eletrodo, confirmando a correção das suposições. Por outro lado, da extrapolação da reta de Tafel ao  $E_F$  pode-se determinar a densidade de corrente de troca em  $E_F$ ,  $i_c^0 = 149 \text{ mA cm}^{-2}$ . Finalmente da tangente da Tafel pode-se determinar o coeficiente de transferência catódico da reação, é dizer a quantidade de carga total passada até o complexo ativado. Esta resultou ser  $\alpha_c = 0,1$ . Esse coeficiente de transferência indica que a barreira do complexo ativado da redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}$  é altamente assimétrica estando o complexo ativado colocado praticamente no início da transformação em termos da coordenada de

reação. Essa questão possivelmente deve ser correlacionada com o fato de que o  $\text{PbO}$ , produto da descarga é altamente hidratado.

## **6-Conclusões**

### **6.1-Conclusão Geral**

Os mecanismos de descarga e carga nas Placas Positivas e Negativas da Bateria de Chumbo Ácido são diferentes e envolvem produtos de descarga também diferentes. Na descarga da Placa Negativa há a formação de um filme de  $\text{PbSO}_4$  contínuo de espessura nanométrica por mecanismo de estado sólido, enquanto na descarga da Placa Positiva há a formação de  $\text{PbO}$  hidratado, também nanométrico, por reação de estado sólido, e que quando se corta a polarização reage com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formando sulfatos básicos disruptos.

### **6.2-Conclusões para estudos com eletrodos negativos planos**

Na descarga do eletrodo negativo há a formação de um filme de  $\text{PbSO}_4$  contínuo nanométrico, possível de ser observado por medidas de MEV FEG *ex-situ*. Esse filme é crescido por mecanismo de estado sólido por mecanismo de nucleação e crescimento, por injeção e recombinação de defeitos. Os defeitos recombinantes são os  $\text{Pb}^{2+}$  intersticial e a vacância catiônica a injeção e recombinação fazem com que a resistividade iônica específica do filme de  $\text{PbSO}_4$  passe por um mínimo e a corrente passe por um pico, dando uma justificativa para o pico voltamétrico. Foi possível a obtenção da relação de Tafel para a interface  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  e assim obter o potencial de Flade para a descarga  $E_F$  da ordem de -0,975 Volts; a densidade

de corrente de troca em  $E_F$ , dá  $i_a^0 = 9,90 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e o coeficiente de transferência anódico  $\alpha_a \sim 1$ .

Para a carga do eletrodo negativo plano foi novamente observado o fenômeno de dirupção parcial no processo de redução do filme de  $\text{PbSO}_4$ . A parte do filme que se mantém colada a superfície do Pb é reduzida por mecanismo de estado sólido a alto campo, que aumenta  $i$ , que reduz o filme colado até chegar a uma  $q_{\text{rema}}$  crítica onde os defeitos colapsam nas interfaces e  $\rho_f$  sobe fazendo com que haja uma queda de  $i$ , aparecendo um pico. O filme colado é todo reduzido pela ação do campo e logo após o filme dirupto é reduzido por processo de dissolução precipitação potenciostática. Para a redução na interface Pb/ $\text{PbSO}_4$  a partir da relação de Tafel determinou-se um coeficiente de transferência para a reação de redução de  $\alpha = 0,8$ ; potencial de Flade respectivo  $E_F = - 0,982 \text{ Volts}$ .

### **6.3-Conclusões para estudos com eletrodos positivos planos**

Foi possível a obtenção de um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  de superfície eletroquimicamente reproduzível. Na descarga eletroquímica do eletrodo positivo há a formação de  $\text{PbO}$  hidratado por mecanismo de nucleação e crescimento por reação de estado sólido a alto campo. Esse  $\text{PbO}$  hidratado é instável em contato com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formando sulfatos básicos que se apresentam de forma dirupta. Após descarga aparece uma componente capacitiva de cerca de  $150 \mu\text{F cm}^{-2}$ . A partir da relação de Tafel para a interface  $\text{PbO}_2/\text{PbO}$ ,  $E_F$  resultou ser igual a  $1,112 \text{ Volts}$ , a densidade de corrente de troca em  $E_F$ ,  $i_c^0 = 149 \text{ mA cm}^{-2}$ , o coeficiente de transferência catódico da reação  $\alpha_c = 0.1$ . Esse coeficiente de transferência indica que a barreira do complexo ativado da redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbO}$  é altamente assimétrica estando o complexo ativado colocado praticamente no início da transformação em termos da coordenada de reação.

## 7- Referências Bibliográficas

---

- <sup>1</sup> D'ALKAINE, C. V.; BRITO, G. A. O., Journal Power Sources, **191**: 159, 2009
- <sup>2</sup> G.PAPAZOV et al, Journal Power Sources, **113**: 335-344,2003
- <sup>3</sup> Trabalho em publicação D'alkaine e Brito
- <sup>4</sup> M. DIMITROV, D.PAVLOV, Journal of Power Sources 93 :234-257, 2001
- <sup>5</sup> D. PAVLOV et al, Journal of Power Sources **87**:39-56, 2000
- <sup>6</sup> A. K. N. REDDY, "On Dissolution-Precipitation Model film formation", J Electroanal. Chem, **28**:217-220,1970
- <sup>7</sup> R. D. ARMISTRONG, J. electroanal. Chem. **28**: 221,1970
- <sup>8</sup> K. OGUKA, "A Dissolution-Precipitation model for metal passivation", Electrochimica Acta. **25**: 335-339,1980
- <sup>9</sup> K. O G U R A and MASAHARU KOBAYASH, Corrosion Science, **20**: 587 to 596, 1980
- <sup>10</sup> D. ARMSTRONG AND J. A. HARRISON, "Dissolution precipitation at a rotating disc electrode", electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, **36**(1):79-84, 1972
- <sup>11</sup> PHILIP RUSSEL AND JOHN NEWMAN, "Anodic dissolution of Acidic Sulfate Electrolytes", Electrochemistry of Anions, **133**: 59-69, 1986
- <sup>12</sup> ARMSTRONG AND J. A. HARRISON, J. Electroanal. Chem., **36** (1972)
- <sup>13</sup> SATO .N & HASHIMOTO K.. "Passivation of Metals and Semiconductors". Pergamon Press. Eds, 1990
- <sup>14</sup> C. V. D'ALKAINE, "Passivity and Dynamic Systems" ICC Paris 2002 text Plenary Lecture cf

---

<sup>15</sup> D'ALKAINE, C. V. "The Growth Kinetics Of Passivating Films through the Hopping Motion Model". Trends in Corrosion Research, Trivandrum, India, **1**:91-116, 1993.

<sup>16</sup> FLETCHERS, J Electroanal. Chem. **118**: 416, 1981

<sup>17</sup> BEWICK A & FLEISCHMANNM, "Topics in Surface Chem Plenum", 1978

<sup>18</sup> GAMINIGUNAGARDENA\_, GRAHAM HILLS, IRENE MONTENEGRO and BENJAMIN SCHARIFKER, J. Electroanal Chem. **138**: 225-239, 1982

<sup>19</sup>K. J. VETTER and F. GORN, Electrochim. Acta **18**: 321, 1973

<sup>20</sup>K. E. HEUSLER, Ber. Bunsenges. phys. Chem, **72**: 1197, 1968

<sup>21</sup>R. KIRCHHEIM, "the growth kinetics of passive films and the role of defects", Corrosion Science, **29**:183-190, 1989

<sup>22</sup>DIGBY D. MACDONALD AND MIRNA URQUIDI-MACDONALD, "Teory of Steady-State Passivit Filmes", Journal Electrochem.soc., **137**: 2395-2402, 1990.

<sup>23</sup>N. CABRERA AND N. F. MOTT, Rep. Prog. Phys. **26**:267, 1948

<sup>24</sup> R. KIRCHHEIM, Corrosion Science, **29**: 183-190, 1989

- 
- <sup>25</sup> DIGBY D. MACDONALD, “The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects”, *Electrochimica Acta*, **56**: 1761–1772, 2011
- <sup>26</sup> K. J. VETTER and F. GORN, *Electrochim. Acta* 18, 321 (1973); F. GORN, Thesis, Freie University Berlin, F.R.G. (1969).
- <sup>27</sup> MULLER W J, *Trans. Faraday Soc.*, **27**:737, 1931
- <sup>28</sup> SRINIVASAN S. & GALLADI, *Electrochimica Acta*, **11**:102, 1966
- <sup>29</sup> CALANDRA A. J., TACCONI N R, PEREIRO R, ARVIA A J., *Electrochim. Acta*, **19**:901, 1974
- <sup>30</sup> C. V. D’Alkaine, Passivity and Dynamic Systems ICC Paris 2002 text Plenary Lecture cf
- <sup>31</sup> C. V. D’ALKAINE AND P. M. P. PRATTA “Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers” Editors Ph. Marcus e V. Maurice, Elsevier, Amsterdam, p.161-166, 2006
- <sup>32</sup> C.V. D’ALKAINE, M.A. SANTANNA, “Passivating films on nickel in alkaline solutions II. Ni(II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH<sup>-</sup> concentration”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **457**:13–21(1998)
- <sup>33</sup> C.V. D’ALKAINE A, P.C. TULIO A, M.A.C. BERTON, “Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films The voltammetric case”, *Electrochimica Acta*, **49**:1989–1997(2004)
- <sup>34</sup> C.V. D’ALKAINE, M.A.C. BERTON, P.C. TULIO, “Galvanostatic Growth of Passivating Films Under Transient Conditions. I. Model and

---

Quantitative Analysis for the Zn/ZnO system”, Portugaliae Electrochimica Acta **21** :15-32,2003

<sup>35</sup> HANS BODE, Book lead-acid batteries, 157-160, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1977

<sup>36</sup> F. E. VARELA et al. Electrochimica Acta, **38**: 1513-1520, 1993

<sup>37</sup> C. V. D’Alkaine and P. M. P. Pratta in “Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers” Editors Ph. Marcus e V. Maurice, Elsevier, Amsterdam, p. 161-166 (2006)

<sup>38</sup> H. VERMESAN et al, Journal of power sources, **13** : 352-58,2004

<sup>39</sup> D. PAVLOV, A. KIRCHEV, M. STOYCHEVA, B. MONAHOV, “Influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> electrode”, Journal of Power Sources **137**: 288–308,2004

<sup>40</sup> ZEN-ICHIRO TAKEHARA, “On the reaction in the lead–acid battery(as the special review-article by the 2005’ Gaston Plant’e Medal recipient)”, Journal of Power Sources 158 : 825–830, 2006

<sup>41</sup> F. E. VARELA, M. E. VELA, J. R. VILCHE AND A. J. ARVIA, “Kinetics and Mechanism of PbSO<sub>4</sub> Electroformation on Pb Electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solutions”, Electrochimica Acta, **38** :1513-1520, 1993

<sup>42</sup> C. V. D’ALKAINE, R. P. IMPINNISI, J. R. ROCHA, “Pasted positive plate of lead–acid battery General analysis of discharge process”, Journal of Power Sources **116** : 203–210,2003

- 
- <sup>43</sup> J.R. VILCHE , F.E. VARELA, “Reaction model development for the Pb/PbSO<sub>4</sub> system”, Journal of Power Sources 64: 39-45,1997
- <sup>44</sup> C. V. D’ALKAINE et al, Journal of Power Sources **64**:111-115,1997
- <sup>45</sup> C. V. D’ALKAINE, PAULO C. TULLIO, GILBERTO A. O. BRITO AND JOSÉ A. SALVADOR, ”Simulation of Ionic Resistivity of Ultra-Thin Passivating Films on Metals during their galvanostatic transient growth”, J. Braz. Chem. Soc., **13**(4): 535-539, 2002
- <sup>46</sup> C.V. D’ALKAINE, A. CARUBELLI and M.C. LOPES, “Negative plate discharge in lead acid batteries. Part I: General analysis, utilization and energetic coefficients”, Journal of Applied Electrochemistry **30**: 585-590, 2000.
- <sup>47</sup> C.V. D’ALKAINE, M.C. GARCIA, P.M.M. PRATTA, G.A.O. BRITO, F.P. FERNANDES, J. Solid State Electroch. **11**:1575-1583,2007
- <sup>48</sup> A. T. FROMHOLD, Jr.,”Stress in dielectric contact layers on metals”, ,Surface Science, **22**:396-410,1972
- <sup>49</sup> SATO AND G. OKAMOTO, “Electrochemical Passivation of Metals”, Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Plenum Press, N. Y., v. **4**, Chap. 4, p. 193-245, 1981
- <sup>50</sup> ZEN-ICHIRO TAKEHARA, Journal of Power Sources **85**: 29–37, 2000
- <sup>51</sup> MASASHI SHIOTA, YOSHIAKI YAMAGUCHI, YASUHIDE NAKAYAMA, KAZUYUKI ADACHI, SHUNJI TANIGUCHI, NOBUMITSU HIRAI, SHIGETA HARA, Journal of Power Sources **95** :203 – 208,2001
- <sup>52</sup> Z . TAKEHARA , Journal of Power Sources **85**:29-37, 2000

---

<sup>53</sup> D. PAVLOV , G. PETKOVA , M. DIMITROV , M. SHIOMI , M. TSUBOTA , Journal of Power Sources **87** : 39–56, 2000.

<sup>54</sup> C. V. D'ALKAINNE, "Passivating Films on Lead in Sulfuric Acid". Unesco Expert Workshop: Theory and Practice of Lead Acid System. Dresdem. Gaussig Castle, Alemanha (1991)

<sup>55</sup> C. V. D'ALKAINNE, A. CARUBELLI AND M. C. LOPES, J. Power Sources, **64** :111-115,1997

<sup>56</sup> FABIO PLUT FERNANDES, Dissertação de mestrado, UFSCar, 2007

<sup>57</sup> D'ALKAINNE, C. V.; BRITO, G. A. O., *J. P. Sources*, **191**:159, **2009**

<sup>58</sup> PATRICIA PRATTA, Tese Doutorado, 2007 , UFSCar

<sup>59</sup> C.V. D'A'KAINNE E A.O . BRITO em publicação

<sup>60</sup> Z TAKEHARA ,Journal of Power Sources, **158**:825-830, 2006

<sup>61</sup> C.V. D'ALKAINNE \*, M.A. SANTANNA, Journal of Electroanalytical Chemistry **457**:13–21,1998

<sup>62</sup> C. V. D'ALKAINNE, C. M. GARCIA AND S. E. B. RODRIGUES, Passivity 10, Brazil, April 2011

<sup>63</sup> S.T.AMARAL, E.M.A MARTINI, I.L.MULLER, Corrosion Science **43**(5):853-879,2001

---

<sup>64</sup> LE DUC HUY, P. LAFFEZ, PH DANIEL , A. JOUANNEAUX, NGUYEN, D. SIMÉONE, *Materials Science and Engineering* ,**104**: 163-168,2003

<sup>65</sup> A. DIEGUEZ, A. ROMANO-RODRIGUEZ, A. VILA, AND J. R. MORANTE, *Journal of Applied Physics*,**90**, 2001

<sup>66</sup> PAUL J. G. GOULET, DAVID S. DOS SANTOS, JR., RAMONA. ALVAREZ-PUEBLA, OSVALDO N. OLIVEIRA, JR. AND RICARDO F. AROCA, *Langmuir* 21:5576-5581, 2005

<sup>67</sup> D. PAVLOV, V. NAIDENOV, S. RUEVSKI, *Journal of Power Sources* **161**(1): 658–665, 2006

<sup>68</sup> LILIANE DE SOUSA, Tese Doutorado, UFSCar, 1994

<sup>69</sup> C.V. D'ALKAINÉ, L.M.M. DE SOUZA, P.R. IMPINNISI, J. DE ANDRADE, *Journal of Power Sources*, **158**(2):997–1003, 2006,