



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

EWELLYN SILVA SOUZA

**MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM ÓXIDOS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE  
ENERGIA.**

Recife  
2023

EWELLYN SILVA SOUZA

**MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM ÓXIDOS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE  
ENERGIA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Orientador (a): Dr. André Galembeck

Coorientador (a): Dr. Euzébio Skovroinski

Recife

2023

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Souza, Ewellyn Silva.

Materiais carbonáceos modificados com óxidos de metais de transição para aplicação em sistemas de armazenamento de energia / Ewellyn Silva Souza. - Recife, 2023.  
70f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2023.

Orientação: André Galembeck.

Coorientação: Euzébio Skovroinski.

Inclui referências.

1. Baterias Chumbo-Ácido; 2. Negro de fumo; 3. Aceitação de Carga Dinâmica; 4. Reação de Evolução de Hidrogênio. I. Galembeck, André. II. Skovroinski, Euzébio. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central


EWELLYN SILVA SOUZA

**MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM ÓXIDOS DE METAIS  
DE TRANSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE  
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.


Aprovada em: 30/11/2023

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **ANDRE GALEMBECK**  
Data: 05/12/2023 20:17:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Profº. Dr. André Galembeck (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 **JOANNA ELZBIETA KULESZA**  
Data: 09/12/2023 15:17:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profª. Drª. Joanna Elzbieta Kulesza (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 **GILBERTO AUGUSTO DE OLIVEIRA BRITO**  
Data: 12/12/2023 19:13:55-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profº. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Uberlândia

À Deus, por ser essencial em minha vida, por ter atribuído a mim a sabedoria e discernimento necessário durante toda esta caminhada. À minha mãe e irmã, por estarem ao meu lado em todos os momentos, por toda compreensão, paciência e apoio, até a conclusão de mais uma etapa. Dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, meu principal guia ao longo dessa caminhada. Sem a direção dele eu jamais conseguiria!!

À minha família, pela capacidade de acreditar e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir, sua presença significou segurança e certeza de que não nunca estive sozinha. Agradeço também a minha irmã Elibe, que esteve sempre de uma forma especial me incentivando, dando força e apoiando em cada obstáculo ao longo dessa trajetória. Obrigada pela paciência, pela coragem e embarcar comigo e principalmente pelo carinho.

Agradeço aos meus orientadores: Dr. André Galembeck (UFPE) e Dr. Euzébio Skovroinski (ITEMM), que sempre estiveram presentes e sempre se mostraram disponíveis desde o início. Ao Dr. Euzébio, minha eterna gratidão pela paciência e dedicação em cada etapa da construção deste trabalho, pelo incentivo e confiança no decorrer das supervisões das atividades que tornaram possível a conclusão dele.

Aos meus amigos: Julie, Nicheilly, Fellipe, Janilson e a meu cunhado Emanuel, por cada aprendizado, alegrias e tristezas compartilhadas. Obrigada pela compreensão, paciência, empatia e o apoio que vocês me acolheram. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção, tornou tudo mais fácil e agradável.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório: Mônica, Clara, Yollice, e Lucas pelo apoio e ensinamentos compartilhados, o suporte de vocês foi fundamental!

A todos meus professores e colegas pela troca grandiosa, convívio, apoio, compreensão e pela amizade. Vocês contribuíram positivamente sem dúvidas para o meu desenvolvimento.

À banca examinadora pelas contribuições.

Por fim, agradeço a todos os envolvidos que não foram citados.

## RESUMO

Nos últimos anos, a indústria automobilística tem requerido baterias chumbo-ácido mais eficientes e mais confiáveis. Esta demanda decorre da utilização de sistemas elétricos que cumprem uma série de funções nos veículos, visando aumentar a comodidade do usuário e de dispositivos para reduzir o consumo de combustível. Um exemplo é a tecnologia start-stop que desliga o motor à combustão quando o veículo pára. As baterias utilizadas nestes veículos devem ser robustas e eficientes o suficiente para suportar um grande número de partidas do motor e manter os sistemas elétricos em funcionamento durante as paradas. Para acompanhar as demandas, a indústria de baterias vem, constantemente, introduzindo aprimoramentos aos acumuladores de energia. Como exemplo, podem ser citados alguns dos novos aditivos aplicados aos eletrodos negativos, tais como carbonos de alta área específica. Em geral, estes carbonos facilitam os processos de carga e descarga da bateria devido a uma série de modificações nas características do eletrodo negativo, facilitando a aceitação de carga da bateria. No entanto, muitos destes carbonos favorecem a reação de evolução de  $H_2$  no eletrodo negativo da bateria, elevando o consumo d'água e reduzindo a vida útil do dispositivo. Como uma estratégia de melhorar o desempenho de aceitação de carga e reduzir o consumo d'água, a proposta aqui apresentada é a modificação de carbonos com óxidos de metais com baixa corrente de troca para a reação de evolução de  $H_2$ , tais como o Nb e o Zn. O óxido foi incorporado ao negro de fumo em tratamento hidrotermal a partir da solução aquosa dos precursores metálicos solúveis, com posterior secagem e tratamento térmico em atmosfera inerte de  $N_2$ . Os resultados obtidos em células chumbo-ácido de 5Ah de capacidade, mostraram que a modificação do carbono, promoveu uma redução considerável, cerca de 66%, na perda de água e um aumento significativo de eficiência na aceitação de carga, cerca de 89%, em comparação ao respectivo carbono sem a modificação. O carbono modificado apresentou características altamente desejáveis para aplicação como aditivo do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido e é uma estratégia a ser considerada para melhorar o desempenho e a eficiência deste tipo de acumulador.

**Palavras-chave:** Baterias Chumbo-Ácido. Negro de fumo. Aceitação de Carga Dinâmica. Reação de Evolução de  $H_2$ .

## ABSTRACT

In recent years, the automotive industry has required more efficient and reliable lead-acid batteries. This demand arises from the use of electrical systems providing various functions to the vehicles, aiming to enhance the driver convenience and some systems to reduce fuel consumption. An example is the start-stop technology that shuts off the combustion engine when the vehicle stops. The batteries used in these vehicles must be robust and efficient enough to withstand numerous engine ignition and keep the electrical systems operational during stops. To meet these demands, the battery industry has constantly introduced developments to the lead-acid accumulators. For instance, some new additives are applied to the negative electrodes, such as high specific surface area carbons. Generally, these carbons facilitate the battery's charging and discharging processes due to various modifications in the negative electrode characteristics, which improves the battery charge acceptance. However, many of these carbons increase the evolution of  $H_2$  on the negative electrode, increasing water consumption and reducing the device's lifespan. As a strategy to improve charge acceptance performance and reduce water consumption, the carbon modification with low exchange current for the  $H_2$  evolution reaction metal oxides such as Nb and Zn is proposed here. The oxide was incorporated into the carbon black through a hydrothermal treatment using an aqueous solution of soluble metal precursors, followed by drying and thermal treatment in the  $N_2$  atmosphere. The results obtained in 5 Ah lead-acid cells showed that the carbon modification led to a considerable reduction, approximately 66%, in water loss and a significant increase in charge acceptance efficiency, approximately 89%, compared to the respective pristine carbon. The modified carbon exhibited highly desirable characteristics for application as an additive to the negative electrode of lead-acid batteries and is a strategy to be considered for improving the performance and efficiency of this type of accumulator.

**Keywords:** Lead-Acid Batteries. Carbon-Black. Dynamic Charge Acceptance.  $H_2$  Evolution Reaction.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Etapas de Carga e Descarga de uma bateria Pb-A.....  | 22 |
| Figura 2 - Visão geral das baterias automotivas de chumbo-ácido .....   | 23 |
| Figura 3 - Curvas de potencial e corrente para os eletrodos de Pb e de PbO <sub>2</sub> . As linhas tracejadas são as reações de evolução de <b>a)</b> H <sub>2</sub> e <b>b)</b> O <sub>2</sub> .....                                      | 24 |
| Figura 4 - Diagrama de tensão vs. pH para HER.....  | 26 |
| Figura 5 - Percentual de Carbono vs. área específica no NAM .....   | 31 |
| Figura 6 - Correntes de troca para evolução do hidrogênio eletrolítico vs. força da ligação intermediária metal-hidrogênio. ....  | 34 |
| Figura 7 - Tensão e corrente durante os 10s de aplicação da corrente de 33,3 x I <sub>20</sub> .....  | 39 |
| Figura 8 - Esquema de Síntese: <b>a)</b> No reator modular da Atlas, sob condições controladas. <b>b)</b> Secagem em estufa. <b>c)</b> Tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio (N <sub>2</sub> ) no forno tubular da Nabertherm ..... | 42 |
| Figura 9 - Etapas de fabricação da pasta: o processo de mistura da massa, empastamento, cura e secagem.....   | 44 |
| Figura 10 - Esquema da montagem das células Pb-A de tensão nominal de 2V, adotadas para aditivção da placa negativa.....  | 45 |
| Figura 11 - Curvas de análises térmicas: <b>a)</b> TGA e DTG do precursor de Nb e <b>b)</b> TGA do Negro de Fumo (C) e dos C modificados com Nb .....   | 49 |
| Figura 12 - Curvas de análises térmicas: <b>a)</b> TGA e DTG do precursor de Zn e <b>b)</b> TGA do Negro de Fumo (C) e dos C modificados com Zn.....  | 51 |
| Figura 13 - Difrátogramas das amostras sintetizadas, negro de fumo e o precursor do Zn (C-Zn). ....   | 52 |
| Figura 14 - Difrátogramas das amostras sintetizadas,negro de fumo e o precursor do Nb (C-Nb). ....  | 52 |
| Figura 15 - Difrátogramas compósitos do C (Negro de fumo) com o Óxido de Zinco, pentóxido de Nióbio (NbO <sub>5</sub> ) e Negro de fumo puro .....  | 53 |
| Figura 16 - Espectros Raman do C, dos precursores e das amostras sintetizadas (C-Zn e C-Nb).....  | 54 |
| Figura 17– Micrografias de MEV e histogramas das amostras: a-c) C-Nb e d-f) C-Zn .....  | 55 |
| Figura 18 - Amostra C-Nb: <b>a)</b> imagens de MEV <b>b)</b> mapeamento elementar por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de <b>c)</b> carbono (C) e <b>d)</b> nióbio (Nb).....  | 56 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19 - Espectro de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) da amostra C-Nb.   | 57 |
| Figura 20 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de Negro de fumo puro(C) e modificadas. .... | 58 |
| Figura 21- Consumo d'água das amostras contendo o carbono modificado .....  | 61 |
| Figura 22- Correntes de I <sub>c</sub> do ensaio de DCA .....   | 62 |
| Figura 23 - Correlação entre os resultados de qDCA e DCA.....   | 62 |
| Figura 24 - Ensaio de WL e de DCA. ....   | 63 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Parâmetros de determinação das correntes $I_c$ , $I_d$ e $I_r$ . ....  | 38 |
| Tabela 2 - Designações das amostras preparadas.....   | 42 |
| Tabela 3 - Formulação da massa para os eletrodos negativo e positivo. ....  | 43 |
| Tabela 4 - Área superficial BET, volume de poros e tamanho de poros de amostras de Negro de fumo puro e modificadas. .... | 59 |
| Tabela 5 - Amostras modificadas utilizadas nas formulações das placas negativas.  | 60 |
| Tabela 6 - Descrição dos protótipos produzidos. ....  | 60 |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 16        |
| 2. OBJETIVOS .....   | 19        |
| 2.1 GERAL .....  | 19        |
| 2.2 ESPECÍFICOS .....  | 19        |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....  | 20        |
| 3.1 HISTÓRIA.....  | 20        |
| 3.2 TECNOLOGIA CHUMBO-ÁCIDO (Pb-A).....  | 21        |
| <b>3.2.1 Constituição.....</b>   | <b>21</b> |
| 3.3 PLACA NEGATIVA.....  | 24        |
| 3.3.1 Aspectos gerais.....   | <b>24</b> |
| 3.3.2 Problemas Existentes.....  | <b>27</b> |
| 3.3.3 Reação de Evolução de Hidrogênio (HER).....  | <b>31</b> |
| 3.4 Óxidos de baixa corrente de troca .....  | 33        |
| 3.5 Aceitação de Carga Dinâmica (DCA) .....  | 35        |
| 3.6 Solução proposta.....  | 39        |
| 4. METODOLOGIA .....   | 41        |
| 4.1 MATERIAIS .....  | 41        |
| 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....   | 41        |
| 4.2.1 Síntese .....  | <b>41</b> |
| 4.2.2 Preparação da Pasta.....   | <b>43</b> |
| 4.2.3 Montagem e aplicação das placas modificadas nas baterias.....                                    | <b>44</b> |
| 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....  | 45        |
| 4.3.1 Análise Térmica.....   | <b>46</b> |
| 4.3.2 Difração de Raio-X .....   | <b>45</b> |
| 4.3.3 Espectroscopia Raman.....  | <b>45</b> |
| 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....   | <b>46</b> |
| 4.3.5 Área Superficial .....   | <b>46</b> |
| 4.4 TESTES ELÉTRICOS .....   | 46        |
| <b>4.4.1 Preparação das células: Enchimento, formação e</b><br><b>determinação da capacidade .....</b> | <b>46</b> |
| <b>4.4.2 Ensaio de consumo ou perda d'água (WL).....</b>   | <b>47</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.4.3 DCA.....</b>                                       | <b>48</b> |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                             | 49        |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO CARBONO MODIFICADO (Nb e Zn).....        | 49        |
| <b>5.1.1 Análise Termogravimétrica.....</b>                 | <b>49</b> |
| <b>5.1.2 Difração de raios-x .....</b>                      | <b>51</b> |
| <b>5.1.3 Espectroscopia Raman .....</b>                     | <b>53</b> |
| <b>5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>      | <b>54</b> |
| <b>5.1.5 Área Superficial .....</b>                         | <b>57</b> |
| 5.2 TESTES ELÉTRICOS COM ADITIVOS MODIFICADOS (Nb e Zn). 60 |           |
| 6. CONCLUSÕES .....   | 64        |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                         | 65        |

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias de chumbo-ácido (Pb-A) são sistemas de armazenamento de energia utilizadas em uma ampla gama de aplicações há mais de um século. As principais razões para seu uso generalizado, são: alta força eletromotriz, boa segurança e confiabilidade, existência de uma indústria mundial bem consolidada, processos produtivos relativamente simples, baixo custo de produção e elevada reciclabilidade (WANG et al., 2021). Estes acumuladores têm se mantido como tecnologia viável também em veículos modernos, tais como aqueles que utilizam a tecnologia *start-stop*, nos híbridos e até mesmo em veículos elétricos.

Nos últimos anos houve um aumento considerável de sistemas, sensores e motores elétricos que cumprem uma série de funções nos veículos para aumentar a comodidade do usuário. Alguns destes equipamentos utilizados nos veículos, como por exemplo a tecnologia “*start-stop*” ou os sistemas que desligam do alternador quando a bateria está completamente carregada, tem a finalidade de economizar combustível. Qualquer que seja o caso, os dispositivos elétricos internos do veículo devem permanecer em funcionamento mesmo que o veículo esteja parado ou com motor à combustão desligado. Estes requisitos elevaram em muito a demanda e a exigência das baterias chumbo-ácido (GARCHE et al., 2017).

Em decorrência das demandas mais severas a que estão submetidas, as baterias chumbo-ácido vêm passando por constantes aprimoramentos (PAVLOV, 2011), destacam-se: novas ligas para coletores de corrente mais resistentes à corrosão; novos separadores entre os eletrodos positivo e negativo, com menor resistência elétrica; novas fibras e papéis de empastamento com maior resistência à degradação; e novos aditivos para os eletrodos para facilitar os processos de carga e descarga da bateria.

Entre os aditivos que impactaram mais fortemente no aumento do desempenho e no aumento da durabilidade das baterias, sob os regimes das altas demandas dos veículos modernos, destacam-se os materiais a base de carbono adicionados ao eletrodo negativo, tais como grafites, carbonos ativados e porosos de vários tipos. Em alguns casos, a quantidade de carbono adicionado ao eletrodo negativo é elevada e tão importante que a indústria passou a denominar estes novos acumuladores como baterias chumbo-carbono (Pb-C) (GARCHE et al., 2017).

Embora a utilização de carbonos seja um desenvolvimento já amplamente utilizado pela indústria de baterias (WANG et al., 2017, 2021), existem oportunidades que podem levar os dispositivos atuais a patamares ainda mais elevados de desempenho. Um fator importante a ser desenvolvido é, sem dúvida, a possibilidade de facilitar a recarga da bateria, para que ocorra de maneira mais rápida e mais eficiente. Este aspecto é conhecido genericamente como “aceitação de carga”. Para as aplicações automotivas, este quesito é importante porque pode permitir a recomposição rápida da carga da bateria após um evento de descarga quando o sistema *start-stop* atua em, por exemplo, um sinal vermelho de um semáforo, em que, inclusive o ar-condicionado deve permanecer ligado. Mesmo em outras aplicações dos acumuladores Pb-A, tais como sistemas de armazenamento estacionários, a elevada aceitação de carga vai se refletir em menor consumo de energia na recarga e, consequentemente, maior eficiência energética, reduzindo custos de operação (KARDEN; NAGATA, 2019; MATTESON; WILLIAMS, 2015).

Já se conhecem alguns tipos de carbonos que, quando adicionados ao eletrodo negativo, aumentam consideravelmente a capacidade de uma bateria aceitar carga. No entanto, carbonos que aumentam a aceitação de carga, em geral, favorecem a eletrólise da água pois aumentam a taxa da reação de evolução de  $H_2$  no eletrodo negativo da bateria (WANG et al., 2017, 2021). Dessa forma, elevam demasiadamente o consumo d'água, com possibilidade real da redução drástica da vida útil da bateria (GU et al., 2021). Isso se torna especialmente importante em baterias automotivas seladas, o que torna proibitiva a utilização destes tipos de carbonos. Mesmo em aplicações estacionárias, em que é possível repor água aos acumuladores Pb-A, o excessivo consumo d'água eleva em muito os custos de manutenção relacionados à reposição de água (PAVLOV, 2011), além de complicar a logística da operação, especialmente em regiões remotas.

Para contornar o mencionado efeito colateral danoso em carbonos especiais que apresentam elevada aceitação de carga, a proposta apresentada neste trabalho é modificá-los com óxidos de alguns metais de transição (XIANG et al., 2016). Diversos destes metais apresentam elevada sobretensão para a reação de evolução de hidrogênio, ou seja, a reação de eletrólise é fortemente desfavorecida. Um exemplo é o próprio componente do eletrodo negativo das baterias Pb-A: o chumbo metálico. De fato, a elevada sobretensão para as reações de eletrólise do eletrodo de Pb é o principal motivo da bateria Pb-A funcionar em meio aquoso, além da baixa

solubilidade do  $\text{PbSO}_4$  em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tendo em vista que apresenta uma tensão nominal de 2V por célula, bem maior que a janela eletroquímica da água, que é 1,23 V.

Este trabalho descreve, portanto, a modificação de carbonos com óxidos de metais de transição e a utilização do carbono modificado em acumuladores Pb-A. A modificação foi conduzida a partir de tratamento hidrotermal do carbono com o precursor do metal de transição, seguida de um tratamento térmico em atmosfera inerte para obtenção do respectivo óxido incorporado ao carbono. O carbono modificado resultante foi caracterizado por diversas técnicas e utilizado como aditivo na produção do material do eletrodo negativo. Os eletrodos negativos foram então utilizados na construção de células Pb-A, por sua vez submetidas a ensaios elétricos para avaliar eventuais aumentos de desempenho, especialmente nos quesitos relacionados à perda de água decorrente da eletrólise e à aceitação de carga dinâmica.

Os resultados descritos neste trabalho apontam para a redução considerável da perda de água por eletrólise e um aumento significativo de eficiência na aceitação de carga quando se utilizou o carbono modificado em comparação ao respectivo carbono puro. O carbono modificado, dessa forma, apresentou características altamente desejáveis para aplicação como aditivo do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Obter carbonos modificados com óxidos de metais de transição e aplicá-los em células chumbo-ácido (Pb-A).

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Modificar o negro de fumo com óxidos de metais de transição;
- Caracterizar a estrutura, morfologia, composição química;
- Utilizar os materiais obtidos como aditivos de placas negativas de acumuladores de energia Pb-A;
- Caracterizar os acumuladores aditivados com os materiais obtidos quanto à capacidade de acumulação de energia, quanto ao ciclo de vida útil do sistema e quanto ao desempenho em estado parcial de carga sob altas taxas de corrente;
- Monitorar as modificações estruturais que podem surgir no material ativo negativo dos acumuladores decorrentes da utilização dos aditivos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 HISTÓRIA

As primeiras baterias recarregáveis Pb-A foram introduzidas por volta de 1860 por Gastón Planté, efetuando ciclos de carga e descarga continuamente em uma folha de chumbo, submersa em ácido sulfúrico (PAVLOV, 2011). Desde então e para acompanhar as evoluções do mercado, uma sucessão de inovações e melhorias significativas ocorreram, desde o processo de fabricação até a operação e reciclagem (HUGGINS, 2016).

Considerado o método de armazenamento de energia mais antigo e mais popular no mundo, está presente no mercado atual fundamentado pelo baixo custo, alta confiabilidade, bom desempenho, células de tensão relativamente alta, por estarem disponíveis em configurações livres de manutenção e em diversos tipos de tamanho e modelos. Em 2019 o mercado global de baterias foi estimado em US\$ 108,4 bilhões e espera-se que cresça pelo menos 14% até 2027 (YANAMANDRA; PINISETTY; GUPTA, 2023).

Seu primeiro grande mercado foi o de baterias *stand-by*, alguns anos depois, foi desenvolvido o carro elétrico que demandou, em sua maioria, o uso de baterias Pb-A com descargas mais profundas. Também foi usada em iluminação pública, alimentação de sinais para trens, equipamentos elétricos em navios, e radiotransmissores e receptores, iniciando sua era nas telecomunicações (LUNA FILHO, 2017). A partir do surgimento dos motores à combustão, em meados do século XIX, a produção das baterias de chumbo-ácida aumentou estimuladas pelo rápido desenvolvimento das indústrias automobilísticas. Foram usadas primeiramente para iluminação nos automóveis e depois para partida de motores. Hoje, o seu uso em veículos com elevada quantidade de dispositivos elétricos, demanda cada vez mais capacidade, mais potência e, em alguns casos, um regime de operação em estado parcial de carga (PSoC)(GARCHE et al., 2017).

Com isso, acredita-se fortemente que novos aditivos empregados nos materiais ativos das baterias, novas ligas e até mesmo novos projetos de baterias possam atribuir melhores características, tais como, maior durabilidade, elevada aceitação de carga e maior eficiência energética (GARCHE et al., 2017).

### 3.2 TECNOLOGIA CHUMBO-ÁCIDO (Pb-A)

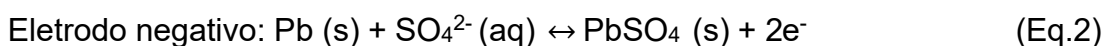
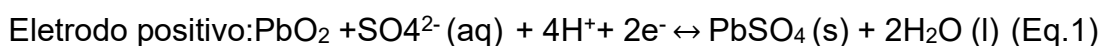
A bateria chumbo-ácido é classificada como do tipo secundária, controlada por reações eletroquímicas reversíveis. São sistemas que armazenam energia elétrica a partir de reações de oxirredução dos seus componentes. Esse tipo de reação envolve transferência de elétrons de um material para outro através de um circuito elétrico (PARFOMAK, 2012; PAVLOV, 2011).

A célula galvânica é a unidade eletroquímica básica em que uma reação redox ocorre com transferência de elétrons, que circulam entre os eletrodos por circuito externo. Uma bateria, por sua vez, consiste em duas ou mais dessas células, conectadas em série ou em paralelo, ou ambos, a depender da tensão e capacidade desejada (BAGOTSKY; SKUNDIN; VOLFKOVICH, 2015).

#### 3.2.1 Constituição

Uma célula Pb-A, contém basicamente dois condutores de elétrons (coletores de corrente ou grades) que sustentam os materiais eletroquimicamente ativos, formando os eletrodos negativo e positivo. Os eletrodos permanecem em contato com o eletrólito, uma solução de ácido sulfúrico com concentração em torno de 5 mol/L que, além de proporcionar a corrente iônica, também atua como material ativo, tendo em vista que o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  participa das reações de carga e descarga (BAGOTSKY; SKUNDIN; VOLFKOVICH, 2015). O dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) é o material ativo do eletrodo positivo, e o chumbo metálico poroso é o material ativo do eletrodo negativo (LINDEN; REDDY, 2002). Durante as descargas, ocorre a formação do sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ) nos dois eletrodos.

As seguintes reações eletroquímicas ocorrem durante a carga e descarga propostas por Pavlov (2011):

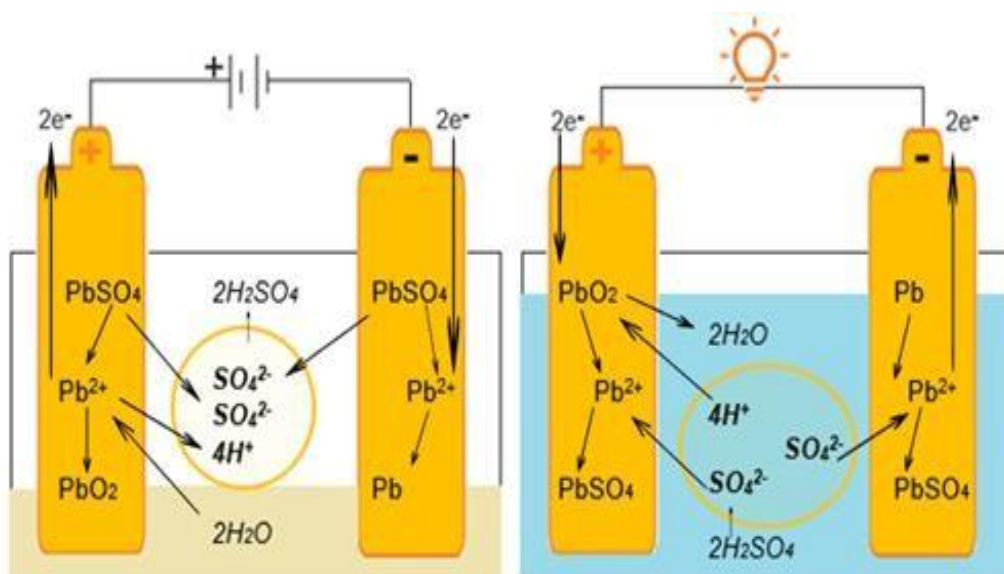


Dessa forma, durante a carga ocorrem as seguintes reações no material ativo: oxidação do chumbo (Pb) no eletrodo negativo e de redução do dióxido de chumbo

( $\text{PbO}_2$ ) no eletrodo positivo, a energia elétrica promove a transferência dos elétrons produzidos, do ânodo para o cátodo. Durante as recargas, o sulfato de chumbo dos dois eletrodos é reconvertido a chumbo e a dióxido de chumbo respectivamente (PAVLOV, 2011).

A conversão de energia química em elétrica se dá com o processo de descarga, que ocorre com a conexão de uma carga externamente entre cátodo e ânodo, onde os elétrons fluem do ânodo para o cátodo (PAVLOV, 2011). Na carga, as reações acontecem de forma inversa, o ânodo é oxidado durante a reação eletroquímica (fornecendo elétrons ao circuito). Já o cátodo é reduzido recebendo os elétrons do circuito. As reações envolvidas no funcionamento, descarga e carga, são mostradas a seguir na Figura 1.

Figura 1 - Etapas de Carga e Descarga de uma bateria Pb-A.

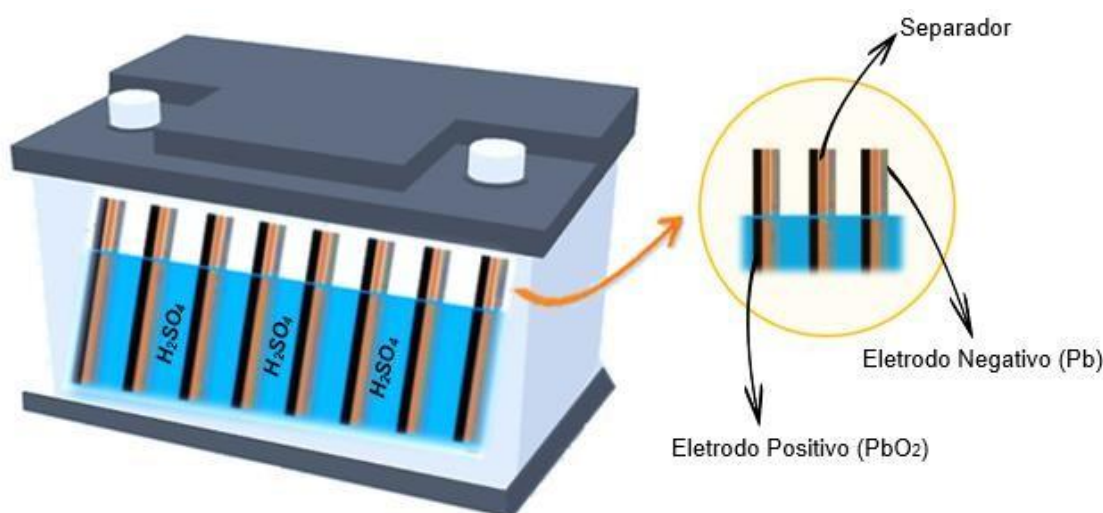


Fonte: A autora (2023).

A reação da eletrólise da água, no final da carga, gera oxigênio gasoso na superfície da placa positiva (Eq.4) e hidrogênio gasoso na placa negativa (Eq.5). De modo que a água do eletrólito é perdida durante o ciclo de vida útil da bateria, ocasionando diminuição do volume do eletrólito, possível aumento da concentração da solução do eletrólito e, por consequência, diminuição do ciclo de vida.

A bateria é, de modo geral, a conexão de várias células e, como exemplo, a Figura 2 mostra esquematicamente o arranjo das células de uma bateria automotiva tradicional, com 6 células conectadas em série e os componentes de cada célula.

Figura 2 - Visão geral das baterias automotivas de chumbo-ácido.



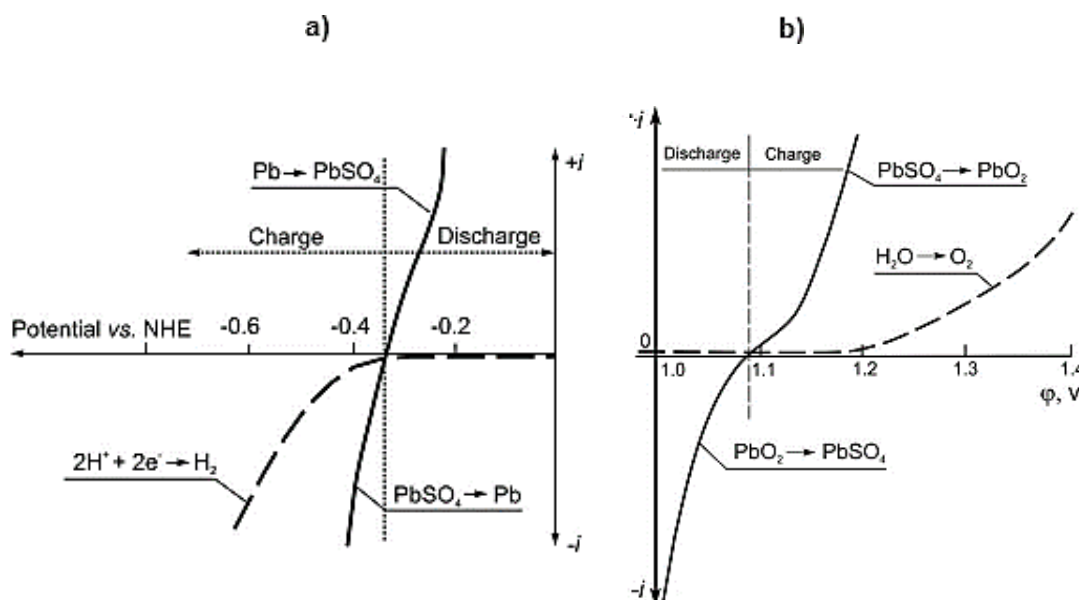
Fonte: A autora (2023).

A capacidade e a vida útil da bateria dependem muito da estrutura dos materiais ativos e de suas quantidades. Os componentes eletroquimicamente e quimicamente ativos na bateria chumbo-ácido representam cerca de dois terços do seu peso total, e podem limitar a capacidade da célula na descarga, por exemplo. É a estrutura energética que participa das reações e conduz a corrente para cada ponto. Os eletrodos da bateria são compostos pela grade, que é o coletor de corrente e a massa ativa que está aderida à grade. (PAVLOV, 2011). Dessa forma a parte ativa da célula é composta por placas positivas e negativas com funções distintas (interligadas em 'semiblocos' com terminais saindo da célula), os separadores e o eletrólito, que acumulam e liberam a energia elétrica. (PAVLOV, 2011).

Para este trabalho as placas de interesse são as negativas, que de acordo com a literatura, são as que limitam os processos de aceitação de carga e responsáveis pelas elevadas taxas de evolução de hidrogênio. A sua baixa aceitação de carga está relacionada à menor área específica do chumbo metálico poroso da placa quando comparado com a área específica da placa positiva (PAVLOV, 2011). A

elevada taxa de evolução de hidrogênio da placa negativa é explicada pela curva de corrente versus potencial mostradas na Figura 3. É possível perceber que a linha tracejada que indica a eletrólise da água tem maior influência do potencial na placa negativa, ou seja, mesmo para um pequeno deslocamento da tensão para potenciais mais negativos, que ocorre na carga, a corrente relacionada à evolução de hidrogênio aumenta consideravelmente.

Figura 3 - Curvas de potencial e corrente para os eletrodos de Pb e de  $\text{PbO}_2$ . As linhas tracejadas são as reações de evolução de a)  $\text{H}_2$  e b)  $\text{O}_2$ .



Fonte: Pavlov (2011).

### 3.3 PLACA NEGATIVA

#### 3.3.1 Aspectos gerais

Este trabalho trata de modificações na placa negativa, dessa forma, ênfase será dada os processos e eventos relacionados à negativa.

Para a produção da placa negativa, quatro são os componentes principais adicionados à mistura precursora do material eletroquimicamente ativo de baterias de chumbo-ácido: o óxido de chumbo com uma certa quantidade remanescente de

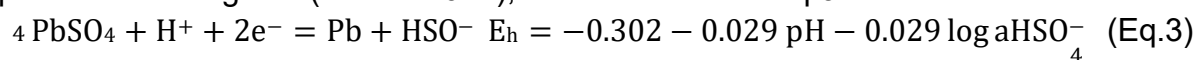
chumbo metálico, o negro de fumo, um material orgânico, geralmente um lignossulfonato, o sulfato de bário e fibras sintéticas. As quantidades dos quatro últimos são, em geral, adicionadas nas seguintes proporções, em peso, sob o peso do óxido: 0,15–0,25%; 0,2–0,4%; 0,3–0,5%; e 0,15–0,2%, respectivamente (MOSELEY; NELSON; HOLLENKAMP, 2006).

A mistura é feita em equipamentos específicos e é conhecida como pasta. Durante a produção da pasta, o ácido sulfúrico adicionado à pasta reage com o PbO e forma, mais comumente, o sulfato tribásico de chumbo. Parte do chumbo metálico se oxida à PbO durante a produção da pasta. Os demais componentes continuam presentes na pasta e, praticamente não sofrem modificações durante a produção da pasta. Em seguida, a pasta é depositada sobre os coletores de corrente, este conjunto, pasta/grade, passa a ser denominado nome de placa (TSURUMAKI, 2015).

Na sequência, a placa passa por um processo conhecido como cura, permitindo que a pasta fique bem aderida à grade e que o restante do chumbo metálico se oxide à PbO. Durante a cura, além disso, os componentes das partículas que compõe a pasta passam por processos de dissolução e precipitação, permitindo a interconexão das partículas, deixando a placa com maior resistência mecânica. A secagem da placa é feita na sequência e elimina praticamente toda a água livre existente na pasta. Ao ser eliminada, a água deixa a placa com grande quantidade de poros que serão preenchidos de líquido no momento que a bateria receber o eletrólito.

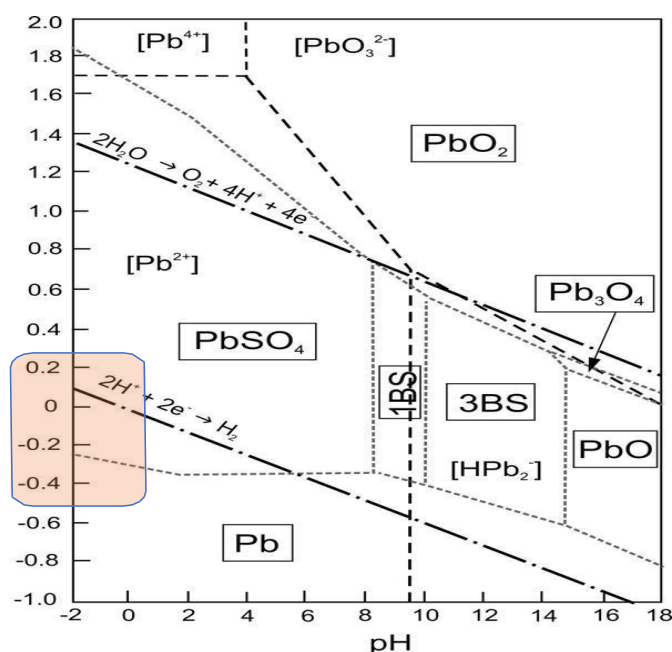
Depois da montagem, a bateria recebe o eletrólito e passa pelo processo conhecido como formação. Trata-se do momento em que a bateria recebe a primeira carga. Neste momento são formados os componentes eletroquimicamente ativos da bateria: oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{4+}$ , no polo positivo, formando o  $\text{PbO}_2$  e, no polo negativo, a redução do  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}^0$ , o Pb metálico poroso.

Após formada, o eletrodo negativo da bateria permanece em uma tensão de equilíbrio ou potencial estacionário, em torno de -0,3 V, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (Pavlov 2011), de acordo com a Eq.3:



No diagrama de tensão vs. pH, mostrado na Figura 4, é possível verificar que região de evolução de  $H_2$  está localizada em uma tensão mais negativa que a da reação  $Pb^+ \leftrightarrow Pb^0$ , ou seja, a evolução do hidrogênio na placa negativa de uma bateria Pb-A ocorre, em princípio antes da reação de redução do chumbo.

Figura 4 - Diagrama de tensão vs. pH para HER.



Fonte: PAVLOV (2011)

De um ponto de vista termodinâmico, isto significa que a bateria Pb-A, não deveria funcionar em meio aquoso, ou seja, a cinética da reação de evolução de hidrogênio é menos favorecida. Na prática, no entanto, o eletrodo de chumbo apresenta uma elevada sobretensão para a reação de evolução de hidrogênio e, de fato, a bateria Pb-A, funciona de maneira bastante satisfatória.

Tendo em vista o aspecto relacionado à evolução de hidrogênio da placa negativa, há uma tendência relativamente grande de que a eletrólise da água ocorra durante a vida útil da bateria, especialmente quando a bateria está em recarga. A taxa da reação de eletrólise, todavia, não é elevada e a bateria mantém a água do eletrólito por um período suficientemente longo a ponto de poder ser utilizada com



segurança por períodos longos que podem, em alguns casos, chegar a até 4 anos, no caso da automotivas seladas.

Nos últimos anos, a indústria de baterias Pb-A tem enfrentado grandes desafios, especialmente devido às elevadas demandas de energia nos veículos modernos. Neste contexto, uma das alternativas que tem sido propostas e utilizadas é a utilização de aditivos no eletrodo negativo. Aditivos para o eletrodo negativo são amplamente investigados pois a é este o limita o desempenho da bateria quando relacionado à aspectos como: aceitação de carga, facilidade de recarga, regimes de descarga em alta taxa e regimes de estado parcial de carga.

Obviamente, existem também limitações de vida útil relacionadas ao eletrodo positivo, especialmente decorrentes da corrosão que sofrem em função da elevada tensão em que se encontram. Por não serem objetivos deste trabalho, não serão aqui abordados.

### **3.3.2 Problemas Existentes**

Apesar dos avanços no controle da utilização de chumbo nos países desenvolvidos, a sua presença persistente nas regiões em desenvolvimento representando sérios riscos para a saúde, necessitando de intervenções contínuas de saúde pública (WANI; ARA; USMANI, 2015).

O equilíbrio entre a melhoria do desempenho da bateria e a potencial toxicidade é crucial para a segurança dos trabalhadores. Nesse sentido a toxicidade do chumbo e do bário presente nas baterias chumbo-ácido representa risco potencial para a saúde humana e ao meio ambiente. A exposição ao chumbo ocorre principalmente através do ar, solo e ambientes ocupacionais contaminados, levando a graves problemas de saúde, como danos neurológicos e disfunção renal (ALIYU HARUNA SANI; MUSA AMANABO, 2021) (WANI; ARA; USMANI, 2015). O bário, embora utilizado para melhorar o desempenho da bateria, também pode contribuir para a toxicidade, especialmente quando interage com ligas de chumbo-estanho-cálcio, afetando a resistência à corrosão e a estabilidade eletroquímica (BURASHNIKOVA; ZOTOVA; KAZARINOV, 2013).

O descarte inadequado dessas baterias pode resultar na lixiviação desses metais para o solo e águas subterrâneas, contaminando ecossistemas e potencialmente entrando na cadeia alimentar. Portanto, é crucial implementar práticas adequadas de reciclagem e descarte para mitigar os riscos associados à toxicidade do chumbo e bário nas baterias de chumbo-ácido (RIBEIRO, JOÃO GABRIEL RODRIGUES. SANTOS, MATHEUS FELIPE DOS. CHAGAS, 2023).

A perda de água por eletrólise, também conhecida no segmento de baterias Pb-A por consumo d'água (WL) e a sulfatação irreversível de placas negativas são os principais problemas que, durante a operação da bateria, afetam mais seriamente o desempenho e a vida útil da bateria (ARUN et al., 2021; CALÁBEK et al., 2006).

NAKAMURA (1996) e SHIOMI (1997) descobriram que quando aplicadas em veículos elétricos ou híbridos (HEV) ou sistemas ininterruptos de energia (UPS), o fim da vida da bateria não é causado somente por degradação da placa positiva, mas está relacionado com o acúmulo gradativo de  $\text{PbSO}_4$  na placa negativa, por serem recarregadas com altas correntes e serem utilizadas continuamente antes de finalizar a carga total. Esta condição ocasiona a recristalização do  $\text{PbSO}_4$ , gerando cristais cada vez maiores que, devido a sua baixa condutividade e baixa solubilidade, tornam a carga das baterias progressivamente mais difícil.

MOSELEY (2009) descreve que quando a bateria é submetida a operar em condição de carga parcial, com muitos ciclos de cargas e descargas curtos e com altas taxas de corrente, a reação de descarga (formação de  $\text{PbSO}_4$ ) ocorre preferencialmente na superfície da placa e próximo ao topo da placa. Isso ocorre especialmente devido à limitação no processo de difusão e distribuição não uniforme do potencial ao longo da grade, o material carbonáceo melhora aqui o desempenho. Quando ocorre a distribuição desuniforme do  $\text{PbSO}_4$  na placa, a recarga subsequente é dificultada e com poucos ciclos a corrente que seria utilizada na recarga do  $\text{PbSO}_4$  será destinada à reação paralela de evolução de  $\text{H}_2$ . Como resultado, a quantidade de  $\text{PbSO}_4$  aumenta rapidamente e leva a bateria à falha, pois o  $\text{PbSO}_4$  superficial reduz a superfície para a transferência de elétrons, e dificulta a difusão dos íons  $\text{HSO}_4^-$  para o interior da placa.

Os sistemas em que as baterias de Pb-A devem ser operadas em condições de estado de carga parcial de taxa alta (HRPSoC), ou seja, manter certo nível de carga para fornecer energia ao sistema e, ao mesmo tempo, estarem aptas a aceitar carga quando aparecer uma carga de oportunidade, experimentam uma série de

problemas, por exemplo, a tendência na formação de  $\text{PbSO}_4$  no material ativo negativo (NAM). O  $\text{PbSO}_4$  se acumula irreversivelmente na placa negativa, com limitações de eficiência e prejuízos ao ciclo de vida (GU et al., 2021). Estas camadas de sulfato dificultam a reação entre o eletrólito e os materiais ativos dentro das placas negativas, reduzindo bastante a condutividade do NAM e, eventualmente, levando à degradação do desempenho da bateria Pb-A ou mesmo falha (GANDHI, 2017; YANG et al., 2018).

O principal modo de falha das baterias chumbo-ácido em HRPSoc em função da sua utilização, é o fenômeno de sulfatação, particularmente no eletrodo negativo (MARTHA; ELIAS, 2019). Para inibir a sulfatação irreversível e aumentar a taxa de utilização do material ativo negativo, vários materiais de carbono são empregados como aditivos, a fim de amenizar muitos destes problemas, melhorando o desempenho. São utilizados: carvão ativado, negro de fumo, nanotubos de carbono e diversos tipos de grafite (WANG et al., 2021).

Materiais de carbono são conhecidos por exibir uma ampla gama de estruturas, desde grafite a até carbonos amorfos. Além disso, podem acomodar uma variedade de grupos funcionais de superfície e ter uma rica química de intercalação (MOSELEY; NELSON; HOLLENKAMP, 2006). O uso do carbono em baterias chumbo-ácido tem demonstrado ser uma maneira eficiente de retardar a sulfatação das placas negativas e prolongar a vida útil do dispositivo. Além disso, placas negativas aditivadas com carbono tendem a melhorar a eficiência da aceitação de carga do dispositivo. De acordo com a literatura, carbonos podem: i) aumentar a condutividade elétrica da placa negativa; ii) atuar como centros de nucleação e restringir o crescimento dos cristais de  $\text{PbSO}_4$  na placa negativa; iii) absorver o excesso de carga, quando em regime de altas taxas, atuando como um capacitor que libera a energia mais lentamente para reações de recarga da bateria; iv) permitir um melhor fluxo e distribuição de corrente na placa negativa, quando em descarga profunda; v) contribuir para o aumento da densidade de energia, pois possuem baixa densidade (MOSELEY, 2009; PAVLOV; NIKOLOV, 2013). No entanto, carbonos tendem a diminuir a sobretensão de evolução de hidrogênio da placa negativa (EBNER et al., 2013; PAVLOV, 2011). Este aspecto provoca aumento do consumo de água que tende a diminuir a vida útil de baterias, no caso de baterias seladas, ou

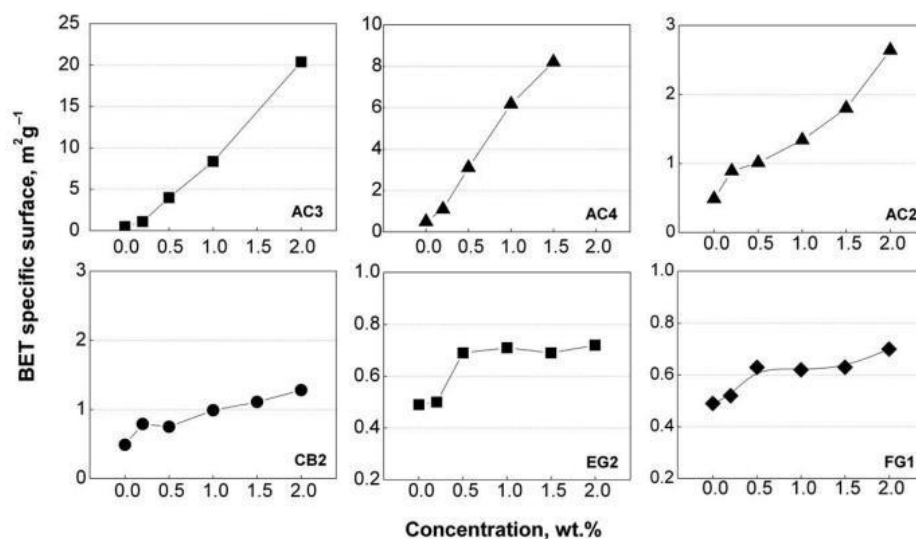
então aumentar a necessidade de manutenção, para o caso de baterias não seladas.

Embora com efeitos colaterais que podem ser bastante danosos, especificamente quanto ao consumo de água, diversos tipos de carbonos têm sido utilizados para melhorar o desempenho das baterias Pb-A. Atualmente, veículos que dispõem da tecnologia *start-stop* são equipados com dispositivos contendo elevado teor de carbono na placa negativa. As quantidades variam entre 0,2 e 2% sobre o peso do PbO utilizado na produção da pasta, dependendo do tipo de carbono (TSURUMAKI, 2015). Esta quantidade de carbono é considerada elevada em comparação com as baterias tradicionais e a indústria de baterias Pb-A tem denominado esse tipo de bateria de chumbo-carbono.

Para tentar reduzir o efeito danoso do elevado consumo d'água, algumas alternativas têm sido propostas, tais como a de promover a modificação do carbono com alguns óxidos de metais de transição que apresentam baixa corrente de troca para a reação de evolução de hidrogênio. Estes óxidos tendem a minimizar, ao menos em parte, a reação de evolução de hidrogênio facilitada pelo carbono e, eventualmente, melhorar o desempenho do dispositivo com um todo (GARCHE; MOSELEY; KARDEN, 2015; WANG et al., 2021; XIANG et al., 2013, 2016; ZHAO et al., 2014) (MOSELEY; NELSON; HOLLENKAMP, 2006).

A área específica do NAM aumenta quando partículas de negro de fumo são adsorvidas na superfície do chumbo, conforme mostra Figura 5 com diferentes tipos de aditivos como: carvão ativado, carbon black etc. A interface entre as partículas de carbono e chumbo e a sua área, determina a resistência que os elétrons têm de superar quando transferidos entre estas duas fases e, portanto, afeta o potencial e a velocidade das reações eletroquímicas (PAVLOV, 2011).

Figura 5 - Percentual de Carbono vs. área específica no NAM.

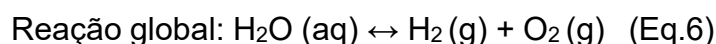
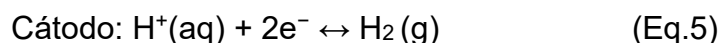
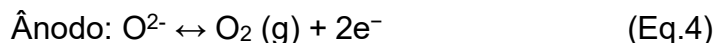


Fonte: PAVLOV (2011).

A reatividade química de um determinado material de carbono é influenciada pela área específica e pela composição da superfície, assim como, pela condutividade elétrica, estabilidade e estrutura de poros (WANG et al., 2021). De modo que a atividade eletroquímica geral e o desempenho de eletrodos negativos dependem da área de superfície externa específica do carbono. Consequentemente, o aumento da mesma pode levar a melhorias na capacitância da dupla camada, na reação de evolução do hidrogênio e no desempenho do DCA (Wulfert-Holzmann et al. 2021). O mecanismo pelo qual os aditivos influenciam o desempenho e o papel da área superficial aditiva ainda não são totalmente compreendidos. Entretanto é indispensável entender se aditivos com propriedades de superfície melhoradas podem melhorar o desempenho DCA de eletrodos negativos.

### 3.3.3 Reação de Evolução de Hidrogênio (HER)

A reação de evolução de hidrogênio (HER) é a meia-reação catódica que ocorre durante a eletrólise da molécula de água. Enquanto a reação de evolução do hidrogênio (redução) está ocorrendo no cátodo, uma reação de oxidação está ocorrendo no ânodo, a reação de evolução do oxigênio. Decompondo a água em hidrogênio e oxigênio, de acordo com as semirreações:



Diferentemente do que se espera para uma reação catalisada de evolução de hidrogênio, o que se deseja na bateria é que essa reação não ocorra, ou, ao menos, tenha sua taxa reduzida para os menores patamares possíveis (LAURSEN et al., 2012).

A natureza do material do eletrodo possui impactos consideráveis, a citar: forte interação direta de reagentes, produtos e/ou intermediários com a superfície do metal; e efeitos devido à dupla camada elétrica, além de considerar também que a energia da reação catódica, é maior quanto mais fácil for a extração de elétrons da fase metálica (TRASATTI, 1972).

A reatividade, dada pela energia de ligação do intermediário chave, indica o quanto o catalisador interage com os reagentes - valores positivos indicam uma interação fraca e vice-versa, conforme Figura 6. A reatividade pode ser obtida através teoria do funcional da densidade (DFT), de grande importância ao projetar novos catalisadores para o HER. A atividade, que depende da reatividade, é a taxa medida da reação catalítica e geralmente é descrita por unidade de área de superfície (LAURSEN et al., 2012). O cálculo DFT usa a posição atômica dos núcleos e a carga atômica para calcular a energia total de um sistema. Nesse caso, a energia de ligação do átomo de hidrogênio à superfície é obtida subtraindo a energia do hidrogênio ligado à superfície da energia da superfície limpa e metade da energia de uma molécula de hidrogênio livre. Então, há uma correlação entre o potencial e da taxa de evolução do hidrogênio, usando estimativas simples para entropia e energia de ponto zero, a energia de Gibbs de ligação do hidrogênio em condições padrão é obtida (LAURSEN et al., 2012; TRASATTI, 1972).

Para reduzir a taxa da HER, dois caminhos podem visualizados: i) reduzir a energia de ligação entre a superfície e o íon hidrogênio de modo a não ocorra a formação da forma atômica do hidrogênio; ii) aumentar a força de ligação da superfície com o hidrogênio de modo a não permitir a dessorção.

### 3.4 Óxidos de baixa corrente de troca

Os metais de transição possuem a capacidade de formar diversos complexos devido sua variedade de propriedades, que são governadas pela disponibilidade de orbitais d, valência variável e capacidade de agir como ácido de Lewis, por exemplo, ou de existir em diferentes estados de oxidação (Atkins, et al. 2018).

As propriedades eletroquímicas dos metais dependem da estrutura eletrônica do mesmo modo que suas propriedades catalíticas (ou de superfície geral), por esse motivo devem ser considerados como ferramentas úteis para obter informações sobre as propriedades eletrônicas e de superfície dos metais (TRASATTI, 1972)(KITA; YE; GAO, 1992)

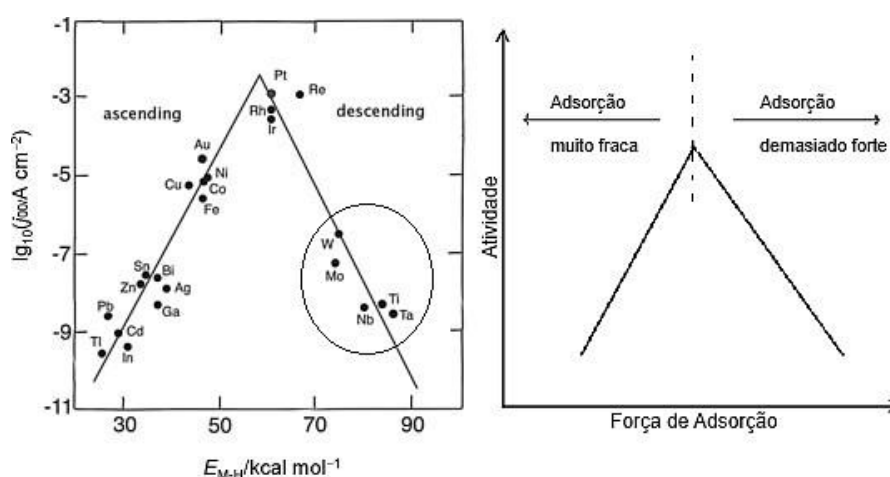
O sinal da carga na superfície do eletrodo também é importante em relação ao efeito do eletrólito de suporte e a uma superfície carregada positivamente, no caso de metais sp (orbital híbrido), ou seja, metais cuja última camada de valência está nesse tipo de orbital (mistura dos subníveis s e p). Para metais de transição, o efeito pode até ser oposto, porque a provável formação de ligações covalentes entre o íon e a superfície do metal pode levar a uma alta cobertura e, portanto, ao bloqueio parcial da superfície. A superfície de um metal sp é carregada positivamente, assim as moléculas de água serão posicionadas com o átomo de oxigênio em direção ao metal, enquanto uma orientação oposta é esperada no caso de uma superfície de carga negativa (TRASATTI, 1972).

Os primeiros a propor modelos para a reação do hidrogênio à uma curva semelhante à de um vulcão foram Gerischer (1958) e Parsons (1958). A primeira curva vulcânica para a evolução do hidrogênio usando a energia de formação de hidreto, foi construída por Trasatti (1972), como os dados para a adsorção de hidrogênio não estavam disponíveis naquela época, a taxa de reação é expressa em termos da densidade da corrente de troca, que é proporcional à taxa de reação no potencial de equilíbrio, abrangendo soluções ácidas.

As correntes de troca, de metais que dissolvem hidrogênio, exibem uma sobretensão que geralmente depende do grau de hidrogenação. Tal comportamento se deve a uma mudança na força de ligação M—H com a hidrogenação. Que de acordo com Trasatti (1972) deve ser determinada por experimentos que assegurem a completa ausência de hidrogênio dissolvido no metal.

A correlação entre a força de ligação e a corrente de troca foi estabelecida por Trassati e pode ser observada no gráfico da Figura 6, que mostra que os metais de transição se distinguem em duas as regiões de metais, com baixa corrente de troca e outra região com alta corrente de troca para a HER. É possível observar que o Pb, Zn e Nb estão em regiões de baixa corrente de troca em relação à HER.

Figura 6 - Correntes de troca para evolução do hidrogênio eletrolítico vs. força da ligação intermediária metal-hidrogênio.



Fonte: Trasatti (1972).

O princípio Sabatier enfatiza o equilíbrio entre as energias de adsorção e dessorção dos reagentes. No contexto das reações de hidrogenação, embora a energia de adsorção dos átomos de hidrogênio possa ser aumentada, a energia de dessorção do  $H_2$  permanece frequentemente mais elevada, complicando a eficiência catalítica (TRASATTI, 1971).

Estudos recentes indicam que catalisadores de átomo único (SACs) podem atingir um equilíbrio que aumenta a atividade de hidrogenação, com desempenho máximo em densidades atômicas específicas (JIN et al., 2022). Ligas de alta entropia (HEAs) exibem um comportamento Sabatier único, onde diferentes energias de adsorção entre sítios ativos podem levar a um melhor desempenho catalítico para reações de evolução de hidrogênio (HER)(CHEN et al., 2024). Este fenômeno permite uma adsorção mais forte em alguns locais enquanto facilita a dessorção em outros, otimizando assim a cinética geral da reação.



De acordo com este conceito, uma reação de duas etapas que passa através de um intermediário adsorvido, como a reação do hidrogênio, a energia de adsorção não deve ser nem muito alta nem muito baixa, mas moderada, se elevada (endotérmico) a adsorção é lenta e limita a taxa global, se muito baixa (exotérmico), a dessorção é lenta. Da mesma forma os complexos intermediários formados com o catalisador, não devem ser muito estáveis nem muito instáveis para atividade catalítica máxima (QUAINO et al., 2014).

Neste trabalho foram escolhidos dois metais, o Nb e Zn, especialmente devido a disponibilidade de precursores solúveis. O Zn é facilmente acessível na forma de acetato e existem relatos da literatura de tem efeito positivo na diminuição do consumo d'água em baterias Pb-A. O Nb, por sua vez, possui um certo apelo mercadológico positivo, tendo em vista que se trata de um metal de aplicações nobres e tem sido alvo de um intenso debate no Brasil nos últimos anos. Além disso, este trabalho contou com apoio da CBMM, que gentilmente forneceu o precursor de Nb.

### 3.5 Aceitação de Carga Dinâmica (DCA)

De modo geral o termo aceitação de carga dinâmica (DCA – *Dynamic charge acceptance*) diz respeito à medida de quanto uma bateria chumbo ácido aceita de carga, durante uma recarga, em diferentes estados de carga. A ideia é de que a utilização de uma bateria com alto DCA pode promover uma economia de combustível. Uma bateria que recompõe a sua carga mais rapidamente pode permitir que o alternador seja desacoplado do motor. A bateria pode também aproveitar cargas com elevadas taxas de corrente provenientes de freios regenerativos e recompor sua carga sem a necessidade de que o alternador esteja conectado. (Moseley (2009).

Testes padrão da indústria automobilística, a exemplo da EN 50342-6 (2016), são aplicados para caracterizar o desempenho DCA das baterias. Neste ensaio, maior DCA, significa maior eficiência na capacidade de adsorver picos de corrente em diferentes estados de carga, o que significa recuperação de energia mais eficiente (JHABLI et al., 2022).

O histórico prévio da bateria, se provém de uma carga ou de uma descarga possui grande influência no desempenho do DCA (Smith et al. 2019). Mecanismos para explicar o fenômeno têm sido reportados na literatura, tais como, ambiente químico distintos na região interfacial, na carga e na recarga. Por exemplo, após uma carga, a região interfacial está com excesso de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , situação em que a aceitação de carga tende a ser menor que após uma descarga. Segundo Smith, temperaturas mais altas também favorecem a aceitação de carga (Smith et al. 2017; Smith et al. 2019). As reações eletroquímicas que governam o desempenho da bateria obedecem a cinética da equação de Arrhenius e, portanto, ocorrem mais facilmente em temperaturas mais altas, o que melhora o desempenho do DCA. O SoC da bateria tem um efeito relevante no desempenho do DCA, com níveis muito maiores de aceitação de carga possíveis em baixo SoC. Smith (SMITH; GLADWIN; STONE, 2019) cita a tensão terminal da bateria como principal limitação física na aceitação de carga, uma bateria com SoC inferior terá uma tensão inferior e, portanto, terá maior capacidade de aceitar carga do que uma bateria com SoC elevado.

Teste em células de chumbo-ácido, aprimoradas com carbono, mostraram correlação entre SoC, períodos de descanso e temperaturas com o DCA. O DCA aumentou em temperaturas mais altas e em SoC mais baixo. Além disso, há indícios que sugerem que as células podem exibir um 'efeito de memória' com aumento do DCA após um período de descarga (SMITH, 2018)

Em geral, a bateria não pode fornecer corrente de partida se o SoC for <30% e não aceitará prontamente uma carga se o SoC for >70% (NARESH; MARTHA, 2019), seja por meio de frenagem regenerativa ou carregamento do motor, o que acentua o acúmulo de  $\text{PbSO}_4$ , formando um filme no eletrodo negativo e afetando o transporte de íons, o que leva a polarização severa e perda de capacidade e diminuição da aceitação de carga (JHABLI et al., 2022)(BUDDE-MEIWES et al., 2012).

O ensaio de DCA, baseado na norma EN 50342-6, prevê a obtenção de 3 correntes parciais,  $I_c$ ,  $I_d$  e  $I_r$ . A equação utilizada para obter a corrente total de DCA é mostrada na (Eq.7).

$$I_{DCA} \left[ \frac{A}{Ah} \right] = 0,512 \frac{I_w}{C_n} + 0,223 \frac{I_d}{C_n} + 0,218 \frac{I_r}{C_n} - 0,181 \quad (\text{Eq.7})$$

Os componentes da equação estão descritos no quadro a seguir:

|    | Descrição   |
|----|---|
| A  | Unidade de corrente em Ampere (A). Ah é a unidade de capacidade nominal, representando Ampere.hora.   |
| Cn | Capacidade nominal da célula, como C20, que é a energia fornecida em 20 horas de descarga. Determinada por: Capacidade (A.h) = Corrente (A) × Tempo (h).  |
| Ic | Corrente de aceitação de carga média de 20 repetições com $33,3 \times I_{20}$ por 10 segundos cada. Feita após descarga com I20 até 1,75 V e carga com $5 \times I_{20}$ até 80% de carga.       |
| Id | Corrente de aceitação de carga média de 20 repetições com $33,3 \times I_{20}$ por 10 segundos cada. Feita após descarga com I20 até aproximadamente 90% de carga.                                |
| Ir | Corrente de aceitação de carga média de 285 repetições com $33,3 \times I_{20}$ , variando em períodos conforme a norma. Simula o uso real de um veículo com resistores para funções como alarme. |

As nomenclaturas das correntes, se referem ao histórico prévio da amostra em análises: se ocorre após uma carga, ou após uma descarga ou durante um regime que simula um microciclo de utilização de um veículo start-stop, Ic, Id e Ir, respectivamente.

O objetivo do ensaio é verificar como uma célula aceita uma corrente em diferentes situações de SoC. De certa forma, o que se mede, é a habilidade de uma célula aceitar a corrente para recarregá-la, sem gerar polarização excessiva e por isso, nos momentos de aplicação da corrente, é utilizado uma tensão limite de 2,4 V.

Os procedimentos para a obtenção das correntes Ic, Id e Ir são executados seguindo parâmetros bem definidos e estabelecidos na Norma EN 50342-6, cuja descrição pode ser resumida de acordo com a Tabela 1.

Os gráficos da Figura 7 mostram esquematicamente o que ocorre com a tensão e com a corrente no momento da aplicação do pulso de  $33,3 \times I_{20}$ . No gráfico da Figura 7a, quando a corrente de  $33,3 \times I_{20}$ , é aplicada, a tensão, quase que imediatamente, atinge o limite, 2,4 V e a corrente cai, pois o evento passa a ser governado pela tensão limite. Isso se reflete em uma baixa aceitação de carga, determinada pela carga obtida da área sob a curva verde (A.s). Por outro lado, no gráfico da Figura 7b, quando a corrente é aplicada, a tensão demora para atingir o

limite de 2,4 V e a corrente se mantém no máximo. Isto se reflete em alta aceitação de carga, pois a área sob a curva verde é consideravelmente maior que a da Figura 7a.

Tabela 1 - Parâmetros de determinação das correntes  $I_c$ ,  $I_d$  e  $I_r$ .

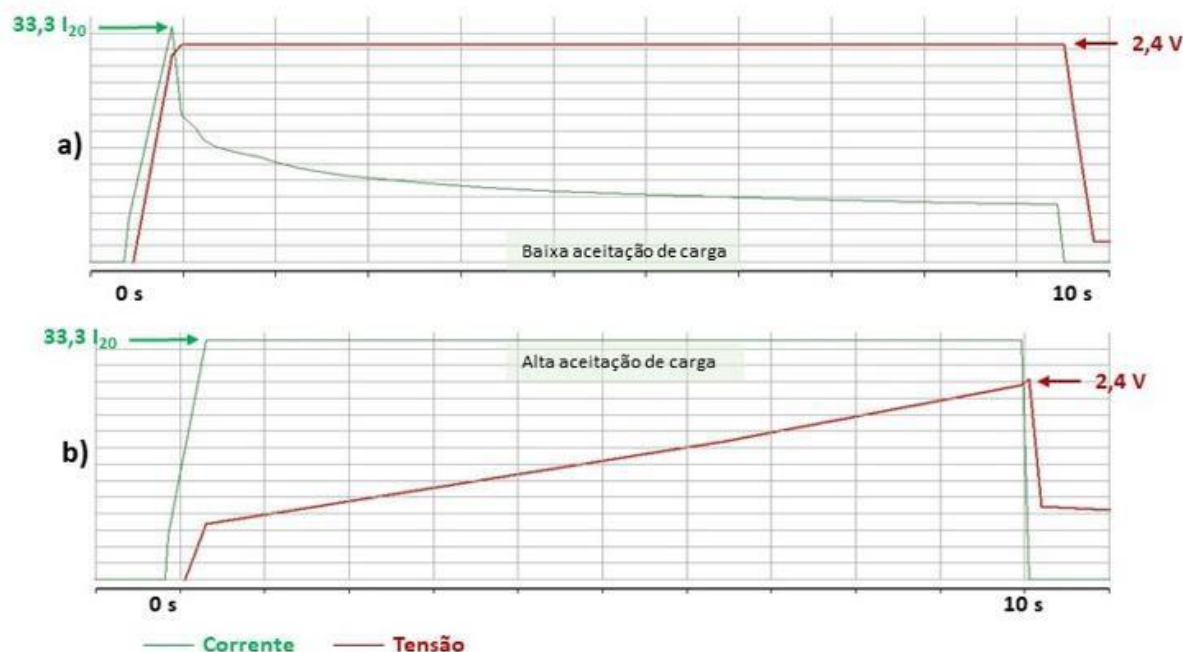
| Corrente de aceitação de carga | $I_c$   | $I_d$   | $I_r$   |
|--------------------------------|---|---|---|
| Medição                        | 20 repetições   | 20 repetições   | 285 repetições  |
| Corrente aplicada              | $33,3 \times I_{20}$  | $33,3 \times I_{20}$  | $33,3 \times I_{20}$  |
| Tempo de repetição             | 10 s  | 10 s  | Períodos diversos   |
| Descrição                      | Executada após uma descarga com $I_{20}$ , até 1,75 V, seguida de carga com $5 \times I_{20}$ , até atingir 80% de estado de carga. | Executada após passar por uma descarga com $I_{20}$ , até atingir 90% de estado de carga. | Executada a partir de um algoritmo que simula um ciclo de utilização real de um veículo. Além disso, resistores são conectados à célula para simular algumas funções elétricas do veículo |
| Ocorre após                    | Carga   | Descarga  | Carga ou Descarga. Simula a utilização real do veículo.   |

Fonte: Adaptado da Norma EN 50342-6.

O ensaio de DCA completo, para obtenção das três correntes que o compõe, dura entre 25 a 30 dias. Tendo em vista a necessidade de agilizar os ensaios, bem como a grande quantidade de células a serem ensaiadas, neste trabalho foi utilizado o que se convencionou de DCA rápido, ou qDCA. O qDCA compreende somente as duas primeiras correntes e demora cerca de 5 dias somente. Para obter o qDCA, a equação utilizada é mostrada na (Eq.8).

$$I_{DCA} \left[ \frac{A}{Ah} \right] = 0,512 \frac{I_w}{C_n} + 0,223 \frac{I_d}{C_n} - 0,181 \quad (\text{Eq.8})$$

Figura 7 - Tensão e corrente durante os 10s de aplicação da corrente de  $33,3 \times I_{20}$ .



Fonte: ITEM.

Esta equação foi obtida pelo ITEM em uma grande quantidade de ensaios já realizados previamente à realização deste trabalho. A vantagem é a agilização na reposta obtida quando se necessita fazer um grande número de réplicas ou quando há necessidade de testar vários tipos de aditivos na placa negativa.

### 3.6 Solução proposta

Este trabalho, portanto, propõe a modificação de um carbono de alta área superficial, que apresenta elevada aceitação de carga, com óxidos de metais de transição, a fim de contornar o efeito danoso do elevado consumo d'água às baterias Pb-A.

A modificação foi conduzida a partir de tratamento hidrotermal dos carbonos: Negro de fumo PBX51 e o ES86 com os precursores solúveis de nióbio e zinco, seguida de tratamento térmico em atmosfera inerte de  $N_2$  para obtenção do respectivo óxido incorporado ao carbono. O carbono modificado resultante foi

caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e área específica. Os produtos foram então empregados como aditivos na produção do material do eletrodo negativo e, posteriormente, utilizados na construção de células Pb-A de tensão nominal de 2V na configuração 2P1N, que foram submetidas a ensaios elétricos, de acordo com normas padrão da indústria automobilística, para avaliar a perda de água e a aceitação de carga dinâmica.

Especificamente quanto ao carbono ES86, cabe salientar que se trata de um produto comercial já utilizado em baterias automotivas. A modificação deste carbono com o óxido de Nb teve por objetivo desenvolver um produto com melhor desempenho que o referido carbono puro. Além disso, o material modificado foi testado em células de maior capacidade que as 2P1N, portanto em um ambiente mais relevante e mais representativo de uma célula utilizada em uma bateria. Serviu, de certa forma, para validar a hipótese de que a modificação poderia resultar em um aumento de desempenho.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

O carbono de alta área superficial, denominado negro de fumo PBX51 proveniente da Cabot Corporation e o carbono de baixa área superficial, denominado de negro de fumo ES86, proveniente da Orion, foram cedidos pelo Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM). Os precursores metálicos: Oxalato Amoniacal de Nióbio, da CBMM, e acetato dihidratado de zinco, da Sigma-Aldrich, foram utilizados tal como adquiridos a partir de soluções aquosas de concentrações determinadas.

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.2.1 Síntese

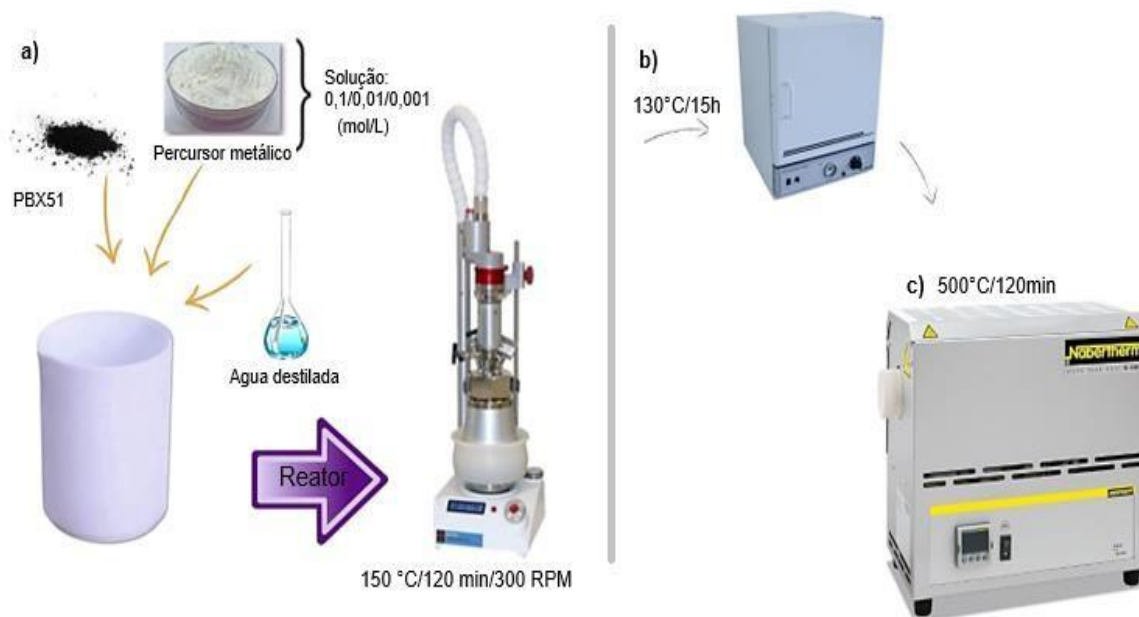
Para a obtenção do material carbonáceo modificado, foi utilizada a solução aquosa do sal do metal variando as concentrações de 0,1; 0,01 e 0,001 mol/L, em uma rota de síntese hidrotérmica adaptada (VOSOUGHIFAR, 2017).

A proporção adotada foi de 1:15 (volume)do carbono/percursor metálico. As amostras foram submetidas ao reator modular da Atlas, sob condições controladas. O aquecimento do sistema foi realizado utilizando temperatura/tempo/agitação igual a: 150 °C/120 min/300 RPM, respectivamente. Em seguida, a amostra foi resfriada até aproximadamente 50 °C e o produto foi seco por cerca de 15h em estufa a 130 °C. O produto seguiu para tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) no forno tubular da Nabertherm, por 120 min a 500 °C. Finalmente, o material obtido foi macerado e caracterizado como mostra o esquema da Figura 8 e conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Designações das amostras preparadas.

| <b>Matéria-prima e amostras tratadas via síntese hidrotérmica</b> |  |   |
|---|--|---|
| <b>Siglas</b>   | <b>Nomeclaturas</b>                                      | <b>Proporção<br/>(Negro de fumo/percursor metálico)</b> |
| <b>C</b>  | Negro de fumo  | --  |
| <b>AONb</b>   | Oxalato amoniacal de nióbio                              | --  |
| <b>Zn(Ac)<sub>2</sub></b>   | Acetato di hidratado de zinco                            | --  |
| <b>C+Nb<sub>0,1</sub></b>   | Negro de fumo + Oxalato amoniacal de nióbio a 0,1mol/L   | 1/15  |
| <b>C+Nb<sub>0,01</sub></b>  | Negro de fumo + Oxalato amoniacal de nióbio a 0,01mol/L  | 1/15  |
| <b>C+Nb<sub>0,001</sub></b>                                       | Negro de fumo + Oxalato amoniacal de nióbio a 0,001mol/L | 1/15  |
| <b>C+Zn<sub>0,1</sub></b>   | Negro de fumo + Acetato di hidratado de zinco a 0,1mol/L | 1/15  |
| <b>C+Zn<sub>0,01</sub></b>  | Negro de fumo + Acetato di hidratado de zinco a 0,1mol/L | 1/15  |

Figura 8 - Esquema de Síntese: **a)** No reator modular da Atlas, sob condições controladas. **b)** Secagem em estufa. **c)** Tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) no forno tubular da Nabertherm.





### 4.2.2 Preparação da Pasta

As formulações utilizadas na obtenção da massa negativa são mostradas na Tabela 3. Para fins de comparação, foram também confeccionadas células padrão.

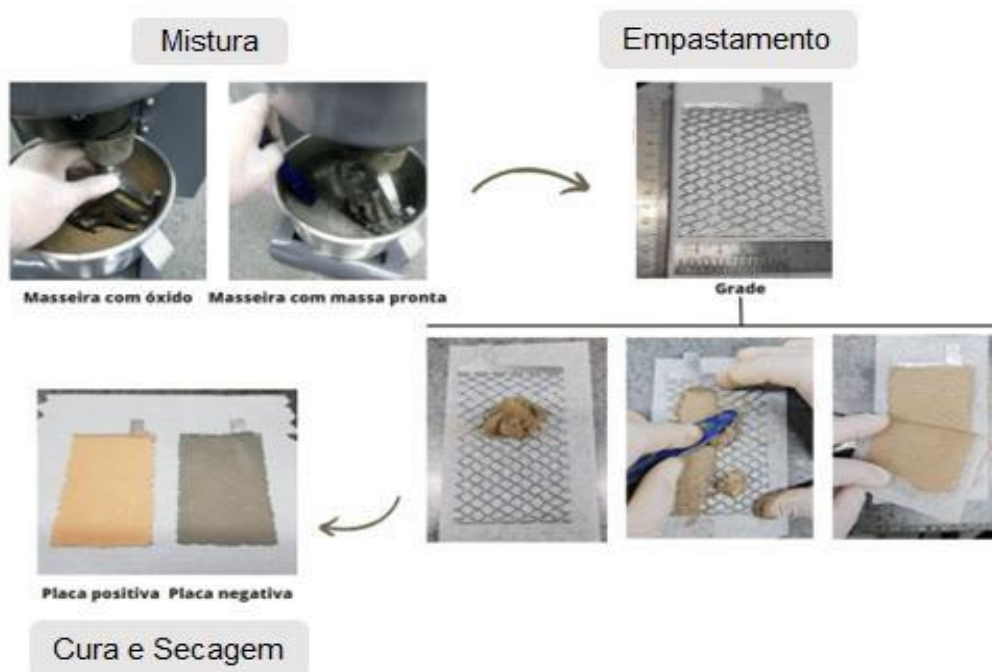
As etapas de fabricação da pasta são mostradas na Figura 9: mistura da massa, empastamento, cura e secagem.

A mistura foi realizada com o auxílio do misturador mecânico e em seguida a pasta foi depositada sobre as grades, processo conhecido como empastamento. Na etapa de empastamento, a massa pronta é adicionada à grade expandida – liga Pb\_Sn(1,5%)\_Ca(0,05%)\_Al(0,015%) – com um auxílio de uma espátula e espalhada com o intuito de obter a efetiva adesão ao longo de toda a grade. Após o empaste, a placa produzida foi encaminhada a cura que ocorreu sob temperatura controlada entre 35 a 45 °C e umidade relativa do ar em torno de 90%, por 72 horas. Logo após, as placas foram submetidas a secagem durante 12 horas a 60 °C.

Tabela 3 - Formulação da massa para os eletrodos negativo e positivo.

| Negativa |  | Positiva |  |
|----------|--|----------|--|
| Quant.   | Item   | Quant.   | Item   |
| 1000g    | PbO  | 1000g    | PbO  |
| 13,1%    | Água   | 14,5%    | Água   |
| 8%       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de densidade 1.400 g/L (cerca de 50%)         | 5,4%     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de densidade 1.400 g/L (cerca de 50%) |
| 0,16%    | Fibra (apenas reforço estrutural da massa)                                   | 0,16%    | Fibra (apenas reforço estrutural da massa)                           |
| 1,5%     | Aditivo sintetizado (a amostra padrão leva o carbono puro sem a modificação) | 0,2%     | Perborato de sódio   |
| 0,8%     | Sulfato de bário   |          |  |
| 0,4%     | Vanisperse (lignossulfonato)   |          |  |

Figura 9 - Etapas de fabricação da pasta: o processo de mistura da massa, empastamento, cura e secagem.



#### 4.2.3 Montagem e aplicação das placas modificadas nas baterias

As placas contendo os carbonos puros e os carbonos modificados foram utilizadas em protótipos de bateria, no Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM). A montagem é feita com a adição de duas placas positivas e uma placa negativa, configuração denominada de 2P1N. Em seguida é feita a soldagem dos polos e a inserção do separador. Depois são adicionados os conectores externos e feito o fechamento das células (Figura 10).

Para cada formulação (Tabela 3), foram elaboradas 4 células, todas foram submetidas ao mesmo procedimento de formação e determinação da capacidade, duas foram encaminhadas para o ensaio de consumo d'água e duas para o ensaio de aceitação de carga dinâmica. A formação e os ensaios são descritos adiante, nos ensaios elétricos.

Figura 10 - Esquema da montagem das células Pb-A de tensão nominal de 2V, adotadas para aditivção da placa negativa.



### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Difração de Raio-X

Os difratogramas foram obtidos através da técnica de raios-X de pó, medidos em um difratômetro de raios-X modelo SmartLab da marca Rigaku, com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 1 segundo por ponto em janela angular de  $5-80^\circ$ . As medidas foram realizadas Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE.

#### 4.3.2 Espectroscopia Raman

As análises foram feitas utilizando o sistema Raman/AFM, um OmegaScope da marca Horiba composto por um espectrômetro iHR32, com laser de excitação em 671 nm e potência máxima de 50 mW, acoplado ao microscópio SmartSPM da AIST-NT e faixa espectral de  $800-2000\text{cm}^{-1}$ . O equipamento é instalado no Laboratório de Microscopia do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

### **4.3.3 Análise Térmica**

As análises termogravimétricas também foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico da marca STARe-Mettler Toledo. Os testes foram realizados com taxa de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio, fluxo de  $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$  em uma faixa de temperatura de 30 a  $800^{\circ}\text{C}$ . Os experimentos foram realizados no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (LPN) do Departamento de Energia Nuclear (DEN).

### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens de EDS foram captadas em Microscópio, MIRA 3 da Tescan, com aceleração de 15 kV e distância de trabalho média de 10 mm, depositadas sobre os porta-amostras na forma de pó.

### **4.3.5 Área Superficial**

As análises de área específica por adsorção de  $\text{N}_2$  foram realizadas em equipamento da marca Micromeritics® modelo TriStar II 3020 Analyzer, do Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM). Os resultados de área superficial foram calculados através da isoterma BET e a distribuição de tamanho de poro pelo modelo BHJ.

## **4.4 TESTES ELÉTRICOS**

### **4.4.1 Preparação das células: Enchimento, formação e determinação da capacidade.**

Após a montagem, as células foram enchidas com eletrólito (solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com densidade de  $1.100 \text{ g/L}$ , a  $25^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente 15% (m/m) ou  $1,7 \text{ mol/L}$ ). As células foram conectadas à fonte e permaneceram 30 minutos em repouso com a solução de eletrólito. Em seguida, foi aplicada uma corrente de 1A por 20 horas para o procedimento de formação, ou seja, a transformação dos óxidos e sulfatos de chumbo em Pb metálico na placa negativa e em  $\text{PbO}_2$ , na placa positiva.

Após o final da formação, o eletrólito anteriormente adicionado a célula foi removido e novo eletrólito (solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com densidade de 1.280 g/L, a 25 °C, aproximadamente 38% (m/m) ou 4,9 mol/L foi adicionado. A célula foi então submetida a 4 ensaios de capacidade, para determinar a capacidade real da célula. O regime utilizado para a determinação foi o de 20 horas, ou  $C_{20}$ . A capacidade nominal da célula foi de 4,5 Ah, mas a capacidade real pode variar ligeiramente em torno disso. A importância de determinar a capacidade real das células tem as seguintes finalidades:

- i) Normalizar as capacidades, pois tanto o ensaio de consumo d'água como o de aceitação de carga dinâmica são normalizados pela capacidade da célula o que permite a correta comparação entre células e formulações distintas;
- ii) A partir da capacidade, determinar a correta corrente de  $I_{20}$  (corrente que leva a célula do estado de carga pleno a 0% de estado de carga em 20 horas, utilizando a tensão limite de 1,75 V). Dessa forma, a corrente do primeiro ensaio foi estimada em 225 mA. As correntes dos 3 ensaios subsequentes foram ajustadas de modo que o tempo que a célula leva para atingir 1,75 V, seja o mais próximo possível de 20 horas. A corrente de  $I_{20}$  foi utilizada posteriormente no ensaio de aceitação de carga dinâmica;
- iii) Determinar o rendimento do material ativo, que é calculado a partir da quantidade de massa seca existente no eletrodo negativo em razão da capacidade da célula, em g/Ah, ou seja, é a quantidade de massa necessária para fornecer um Ah.

#### **4.4.2 Ensaio de consumo ou perda d'água (WL)**

Após os 4 ensaios de determinação de capacidade, duas células foram submetidas ao ensaio de consumo d'água, que consiste em aplicar uma tensão de 2,4 V na célula e manter assim por 21 dias. Com essa tensão e tempo de ensaio, presume-se que as células permaneçam completamente carregadas e as reações predominantes são as reações de eletrólise, evolução de  $\text{H}_2$ , no eletrodo negativo e evolução de  $\text{O}_2$ , no eletrodo positivo. A célula foi pesada no início e no final do ensaio. A diferença de peso é atribuída à perda de água decorrente das reações de eletrólise e o valor encontrado é dividido pela capacidade da célula, de modo que se obtém o consumo em g de água perdida no ensaio/Ah, ou seja, g/Ah. Dessa forma,

quanto menor o valor obtido no ensaio de WL, menor a quantidade de água perdida e, portanto, melhor o desempenho da formulação.

#### 4.4.3 DCA

O ensaio de DCA, do inglês *Dynamic Charge Acceptance*, baseia-se na Norma Europeia que se aplica em testes de baterias aplicadas em veículos com tecnologia Start-Stop EN 50342-6. O ensaio prevê a obtenção de 3 correntes parciais, cujas nomenclaturas se referem ao histórico prévio da amostra em análises: se ocorre após uma carga, ou após uma descarga ou durante um regime que simula um microciclo de utilização de um veículo start-stop,  $I_c$ ,  $I_d$  e  $I_r$ , respectivamente. Através da Equação 1 é possível obter a corrente total de DCA.

Os procedimentos para a obtenção das correntes  $I_c$ ,  $I_d$  e  $I_r$  foram descritos anteriormente, onde foram também feitas as demais considerações sobre o ensaio.

O objetivo do ensaio foi verificar como célula aceita uma corrente em diferentes situações de SoC. De certa forma, essa medição corresponde a habilidade de uma célula aceitar a corrente para recarregá-la, sem gerar polarização excessiva e por isso, nos momentos de aplicação da corrente, foi utilizada uma tensão limite, de 2,4 V.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

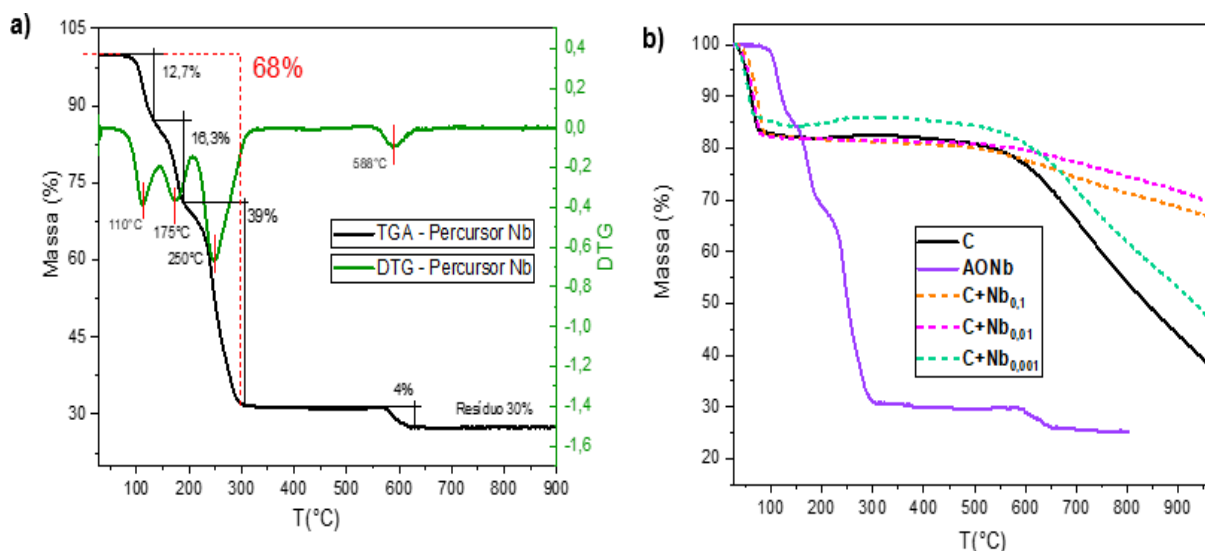
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO MODIFICADO (Nb e Zn)

#### 5.1.1 Análise Termogravimétrica

As amostras de negro de fumo, bem como os precursores dos óxidos metálicos e material carbonáceo modificado foram submetidos a análise termogravimétrica a fim de se conhecer sua estabilidade térmica, um indicativo da eficiência do material sob condições de altas temperaturas.

Na Figura 11 são mostrados os termogramas e a DTG do precursor de nióbio e das amostras, realizada em atmosfera de N<sub>2</sub>. Na curva de TGA (Figura 11a, linha preta) foi possível observar quatro perdas de massa bem evidentes. Entretanto, a curva de DTG (Figura 11a, linha verde), exibiu quatro picos de temperatura bem definidos nas quais ocorrem perdas de peso do material: em 110 °C, 175 °C, 250 °C e 588 °C.

Figura 11 - Curvas de análises térmicas: **a)** TGA e DTG do precursor de Nb e **b)** TGA do Negro de Fumo (C) e dos C modificados com Nb.



Entre 100-200°C praticamente não há mudança na estrutura do composto, a perda de massa observada nessa faixa de temperatura é correspondente a perda de água adsorvida e ligada no sistema, há também um início de perda de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, correspondendo a perda parcial de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e íons oxalato (MEDEIROS et al., 2006). De

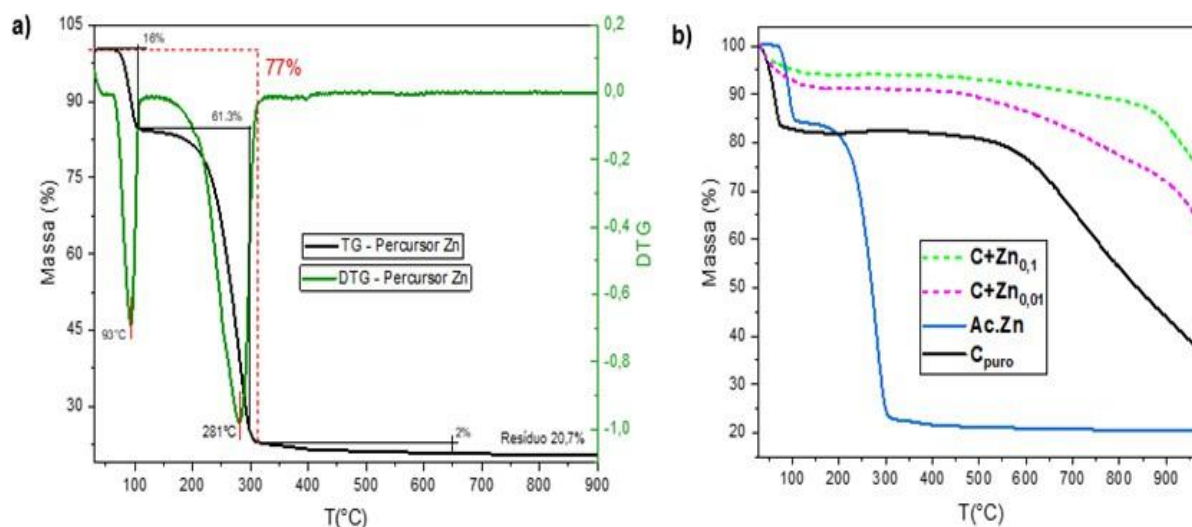
acordo com Arpini (2016) e Lima (2021) há uma perda intensa de massa de 250 °C a 300 °C, que corresponde à evolução das espécies do meio:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e água de hidratação (comum na decomposição de oxalatos) a estrutura cristalina aqui torna-se amorfa, somando um percentual correspondente a 68% em perda massa (FALK, 2017). Por fim, em torno de 600 °C, tem-se uma ligeira perda de massa que pode estar associada à decomposição amoniacal do composto, há uma evolução do carbono residual em forma de  $\text{CO}_2$ , restando apenas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristalino como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico (MEDEIROS et al., 2006).

Da Figura 11**b**) ainda é possível inferir que a adição de Nb nas amostras de carbono confere uma boa estabilidade térmica em relação às amostras do carbono padrão, do carbono modificado com Nb e do precursor de Nb.

O termograma para o precursor de zinco apresentou dois eventos térmicos distintos, Figura 12**a**). O primeiro evento térmico está relacionado a perda de massa de aproximadamente 16% abaixo de 100 °C, devido a liberação de duas moléculas de água, conforme mostra a curva DTG, ou seja, este pico é atribuído à perda de água de hidratação, corroborando com os valores obtidos por (YANG et al., 2003). O segundo evento de perda de massa está associado à liberação da parte orgânica (Farias 2004). A partir de então é formado o acetato de zinco anidro. A formação de  $\text{ZnO}$  ocorre por volta de 200/240 °C (Vithal et al. 2003). Nesta região, até 300 °C, é observada uma perda de massa de cerca de 61,3% conferido à decomposição de grupos acetato. Houve uma pequena quantidade do resíduo (20,7%) relacionado ao  $\text{Zn}$  metálico como produto. As curvas TGA mostram perdas de peso totais de 79,3% (Salehi et al. 2017).



Figura 12 - Curvas de análises térmicas: **a)** TGA e DTG do precursor de Zn e **b)** TGA do Negro de Fumo (C) e dos C modificados com Zn.



O gráfico da Figura 12**b)** mostra o comportamento térmico do material de carbono padrão, carbono modificado com ZnO e do precursor de Zn, sua estabilidade térmica não foi afetada conferindo ao carbono modificado maior estabilidade térmica do material quando comparado com o padrão.

### 5.1.2 Difração de raios-X

Os resultados da caracterização estrutural de difração de raios-X (DRX) das amostras de negro de fumo, bem como os precursores dos óxidos metálicos e material carbonáceo modificado são apresentados nos difratogramas da Figura 13, 14 e 15.

Todas as amostras sintetizadas de material carbonáceo modificado (C-Zn e C-Nb) apresentaram comportamento amorfo do negro de fumo (C), conforme literatura, com picos de difração observados em  $2\theta = 23^{\circ}$  e  $43^{\circ}$ , que são característicos de carbono amorfo com baixa cristalinidade (TONG et al., 2015). De acordo com Han et al. (2020), as baixas cristalinidades dos produtos preparados são benéficas para o armazenamento de íons eletrolíticos.

Além disso, as amostras dopadas com maiores teores de óxido de zinco, apresentaram picos que puderam ser relacionados com os planos cristalográficos do

óxido de zinco - (100) (002) (101) (102) (110) (103) (112) (201) - conforme arquivo cristalográfico do Crystallography Open Database (COD) número 1011258. Tendo em vista a temperatura de síntese do material ( $500^{\circ}\text{C}$ ), esses dados estão de acordo com a análise térmica (Figura 12) na qual se obtém ZnO a partir de acetato de zinco em aproximadamente  $300^{\circ}\text{C}$ .

Figura 13 - Difratomogramas das amostras sintetizadas, negro de fumo e o precursor do Zn (C-Zn).

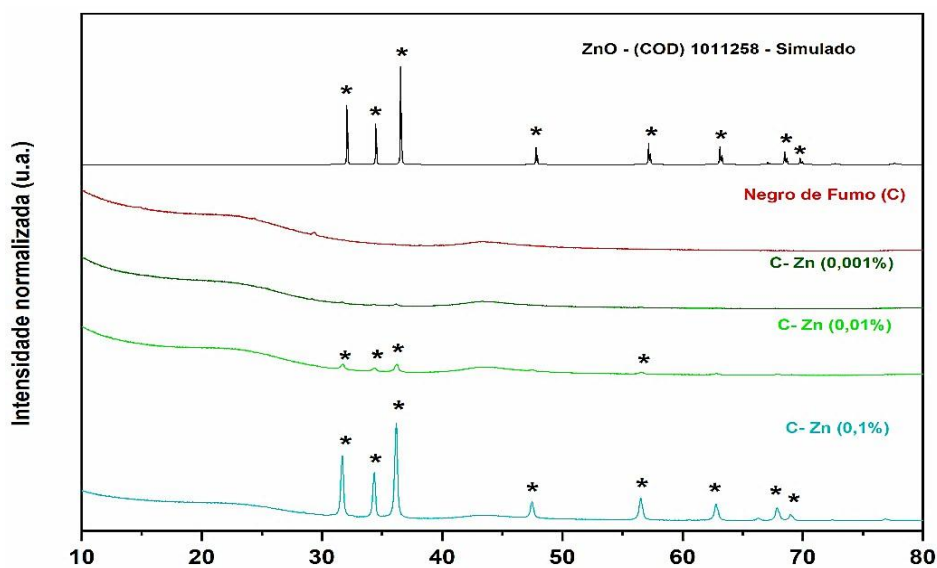


Figura 14 - Difratomogramas das amostras sintetizadas, negro de fumo e o precursor do Nb (C-Nb).

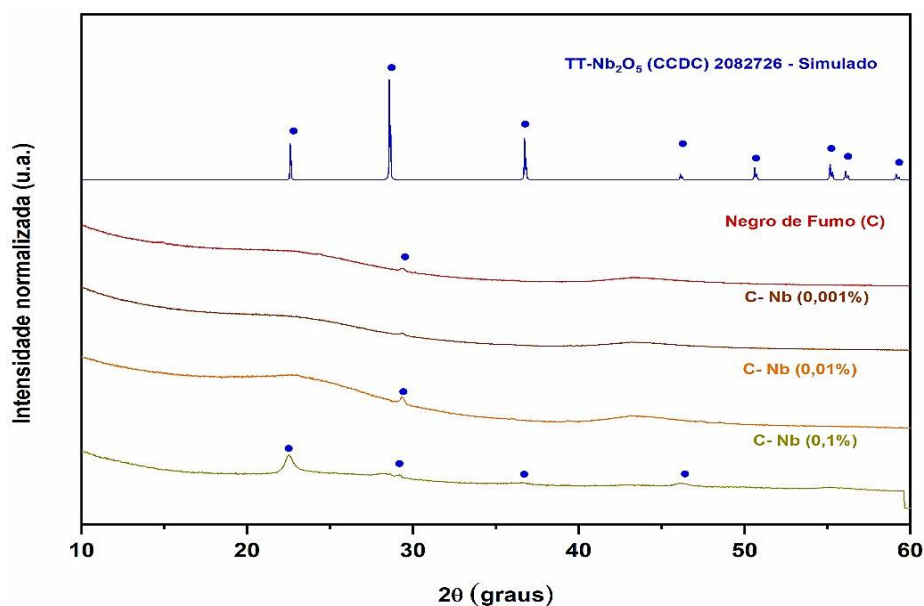
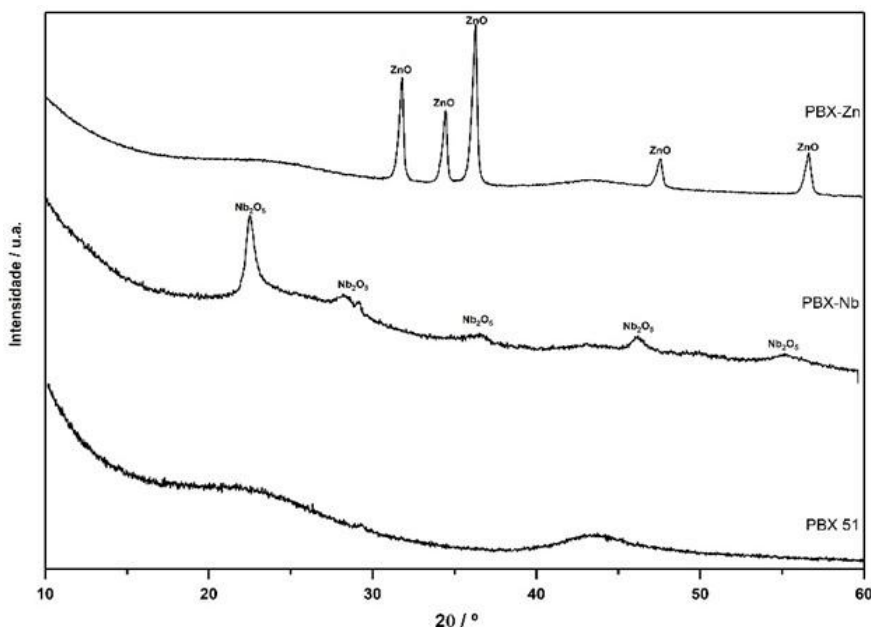


Figura 15 - Difratomogramas compósitos do C (Negro de fumo) com o Óxido de Zinco, pentóxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e Negro de fumo puro.



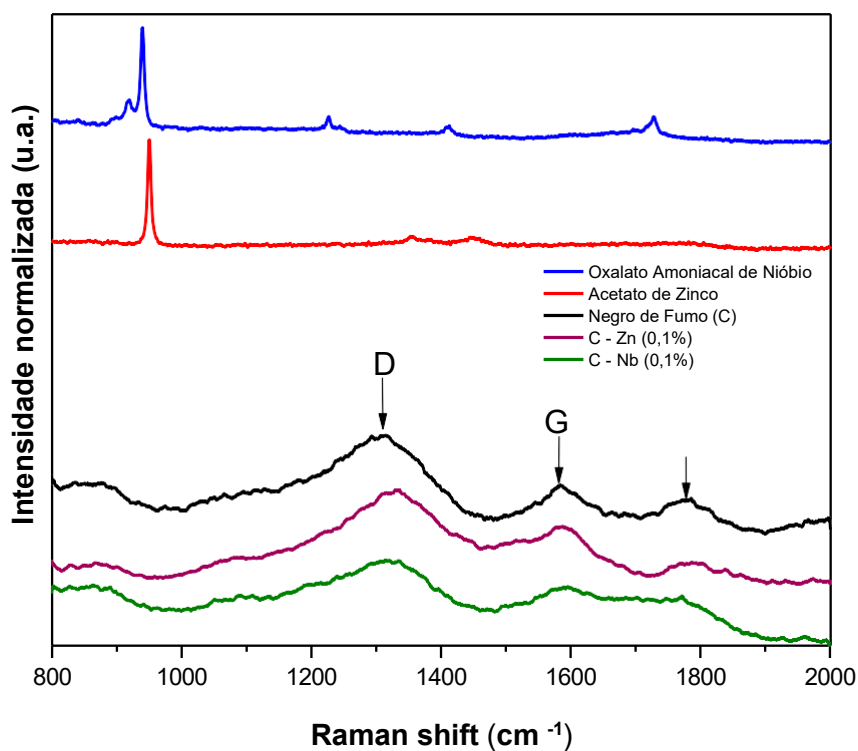
### 5.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 16 com os espectros Raman para os materiais sintetizados apresentam duas bandas características D e G, em cerca de  $1324\text{ cm}^{-1}$  e  $1586\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda D (D denota defeitos), se deve à presença de defeitos (desordenação) na estrutura, atribuída ao alongamento  $\nu(\text{C}-\text{C})$  das amostras de carbono. Já a banda G (G denota grafítico) é atribuída ao alongamento  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e está associada à estrutura de carbono grafitada onde os átomos de C são hibridizados  $\text{sp}^2$  (HU et al., 2009; LOPES, 2005).

De acordo com Youssry et al as intensidades relativas das bandas D e G ( $I_D / I_G$ ) pode ser tomado como indicador do grau de grafitação dos carbonos, que por sua vez pode ser relacionado com a condutividade elétrica (Youssry et al., 2018). Por outro lado, carbonos desordenados podem fornecer locais mais ativos para armazenamento de carga (JIA et al., 2017). Então ao compararmos  $I_D / I_G$  de C (1,82), C - Zn (0,1%) (1,49) e C - Nb (0,1%) (1,35), nota-se que o grau de grafitação aumenta nessa mesma ordem. Assim, C-Nb (0,1%) é o material dopado

com maior grau de grafitação que está associada a uma maior condutividade elétrica.

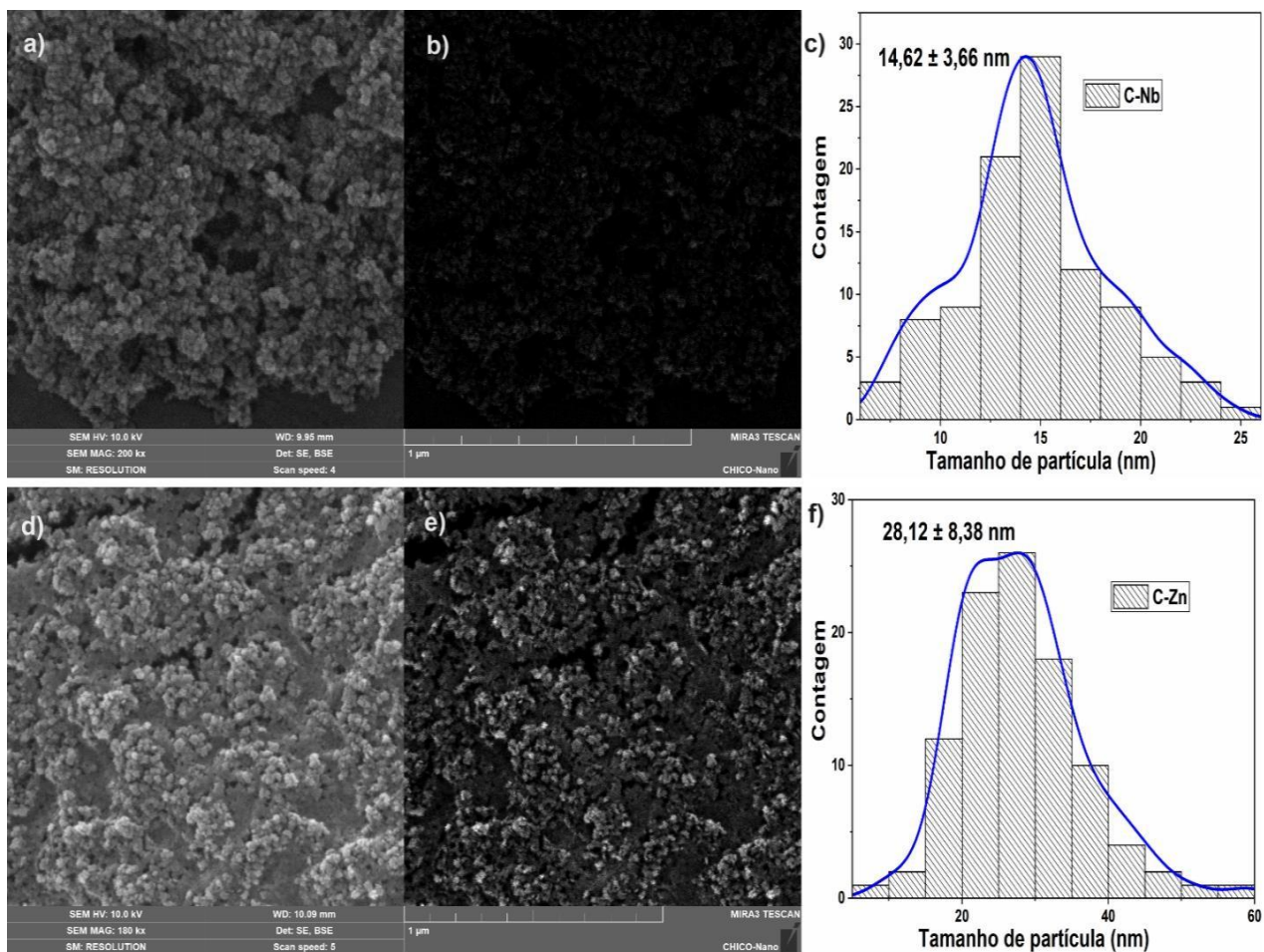
Figura 16 - Espectros Raman do C, dos precursores e das amostras sintetizadas (C-Zn e C-Nb).



#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas de MEV (Figura 17) para as amostras C-Nb e C-Zn, mostram aglomerados esféricos com distribuição de partícula uniforme e tamanhos médios.

Figura 17– Micrografias de MEV e histogramas das amostras: a-c) C-Nb e d-f) C-Zn.



Os dados obtidos de composição elementar (Figuras 18 e 19), demonstram a distribuição de C e Nb na superfície do material sintetizado. Dessa forma, pode-se dizer que a maneira utilizada para modificar o carbono PBX 51, ou seja, a adsorção do precursor em meio aquoso pelo carbono, seguido de tratamento térmico em atmosfera inerte, gerou um material de composição bastante homogênea, contendo estruturas de dimensões nanométricas. Os elementos Mg e Al aparecem no espectro porque o suporte da amostra C-Nb foi de uma liga Al-Mg.

Figura 18 - Amostra C-Nb: **a)** imagens de MEV **b)** mapeamento elemental por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de **c)** carbono (C) e **d)** nióbio (Nb).

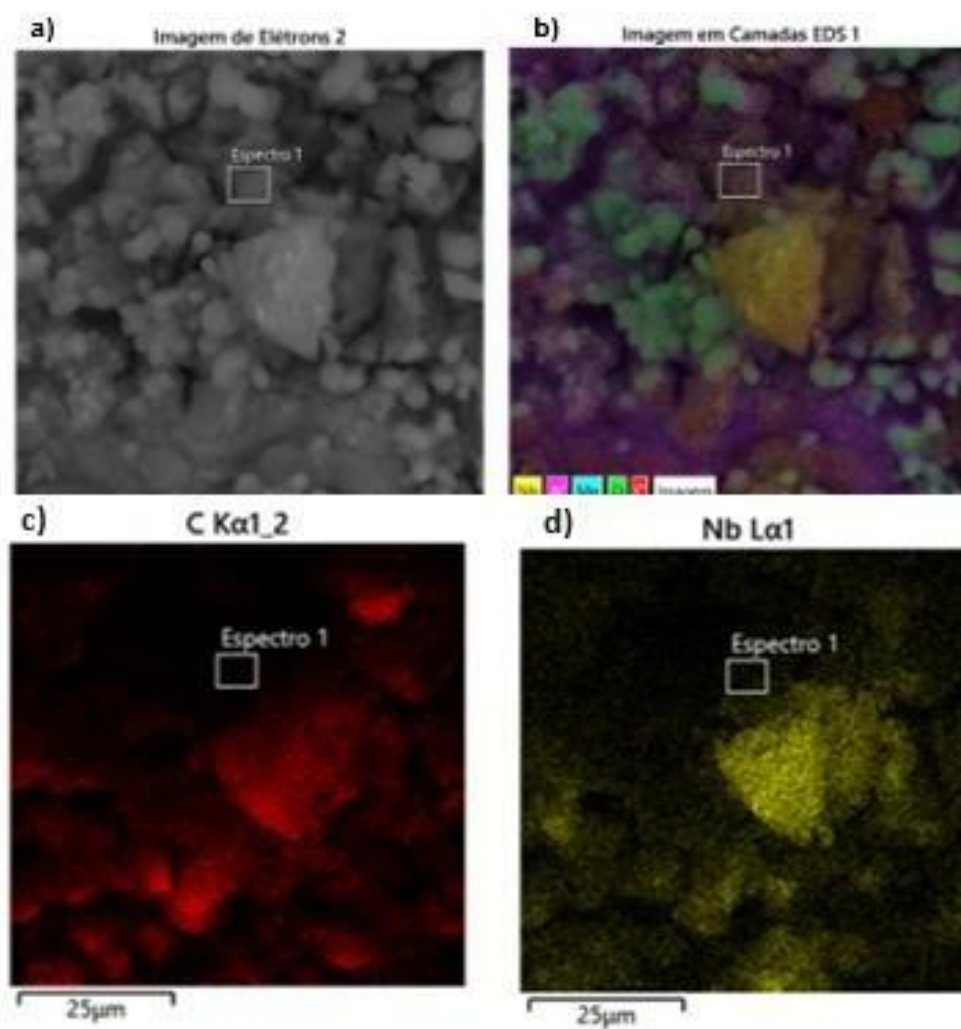
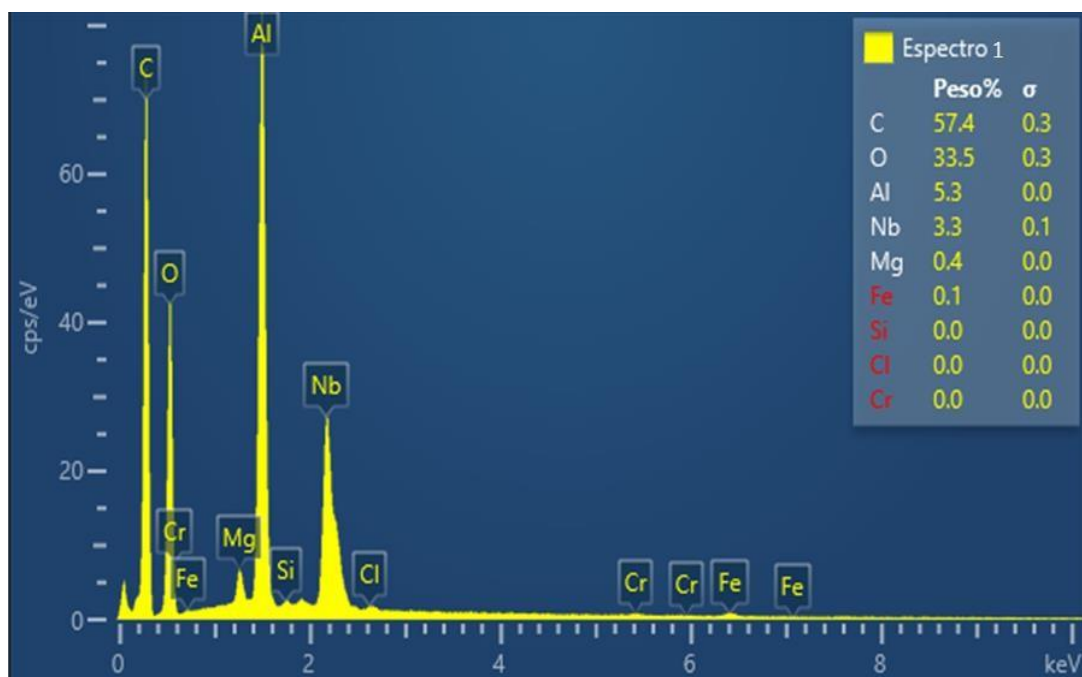




Figura 19 - Espectro de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) da amostra C-Nb.

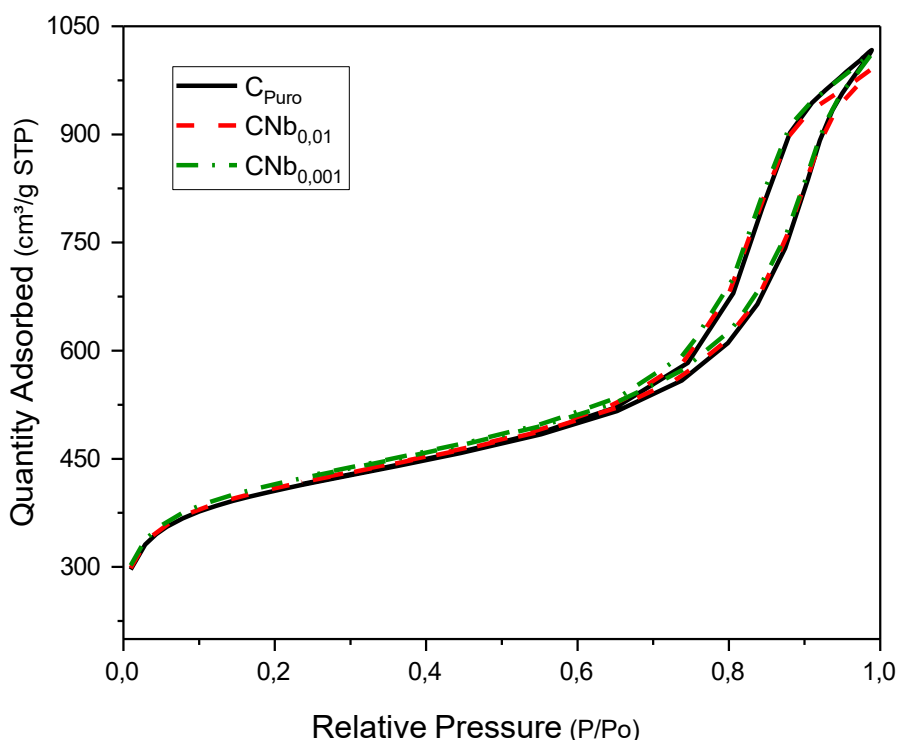


### 5.1.5 Área Superficial

As propriedades superficiais foram avaliadas utilizando a técnica BET, a partir de medidas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, obtendo área superficial, volume de poro e diâmetro de poro.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, representadas na Figura 20 foram utilizadas para avaliar as áreas superficiais específicas dos materiais, os quais exibem um aumento acentuado de nitrogênio adsorvido próximo de  $P/P_0 \geq 0,9$ , indicando uma grande área superficial externa. Demonstra também semelhança à materiais mesoporosos tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (GAO et al., 2023; GIREESHKUMAR et al., 2023) associadas à condensação capilar de gases dentro dos mesoporos (2–50 nm) (LIU et al., 2017).

Figura 20 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de Negro de fumo puro(C) e modificadas.



De acordo com a literatura, nos mesoporos, a adsorção multicamadas é seguida pela condensação dos poros. A condensação capilar (ou poro) é o fenômeno pelo qual um gás condensa em uma fase líquida em um poro a uma pressão  $p$  menor que a pressão de saturação  $p^\circ$  do líquido a granel; isto é, a condensação capilar reflete uma transição de fase vapor-líquido em um sistema de volume finito. Assim, a condensação capilar acompanhada por histerese (isoterma Tipo IVa) ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura (THOMMES et al., 2015). O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvente e pelas interações entre as moléculas no estado condensado.

É geralmente aceito que uma estrutura porosa com uma área superficial específica elevada facilita a exposição de sítios ativos no eletrólito, levando a uma grande capacidade específica (GAO et al., 2023; LIU et al., 2022). Desse modo o



tamanho adequado do poro diminui a resistência local e pode efetivamente promover a transferência de carga durante o processo HER (KUANG et al., 2017; WU et al., 2022; ZHU et al., 2018).

A formação de loops histerese de dessorção pronunciada, do tipo  $H_2b/H_4$ , segundo (Lima et al. 2023; Zhang et al. 2022), sugere que pode ser atribuída à existência de microporos/mesoporos em ambos os materiais, originada do espaço interno das partículas dos aglomerados e também dos poros secundários formados durante o processamento.

A área superficial específica e o tamanho médio dos poros revelaram uma pequena variação após o tratamento térmico, as áreas superficiais (S) BET, por exemplo, aumentaram com a introdução de espécies metálicas. Desse modo, há uma tendência de aumento da área superficial, volume e tamanho médio dos poros. De acordo com a literatura o aumento do volume de poros pode sugerir que a “dopagem” cria mais defeitos, e portanto, reduz o grau de grafitação, o que é consistente com os resultados dos espectros Raman (YANG et al., 2021). Entretanto, há também, uma leve diminuição no tamanho médio das partículas.

A Tabela 4 mostra a área superficial BET, o volume de poros, o tamanho médio dos poros e das partículas.

Tabela 4 - Área superficial BET, volume de poros e tamanho de poros de amostras de Negro de fumo puro e modificadas.

| Amostras                        | Área de Superfície BET | Volume de poro DFT   | Tamanho médio dos poros | Tamanho médio das partículas |
|---------------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|
|                                 | (m <sup>2</sup> /g)    | (cm <sup>3</sup> /g) | (Å)                     | (Å)                          |
| <b>PBX51</b>                    | 1324.2567              | 0.39505              | 47.5178                 | 45.308                       |
| <b>PBX51/Nb<sub>0,01</sub></b>  | 1338.4804              | 0.40179              | 45.8205                 | 44.827                       |
| <b>PBX51/Nb<sub>0,001</sub></b> | 1349.4969              | 0.40498              | 46.4203                 | 44.461                       |

Estudos relatam que o processo de adsorção em adsorventes porosos pode ser resumido em quatro etapas principais de transporte. Na primeira etapa, os solutos são transportados por fluxo convectivo e dispersos pelos interstícios do leito

de adsorção. Na segunda etapa, os solutos são transportados na interface solução/adsorvente por fluxo de massa no perímetro externo da partícula adsorvente, conhecida como camada limite. A terceira etapa é caracterizada pelo transporte interno de solutos na interface, com difusão em poros inativos de partículas adsorventes. Finalmente, a quarta etapa compreende a difusão ao longo da superfície interna de partículas adsorventes porosas (SANTOS et al., 2023).

## 5.2 TESTES ELÉTRICOS COM ADITIVOS MODIFICADOS (Nb e Zn)

As amostras do carbono PBX51 aditivadas com o oxalato de amônio e nióbio (ANO) e com acetato de zinco, estão descritas na Tabela 5..

Tabela 5 - Amostras modificadas utilizadas nas formulações das placas negativas.

| AMOSTRA       | DESCRIÇÃO   | % do Modificador Sobre o Carbono |
|---------------|---|----------------------------------|
| <b>PBX-Nb</b> | Carbono PBX 51 tratada com ANO<br>(10g em 0,1L a 0,1mol/L respectivamente)  | 13,94                            |
| <b>PBX-Zn</b> | Carbono PBX 51 tratada com AcZn<br>(10g em 0,1L a 0,1mol/L respectivamente) | 9,81                             |

As amostras dos carbonos modificados foram utilizadas na confecção das placas negativas e protótipos, descritos na **Tabela 6**. A formulação base utilizada na placa negativa foi a da bateria EFB G3. Os protótipos foram montados na configuração 2P1N, com cerca de 4 Ah de capacidade em C<sub>20</sub>.

Tabela 6 - Descrição dos protótipos produzidos.

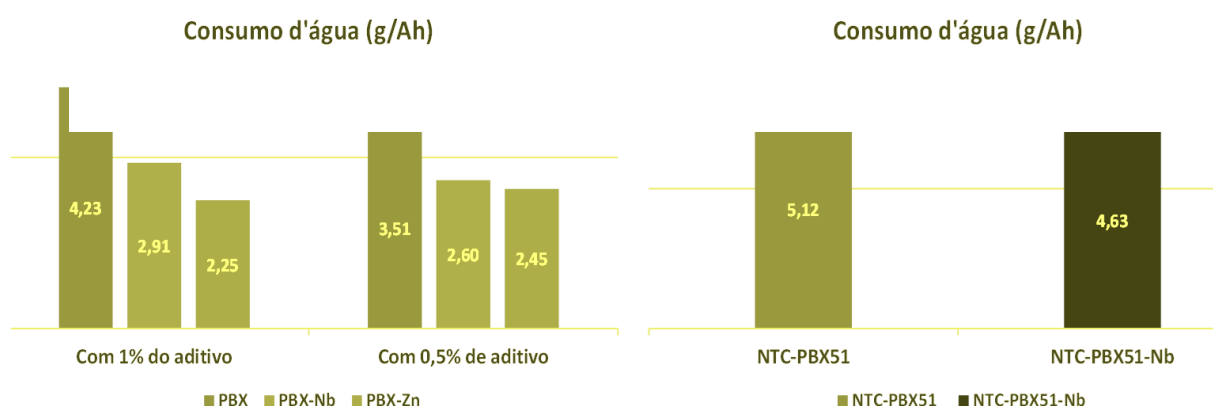
| Protótipo        | Aditivo da placa negativa | Teor de aditivo sobre o óxido (%) |
|------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| <b>PBX-1</b>     | Carbono PBX 51            | 1                                 |
| <b>PBX-Nb-1</b>  | PBX-Nb                    | 1                                 |
| <b>PBX-Zn-1</b>  | PBX-Zn                    | 1                                 |
| <b>PBX-05</b>    | Carbono PBX 51            | 0,5                               |
| <b>PBX-Nb-05</b> | PBX-Nb                    | 0,5                               |

|                   |                   |             |
|-------------------|-------------------|-------------|
| <b>PBX-Zn-05</b>  | PBX-Zn            | 0,5         |
| <b>NTC-PBX51</b>  | Carbon B / PBX 51 | 0,75 / 0,25 |
| <b>NTC-PBX-Nb</b> | Carbon B / PBX-Nb | 0,75 / 0,25 |

Foi observada uma diminuição do consumo d'água com os carbonos modificados em relação ao carbono puro, tanto nos protótipos com o carbono PBX 51, quanto nos que continham uma mistura de nanotubos de carbono (Carbon B, amostra comercial disponível em laboratório usada para comparação) com o PBX 51, salientando que o carbono PBX 51 foi modificado em uma das configurações. Os resultados são mostrados Figura 21.

Estes resultados (Figura 21) apontam na mesma direção de aumento de desempenho observado nos trabalhos envolvendo a dopagem por pulverização, apresentada acima. Dessa forma, pode-se dizer que os indícios de melhoria de desempenho são uma realidade quando o carbono é aditivado com os metais, tanto com o Pb, como com Nb e Zn. Tais achados corroboram com as premissas utilizadas na elaboração das propostas e indicam objetivos atingidos, tanto de melhora de DCA, como de diminuição de consumo d'água.

Figura 21- Consumo d'água das amostras contendo o carbono modificado.



Outro aspecto que vale a pena ser destacado a partir da análise dos resultados é a corrente de  $I_c$  do ensaio de DCA. Estas correntes são mostradas na Figura 22. A corrente de  $I_c$  é a limitante do ensaio de DCA e o ITEM tem dedicado muita atenção para melhorar especificamente esta corrente. Para obter a corrente de

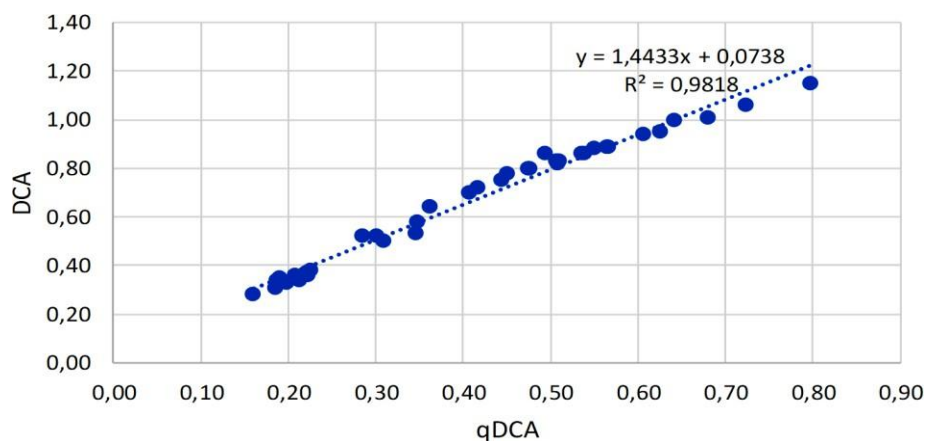
Ic, o protótipo utilizado no ensaio é descarregado até atingir 0% de estado de carga e, em seguida, é carregado até aproximadamente 80% de estado de carga. Portanto, a corrente de Ic é determinada a 80% de estado de carga e após uma recarga. A Figura 23 demonstra a correlação entre os resultados de qDCA e DCA.

Figura 22- Correntes de Ic do ensaio de DCA.



Uma das hipóteses que explicam o aumento da corrente de Ic é a de que os óxidos existentes no carbono, atuam como agentes de nucleação para a cristalização do  $\text{PbSO}_4$ , evitando, dessa forma, o crescimento excessivo dos respectivos cristais durante a descarga. Dessa forma, a reação de redução do  $\text{Pb}^{2+}$ , do  $\text{PbSO}_4$ , para Pb metálico, durante subsequente recarga, é facilitada pela existência de partículas de  $\text{PbSO}_4$  de tamanhos menores. Outra hipótese é a de que as interfaces existentes entre o óxido e o carbono favoreçam a armazenamento de carga capacitiva na dupla camada elétrica e consequente aumento da aceitação de carga.

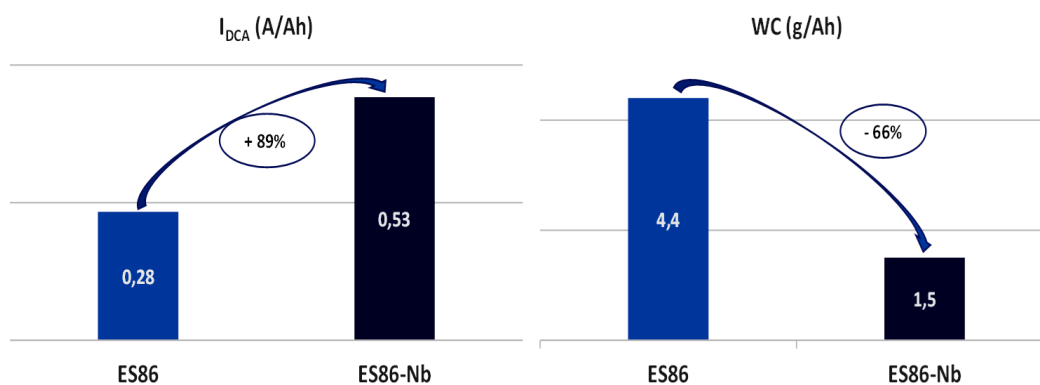
Figura 23 - Correlação entre os resultados de qDCA e DCA.



Os resultados atingidos com os carbonos modificados, em protótipos 2P1N, de 4,5 Ah de capacidade foram bastante promissores. A partir da apresentação dos resultados ao ITEM, foi cogitada a possibilidade de se modificar um carbono atualmente aplicado em baterias destinadas aos veículos com a tecnologia *start-stop*. As baterias produzidas com o referido carbono, o carbono poroso de baixa área superficial E86 apresentam alto desempenho e tem atendido bastante bem as demandas dos veículos com essa tecnologia. Dessa forma, a modificação do carbono foi feita de acordo com os procedimentos descritos para a modificação do carbono PBX51. O carbono E86 modificado foi então utilizado na confecção de protótipos 2 V, contendo 7 placas positivas e 7 placas negativas, com cerca de 60 Ah de capacidade. A célula utilizada é muito semelhante a uma célula de uma bateria real e por isso foi utilizada nos ensaios.

Após a montagem, 4 células foram formadas, duas delas foram utilizadas para ensaio de consumo d'água e duas para o ensaio de DCA. Os resultados mostraram uma melhora significativa nas respostas dos ensaios de WL e de DCA, apresentados na Figura 24, aumento de perda de água e melhora em WC.

Figura 24 - Ensaios de WL e de DCA.



Os resultados inferem aumento de 89% no valor do DCA e uma diminuição de 66% no valor do consumo d'água, que mostram que a modificação do carbono manteve o efeito benéfico em células de elevada capacidade. Isso sugere que a metodologia é bastante promissora e pode tornar os acumuladores bem mais

eficientes e aptos para cumprirem as altas demandas de energia dos veículos modernos.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados descritos neste trabalho apontam para a redução considerável da perda de água por eletrólise e um aumento significativo de eficiência na aceitação de carga quando se utilizou o carbono modificado em comparação ao respectivo carbono puro. O carbono modificado, dessa forma, apresentou características altamente desejáveis para aplicação como aditivo do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.

O material obtido, modificado com óxidos de metais de transição, empregado nas células chumbo-ácido (Pb-A) se mostra estável termicamente, conforme apresentados nas análises termogravimétricas. As técnicas de caracterizações adotadas comprovaram a presença dos óxidos metálicos incorporadas à estrutura e composição do negro de fumo, sinalizando o sucesso da síntese dos materiais utilizados.

Os resultados dos ensaios elétricos demonstram aumento significativo no desempenho das células em que a placa negativa foi aditivada com o carbono modificado, inclusive o favorecimento da nucleação de  $\text{PbSO}_4$ , mantendo os cristais menores, indicando que o método utilizado é viável e promissor para uso em sistemas de armazenamento de energia, devido as propriedades apresentadas. Porém pode apresentar cinética lenta e não uniforme.

Entretanto desafios ainda existem, seja na possível utilização como um produto comercial, especialmente quanto no aumento de escala. Ao mesmo tempo, há a oportunidade de redução de custo, uma vez que há possibilidade de diminuir a quantidade do carbono utilizado sem prejuízo do desempenho.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIYU HARUNA SANI; MUSA AMANABO. Lead: A concise review of its toxicity, mechanism and health effect. GSC Biological and Pharmaceutical Sciences, v. 15, n. 1, p. 055–062, 2021.

ARPINI, B. H. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de nióbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadei. 2016.

ARUN, S. et al. Effect of orange peel derived activated carbon as a negative additive for lead-acid battery under high rate discharge condition. Journal of Energy Storage, v. 34, p. 102225, 1 fev. 2021.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Princípios de Química - 7.ed.: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. [s.l.] Bookman, 2018.

BAGOTSKY, V. S.; SKUNDIN, A. M.; VOLFKOVICH, Y. M. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. 2015.

BUDDE-MEIWES, H. et al. Dynamic charge acceptance of lead–acid batteries: Comparison of methods for conditioning and testing. Journal of Power Sources, v. 207, p. 30–36, 2012.

BURASHNIKOVA, M. M.; ZOTOVA, I. V.; KAZARINOV, I. A. Pb-Ca-Sn-Ba Grid Alloys for Valve-Regulated Lead Acid Batteries. Engineering, v. 05, n. 10, p. 9–15, 2013.

CALÁBEK, M. et al. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes. Journal of Power Sources, v. 158, n. 2, p. 864–867, 25 ago. 2006.

CHEN, Z. W. et al. Unusual Sabatier principle on high entropy alloy catalysts for hydrogen evolution reactions. Nature Communications, v. 15, n. 1, p. 359, 2024.

DE FARIAS, R. F. Synthesis, characterization and thermogravimetric study of zinc and cadmium acetates–polyaniline hybrids. Thermochimica Acta, v. 409, n. 2, p. 121–126, 2004.

DE LIMA, G. A. SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E SUA DOPAGEM COM LANTÂNIO. Florianópolis, 2021.

EBNER, E. et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications. Journal of Power Sources, v. 239, p. 483–489, 2013.

EN 50342-6, 2016. EN 50342-6:2016. Lead-acid starter batteries - Part 6: Batteries for Micro-Cycle Applications . 2016.



FALK, G. DA S. Síntese E Processamento De Pentóxido De Nióbio E Óxidos Mistos De Nióbio E Titânio Nanoparticulados E Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

GANDHI, K. S. Modeling of Effect of Double-Layer Capacitance and Failure of Lead-Acid Batteries in HRPSoC Application. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, n. 11, p. E3092, 2017.

GAO, Z. et al. Niobium- and cobalt-modified dual-source-derived porous carbon with a honeycomb-like stable structure for supercapacitor and hydrogen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 639, p. 33–48, 2023.

GARCHE, J. et al. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles. [s.l.: s.n.].

GARCHE, J.; MOSELEY, P. T.; KARDEN, E. 5 - Lead-acid batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles. Em: SCROSATI, B.; GARCHE, J.; TILLMETZ, W. (Eds.). *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. Woodhead Publishing Series in Energy. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 75–101.

GERISCHER, H. Mechanismus der Elektrolytischen Wasserstoffabscheidung und Adsorptionsenergie von Atomarem Wasserstoff. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, v. 67, n. 7–8, p. 506–527, 1958.

GIREESHKUMAR, B. C. et al. Improving energy storage efficiency through carbon doping of niobium oxide nanomaterials derived from areca husk in redox flow batteries and supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, v. 71, p. 108139, 2023.

GU, J. et al. In-situ synthesis of novel nanostructured Pb@C composites for improving the performance of lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Energy Storage*, v. 33, p. 102082, 1 jan. 2021.

HAN, P. et al. Selective etching of C-N bonds for preparation of porous carbon with ultrahigh specific surface area and superior capacitive performance. *Energy Storage Materials*, v. 24, p. 486–494, 2020.

HU, S. et al. Synthesis and luminescence of nanodiamonds from carbon black. *Materials Science and Engineering: B*, v. 157, n. 1, p. 11–14, 2009.

HUGGINS, ROBERT. AUTHOR. (ROLE)AUT (ROLE)HTTP://ID. LOC. GOV/VOCABULARY/RELATORS/AUT. *Energy Storage Fundamentals, Materials and Applications*. 2nd ed. 20 ed. [s.l.: s.n.].

JHABLI, O. et al. New insights into carbonaceous materials and lead/carbon composites in lead carbon battery. *Journal of Energy Storage*, v. 56, p. 106019, 2022.

JIA, D. et al. Hierarchical porous carbon with ordered straight micro-channels templated by continuous filament glass fiber arrays for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 4, p. 1516 – 1525, 2017.

JIN, H. et al. Unprecedentedly high activity and selectivity for hydrogenation of nitroarenes with single atomic Co<sub>1</sub>-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> sites. *Nat. Commun.*, v. 13, p. 723, 2022.

KARDEN, E.; NAGATA, Y. Future of micro-hybrid automotive applications from an OEM perspective. 2019.

KITA, H.; YE, S.; GAO, Y. Mass transfer effect in hydrogen evolution reaction on Pt single-crystal electrodes in acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 334, n. 1, p. 351–357, 1992.

KUANG, M. et al. Cu, Co-Embedded N-Enriched Mesoporous Carbon for Efficient Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. *Advanced Energy Materials*, v. 7, n. 17, p. 1700193, 2017.

LAURSEN, A. et al. Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot. *Journal of Chemical Education*, v. 89, p. 1595–1599, 2012.

LIMA, L. F. S.; OLUSEGUN, S. J.; MOHALLEM, N. D. S. Niobium pentoxide / silica nanocomposites with hierarchical pore structure as methylene blue and doxycycline adsorbent. *Materials Chemistry and Physics*, v. 308, p. 128234, 2023.

LINDEN, D.; REDDY, T. *Handbook of Batteries*. [s.l.] Mcgraw-hill, 2002.

LIU, C. et al. Surface modification and in situ carbon intercalation of two-dimensional niobium carbide as promising electrode materials for potassium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 431, p. 133838, 2022.

LIU, Y. et al. Fabrication and photovoltaic performance of niobium doped TiO<sub>2</sub> hierarchical microspheres with exposed {001} facets and high specific surface area. *Applied Surface Science*, v. 410, p. 241–248, jul. 2017.

LOPES, F. N. Espectroscopia Raman Aplicada ao Estudo de Pigmentos em Bens Culturais: I - Pinturas Rupestres. [s.l.] Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. São Paulo, 2005., 2005.

LUNA FILHO, G. J. Previsão da autonomia de baterias de chumbo-ácido aplicadas a sistemas híbridos de geração de energia utilizando o método KiBaM. 2017.

MARTHA, S. K.; ELIAS, L. Nanostructured Anode Materials for Batteries (Lithium Ion, Ni-MH, Lead-Acid, and Thermal Batteries). Em: *Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices*. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2019. p. 145–229.

MATTESON, S.; WILLIAMS, E. Residual learning rates in lead-acid batteries: Effects on emerging technologies. *Energy Policy*, v. 85, p. 71–79, 1 out. 2015.

MEDEIROS, F. F. P. et al. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 4, p. 531–538, 2006.

MOSELEY, P. T. Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*, v. 191, n. 1, p. 134–138, 1 jun. 2009.

MOSELEY, P. T.; NELSON, R. F.; HOLLENKAMP, A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology. *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 1, p. 3–10, 2006.

NAKAMURA, K. et al. Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, v. 59, n. 1–2, p. 153–157, 1996.

NARESH, V.; MARTHA, S. K. Carbon Coated SnO<sub>2</sub> as a Negative Electrode Additive for High Performance Lead Acid Batteries and Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, n. 4, p. A551, 2019.

PARFOMAK, P. W. *Energy Storage for Power Grids and Electric Transportation: A Technology Assessment*. 2012.

PARSONS, R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, v. 54, n. 0, p. 1053–1063, 1958.

PAVLOV, D. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. [s.l.: s.n.].

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

QUAINO, P. et al. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, p. 846–854, 2014.

RIBEIRO, JOÃO GABRIEL RODRIGUES. SANTOS, MATHEUS FELIPE DOS. CHAGAS, N. SILVA. O Impacto Causado Ao Meio Ambiente Pelo Descarte Incorreto De Pilhas E Baterias. p. 1–12, 2023.

SALEHI, E.; NADERI, R.; RAMEZANZADEH, B. Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/*Urtica Dioica*. *Applied Surface Science*, v. 396, p. 1499–1514, 2017.

SANTOS, A. L. DOS; et al. Niobium pentoxide as an adsorbent for methylene blue removal: Synthesis, characterization and thermal stability. *Materials Chemistry and Physics*, v. 301, 1 jun. 2023.

SHIOMI, M. et al. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, v. 64, n. 1–2, p. 147–152, 1997.

SMITH, M. J. Improvements in Testing and Performance of Batteries for Automotive Applications. 2018.

SMITH, M. J.; GLADWIN, D. T.; STONE, D. A. Experimental analysis of Dynamic Charge Acceptance test conditions for lead-acid and lithium iron phosphate cells. *Journal of Energy Storage*, v. 12, p. 55–65, 2017.

SMITH, M. J.; GLADWIN, D. T.; STONE, D. A. An analysis of the influence of high-frequency ripple currents on dynamic charge acceptance in lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*, v. 22, p. 27–35, 2019.

THOMMES, M. et al. Fisissorção de gases, com especial referência à avaliação da área superficial e distribuição do tamanho dos poros (Relatório Técnico IUPAC). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TONG, P. et al. Characterization of lead (II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*, v. 286, p. 91–102, 2015.

TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: II. Potentials of zero charge and “electrochemical” work functions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 33, n. 2, p. 351–378, 1971.

TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 39, n. 1, p. 163–184, 1972.

TSURUMAKI, MAUMI. Carbonos no material ativo de baterias chumbo-ácido. 2015.

VITHAL GHULE, A. et al. Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate forming zinc oxide nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, v. 381, n. 3, p. 262–270, 2003.

VOSOUGHIFAR, M. Preparation of nanocrystalline niobium pentoxide with different morphologies via a thermal decomposition route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 1, p. 532–536, 2017.

WANG, F. et al. Phosphorus-doped activated carbon as a promising additive for high performance lead carbon batteries. *RSC Adv.*, v. 7, n. 7, p. 4174–4178, 2017.

WANG, X. et al. Nitrogen-doped redox graphene as a negative electrode additive for lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*, v. 44, p. 103454, 2021.

WANI, A. L.; ARA, A.; USMANI, J. A. Lead toxicity: A review. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 8, n. 2, p. 55–64, 2015.

WU, M. et al. Exploring 2D Energy Storage Materials: Advances in Structure, Synthesis, Optimization Strategies, and Applications for Monovalent and Multivalent Metal-Ion Hybrid Capacitors. *Small*, v. 18, n. 50, 2022.

WULFERT-HOLZMANN, P.; SETTELEIN, J.; GIFFIN, G. A. Influence of the specific surface area of Stöber silica additives on the electrochemical properties of negative electrodes in lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*, v. 34, p. 102193, 2021.

XIANG, J. et al. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*, v. 241, p. 150–158, 1 nov. 2013.

XIANG, J. et al. Enhanced performance of Zn(II)-doped lead-acid batteries with electrochemical active carbon in negative mass. *Journal of Power Sources*, v. 328, p. 8–14, 1 out. 2016.

YANAMANDRA, K.; PINISETTY, D.; GUPTA, N. Impact of carbon additives on lead-acid battery electrodes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 173, p. 113078, 2023.

YANG, C. et al. Tailoring the supercapacitive behaviors of Co/Zn-ZIF derived nanoporous carbon via incorporating transition metal species: A hybrid experimental-computational exploration. *Chemical Engineering Journal*, v. 419, p. 129636, 2021.

YANG, H. et al. Lead Oxide Enveloped in N-Doped Graphene Oxide Composites for Enhanced High-Rate Partial-State-of-Charge Performance of Lead-Acid Battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 9, p. 11408–11413, 4 set. 2018.

YANG, Y. et al. ZnO nanoparticles prepared by thermal decomposition of  $\beta$ -cyclodextrin coated zinc acetate. *Chemical Physics Letters*, v. 373, n. 1, p. 22–27, 2003.

ZHANG, Z. et al. Selective catalytic conversion of Kraft lignin into monoaromatic hydrocarbons over niobium oxide catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 235, p. 107382, 2022.

ZHAO, L. et al. Study of electrochemically active carbon, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as negative additives for valve-regulated lead-acid batteries working under high-rate, partial-state-of-charge conditions. *Journal of Power Sources*, v. 248, p. 1–5, 2014.

ZHU, J. et al. Defective N/S-Codoped 3D Cheese-Like Porous Carbon Nanomaterial toward Efficient Oxygen Reduction and Zn–Air Batteries. *Small*, v. 14, n. 21, 2018.