



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA  
INSTITUTO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Foz do Iguaçu, Paraná

2022.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA  
INSTITUTO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

**PROTOTIPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS  
DE BAIXO CUSTO PARA CARACTERIZAÇÃO, *in-situ*, DE ELETRODOS DE  
BATERIAS: ESTUDOS PRELIMINARES**

DIEGO OSMAR GALEANO ESPINOLA

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Hönnicke

Coorientador: Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso

Coorientador: Fabio Plut

Foz do Iguaçu, Paraná

2022.

**DIEGO OSMAR GALEANO ESPINOLA**

**PROTOTIPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS  
DE BAIXO CUSTO PARA CARACTERIZAÇÃO, *IN-SITU*, DE ELETRODOS DE  
BATERIAS: ESTUDOS PRELIMINARES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa  
de PósGraduação em Física Aplicada da  
Universidade Federal da Integração Latino-  
Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos  
requisitos necessários para obtenção do título de  
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Hönnicke

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de  
Oliveira Basso

Coorientador: Dr. Fabio Plut

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Hönnicke (Orientador)

---

Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya (Membro Externo)

---

Prof. Dr. Edson Massayuki Kakuno (Membro Interno)

Foz do Iguaçu, Paraná

2022.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

G151p

Galeano Espinola, Diego Osmar.

Prototipagem e caracterização de células eletroquímicas de baixo custo para caracterização, in-situ, de eletrodos de baterias: estudos preliminares / Diego Osmar Galeano Espinola. - Foz do Iguaçu, 2022.

80 fls.: il.

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, ILACVN, PPGFISA.

Orientador: Marcelo Gonçalves Hönnicke.

Coorientador: Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso.

Coorientador: Fabio Plut.

1. célula eletroquímica. 2. Raios X - Difração. 3. Microscopia eletrônica. 4. Espectroscopia de raio X. I. Hönnicke, Marcelo Gonçalves. II. Basso, Rodrigo Leonardo de Oliveira. III. Plut, Fabio. IV. Título.

CDU 544.6

## RESUMO

A redução do desempenho das baterias é causada, entre outras coisas, por alterações estruturais permanentes que ocorrem nos eletrodos durante o processo de carga e descarga. A difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais que permite a identificação de fases cristalinas. O grande desafio para analisar células eletroquímicas de baterias é acessar com raios X ao interior da célula. Para estudar a evolução estrutural da superfície ativa dos eletrodos de bateria de chumbo ácido *in-situ*, se propõe uma célula eletroquímica de baixo custo, compatível com um difratômetro de raios X convencional com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Para minimizar a atenuação dos raios X pelo invólucro da célula eletroquímica, foram propostas duas geometrias: i) uma célula cilíndrica vertical de polipropileno com um diâmetro interior de 1,7 mm e uma espessura de parede de 0,5 mm, com um eletrodo de trabalho em forma de disco (Pb) na base e; ii) uma célula retangular tipo U impressa em 3D com uma superfície de eletrodo ativo de  $0,3 \times 1 \text{ mm}^2$  e janelas de polipropileno de 0,05 mm de espessura. Simulações dos difratogramas, incluindo a atenuação (para ambas as geometrias), foram realizadas com intuito de identificar os picos de difração que podem ser detectados em cada uma das células. Os resultados mostraram a possibilidade de detectar picos de difração correspondentes a Pb na superfície ativa do eletrodo de trabalho imerso em ácido sulfúrico (5,35 Molar). As medidas de difração, realizadas periodicamente durante doze semanas, mostram uma redução na intensidade dos picos de Pb, o que pode ser explicado pela formação inicial de uma película amorfa de algumas camadas atômicas devido à redução do campo elétrico durante o crescimento potenciostático. Medidas de difração de raios X em ângulos rasantes e análises de EDS e SEM foram realizadas na célula retangular tipo U em um período de seis semanas e mostram a formação de um filme de sulfato de chumbo cristalino ( $\text{PbSO}_4$ ) e, possivelmente, óxido de chumbo ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ) na superfície do eletrodo de Pb com precipitação/nucleação inicial a partir de 1 hora e, um crescimento posterior dos cristais (com estrutura cristalina ortorrômbica) no restante do tempo. Os resultados mostram a possibilidade do uso dessas células em medidas de caracterização *in-situ* por difração de raios X

**Palavras-chave:** célula eletroquímica de baixo custo, difração de raios X *in-situ*, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva em energia de raios X, bateria chumbo-ácido.

## ABSTRACT

Reduced battery performance is caused, among other things, by permanent structural changes that occur in the electrodes during the charge and discharge processes. X-ray diffraction is a materials characterization technique that allows the identification of crystalline phases. The big challenge for analyzing electrochemical battery cells is to access, with X-rays, the interior of the cell. To study the structural evolution of the lead acid battery electrodes *in-situ*, a low-cost electrochemical cell compatible with a conventional X-ray diffractometer with a CuK $\alpha$  radiation source is proposed. To minimize X-ray attenuation by the electrochemical cell envelope, two geometries were proposed: i) a vertical cylindrical polypropylene cell with an inner diameter of 1,7 mm and a wall thickness of 0,5 mm, with a disk-shaped working electrode (Pb) at the base and; ii) a 3D printed U-type rectangular cell with a 0,3 $\times$ 1 mm<sup>2</sup> active electrode surface and 0,05 mm thick PP windows. Simulated diffractograms including the attenuation for all possible crystalline phases which can be found in the electrode were carried out in order to check the possible detection of the different diffraction peaks. The results showed the possible detection of the Pb diffraction peaks for on the active electrode surface embedded in sulfuric acid solution (5,35 M). Diffraction measurements carried out periodically for twelve months showed a reduction in the intensity of the Pb diffraction peaks, which can be explained by the initial formation of an amorphous film of a few nanolayers due to the reduction of the electric field during potentiostatic growth. Grazing incidence diffraction measurements, EDS and SEM analyses performed on the rectangular U-type cell, over of the time of six weeks, show the formation of a crystalline lead sulfate (PbSO<sub>4</sub>) and, possibly  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, on the Pb electrode surface with initial precipitation/nucleation at 1 hour and further crystal growth (with orthorhombic crystal structure) over the time. The results show the potential use of these cells for *in-situ* X-ray diffraction measurements

**Keywords:** low-cost electrochemical cell, *in-situ* X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, lead-acid battery.

Ào meu pai e em memória da minha mãe e  
minha avó. Aos meus irmãos Monica,  
Giovanni e Alma.

“O primeiro princípio é que você não deve se enganar, e você é a pessoa mais fácil de enganar”

Richard P. Feynman

## Agradecimentos

A Deus pela força para superar as dificuldades enfrentadas durante o mestrado.

A minha família por entender os momentos de ausência para me dedicar a este trabalho. Aos meus irmãos Monica, Giovanni e Alma por sempre me apoiar em todos os meus projetos.

Ao orientador Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Hönnicke, pelos conhecimentos compartilhados, agradeço pela confiança e principalmente pela paciência, cuja dedicação ao ensino e à pesquisa me inspirou para seguir adiante, e a

Ao PPGFISA, por todo o apoio concedido durante o mestrado, incluindo a secretaria do programa. Agradeço também aos professores: Prof. Dr. Eduardo do Carmo, Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate e Prof. Dr. Luciano Calheiros Lapas, ao Prof. Dr. Marcio Goes.

À Fundação Araucária pelo apoio à pesquisa por meio da Bolsa Técnico de Laboratório, sem a qual não seria possível realizar o projeto.

Aos meu coorientadores e amigos o Prof. Dr. Rodrigo Basso, por todo apoio proporcionado na realização dos ensaios de microscopia eletrônica por varredura – MEV, ao Dr. Fabio Plut, e aos pesquisadores Adalberto Tavares Júnior, e Rodrigo Palmer pesquisadores do Projeto de Baterias Industriais do FPTI por compartilhar o seu conhecimento na área e permitir o uso do laboratório.

Aos meus amigos Victor e Angel do Laboratório de Hidrogênio do PTI, pelo constante apoio e colaboração para realizar as pesquisas.

Aos amigos e colegas do mestrado, Matheus, Nathalie, Sandy, Débora, Mônica, e Lara. Pelas incontáveis horas de estudo e apoio moral durante o programa.

Aos meus amigos de sempre, Franciso, Eligio, Jorge, Walter e Maida pelo apoio e motivação para crescer sempre.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | <b>17</b> |
| 2.1. Células eletroquímicas .....  | 17        |
| 2.2. Baterias de chumbo ácido .....  | 18        |
| 2.2.1. Eletrodo negativo .....   | 19        |
| 2.2.2. Eletrodo positivo .....   | 20        |
| 2.2.3. Eletrólito.....   | 21        |
| 2.3. Difração de raios X para caracterização de eletrodos de baterias .....                                  | 22        |
| 2.3.1. Geometria Bragg-Brentano .....  | 23        |
| 2.3.2. Geometria de difração de raios X por incidência rasante.....  | 24        |
| 2.3.3. Medidas de difração de raios X ex-situ em células de baterias .....                                   | 24        |
| 2.3.4. Medidas de difração de raios X in-situ .....  | 25        |
| 2.4. Outras técnicas de caracterização de eletrodos de baterias .....  | 26        |
| <b>3. PROJETO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS DE BAIXO CUSTO –</b> .....  | <b>28</b> |
| 3.1. Apresentação e conceito do problema e geometrias .....  | 28        |
| 3.1.1. Célula cilíndrica .....   | 28        |
| 3.1.2. Célula retangular tipo U .....  | 29        |
| 3.2. Cálculos das intensidades difratadas pelas células eletroquímicas.....                                  | 30        |
| 3.2.1. Atenuação do raios X para a Célula cilíndrica .....   | 35        |
| 3.2.2. Célula tipo U (impressão 3D).....   | 42        |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | <b>45</b> |
| 4.1. Montagem das células eletroquímicas de baixo custo .....  | 45        |
| 4.1.1. Célula cilíndrica .....   | 45        |
| 4.1.2. Célula retangular tipo U (impressão 3D).....  | 51        |
| 4.2.3. Calibração e testes de potenciostato de baixo custo.....  | 54        |
| 4.2. Difração de raios X <i>in-situ</i> .....  | 56        |
| 4.2.1 Medidas theta-2theta .....   | 59        |
| 4.2.2 Medidas de difração de raios X por incidência rasante .....  | 59        |
| 4.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia dispersiva de emissão de raios X (EDS) ..... | 61        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....   | <b>62</b> |
| 5.1 Medidas Célula Cilíndrica .....  | 62        |
| 5.2 Medidas célula tipo U.....   | 67        |
| <b>6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....  | <b>75</b> |
| <b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....   | <b>76</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM: Microscopia de Força Atômica

CE: Contra-eletrodo

CXRO: (*Center of X Ray Optics*) Centro de Ótica de raios X

DS: Fendas de Divergência

EDS: Espectroscopia Energia dispersiva de raios X

GIXRD: Difração de raios X por incidência Rasante

IR: Espectroscopia infravermelho

IXS: Espalhamento inelástico de raios X

keV: quilo elétron-Volt

NMR: Resonância Magnética Nuclear

PLA: Polímero Poliacido Láctico

PP: Polipropileno

RE: Eletrodo de Referência

RS: Fendas de Recepção

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

WE: Eletrodo de Trabalho

XPD: Difração de policristais

XRD: Difração de raios X

XRF: Fluorescência de raios X

Et. al. :E outros

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO (BODE, 1977) .....   | 19 |
| FIGURA 2: GEOMETRIA DE FOCALIZAÇÃO ONDE F REPRESENTA A FONTE DE RADIAÇÃO, S REPRESENTA A POSIÇÃO DE DETECÇÃO DE SINAL E AB REPRESENTA A POSIÇÃO DA AMOSTRA (CULLITY, 1956). ....   | 23 |
| FIGURA 3: ESQUEMA DA FOCALIZAÇÃO PARA A GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008).....   | 24 |
| FIGURA 4: GEOMETRIA DE CÉLULA COM JANELA DE GRAFITE EM FORMA DE DOMO (SHEN ET AL., 2014) .....   | 25 |
| FIGURA 5: ANÁLISE DE RIETVELD PARA O ELETRODO APÓS 5 CICLOS (CLANCY ET AL., 2015). ....  | 26 |
| FIGURA 6: A) CANETA ESFEROGRÁFICA DESMONTADA MOSTRANDO NO CÍRCULO TRACEJADO A REGIÃO RETIRADA PARA MONTAGEM DO ENVÓLUCRO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE BAIXO CUSTO, A PARTIR DO TUBO INTERNO DE UMA CANETA ESFEROGRÁFICA. ....  | 29 |
| FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DESENHO DA CÉLULA RETANGULAR TIPO U, COMPARTES IMPRESSAS EM 3D .....  | 30 |
| FIGURA 8: PADRÕES DE DIFRAÇÃO COM FONTE CUKA CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS DE UMA BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO: PB E PBO .....   | 32 |
| FIGURA 9: PADRÕES DE DIFRAÇÃO COM FONTE CUKA CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS DE UMA BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO: PBO <sub>2</sub> E BPBO <sub>2</sub> .....   | 33 |
| FIGURA 10: PADRÕES DE DIFRAÇÃO COM FONTE CUKA CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS DE UMA BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO: PB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> E PBSO <sub>4</sub> .....  | 34 |
| FIGURA 11: PADRÕES DE DIFRAÇÃO COM FONTE CUKA CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS DE UMA BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO: PB <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....  | 35 |
| FIGURA 12: VISTA SUPERIOR DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA CÉLULA CILÍNDRICA ATRAVESSADA PELO FEIXE DE RAIOS X. ....  | 36 |
| FIGURA 13: PERFIS TRANSVERSAIS DA INTENSIDADE TRANSMITIDA EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DE CHEGADA DO FEIXE INCIDENTE DE RAIOS X NA CÉLULA PARA CUKA (LINHA CONTÍNUA, EM VERMELHO) E MOKA (LINHA TRACEJADA PRETA). ....   | 38 |
| FIGURA 14: A) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO DO CHUMBO (PB) COM RADIAÇÃO CU-KA, SEM ATENUAÇÃO (LINHAS PONTILHADAS PRETAS) E COM ATENUAÇÃO (LINHA CONTINUA VERMELHA). B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO CU-KA PARA O PBSO <sub>4</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO. C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO CU-KA PARA O A-PBO <sub>2</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO.....                                | 40 |
| FIGURA 15: A) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO DO CHUMBO (PB) COM RADIAÇÃO MO-KA, SEM ATENUAÇÃO (LINHAS PONTILHADAS PRETAS) E COM ATENUAÇÃO (LINHA CONTINUA VERMELHA). B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO MO-KA PARA O PBSO <sub>4</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO. C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO MO-KA PARA O A-PBO <sub>2</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO.....                                | 41 |
| FIGURA 16: A) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO PARA CÉLULA RETANGULAR TIPO U DO CHUMBO (PB) COM RADIAÇÃO CU-KA, SEM ATENUAÇÃO (LINHAS PONTILHADAS PRETAS) E COM ATENUAÇÃO (LINHA CONTINUA VERMELHA). B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO CU-KA PARA O PBSO <sub>4</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO. C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO MO-KA PARA O A-PBO <sub>2</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO ..... | 43 |
| FIGURA 17: A) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO PARA CÉLULA TIPO U DO CHUMBO (PB) COM RADIAÇÃO MO-KA, SEM ATENUAÇÃO (LINHAS PONTILHADAS PRETAS) E COM ATENUAÇÃO (LINHA CONTINUA VERMELHA). B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO CU-KA PARA O PBSO <sub>4</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO. C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO COM RADIAÇÃO MO-KA PARA O A-PBO <sub>2</sub> COM E SEM ATENUAÇÃO .....            | 44 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 18: PRIMEIRO PROTÓTIPO DE CÉLULA CILÍNDRICA: TUBO DE PP COM DIÂMETRO INTERNO DE 3,6MM E ESPESSURA DA PAREDE DE ~ 1,25 MM. ....  | 46 |
| FIGURA 19: (A) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA LÂMINA DE PB CUKA.( B)DIFRAÇÃO DE RAIOS X CUKA DO PB DENTRO DA CÉLULA CILINDRICA COM E SEM ÁGUA. LINHA CONTINUA PRETA CORRESPONDE A DIFRAÇÃO DO PB DENTRO DA CÉLULA SEM ÁGUA, E A LINHA VERMELHA É A DIFRAÇÃO DO PB SUBMERSO EM ÁGUA. ....  | 47 |
| FIGURA 20: TUBO DE CANETA COM DIÂMETRO INTERNO DE 1,7 MM.....  | 48 |
| FIGURA 21: (A)DIFRAÇÃO COMPARATIVA DO PERFIL DE PP (LINHA VERMELHA) E DA CÉLULA MONTADA SEM ELETRÓLITO (LINHA PRETA) (B) DIFRAÇÃO COMPARATIVA DO PERFIL DE PP (LINHA VERMELHA) E DA CÉLULA MONTADA COM ELETRÓLITO (LINHA PRETA).....   | 49 |
| FIGURA 22: CÉLULAS CILÍNDRICAS COM DIÂMETRO EXTERNO DE 2.7 MM PREPARADAS SEM ELETRÓLITO.....   | 50 |
| FIGURA 23: DESENHO PARA IMPRESSÃO 3D DA CÉLULA RETANGULAR TIPO U .....   | 51 |
| FIGURA 24: A) IMPRESORA TEC3D UTILIZADA. B) ESTRUTURA DA CÉLULA TIPO U IMPRESSA EM PLA....   | 51 |
| FIGURA 25: MONTAGEM DA CÉLULA RETANGULAR TIPO U. A) PRENSA TÉRMICO PARA SELAR A CÉLULA. B) CÉLULA MONTADA E PRONTA PARA COLOCAR NO DIFRATÔMETRO. ....  | 52 |
| FIGURA 26: COMPONENTES PRINCIPAIS DA CÉLULA RETANGULAR TIPO U MONTADA SOBRE O ESTÁGIO DE PORTA-AMOSTRAS DE 5 EIXOS (CHI-PHI-X-Y-Z).....  | 53 |
| FIGURA 27: MULTÍMETRO DIGITAL ADAPTADO NO INTERIOR DO DIFRATÔMETRO COM INTUITO DE MOSTRAR A POSSIBILIDADE DE REALIZAÇÃO MEDIDAS ELÉTRICAS CONCOMITANTEMENTE AS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X IN SITU. ....  | 54 |
| FIGURA 28: (A) COMPONENTES DO POTENCIOSTATO DE BAIXO CUSTO. (B) CHIP PROGRAMÁVEL PSOC CYPRESS SEMICONDUCTOR .....  | 55 |
| FIGURA 29: INTERFACE GRÁFICA DO SOFTWARE DE MEDIÇÃO DO POTENCIOSTATO (LOPIN; LOPIN, 2018).....   | 56 |
| FIGURA 30: A) DIFRATÔMETRO MULTIUSO EMPYREAM. (B) ESTÁGIO PORTA-AMOSTRAS ESTÁGIO DE PORTA-AMOSTRAS DE 5 EIXOS (CHI-PHI-X-Y-Z).....   | 56 |
| FIGURA 31: DETECTOR DE CONTAGEM DE FOTONS PIXEL 3D. ....   | 57 |
| FIGURA 32: PRÉ-FIXO XY DE FENDAS AJUSTÁVEIS USADO NAS MEDIDAS DAS CÉLULAS CILINDRICAS. (B) PRÉ-FIXO MONTADO NO DIFRATÔMETRO. ....  | 57 |
| FIGURA 33: VISTA EM 2D DO SINAL RECEBIDO PELO DETECTOR EM TEMPO REAL NO SOFTWARE DATA COLLECTOR. UTILIZADO PARA REALIZAR AS MEDIÇÕES NO DIFRATÔMETRO. A IMAGEM SE MOSTRA SEGMENTADA, POIS É UMA PROJEÇÃO DA FENDA SOLLER COLOCADA IMEDIATAMENTE ANTES DO DETECTOR COM VISTAS A MELHORAR A RESOLUÇÃO ANGULAR DO DIFRATOGRAMA.....                   | 58 |
| FIGURA 34: MEDIDA DE DIFRAÇÃO THETA-2THETA NA GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO. (I) TUBO DE RAIOS X, (II) ESTÁGIO DE PORTA -AMOSTRAS DE 5 EIXOS (CHI-PHI-X-Y-Z), (III) LOCALIZAÇÃO DO DETECTOR E, (IV) FENDA SOLLER.....   | 59 |
| FIGURA 35: (A) GEOMETRIA PARA MEDIDA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ÂNGULO RASANTE. (B) FENDAS UTILIZADAS NA INCIDÊNCIA.....  | 60 |
| FIGURA 36: (A) MICROSCÓPIO ZEISS EVO MA10 DISPONÍVEL NO LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA UNILA. (B) ELETRODOS DE 7 CÉLULAS CILÍNDRICAS, MONTADOS NOS SUPORTES PARA INSERÇÃO NO MICROSCÓPIO PARA ANÁLISE. (C) ELETRODOS DES 6 CÉLULAS RETANGULARES TIPO U JÁ FIXADOS NO CARROSSEL DO MICROSCÓPIO PARA INSERÇÃO DENTRO DA CÂMARA DO SEM..... | 62 |
| FIGURA 37: MEDIDAS DE XRD EM GEOMETRIA THETA-2THETA CONTINUAS REALIZADAS IN SITU DURANTE 12 SEMANAS. AS MEDIDAS FORAM REALIZADAS CONTINUAMENTE A CADA HORA POR 12 SEMANAS. DE BAIXO PARA CIMA SE TÊM AS MEDIDAS REALIZADAS APÓS 1 DIA, ATÉ 12 SEMANAS. ....  | 63 |
| FIGURA 38: A) VARIAÇÃO DA INTENSIDADE RELATIVA DO PICO (111) DO PB NO TEMPO. B) ESPESSURA APROXIMADA DO FILME DE SULFATO DE CHUMBO CALCULADO A PARTIR DA REDUÇÃO DA INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO NO TEMPO .....   | 65 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 39: IMAGENS OBTIDAS COM MEV PARA O ELETRODO DE PB DAS CÉLULAS CILÍNDRICAS DE 1H (A) ATÉ 12 SEMANAS (F) .....   | 66 |
| FIGURA 40: RESULTADO DA ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DO ELETRODO DE PB DA CÉLULA CILÍNDRICA APÓS 6 SEMANAS. ....  | 67 |
| FIGURA 41: MEDIDAS DE GIXRD PARA DIFERENTES TEMPOS DAS CÉLULAS RETANGULARES TIPO U. EM ORDEM CRESCENTE, A PARTIR DA INFERIOR DE UMA HORA 1H ATÉ A ÚLTIMA DE 3 SEMANAS (3S) .....                                    | 68 |
| FIGURA 42: MEDIDAS GIXRD DE CÉLULA TIPO U APÓS 1H (AZUL INFERIOR), EM COMPARAÇÃO COM A MEDIDA DA CÉLULA DE APÓS 3 SEMANAS (VERMELHA SUPERIOR). ....   | 69 |
| FIGURA 43: COMPARAÇÃO DO GIXRD DA MEDIDA DE 3 SEMANAS COM OS PADRÕES CALCULADOS PARA O PB (AZUL) , P <sub>BSO4</sub> (VERMELHO) E A -P <sub>BO2</sub> (PÚRPURA) .....   | 70 |
| FIGURA 44: ALGUMAS IMAGENS OBTIDAS POR SEM DO ELETRODO PB NA CÉLULA RETANGULAR TIPO U PARA DIFERENTES TEMPOS. ....  | 71 |
| FIGURA 45: RESULTADO DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DE UMA DAS CÉLULAS TIPO U. ....  | 72 |
| FIGURA 46: MEDIDA DE PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELETRODO (PB) DE CÉLULA SUBMERGIDA POR MAIS DE UM ANO, COMPARADA COM OS PADRÕES DE DIFRAÇÃO CALCULADOS PARA PB, P <sub>BSO4</sub> E A-P <sub>BO2</sub> .....             | 73 |
| FIGURA 47: ANÁLISE DA MEDIDA GIXRD DA CÉLULA COM MAIS DE UM ANO NO HIGHSCOREPLUS, AS LINHAS VERDES CORRESPONDEM AO SULFATO DE CHUMBO COM A ETIQUETA ANGLSITE, E AS LINHAS AZUIS CORRESPONDEM AO CHUMBO (LEAD) ..... | 74 |

## **LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1: PARÂMETROS DE REDE PARA O CÁLCULO DAS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS DA BATERIA (ANTAO; M, 2012; EVARESTOV; VERYAZOV, 1991). ..... | 31 |
|--|----|

## 1. INTRODUÇÃO

O desempenho de uma bateria, assim como sua vida útil, são características que precisam ser melhoradas constantemente para satisfazer a crescente demanda de forma mais eficiente, contribuindo também para a redução dos resíduos. (NELSON et al., 2012; XIE et al., 2021).

A redução no desempenho das baterias é causada pelas mudanças estruturais irreversíveis dos materiais dos eletrodos durante o processo de carga e descarga. Por isso, para melhorar as baterias existentes, ou desenvolver novos materiais com melhor desempenho se requer um profundo entendimento das propriedades estruturais de seus eletrodos em condições de operação da bateria (MORCLETTE et al., 2002; SHEN et al., 2014).

A utilização de células eletroquímicas é a base para o estudo de diferentes tipos de eletrodos e suas respectivas reações com o eletrólito dentro das baterias. Neste sentido, estudos de caracterização *in-situ* e *in-operando* em células eletroquímicas com técnicas de espectroscopia: fluorescência de raios X (XRF) e espalhamento inelástico de raios X (IXS) e difração de raios X por policristais (XPD) têm sido amplamente utilizadas (THURSTON et al., 1996; SHEN et al., 2014; LUO et al., 2016). De forma geral, medidas de espectroscopia e difração de raios X *in-situ* e *in-operando* em células eletroquímicas, precisam uma alta penetração do feixe de raios X, isto é, requerem raios X de alta energia. Também, a maioria dos estudos têm sido feita em síncrotrons, em especial pela alto fluxo de fótons disponíveis nesses equipamentos, o que facilita a caracterização *in-situ* e *in-operando* com maior resolução temporal. Contudo, nos síncrotrons a possibilidade de uso constante é limitada (SHEN et al., 2014; JERVIS et al., 2016). Os estudos mais recentes se concentram em células de íons de lítio com diferentes desenhos dependendo do tipo de medida e da energia de raios X utilizada (BAK et al., 2018; LIANG et al., 2021).

Neste trabalho, propomos a construção de células eletroquímicas simples e de baixo custo, para medidas de XPD *in-situ* em qualquer difratômetro comercial tipo theta-theta e utilizando tubo de Cobre (Cu) também de uso mais comum nos difratômetros e que opera em baixas energias ( $\sim 8,04$  keV -  $\text{CuK}\alpha$ ). As células foram projetadas de modo a obter medidas na superfície do eletrodo que está em contacto direto com o eletrólito. O chumbo (Pb) foi escolhido como eletrodo e uma solução aquosa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentração molar de 5,35 mol) foi utilizada como eletrólito, porém as células podem ser montadas com quaisquer outros eletrodos e eletrólitos. O Pb e a solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram escolhidos porque são fáceis de encontrar e ambos são componentes de baterias de chumbo-ácido (EKLER, 1964; ALDAZABAL, 1969).

Mesmo sendo propostas há mais de 150 anos, as baterias de chumbo-ácido ainda possuem grande interesse de uso e otimização (HONG et al., 2014; GANDHI, 2020), especialmente para a indústria automotiva e para o armazenamento de energia solar fotovoltaica. Uma vez que o Pb é coletor e eletrodo negativo nas baterias de chumbo-ácido, a análise do processo de reação *in-situ* na interface Pb -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é importante. Além disso, imagens *ex-situ* de microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy- SEM) e de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas nas superfícies dos eletrodos de chumbo a fim de caracterizar os componentes que permanecem na superfície, em diferentes tempos de reação, e correlacionar os mesmos com as medidas de XPD *in-situ*.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Células eletroquímicas

Ao falar sobre células eletroquímicas, primeiramente precisamos definir alguns conceitos próprios da eletroquímica (ZOSKI, 2007):

- **Anodo:** Eletrodo onde acontece a oxidação.
- **Cátodo:** Eletrodo onde acontece a redução
- **Eletrodo:** condutor ou semicondutor elétrico onde ocorre a transferência de elétrons em uma célula eletroquímica.
- **Eletrodo de trabalho (WE):** Eletrodo onde o processo de óxido-redução ocorre. Tipicamente são os cátodos.
- **Eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (CE):** Eletrodo que ajuda a passar a corrente que flui através da célula; a corrente passa pelo eletrodo de trabalho (WE) e pelo CE. Nenhum processo de interesse acontece na superfície do CE.
- **Eletrodo de referência (RE):** Eletrodo que mantém um potencial constante sob as condições experimentais variantes.
- **Interface:** Em uma célula eletroquímica, representa a localização onde duas fases distintas estão em contato: sólido/líquido (eletrodo/solução), dois líquidos de diferentes concentrações e/ou composição.
- **Oxidação:** Processo onde uma substância química perde um ou mais elétrons.
- **Redução:** Processo onde uma substância química ganha um ou mais elétrons.
- **Potencial da célula [E (V)]:** Soma dos potenciais elétricos dentro de uma célula eletroquímica, incluindo todos os processos de óxido-redução.

Uma célula eletroquímica simples consiste de dois eletrodos feitos materiais diferentes imersos em um eletrólito. Os eletrodos são placas metálicas condutoras ou grelhas cobertas dos materiais ativos; o oxidante está presente em um eletrodo, e o redutor no outro. A célula eletroquímica é um dispositivo que produz uma corrente elétrica a

partir de uma reação espontânea de óxido-redução. Em reações deste tipo, o redutor sendo oxidado libera elétrons enquanto que o oxidante sendo reduzido aceita elétrons.

A energia elétrica produzida em uma célula eletroquímica depende da diferença entre os potenciais dos dois eletrodos e do eletrólito onde são submergidos. As células eletroquímicas podem ser classificadas em dois sub-grupos: i) células galvânicas e; ii) células eletrolíticas. Células galvânicas são aquelas cujas reações são espontâneas (energia livre  $\Delta G < 0$ ) quando os eletrodos são conectados por um circuito condutor. Células eletrolíticas requerem a aplicação de um potencial superior ao seu potencial de circuito aberto para conduzir um processo eletroquímico, isto é, uma reação não espontânea ( $\Delta G \geq 0$ ) (ZOSKI, 2007).

## **2.2. Baterias de chumbo ácido**

As baterias de chumbo-ácido, tiveram seu primeiro desenvolvimento no século XIX. A primeira bateria de chumbo-ácido com elevada capacidade e, tecnologicamente simples, aparece no início da década de 1880. Esta bateria rapidamente foi utilizada em diferentes aplicações, desde carros elétricos leves até submarinos movidos a baterias de chumbo-ácido (PAVLOV, 2011).

Uma bateria de chumbo-ácido é formada pela combinação de eletrodos de Pb/PbSO<sub>4</sub> e PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> submersos em uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como observado na . Esta célula galvânica aproveita as reações de oxidação do chumbo ( $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$ ) e da redução do dióxido de chumbo ( $Pb^{4+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{2+}$ ) (JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015). Ao submergir os eletrodos de Pb e PbO<sub>2</sub> na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, é formado sulfato de chumbo (PbSO<sub>4</sub>) em ambos eletrodos.

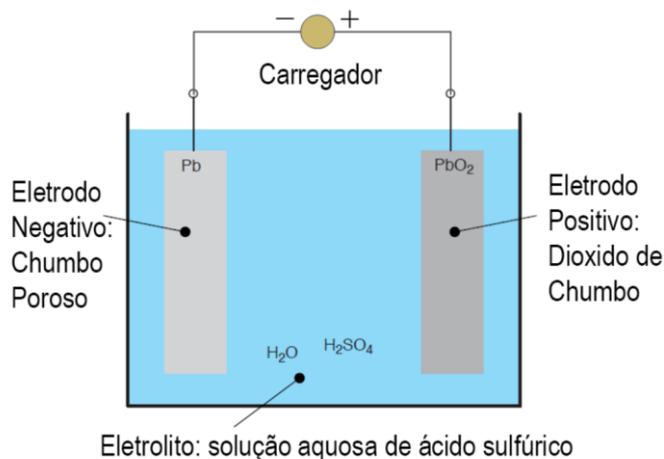
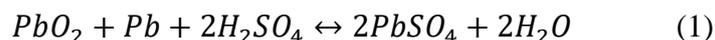


Figura 1: Diagrama esquemático de uma bateria de chumbo-ácido (BODE, 1977)

A reação química global que descreve o comportamento de uma bateria de chumbo ácido por ser descrita por:



O eletrodo de Pb/PbSO<sub>4</sub> (eletrodo negativo) possui um elevado potencial de equilíbrio negativo, e o eletrodo de PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> (eletrodo positivo) um elevado potencial de equilíbrio positivo. Esta diferença de potencial produz uma das maiores forças eletromotrizes entre células eletroquímicas em solução aquosa. Outros aspectos que tornam interessante esta célula/bateria são a elevada condutividade eletrônica do PbO<sub>2</sub> e a reversibilidade do processo eletroquímico (PAVLOV, 2011).

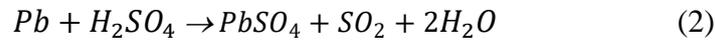
PbO<sub>2</sub> e PbSO<sub>4</sub> são mantidos na superfície do eletrodo pela ligeira solubilidade destes compostos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Assim, a estrutura do eletrodo se mantém inalterada durante o descarregamento e carregamento da bateria, favorecendo um elevado número de ciclagens (BULLOCK, 1994).

Nesta trabalho analisaremos em detalhe, exclusivamente, o eletrodo negativo (Pb).

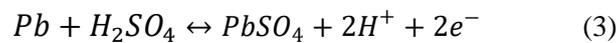
### 2.2.1. Eletrodo negativo

O eletrodo negativo (ou ânodo) é um dos componentes chaves na bateria de chumbo-ácido. Na bateria, geralmente é composto de um filme de chumbo (Pb - massa

ativa) depositado sobre uma grade também de chumbo (que serve de suporte para a massa ativa). Quando imerso em solução aquosa de ácido sulfúrico (eletrólito) e, em condições de potencial de circuito aberto, ou seja, nem em carga, nem em descarga, o chumbo reage com ácido sulfúrico da seguinte forma:



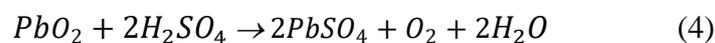
Por outro lado, na condição de carga, o chumbo reage com o íon de sulfato do eletrólito para formar sulfato de chumbo. Na reação de descarga acontece o contrário, isto é, a redução do  $PbSO_4$  para  $Pb$  (BULLOCK, 1994) :



Em uma bateria comercial de chumbo-ácido, o eletrodo negativo está composto de chumbo esponjoso, preparado a partir de ácido sulfúrico e pó de chumbo. A composição, estrutura, morfologia e desenho do material ativo negativo afeta significativamente a performance da bateria de sulfato de chumbo. Ainda, podem ser utilizados aditivos de, por exemplo, sulfato de bário ( $PbSO_4$ ) e carbono (C) para evitar a degradação da porosidade do eletrodo. Estes aditivos são conhecidos também como expansores (NGUYEN, 2009).

### 2.2.2. Eletrodo positivo

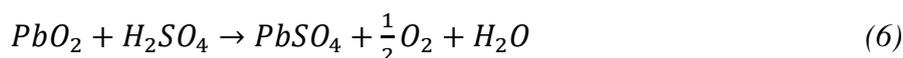
O eletrodo positivo normalmente está composto de uma grade de  $Pb$  (que, assim como no eletrodo negativo, serve de suporte para a massa ativa e, aqui também como coletor de corrente) coberta por um filme de  $PbO_2$  (massa ativa). Quando imerso em solução aquosa de ácido sulfúrico (eletrólito) e, em condições de potencial de circuito aberto, ou seja nem em carga, nem em descarga, o óxido chumbo reage com ácido sulfúrico da seguinte forma:



Por outro lado, a reação durante o processo de carregamento e descarregamento do eletrodo positivo submerso em solução aquosa de  $H_2SO_4$ , pode ser representada como segue (PAVLOV, 2011):



Reações adicionais podem ocorrer no eletrodo positivo. Processos de autodescarga podem consumir  $PbO_2$  e  $Pb$  através das seguintes reações:



Ambos processos ocorrem apenas para altas taxas de reação, sendo, em geral, desprezíveis nas baterias de chumbo ácido (JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015)

### 2.2.3. Eletrólito

O eletrólito é considerado como um dos materiais ativos da bateria, consiste em um líquido condutor iônico nos quais os eletrodos positivo e negativo são imersos. A função principal do eletrólito é servir de caminho para o fluxo de cargas de um eletrodo a outro, mantendo o balanço de cargas na reação de óxido-redução (PAVLOV, 2011).

Como já mencionado nas duas últimas sub-seções, nas baterias de chumbo-ácido o eletrólito usado é, principalmente, o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em solução aquosa ou em gel. A solução de ácido sulfúrico afeta diretamente a performance da bateria. O ácido sulfúrico é solúvel em água, é um líquido claro, incolor e inodoro (JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015).

O elevado nível de oxidação do ácido sulfúrico concentrado se deve ao sulfato hexavalente presente na molécula de  $H_2SO_4$  (o maior estado de valência do enxofre). O íon sulfato, produzido pela dissociação do ácido sulfúrico, desempenha um papel crucial

no processo de carga e descarga da bateria de chumbo-ácido (JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015). Durante o processo de carga, no eletrodo negativo, o sulfato de chumbo, que já está revestindo o eletrodo, em função da reação com o eletrólito) será reduzido para Pb e  $\text{SO}_4^{2-}$ , que entram na solução eletrolítica. Simultaneamente, o sulfato de chumbo (que já está revestindo o eletrodo positivo em função da reação com o eletrólito) será oxidado para  $\text{PbO}_2$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , que também entram na solução. Processos opostos ocorrem durante a descarga (PAVLOV, 2011). Uma reação adicional que pode ocorrer no eletrólito, é a produção de oxigênio gasoso, a partir da oxidação da  $\text{H}_2\text{O}$ , quando a bateria é carregada ou sobrecarregada. O processo é conhecido como ciclo fechado de oxigênio que, em geral, não afeta significativamente a reação química da célula. Porém, se a taxa de oxigênio produzida exceder um certo limite durante a sobrecarga da bateria, pode causar um aumento de pressão (NELSON, 2001). Problema que pode ser resolvido pela utilização de uma válvula de escape que abre e libera o excesso de gás (JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015)

### **2.3. Difração de raios X para caracterização de eletrodos de baterias**

A difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais amplamente utilizada em diferentes áreas da ciência, porque permite identificar a estrutura cristalina presente em determinadas amostras. Os estudos de eletrodos de baterias por difração de raios X encontrados na literatura são feitos, geralmente, pela medida da difração na superfície oposta à superfície de contato com o eletrólito e usando altas energias. O grande desafio é conseguir acessar com raios X o interior da célula eletroquímica, em especial as interfaces eletrodo-eletrólito, isto é, o feixe deve atravessar o eletrólito.

Caracterizar os produtos da reação química nos eletrodos é importante para entender os mecanismos de óxido-redução. Nesta sub-seção, vamos fazer uma breve introdução das geometrias mais comuns de difração de raios X que utilizamos neste trabalho, seguidas de uma revisão das formas de medidas de difração de raios X *ex-situ*,

*in-situ* e *in-operando* comumente utilizadas na caracterização de eletrodos de diferentes células eletroquímicas.

### 2.3.1. Geometria Bragg-Brentano

Esta geometria é o arranjo mais simples para os três componentes principais da medida: a fonte raios X, a amostra e o detector. A geometria aproveita focalização do feixe difratado no círculo goniométrico (Figura 2). Pelo teorema geométrico, todos os ângulos inscritos em um círculo com o mesmo arco SF ( $\alpha$ ) são iguais entre si e iguais à metade do ângulo subtendido no centro do mesmo arco ( $2\alpha$ ).

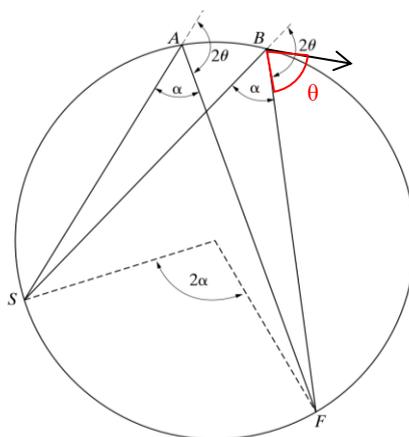


Figura 2: Geometria de focalização onde F representa a fonte de radiação, S representa a posição de detecção de sinal e AB representa a posição da amostra (CULLITY, 1956).

Dessa forma, a fonte de raios X é colocada em um braço móvel de um goniômetro (posição S, na Figura 2), fazendo com que o feixe de raios X atinja a amostra (posição A e/ou B, na Figura 2) com um ângulo  $\theta$  em relação à sua superfície. A amostra, por sua vez, difrata o feixe em direção ao detector situado no outro braço móvel do goniômetro (posição F, na Figura 2) situado, angularmente, à um ângulo  $2\theta$  em relação ao feixe incidente.

Para que o feixe possa ser focalizado, a curvatura da amostra deve coincidir com os círculos de focalização da Figura 3.b. Porém, na prática não é simples realizar a preparação de amostras com superfície curva. Utilizam-se amostras com superfície plana, que pode causar um alargamento do feixe de difratado que chega no ponto D e deslocar ligeiramente a linha de difração para ângulos menores. Estes dois efeitos podem ser minimizados reduzindo a divergência do feixe incidente (CULLITY, 1956).

Na Figura 3.a se observa a geometria de focalização com o círculo do goniômetro e os círculos de focalização. E na Figura 3.b a geometria Bragg-Brentano, a modificação

da primeira para amostras planas (horizontais). Onde F indica a posição da fonte de raios X, DS são as fendas de divergência (*Divergence Slit*) e RS são as fendas de recepção (*Receiving Slit*), a posição do detector está indicada pela letra D (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008).

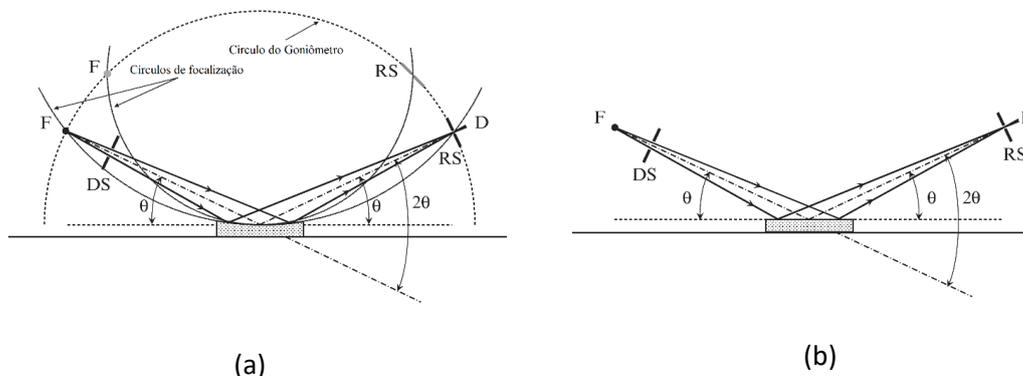


Figura 3: Esquema da focalização para a geometria Bragg-Brentano (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008)

### 2.3.2. Geometria de difração de raios X por incidência rasante.

O princípio da difração de raios X por incidência rasante ou GIXRD está em iluminar uma maior área superficial da amostra com vistas a aumentar o volume difratado da mesma, em especial quando se tratam de filmes muito finos (sub-micrometros). A geometria consiste em usar um ângulo de incidência reduzido fixo ( $\alpha_i < 10^\circ$ ), com a detecção feita com varredura angular em  $2\theta$ . As medidas de GIXRD podem fornecer informação detalhada sobre a espessura de filmes finos e/ou multicamadas (TURKOVIC, 2008)

### 2.3.3. Medidas de difração de raios X ex-situ em células de baterias

De forma geral, medidas *ex-situ* são aquelas que requerem transportar uma determinada amostra desde a localização de operação para outro local diferente onde alguma medida será realizada. São caracterizadas por sua menor complexidade, em especial na caracterização de células eletroquímicas, uma vez que não é necessário projetar e/ou adquirir um porta-amostras e/ou invólucro, necessários para realizar a caracterização *in-situ*.

### 2.3.4. Medidas de difração de raios X *in-situ*

As medidas *in-situ*, são aquelas realizadas sem necessidade de transportar uma dada amostra até o equipamento de medição. Para o caso de difração de raios X, em especial para caracterização de células eletroquímicas, a amostra é montada em em um invólucro, que possibilite o uso de diferentes eletrodos, eletrólito e conexões para medidas elétricas (célula eletroquímica dedicada), que seja compatível com a geometria do equipamento (difratômetro).

A maioria das células eletroquímicas propostas para medidas *in-situ* foram projetadas para estudar baterias de íon-Lítio (CHIANELLI; SCANLON; RAO, 1978; BAUDAIS; DAHN, 1993; AMATUCCI; TARASCON; KLEIN, 1996; TARASCON et al., 1996; ROBERTS; STEWART, 2004). Com diferentes geometrias e utilizando diferentes materiais como envólucros da célula, assim como do nível de energia do raio X. Mais recentemente (SHEN et al., 2014) apresentaram uma célula em formato *coin-cell* (Figura 4) com janela de grafite (muito mais barato que Berilho), que permite o estudo do ânodo e do cátodo de baterias de íon-Lítio com um difratômetro convencional.

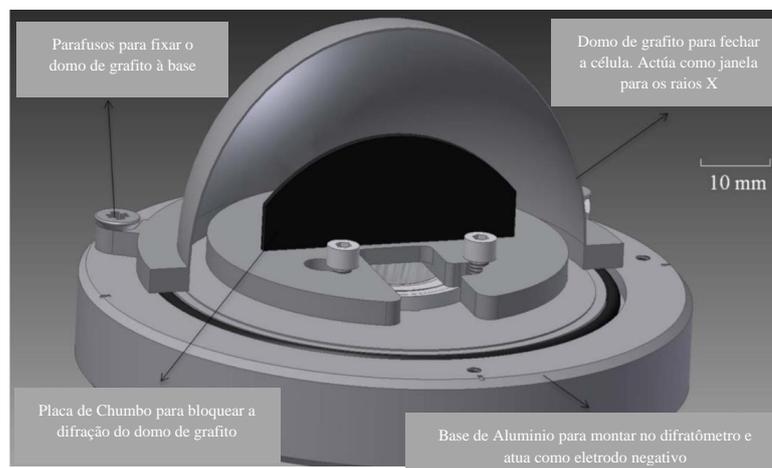


Figura 4: Geometria de célula com janela de grafite em forma de domo (SHEN et al., 2014)

Em 2015 foi realizada uma medida *in-situ* do filme na superfície de um eletrodo de Pb submetido a ciclos galvanostático e em condições interrupção. Foi realizado com radiação de sincrotron em uma geometria de transmissão. Os resultados mostram que  $\beta$  - PbO<sub>2</sub> se forma imediatamente no anodo em condições galvanostáticas e continua

crescendo até a interrupção do ciclo, a partir de onde se forma o  $\text{PbSO}_4$ . Se observou que a taxa de conversão de  $\beta\text{-PbO}_2$  para  $\text{PbSO}_4$  diminui para maiores ciclos, e também que a quantidade de  $\beta\text{-PbO}_2$  pode aumentar devido a conversão incompleta do  $\text{PbSO}_4$  (CLANCY et al., 2015). A Figura 5 mostra as porcentagens presentes de cada fase após 5 ciclos da célula obtidas com o método de Rietveld usando o software TOPAS, um método numérico de ajuste de curvas para quantificação de fases presentes a partir do padrão de difração de raios X (CLANCY et al., 2015).

Os autores observaram a presença de  $\beta\text{-PbO}_2$  em maior quantidade e iniciando a formação de  $\text{PbSO}_4$ . O aumento do “background” observado entre  $15$  e  $32^\circ$  corresponde principalmente aos raios X espalhados pelo eletrólito. Outro aspecto importante deste estudo é a ausência do  $\alpha\text{-PbO}_2$ , o qual aparece preferencialmente em eletrólitos mais alcalinos (SEKIMOTO; SUGAWARA; NOSAKA, 2020).

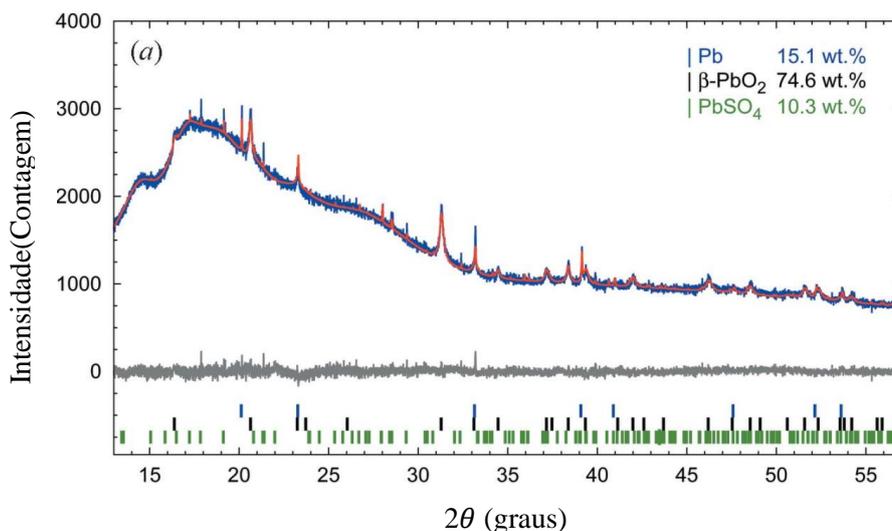


Figura 5: Análise de Rietveld para o eletrodo após 5 ciclos (CLANCY et al., 2015).

#### 2.4. Outras técnicas de caracterização de eletrodos de baterias

Fica evidente que as medidas de difração de raios X in situ são fundamentais para a caracterização dos eletrodos em uma célula eletroquímica, porque medidas ex situ apresentam maiores riscos de contaminação ou alteração nas amostras. Porém esta técnica somente esta limitada para identificação de fases cristalinas. Para estudar as características de um eletrodo de uma célula de bateria também se realizam medidas

galvanostáticas de carregamento e descarregamento, espectroscopia de impedância eletroquímica, e voltametria cíclica (SARAVANAN; GANESAN; AMBALAVANAN, 2015).

Porém técnicas eletroquímicas somente oferecem informação de forma indireta sobre a estrutura na superfície do eletrodo, por isso é fundamental utilizar outras técnicas complementares de análise superficial, para obter um equilíbrio entre efeitos físicos e químicos (ROBINSON; WALSH, 1993)

Para uma completa caracterização a difração de raios X deve ser complementada de outro tipo de medidas como são as medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), ressonância magnética nuclear (NMR), Microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho (IR) e também caracterização por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (GONZÁLEZ-ARJONA, 2013; LYU et al., 2017; MORCRETTE et al., 2002; SARAVANAN; GANESAN; AMBALAVANAN, 2015; SINGH, 2016).

A técnica de EDS é utilizada para a análise elementar química. Se fundamenta na interação entre a amostra e feixes de raios X. A caracterização da amostra é possível porque cada elemento apresenta uma estrutura atômica única com um espectrograma único na emissão de seu espectro eletromagnético (SEVERIN, 2008).

A medida de EDS pode, em poucos segundos produzir um espectro de raios X, e pode produzir um espectro a partir de uma mínima quantidade de amostra e sem necessidade de muita preparação. Essa medida é processada por um computador que proporciona uma análise qualitativa, inclusive de elementos com menos de 1% de concentração a partir da análise elementar da amostra (SEVERIN, 2008).

### **3. PROJETO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS DE BAIXO CUSTO –**

Atualmente, maioria das células eletroquímicas são projetadas, para medidas por caracterização com Raios X para uso em síncrotron (ROBERTS; STEWART, 2004; CLANCY et al., 2015; LIANG et al., 2021) devido, principalmente à aplicação em medidas espectroscópicas, que podem exigir uso de energias distintas daquelas disponíveis nas raias características dos tubos das fontes convencionais.

Contudo, a facilidade de acesso e a simplicidade do uso são fatores que motivam a construção de células eletroquímicas para utilização em fontes convencionais (ROBERTS; STEWART, 2004; SHEN et al., 2014)

#### **3.1. Apresentação e conceito do problema e geometrias**

Os principais desafios para serem enfrentados no desenvolvimento de uma célula eletroquímica para análise estrutural, por difração de raios X in-situ com fonte de radiação de energia convencional ( $CuK\alpha$ ) são a reduzida capacidade de penetração e o elevado espalhamento produzido pela solução aquosa de ácido sulfúrico. Por este motivo, a proposta de geometria da célula deve apresentar um material altamente transparente aos raios X e a espessura do eletrólito a ser atravessado pelo feixe deve ser a mínima possível.

##### **3.1.1. Célula cilíndrica**

Inicialmente foi proposta uma geometria cilíndrica a partir de um tubo de polipropileno (tubo interior de uma caneta esferográfica), com um diâmetro interno de 1.7 mm e espessura de parede de 1 mm. O eletrodo é posicionado na base do cilindro e a célula, como um todo, é posicionada verticalmente no difratômetro. Essa célula é similar a uma célula capilar (WANG et al., 2015). As razões para a escolha dessa célula foram a facilidade e custo de obtenção, a pequena quantidade de eletrólito que o raios X precisaria atravessar (caminho máximo, no centro do tubo de 1,7 mm) e o material do tubo (o polipropileno, pelo seu reduzido valor de coeficiente linear de atenuação

$\mu_{PP,Cu} = 3,4387 \times 10^{-4} \text{ Micra}^{-1}$  para  $\text{CuK}\alpha$ ). (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993).

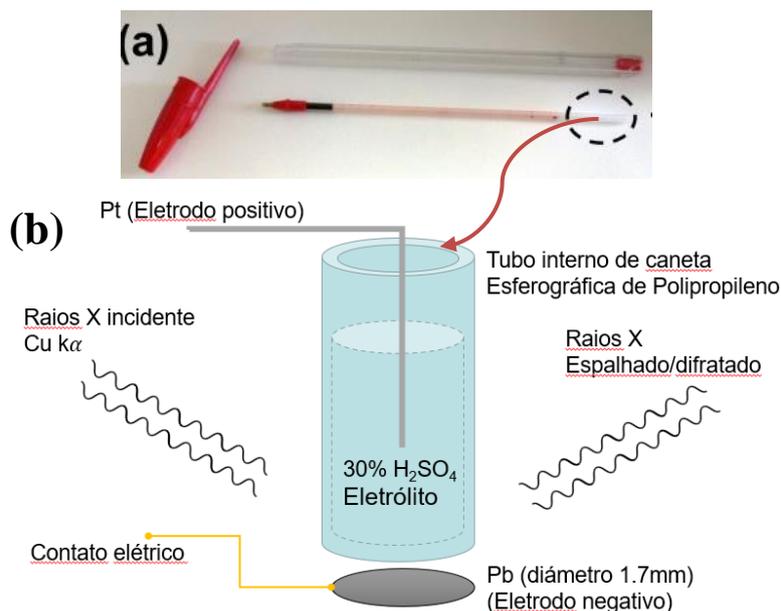


Figura 6: a) Caneta esferográfica desmontada mostrando no círculo tracejado a região retirada para montagem do envólucro da célula eletroquímica. b) Representação esquemática da célula eletroquímica de baixo custo, a partir do tubo interno de uma caneta esferográfica.

### 3.1.2. Célula retangular tipo U

Uma segunda proposta foi de montar uma célula em formato de U com parte do invólucro da célula (esqueleto) impresso em impressora 3D em um polímero PLA (*Poliácido láctico*) que é um termoplástico biodegradável, reciclável, biocompatível e bioabsorvível, e resistente a soluções de ácido sulfúrico. O objetivo da construção dessa célula é reduzir o caminho do feixe de raios X passando pelo eletrólito, diminuindo-se assim a atenuação. Nesse sentido, filmes comerciais de polipropileno de 20  $\mu\text{m}$  de espessura (Figura 7) foram escolhidos como janelas.

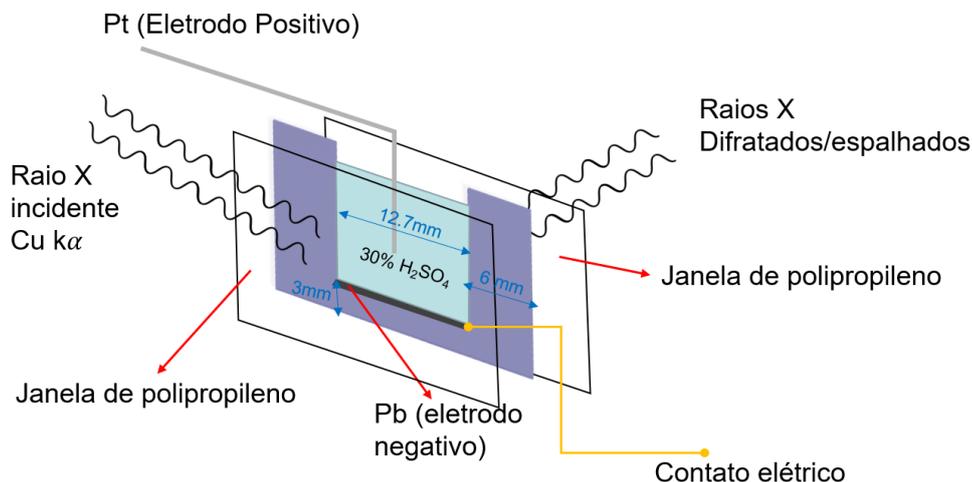


Figura 7: Representação esquemática do desenho da célula retangular tipo U, compartes impressas em 3D

A principal vantagem desta célula é espessura do eletrólito constante em, aproximadamente 0,3 mm.

### 3.2. Cálculos das intensidades difratadas pelas células eletroquímicas

Para obter um panorama inicial dos resultados esperados durante o processo de caracterização estrutural *in-situ* da uma célula eletroquímica com eletrodo de chumbo, foram investigadas as principais fases cristalinas presentes durante o processo da reação do chumbo com a solução aquosa de  $H_2SO_4$  em 5,35 mol.

Segundo a literatura, os compostos que podem formar no sistema Pb/eletrólito são sulfatos de chumbo, que formam na região de -0,289 a 0,36 V, óxidos de chumbo que podem ser encontrados na forma de  $PbO_n$ , na região de potencial entre 0,36 a 1,56 V. Dois polimorfos têm sido identificadas tanto como  $PbO$  ortorrômbico como tetragonal. Para potenciais maiores a 1,56 V, pode ser formado dióxido de chumbo,  $PbO_2$  que pode ser alfa (rômbico) e beta (tetragonal), dependendo fortemente do potencial de oxidação e do tempo de oxidação. O maior componente nesta região seria  $\alpha$ - $PbO_2$ , em quanto que  $\beta$ - $PbO_2$  começa a formar em potenciais maiores que 1,2V (ALDAZABAL, 1969; PAVLOV; ILIEV, 1981; BULLOCK, 1987).

Além destes produtos finais também podem se formar uma variedade de óxidos intermediários como o  $Pb_3O_4$  e o  $Pb_2O_3$  (BULLOCK, 1987).

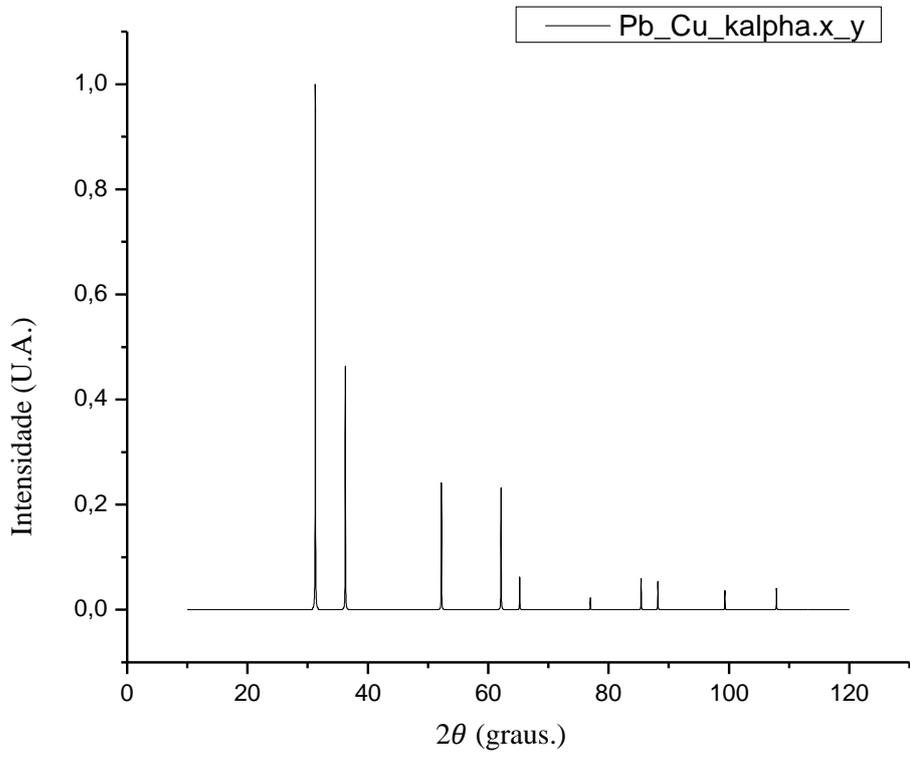
Foram simulados os difratogramas para as seguintes fases, utilizando o freeware *PowderCell*. Para o  $PbSO_4$  foi considerado um grupo espacial  $Pbnm$  (ANTAO; M, 2012).

Para os óxidos de chumbo foram considerados os seguintes grupos espaciais:  $P4/nmm$  para o  $\alpha$ - $PbO$ ,  $Pbcm$  para o  $\beta$ - $PbO$ ,  $Pbcn$  para o  $\alpha$ - $PbO_2$ ,  $P42/mnm$  para o  $\beta$ - $PbO_2$ ,  $P2_1/c$  para o  $Pb_2O_3$  y  $P4_2/mbc$  para o  $Pb_3O_4$  (EVARESTOV; VERYAZOV, 1991). Para mais detalhes sobre as posições de Wickoff consultar as referências na descrição da tabela.

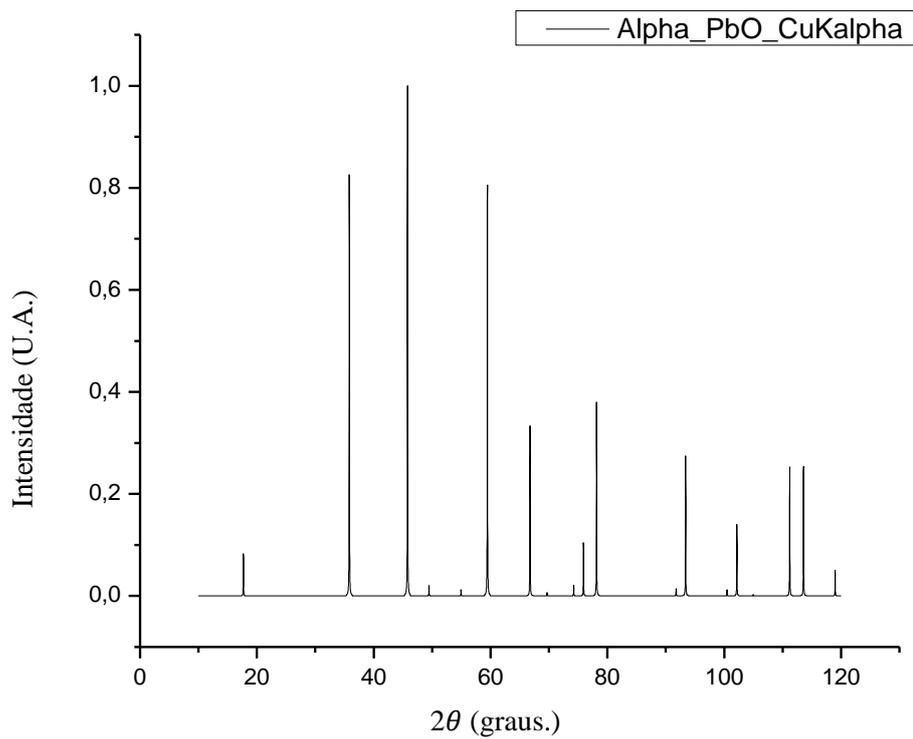
| Composto  | Z | Parâmetros de rede |         |         |              |             |              |
|---|---|--------------------|---------|---------|--------------|-------------|--------------|
|   |   | a (Å)              | b (Å)   | c (Å)   | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
| <b><i>Pb</i></b>                                  | 1 | 4,9506             | 4,9506  | 4,9506  | 90           | 90          | 90           |
| <b><i>PbSO<sub>4</sub></i></b>                    | 5 | 6,958021           | 8,48024 | 5,39754 | 90           | 90          | 90           |
| <b><i><math>\alpha</math>-PbO</i></b>             | 2 | 3,96               | 3,96    | 5,01    | 90           | 90          | 90           |
| <b><i><math>\beta</math>-PbO</i></b>              | 2 | 5,8931             | 5,4904  | 4,7528  | 90           | 90          | 90           |
| <b><i><math>\alpha</math>-PbO<sub>2</sub></i></b> | 2 | 4,9627             | 5,9588  | 5,4812  | 90           | 90          | 90           |
| <b><i><math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub></i></b>  | 4 | 4,9554             | 4,9554  | 3,3861  | 90           | 90          | 90           |
| <b><i>Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>         | 4 | 7,814              | 5,625   | 8,466   | 90           | 124,8       | 90           |
| <b><i>Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i></b>         | 4 | 8,82               | 8,82    | 6,59    | 90           | 90          | 90           |

Tabela 1: Parâmetros de rede para o cálculo das estruturas dos compostos presentes nos eletrodos da bateria (ANTAO; M, 2012; EVARESTOV; VERYAZOV, 1991).

Nas Figura 8 e Figura 11, os difratogramas calculados e normalizados em função do pico máximo para todos os compostos presentes durante o processo eletroquímico da bateria de chumbo-ácido. Foram calculados para uma fonte de radiação com linha de  $CuK\alpha$  e também uma fonte com linha de  $MoK\alpha$ . Porém somente são mostrados os difratogramas calculados para  $CuK\alpha$

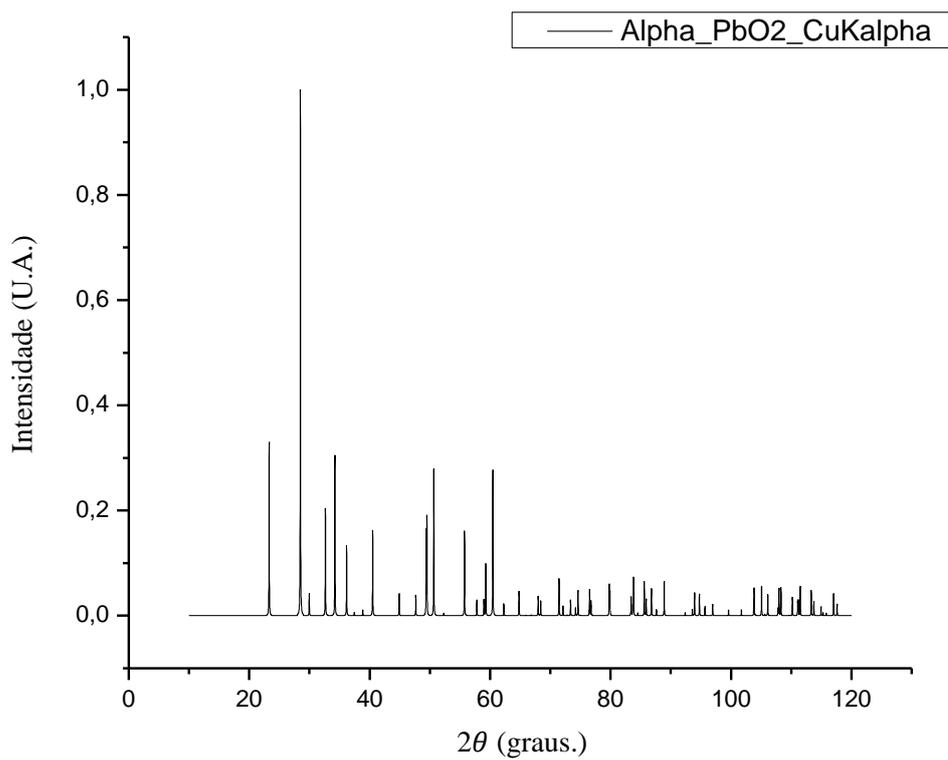


(a)

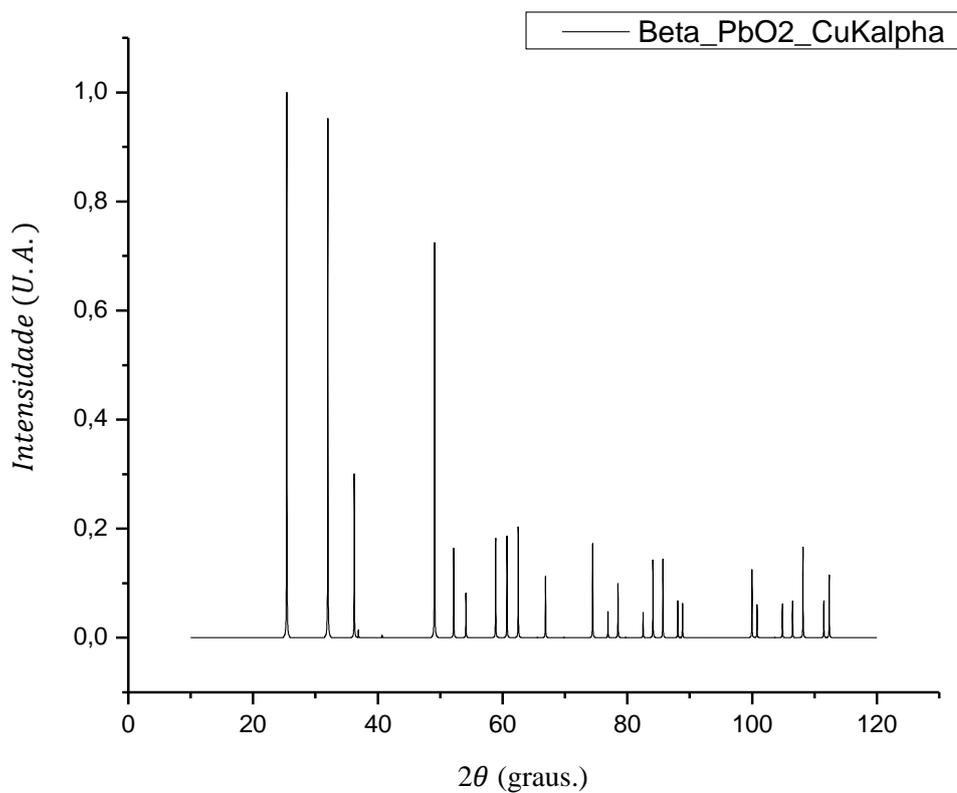


(b)

Figura 8: Padrões de difração com fonte  $\text{CuK}\alpha$  calculados para os compostos presentes nos eletrodos de uma bateria de chumbo-ácido: (a) Pb e (b)  $\text{PbO}$ .

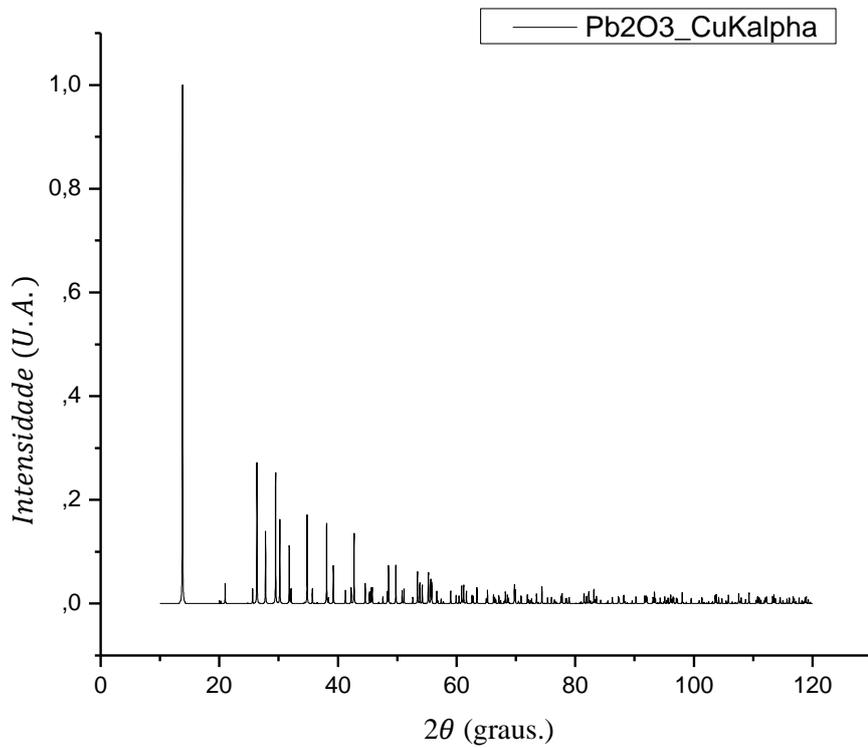


(a)

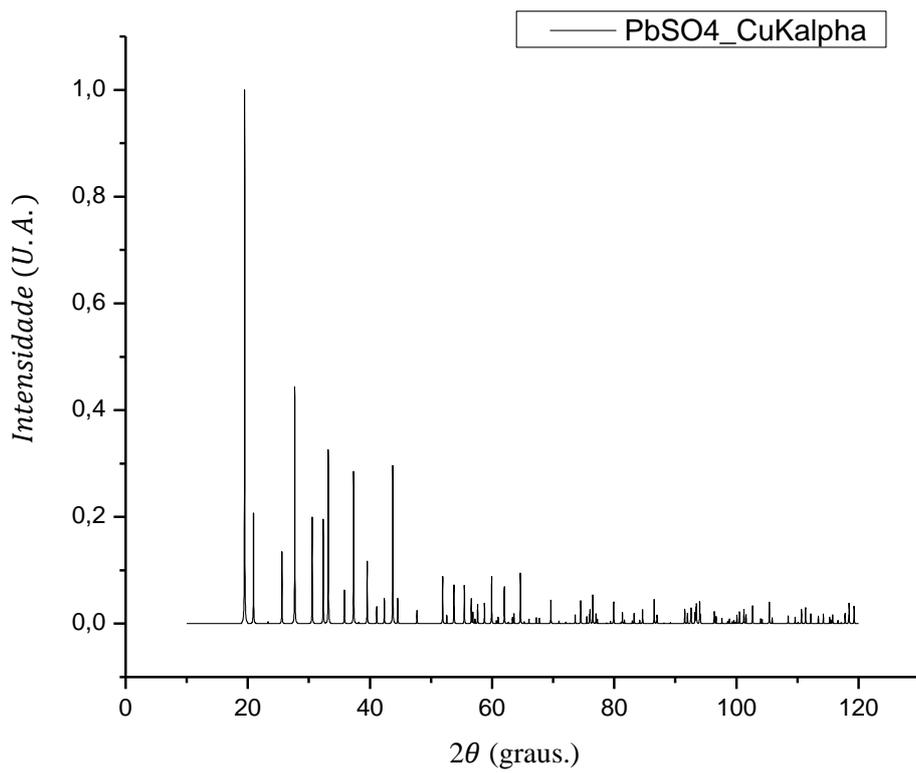


(b)

Figura 9: Padrões de difração com fonte  $\text{CuK}\alpha$  calculados para os compostos presentes nos eletrodos de uma bateria de chumbo-ácido: (a)  $\text{PbO}_2$  e (b)  $\beta\text{PbO}_2$



(a)



(b)

Figura 10: Padrões de difração com fonte  $\text{CuK}\alpha$  calculados para os compostos presentes nos eletrodos de uma bateria de chumbo-ácido: (a)  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  e (b)  $\text{PbSO}_4$

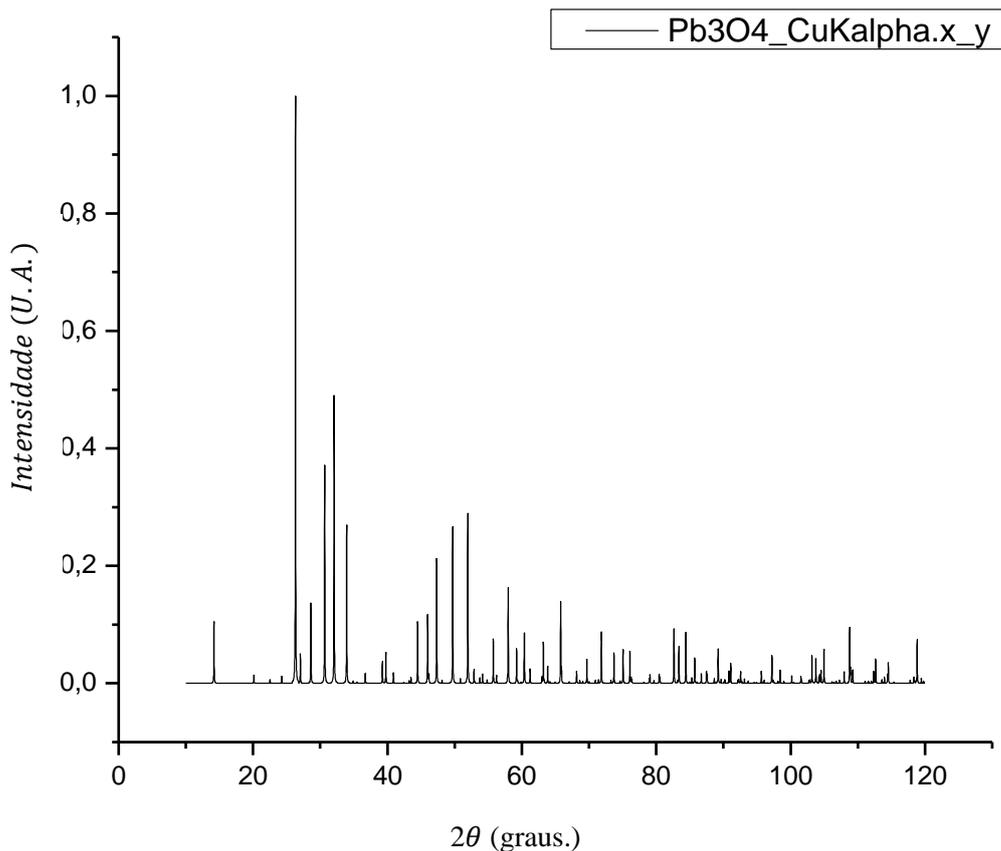


Figura 11: Padrões de difração com fonte  $\text{CuK}\alpha$  calculados para os compostos presentes nos eletrodos de uma bateria de chumbo-ácido:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$

A intensidade dos picos de difração em um difratograma de amostras policristalinas depende de vários parâmetros como, por exemplo, o fator de estrutura, o fator de multiplicidade, o ângulo de Bragg e do fator de Polarização, (CULLITY, 1956). Além desses efeitos para se estimar a intensidade difratada de um dado eletrodo, que está imerso em um eletólito, é necessário determinar a atenuação do feixe dos raios X pelo eletrólito. As duas geometrias de células eletroquímicas adotadas serão consideradas (cilíndrica e tipo U).

### 3.2.1. Atenuação do raios X para a Célula cilíndrica

A redução da intensidade em função da espessura  $t$  do material atravessado depende da seguinte relação:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot t} \quad (8)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear e  $t$  é a espessura atravessada pelo feixe de raios X. No caso de uma célula cilíndrica (Figura 12), o feixe de raios X passa por uma espessura variável em função da posição vertical do cilindro.

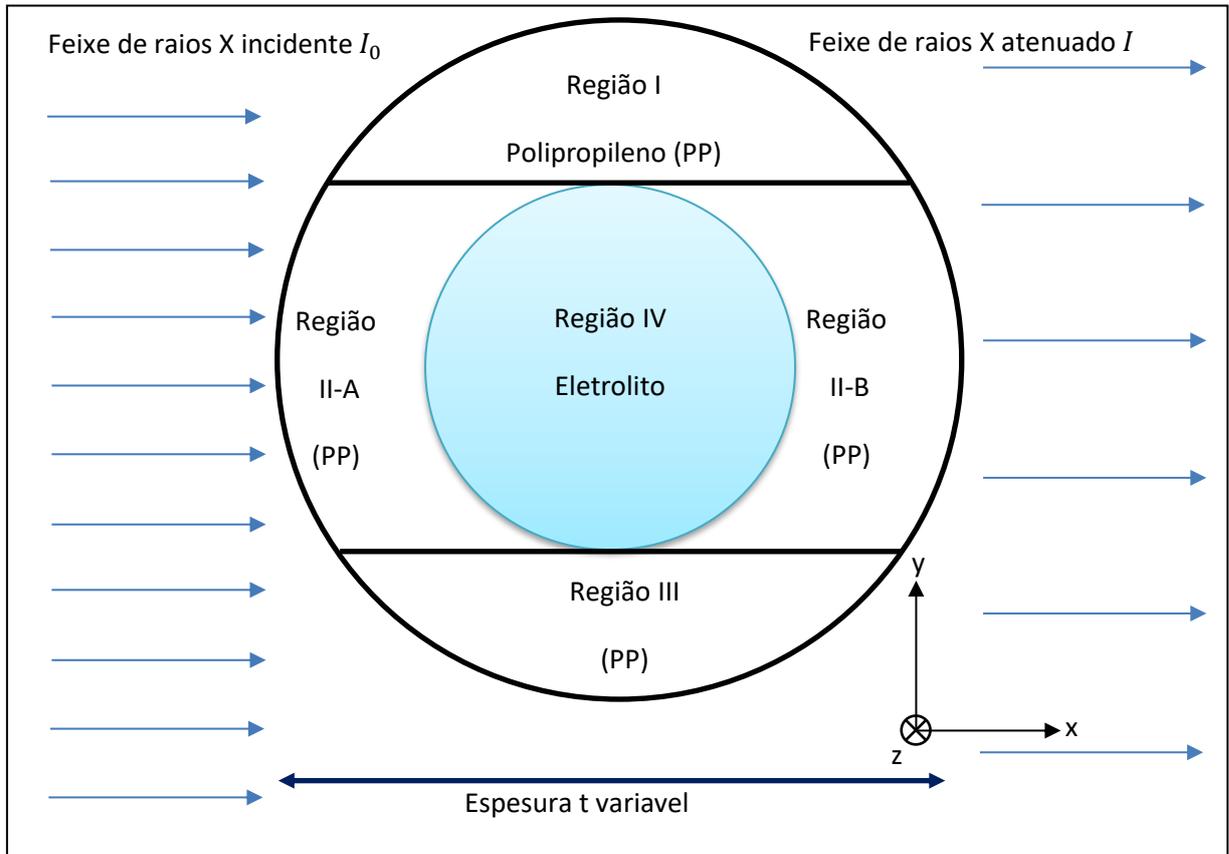


Figura 12: Vista superior da seção transversal da célula cilíndrica atravessada pelo feixe de raios X.

Na Figura 12, ainda é possível verificar, esquematicamente, como o problema foi analisado. O cilindro foi dividido em subregiões. As regiões I, II-A, II-B, e III correspondem ao polipropileno. Em quanto que a região central IV corresponde ao eletrólito (solução aquosa de  $H_2SO_4$  com concentração molar de 5,35), para o qual o coeficiente de atenuação linear foi calculado com a expressão:

$$\mu_{\text{electrolito}} = 0,3 \mu_{H_2SO_4} + 0,7 \mu_{H_2O} \quad (9)$$

A intensidade transmitida do feixe de raios X foi calculada de acordo com a equação 1 para cada região. Assim, para as regiões I e III, temos:

$$I_1 = I_0 e^{-\mu_{PP} \cdot t_1}, \quad (10)$$

$$I_{III} = I_0 e^{-\mu_{PP} \cdot t_{III}}, \quad (11)$$

onde  $\mu_{PP}$  é o coeficiente de atenuação para o polipropileno,  $t_I$  e  $t_{III}$  são as espessuras que o feixe atravessa nas regiões I e III, respectivamente.  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente,  $I_I$  e  $I_{III}$  são as intensidades transmitidas para as regiões I e III.

Para a região II, que está subdividida em A e B, seguindo a trajetória do feixe de raios X, foi calculado o efeito da atenuação por partes. Inicialmente foi calculada a atenuação na região II-A:

$$I_{II-A} = I_0 e^{-\mu_{PP} \cdot t_{II-A}}, \quad (12)$$

onde  $t_{II-A}$  é a espessura pela qual o feixe de raios X passa nessa região e  $I_{II-A}$  é a intensidade transmitida para o eletrólito na região IV. Assim, para a região do eletrólito (IV), o valor da intensidade do incidente é  $I_{II-A}$ . Então, a intensidade transmitida através do eletrólito, é calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$I_{IV} = (I_0 e^{-\mu_{PP} \cdot t_{II-A}}) e^{-\mu_{\text{eletrólito}} \cdot t_{IV}}, \quad (13)$$

onde  $t_{IV}$  é a espessura variável da região central com o eletrólito.

Depois, para a região II-B, a intensidade do feixe de raios X incidente deve ser igual a  $I_{IV}$ . Logo, para calcular a intensidade transmitida que emerge da amostra (passando pelo eletrólito) resultante é necessário utilizar a seguinte expressão

$$I_{II-B} = [(I_0 e^{-\mu_{PP} \cdot t_{II-A}}) e^{-\mu_{\text{eletrólito}} \cdot t_{IV}}] e^{-\mu_{PP} \cdot t_{II-B}} \quad (14)$$

Uma vez que as espessuras  $t_{II-A}$  e  $t_{II-B}$  são iguais em simetria, podemos simplesmente considerá-lo como  $t_{II}$  e adicionar os dois termos correspondentes. Dessa forma:

$$I_{II} = I_0^{- (2 \mu_{PP} t_{II} + \mu_{\text{eletrólito}} t_{IV})} \quad (15)$$

O resultado dos perfis transversais da intensidade transmitida em função da posição de chegada do feixe incidente de raios X na célula é mostrado abaixo para a radiação de Cu-K $\alpha$  e, para fins de comparação com um feixe de raios X de maior energia (Mo-K $\alpha$ ) são mostrados na Fig. 18. Esses resultados foram simulados com rotinas escritas em Octave, utilizando os coeficientes de atenuação para o PP, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e da literatura (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993).

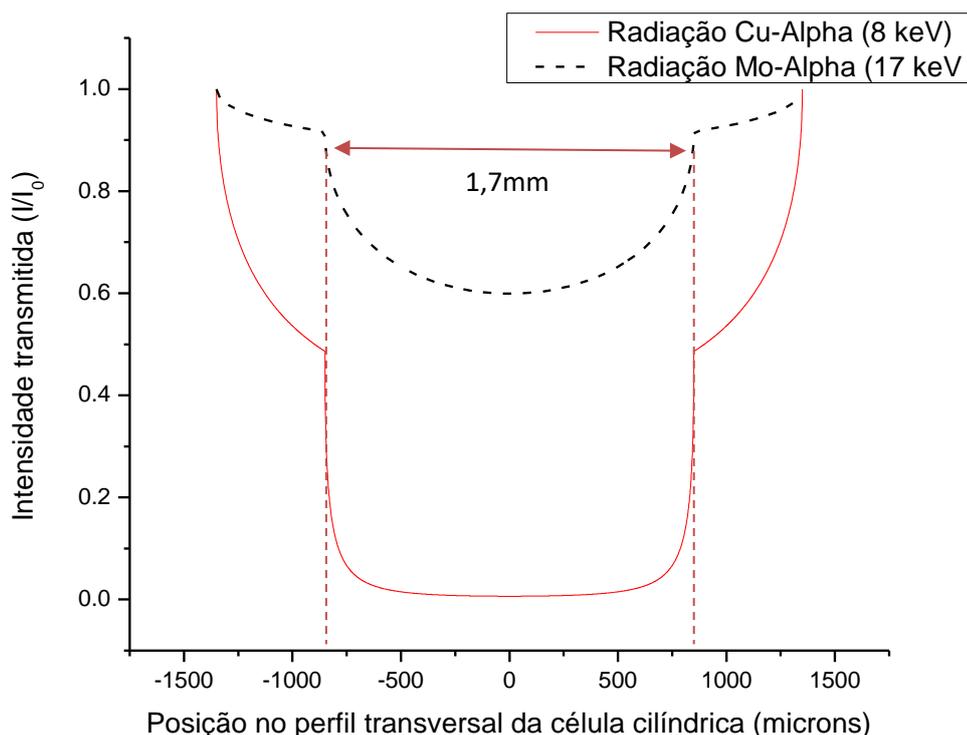
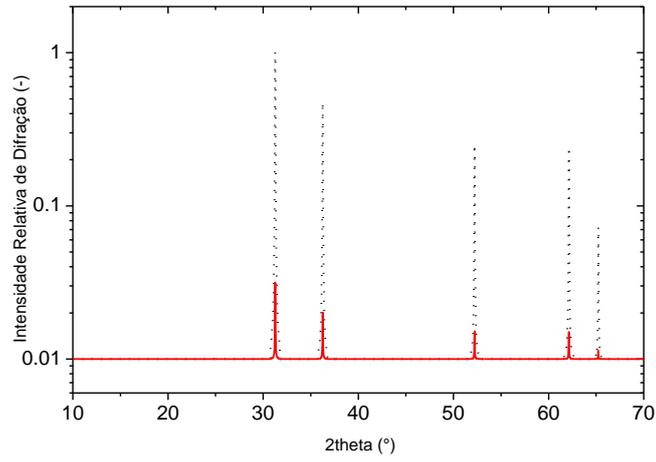


Figura 13: Perfis transversais da intensidade transmitida em função da posição de chegada do feixe incidente de raios X na célula para CuK $\alpha$  (linha contínua, em vermelho) e MoK $\alpha$  (linha tracejada preta).

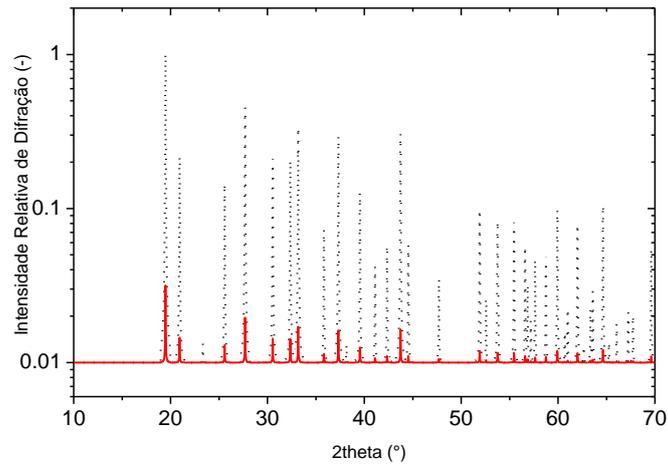
A partir do resultado da simulação, pode-se ver que para CuK $\alpha$  as extremidades do cilindro (em -850 e 850 Micras) terão uma maior contribuição na intensidade difratada, uma vez que o centro sofre forte atenuação. Caso tivéssemos disponível um tubo com alvo de MoK $\alpha$  a contribuição na intensidade difratada seria mais homogênea em função da menor atenuação no centro da célula.

Os cálculos de atenuação foram então implementados na simulação dos difratogramas que poderão ser medidos por esta célula cilíndrica que tem uma área superficial de 2,269 mm<sup>2</sup> (área transversal do eletrodo de chumbo).

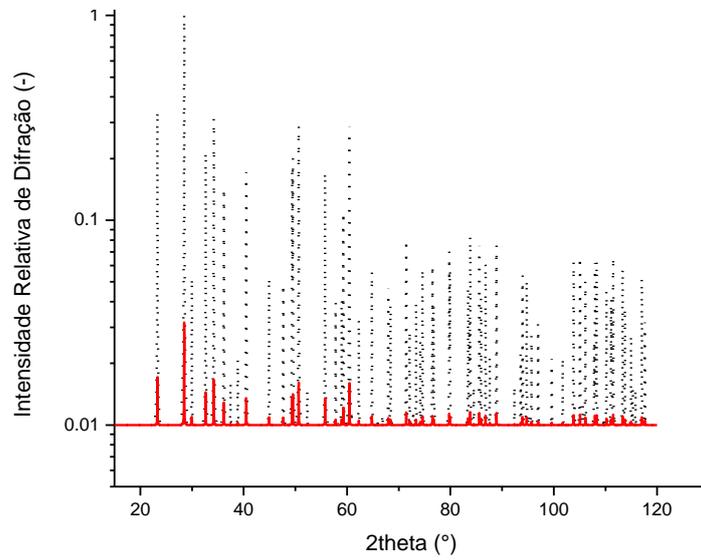
Os padrões de difração com e sem atenuação para a radiação Cu K $\alpha$  e MoK $\alpha$  para o chumbo, sulfato de chumbo e óxido de chumbo (fase  $\alpha$ ) são mostrados nas figuras Figura 14 Figura 15. Para esses cálculos se utilizaram os resultados dos difratogramas calculados com o *PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1996) e os perfis de atenuação obtidos para cada geometria simulados no *Octave* (EATON et al., 2014). Todos os difratogramas para as células cilíndricas estão em escala logarítmica para melhor visualização, pela elevada atenuação.



a)

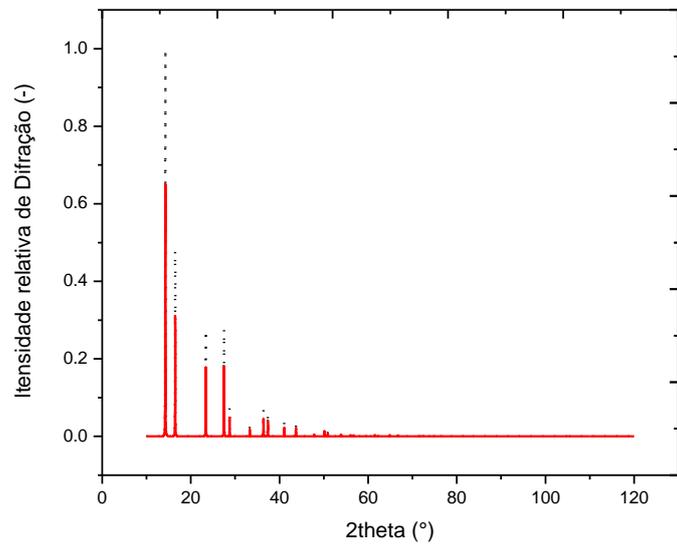


b)

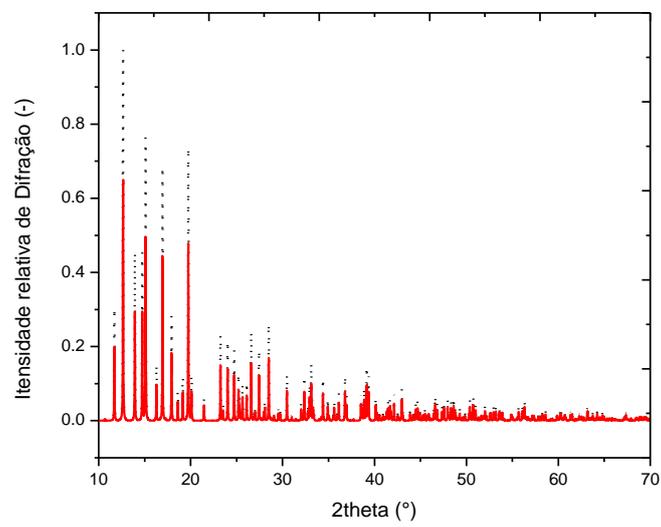


(c)

Figura 14: a) Padrão de difração calculado do chumbo (Pb) com radiação Cu-K $\alpha$ , sem atenuação (linhas pontilhadas pretas) e com atenuação (linha continua vermelha). b) Padrão de difração calculado com radiação Cu-K $\alpha$  para o PbSO<sub>4</sub> com e sem atenuação. c) Padrão de difração calculado com radiação Cu-K $\alpha$  para o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> com e sem atenuação.



a)



b)

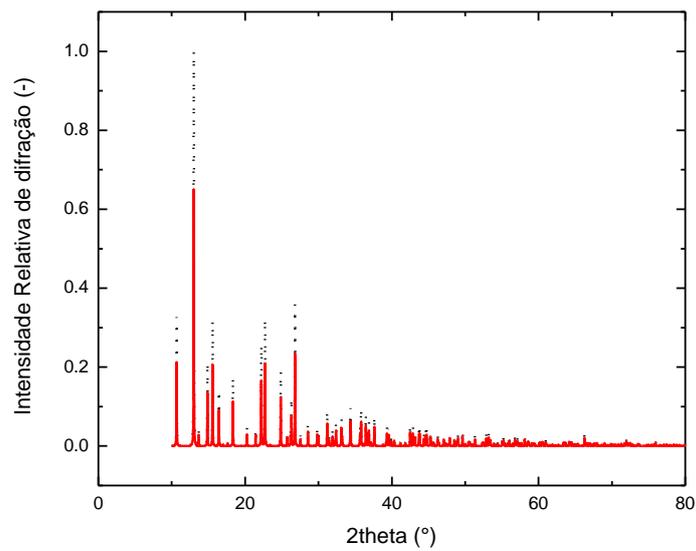


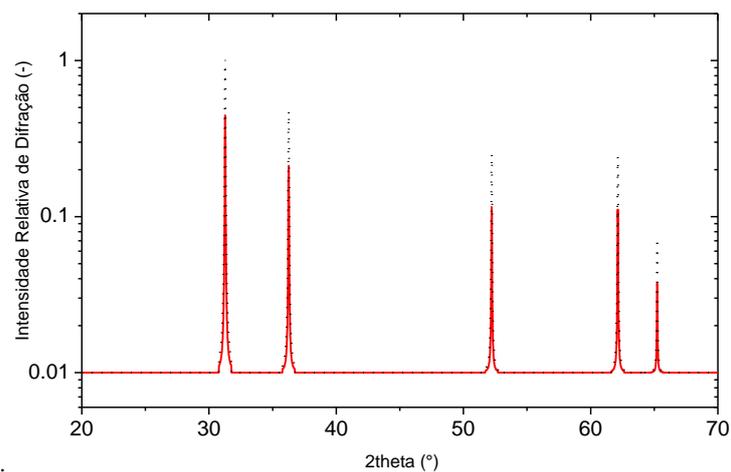
Figura 15: a) Padrão de difração calculado do chumbo (Pb) com radiação Mo-K $\alpha$ , sem atenuação (linhas pontilhadas pretas) e com atenuação (linha contínua vermelha). b) Padrão de difração calculado com radiação Mo-K $\alpha$  para o PbSO<sub>4</sub> com e sem atenuação. c) Padrão de difração calculado com radiação Mo-K $\alpha$  para o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> com e sem atenuação.

Como pode ser observado nas simulações, para o caso da radiação  $\text{MoK}\alpha$ , as perdas são pequenas (redução em 40 % dos picos de difração do difratograma). Já com a radiação  $\text{CuK}\alpha$  as perdas são bem maiores, em torno de 95%. Essa é uma das razões de termos pensado em uma segunda célula com uma geometria diferente e com espessura de eletrólito menor.

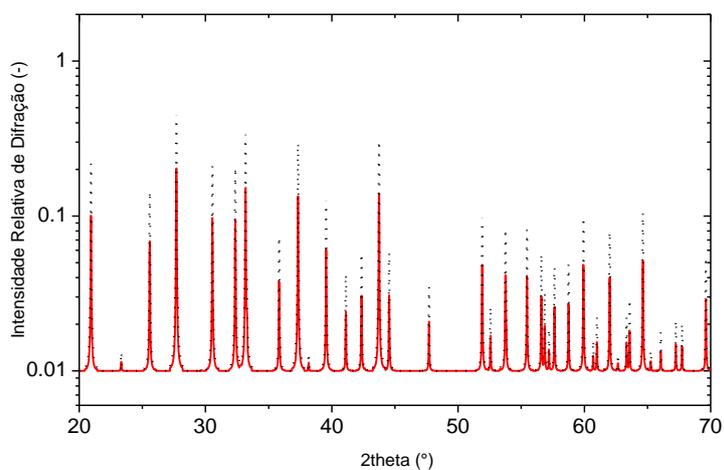
### **3.2.2. Célula tipo U (impressão 3D)**

A redução da intensidade em função da espessura  $t$  do material atravessado (o eletrólito) depende da relação dada pela equação 15. Contudo, para o caso da célula tipo U, a espessura  $t$  é homogênea e igual a 0,3mm. O eletrodo tem área superficial  $3 \text{ mm}^2$ , um aumento de, aproximadamente, 30% em relação ao eletrodo circular na geometria cilíndrica, o que, também contribui para um aumento da intensidade difratada aliado a menor atenuação possibilitada pela diminuição da espessura do eletrólito.

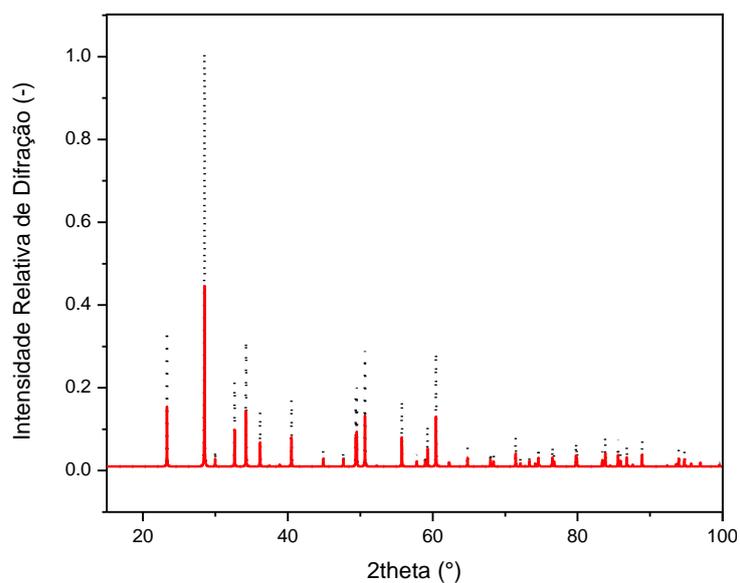
Da mesma forma que para a célula cilíndrica, a atenuação foi incluída na simulação dos difratogramas que poderão ser medidos por esta célula tipo U. Os padrões de difração com e sem atenuação para a radiação  $\text{Cu K}\alpha$  e  $\text{MoK}\alpha$  para o chumbo, sulfato de chumbo e óxido de chumbo (fase  $\alpha$ ) são mostrados nas Figura 16 e Figura 17. Para esses cálculos se utilizaram os resultados dos difratogramas calculados com o *PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1996) e os perfis de atenuação obtidos para cada geometria simulados no *Octave* (EATON et al., 2014)



a)

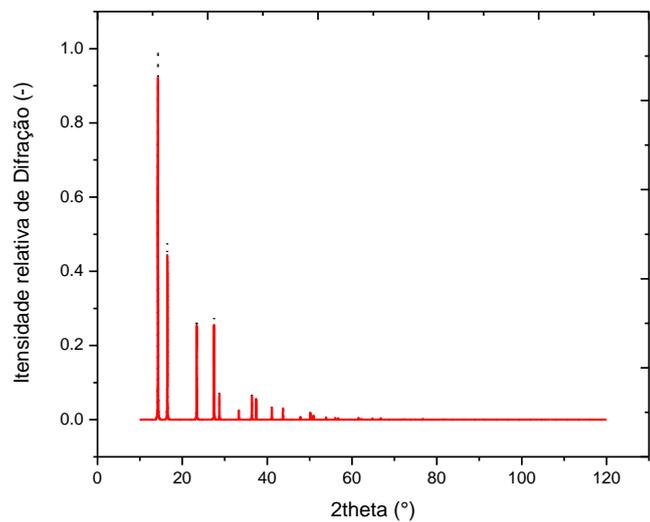


b)

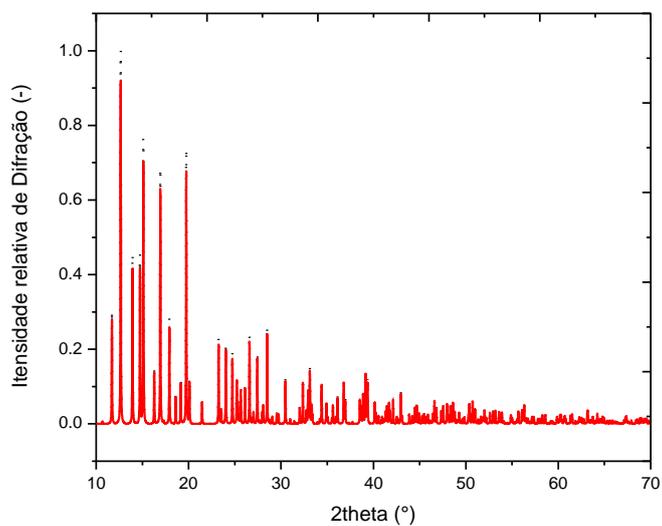


c)

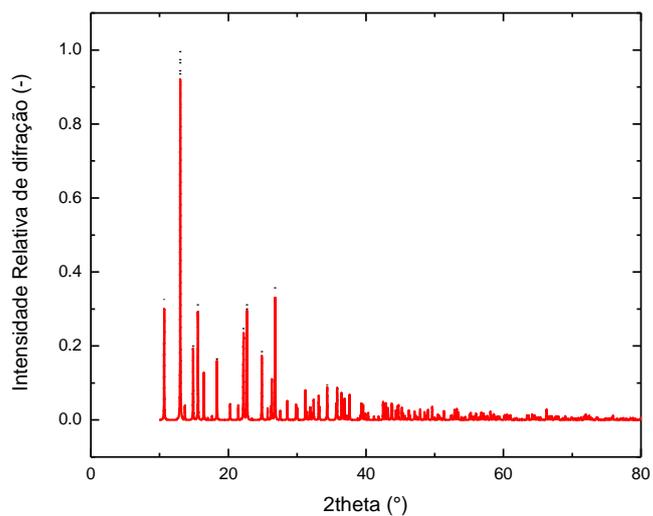
Figura 16: a) Padrão de difração calculado para célula retangular tipo U do chumbo (Pb) com radiação Cu-K $\alpha$ , sem atenuação (linhas pontilhadas pretas) e com atenuação (linha continua vermelha). b) Padrão de difração calculado com radiação Cu-K $\alpha$  para o PbSO<sub>4</sub> com e sem atenuação. c) Padrão de difração calculado com radiação Mo-K $\alpha$  para o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> com e sem atenuação



a)



b)



c)

Figura 17: a) Padrão de difração calculado para célula Tipo U do chumbo (Pb) com radiação Mo-K $\alpha$ , sem atenuação (linhas pontilhadas pretas) e com atenuação (linha continua vermelha). b) Padrão de difração calculado com radiação Cu-K $\alpha$  para o PbSO<sub>4</sub> com e sem atenuação. c) Padrão de difração calculado com radiação Mo-K $\alpha$  para o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> com e sem atenuação

Como pode ser observado nas simulações, para o caso da radiação  $\text{MoK}\alpha$ , as perdas são muito pequenas (redução em 5 % dos picos de difração do difratograma). Já com a radiação  $\text{CuK}\alpha$  as perdas são bem maiores, em torno de 50 % à 60 %. Contudo são de 3 a 4 vezes menores do que utilizando a célula cilíndrica. Provavelmente esta será a melhor célula para medidas de difração de raios X *in-situ*.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram construídos dois tipos de células eletroquímicas com geometrias diferentes: uma cilíndrica e a outra retangular tipo U. Para medidas de difração de raios X (XRD) *in-situ* seguido de EDS *ex-situ* foram construídas 8 células de cada geometria para efetuar medidas em diferentes tempos após o preenchimento da célula com o eletrólito. (1h, 4h, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas, 5 semanas e 6 semanas, respectivamente)

Foram construídas, no total, 17 células. Como eletrodos de trabalho foram utilizadas lâminas de chumbo (Pb) retiradas dos filmes de raios X intra-oral. Como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em concentração molar de 5,35. As medições e detalhes sobre cada célula são descritas nas subseções seguintes.

##### **4.1. Montagem das células eletroquímicas de baixo custo**

###### **4.1.1. Célula cilíndrica**

Inicialmente, foi pensado em explorar um tubo de polipropileno (PP). O PP apresenta resistência química ao  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , inclusive em altas concentrações (>78%) (LASFAR et al., 2014), em temperatura ambiente. Além disso, o polipropileno é relativamente transparente (aproximadamente 50%) aos raios X para baixas energias (~ 8 keV), como já foi analisado nas subseções anteriores.

O primeiro protótipo, foi feito a partir de um tubo de PP com diâmetro externo de 6,1 mm e diâmetro interno de 3,6 mm (parede do tubo com espessura de ~ 1,25 mm), usinado a partir de uma barra circular de PP comercial. Com este primeiro protótipo, com

a célula montada no difratômetro, não foi possível observar os picos de difração do Pb. Para tentar entender isso, fizemos um cálculo rápido do perfil de transmissão de raios X através da espessura central do cilindro (composto de 2,5 mm de PP e 3,6 mm de eletrólito). Para a energia da radiação  $\text{CuK}\alpha$  (8,04 keV), utilizando os dados do CXRO-*Center for X-ray Optics* (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993), observa-se que a intensidade transmitida ( $I/I_0$ ) para esta geometria é de 43% para o PP e, 1,82% para o eletrólito, isto é uma atenuação total de 0,78%.

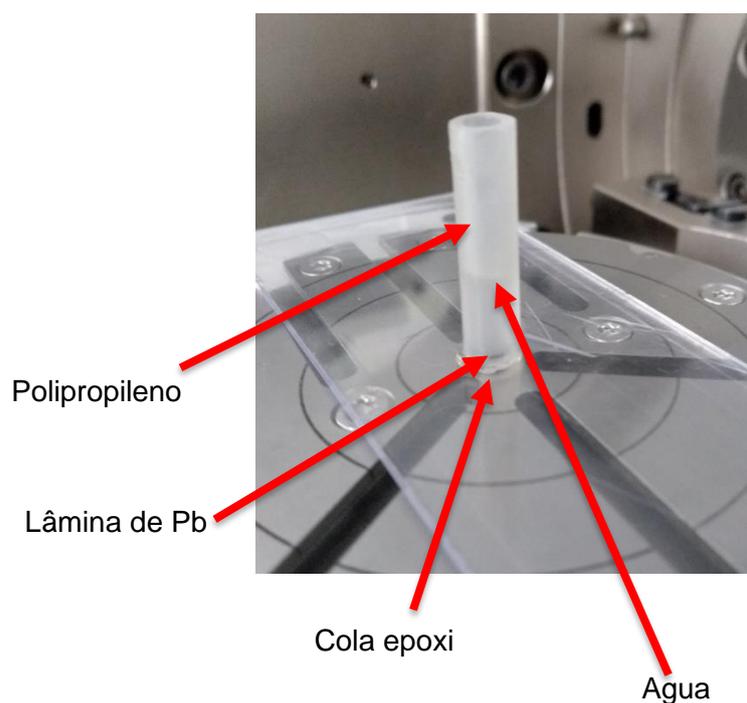


Figura 18: Primeiro protótipo de célula cilíndrica: tubo de PP com diâmetro interno de 3,6mm e espessura da parede de ~ 1,25 mm.

Por fim, para fazer uma nova verificação dos resultados obtidos com os dados do CXRO, foram realizadas medidas de difração de raios X da lâmina de Pb, da lâmina de Pb dentro da célula cilíndrica e da lâmina de Pb dentro da célula cilíndrica com água. (Figura 19). Para essas medidas utilizou-se somente a água como simulador do eletrólito pela simplicidade no manuseio (água não é ácida) e pelo fato que o eletrólito é composto por ~ 70% água.

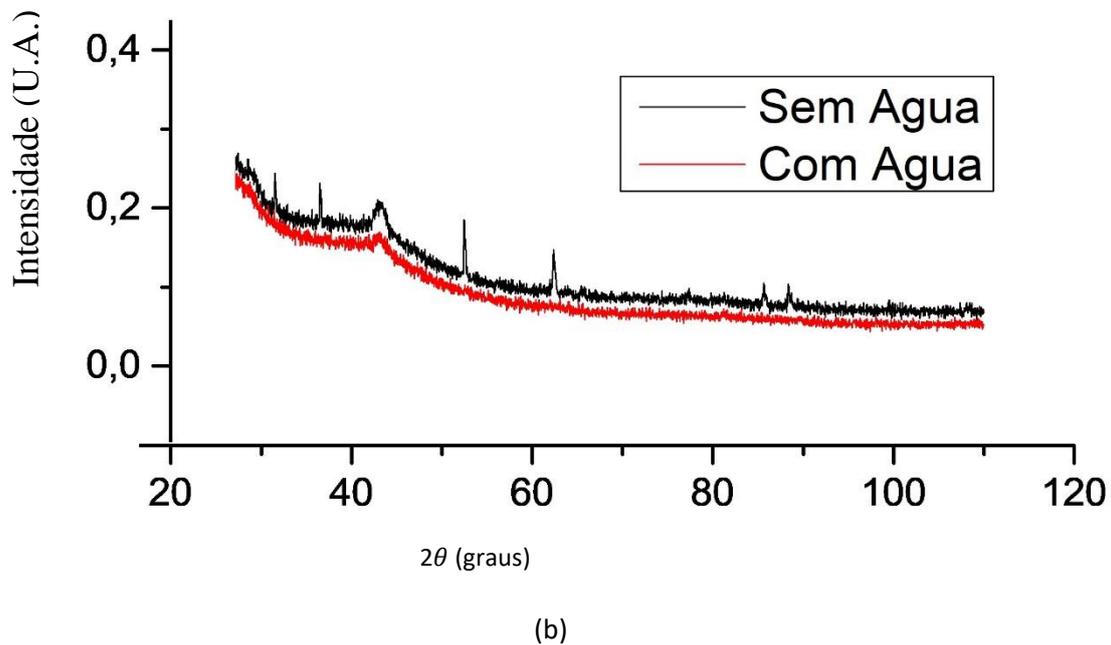
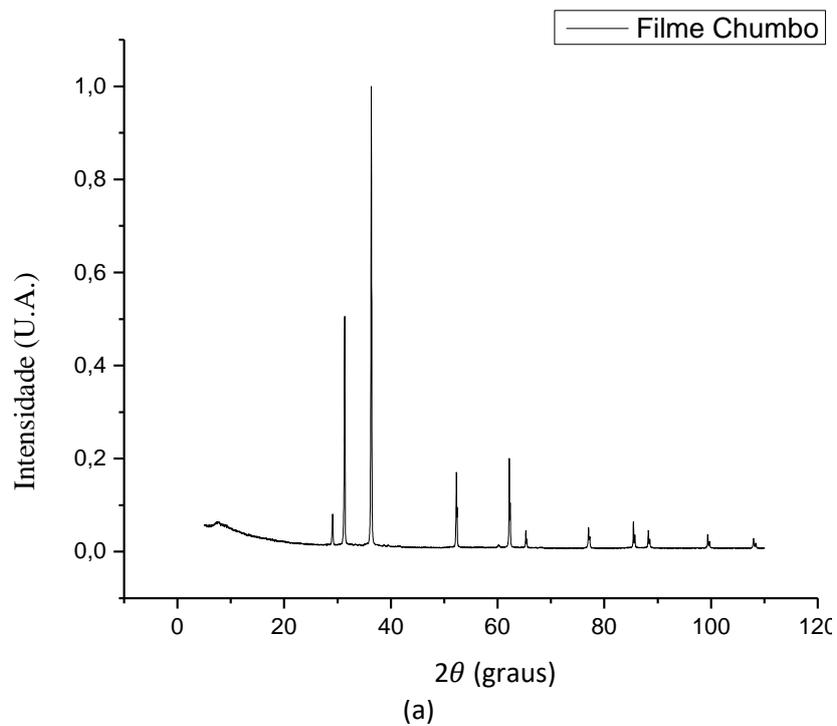


Figura 19: (a) Padrão de difração da lâmina de Pb  $\text{CuK}\alpha$ . (b) Difração de raios X  $\text{CuK}\alpha$  do Pb dentro da célula cilíndrica com e sem água. Linha contínua preta corresponde a difração do Pb dentro da célula sem água, e a linha vermelha é a difração do Pb submerso em água.

Como observado na Figura 19 (b) os picos de difração do Pb são altamente atenuados pelo polipropileno e totalmente atenuados com a inserção do eletrólito (água).

Os picos de difração em ângulos menores ( $5-20^\circ$ ) correspondem ao PP (GOIKHMAN et al., 1984; CHRISOPOULOU; ANASTASIADIS, 2011).

Analisando esses resultados preliminares, uma proposta inicial para diminuir a atenuação foi reduzir a quantidade de eletrólito e polipropileno atravessado pelo feixe de raios X. Isto foi possível utilizando um tubo interno de uma caneta esferográfica (Figura 20), com um diâmetro interno de 1,7 mm e diâmetro externo de 2,7 mm, resultado em uma espessura de parede de 0,5 mm.

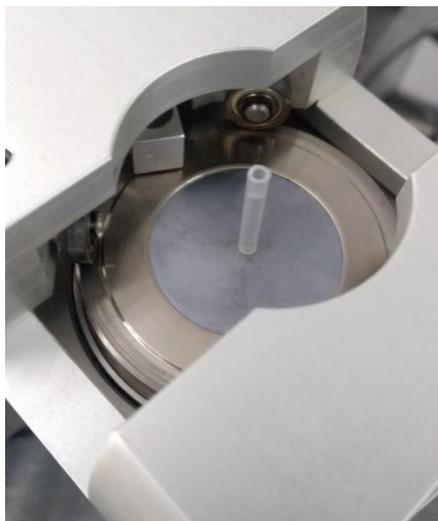
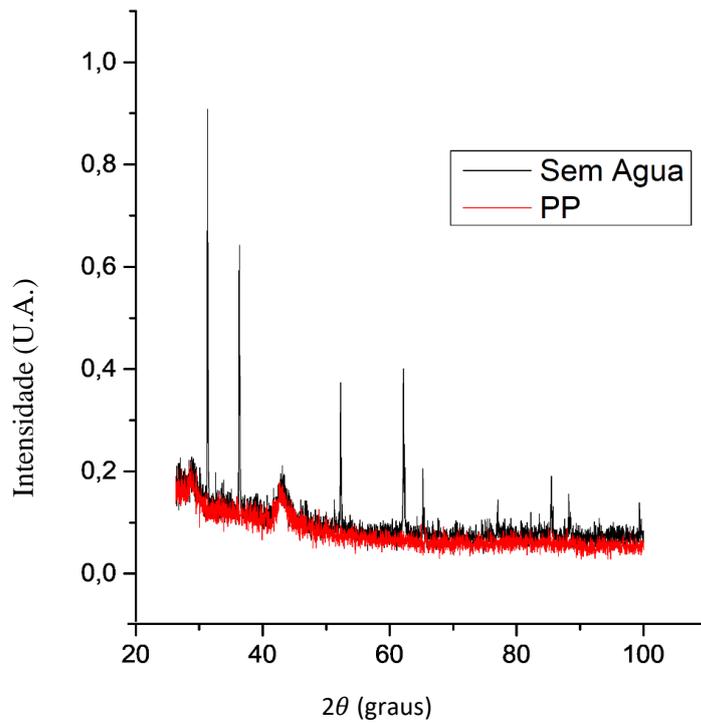


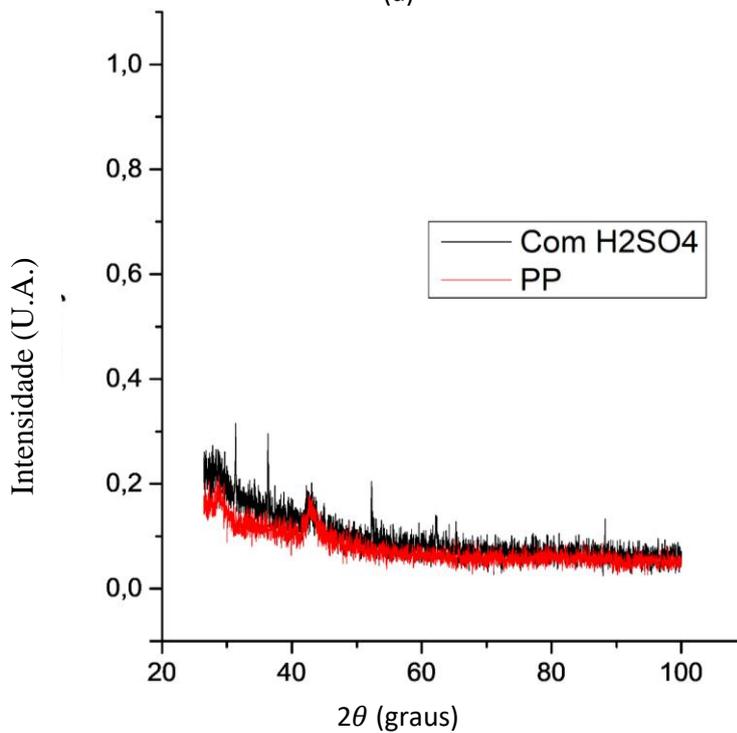
Figura 20: Tubo de caneta com diâmetro interno de 1,7 mm

Comparando o feixe transmitido pela espessura central do cilindro observa-se importantes melhoras em relação à célula anterior. O feixe que atravessa as duas paredes de 0,5 mm do polipropileno corresponde a 71,1% do feixe incidente e, para o diâmetro de 1,7 mm de eletrólito, têm-se  $\sim 0,79\%$ , isto é, uma transmissão, pelo centro da célula, de  $\sim 0,56\%$ , o qual coincide aproximadamente com a simulação realizada no capítulo 3 para o centro do cilindro  $\sim 0,6\%$ .

Seguindo o mesmo procedimento utilizado para a primeira célula cilíndrica, foram realizadas medidas de difração de raios X da lâmina de Pb, da lâmina de Pb dentro da célula cilíndrica e da lâmina de Pb dentro da célula cilíndrica, desta vez com eletrólito. (Figura 21).



(a)



(b)

Figura 21: (a) Difração comparativa do perfil de PP (linha vermelha) e da célula montada sem eletrólito (linha preta)  
 (b) Difração comparativa do perfil de PP (linha vermelha) e da célula montada com eletrólito (linha preta)

Com estes resultados, foi verificado que com a otimização da geometria cilíndrica é possível medir a difração de raios X diretamente na superfície do eletrodo de trabalho em contato com o eletrólito, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (8,04 KeV). Então, como mencionado no início deste capítulo, foram montadas 8 células para realizar medidas de

difração de raios X *in-situ* em diferentes tempos (1h, 4h, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas, 5 semanas e 6 semanas respectivamente). As mesmas células foram utilizadas para medidas de SEM e EDS *ex-situ*, logo após serem abertas. Uma outra célula cilíndrica foi montada para medidas contínuas durante 12 semanas desde o momento do abastecimento com o eletrólito, e em potencial de circuito aberto, com medidas realizadas inicialmente durante cada hora por 3 semanas, e a partir da quarta, uma medida por semana.

A montagem da célula cilíndrica (Figura 22) consiste em cortar uma tira de filme de Pb de  $2,7 \times 60 \text{ mm}^2$  obtida a partir de uma lâmina de chumbo de filme intra-oral. Em seguida, o tubo de PP de comprimento 70 mm é colado sobre o filme usando cola epóxi ARALDITE que polimeriza após 8 horas. Na sequência é realizado o contato elétrico, colando um fio de cobre de Pb com cola prata condutiva. A célula é então abastecida com uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5,35 M) imediatamente antes de realizar as medidas de difração.



Figura 22: Células cilíndricas com diâmetro externo de 2.7 mm preparadas sem eletrólito.

Uma desvantagem desta célula é o reduzido espaço interior do tubo para adicionar um contraeletrodo e um eletrodo de referência para medidas de potencial.

#### 4.1.2. Célula retangular tipo U (impressão 3D)

Com o intuito de conseguir uma melhor caracterização da superfície do eletrodo utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  de um difratômetro convencional, foi desenhada uma célula retangular tipo U para medidas de difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD). O desenho para impressão 3D do esqueleto da célula rectangular tipo U é apresentada na Figura 23. Onde a espessura da estrutura tipo U é de 0,3mm.

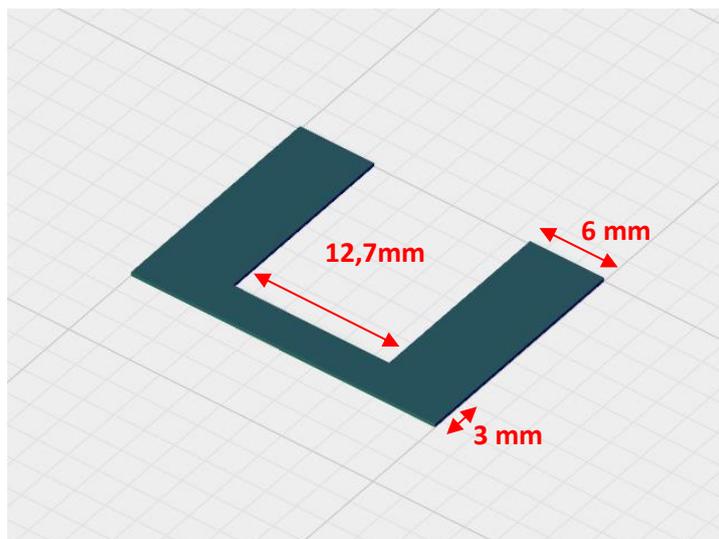
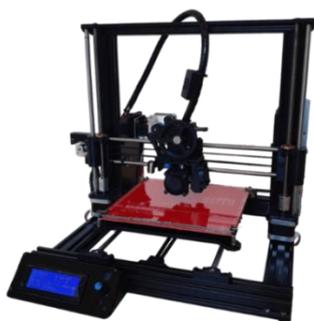


Figura 23: Desenho para impressão 3D da célula retangular tipo U

Como já foi mostrado na seção 3.2 este desenho permite melhorar o desempenho das medidas de difração de raios X. A estrutura foi em ácido Poliláctico (PLA) (Figura 24), um dos polímeros termoplásticos mais utilizados em impressoras 3D comerciais. A impressora utilizada foi a uma Tec3D de hardware aberto com sensor de filamento e nivelamento automático.



(a)



(b)

Figura 24: a) Impressora Tec3D utilizada. b) Estrutura da célula tipo U impressa em PLA

O procedimento para montar a célula eletroquímica retangular tipo U consiste em cortar filmes de Pb retangulares de  $12,7 \times 3 \text{ mm}^2$  e colocar no interior do U, dobrando-se as extremidades de tal maneira a que a superfície ativa seja  $12,7 \times 0,3 \text{ mm}^2$  (Figura 25.b). A estrutura impressa em 3D com o filme de Pb dobrado no parte interior é então colocada entre dois filmes de PP ( $20 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura cada). A célula é então selada com uma prensa térmica (àquelas utilizadas para estampar camisetas) a uma temperatura de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 minuto cada lado (Figura 25.a).

Dando continuidade, assim como na montagem do eletrodo da célula cilíndrica, um fio de cobre foi fixado usando uma cola condutora de prata para eventuais medidas elétricas (Figura 25.b).



Figura 25: Montagem da célula retangular tipo U. a) Prensa térmico para selar a célula. b) Célula montada e pronta para colocar no difratômetro.

As células eletroquímicas retangulares do tipo U foram então preenchidas com a solução aquosa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (com concentração molar de 5,35). Estas devem permanecer seladas e sem vazamento durante todo o processo das medidas, pelo menos por seis semanas. Esta geometria permite a utilização de contraeletrodos e eletrodos de referência para medições de potencial *in-situ* durante a operação da célula. Ainda foi confeccionado um suporte para segurar a célula no difratômetro (Figura 26). Finalmente, para realizar as medidas, a célula foi posicionada no difratômetro Panalytical Empyrean sobre o estágio de porta-amostras de 5 eixos (chi-phi-X-Y-Z).

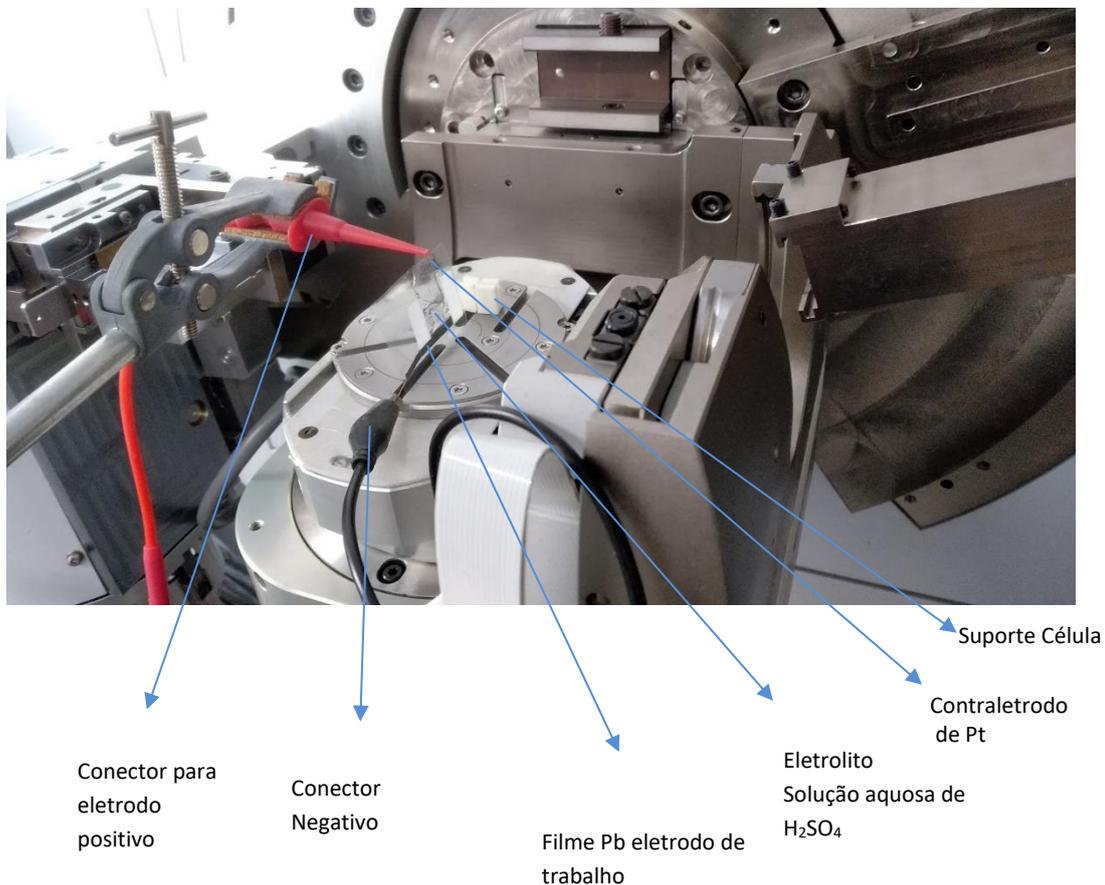


Figura 26: Componentes principais da célula retangular tipo U montada sobre o estágio de porta-amostras de 5 eixos (chi-phi-X-Y-Z)

Para mostrar que, em paralelo com as medidas de difração de raios X, também podem ser realizadas medidas de potencial, foi instalado, dentro do difratômetro, um multímetro digital AGILENT 34410A com resolução de  $6\frac{1}{2}$  dígitos com opção de medição contínua configurável pelo usuário (Figura 27) e, alguns testes, não conclusivos foram realizados, utilizando um contraeletrodo de platina. Nesta célula também é possível utilizar um contraeletrodo de referência.

Foram montadas 8 células para realizar medidas de difração de raios X *in-situ* em diferentes tempos (1h, 4h, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas, 5 semanas e 6

semanas respectivamente). As mesmas células foram utilizadas para medidas de SEM e EDS *ex-situ*, logo após serem abertas.

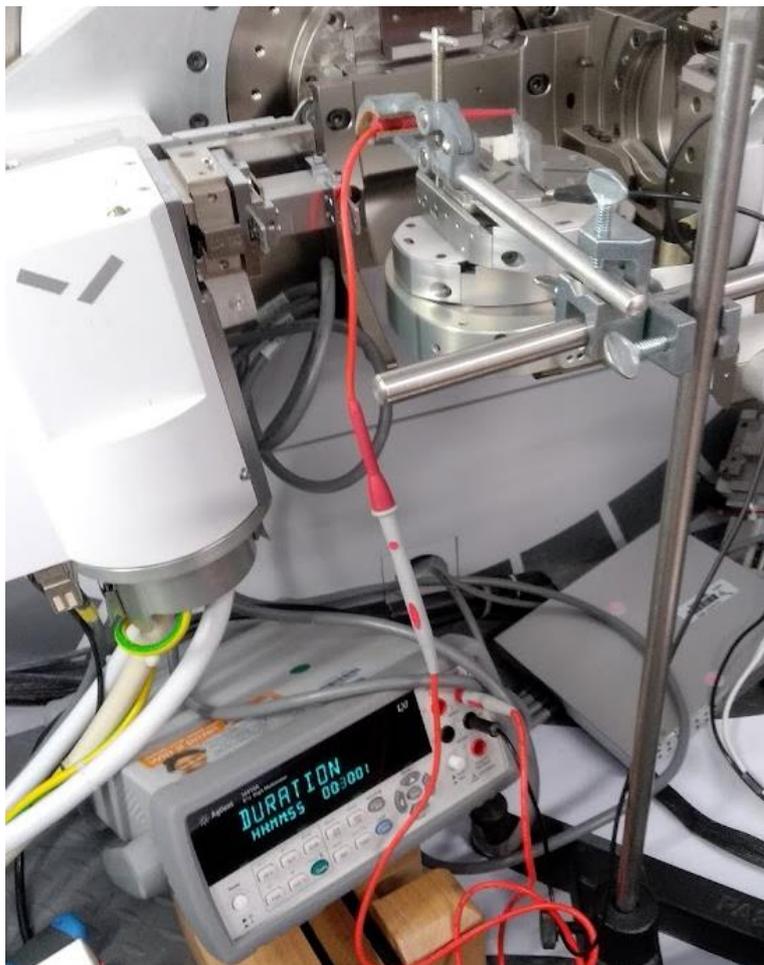
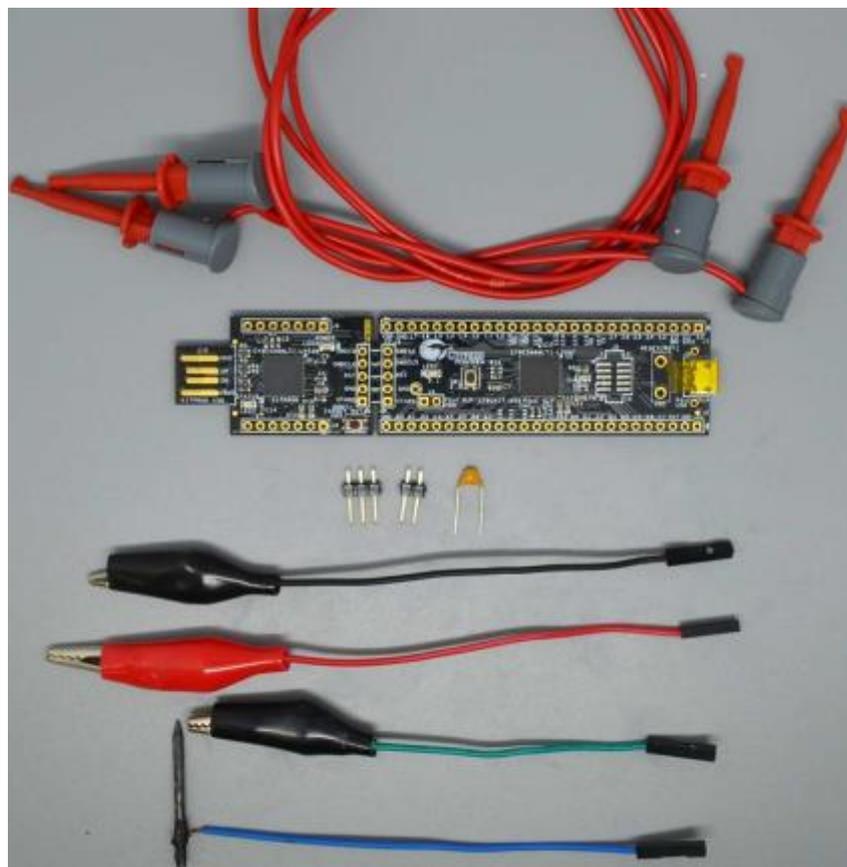


Figura 27: Multímetro digital adaptado no interior do difratômetro com intuito de mostrar a possibilidade de realização medidas elétricas concomitantemente as medidas de difração de raios X *in situ*.

#### 4.2.3. Calibração e testes de potenciostato de baixo custo

Com vistas à caracterização elétrica (ciclos de carga e descarga) da célula eletroquímica, um potenciostato de baixo custo, desenhado a partir de um circuito integrado disponível comercialmente foi montado e programado (Figura 28) seguindo conforme apresentado na literatura (LOPIN; LOPIN, 2018). Isto foi possível usando a capacidade do sistema programável do chip PSoC da marca *CYPRESS Semiconductor* que foi adquirido diretamente do fabricante à um preço muito acessível de 10 dólares americanos. Na Figura 28, apresentam-se os componentes necessários para a montagem, os conectores elétricos, um capacitor de (100 nF).



(a)



(b)

Figura 28: (a) Componentes do potenciostato de baixo custo. (b) Chip Programável PSoC CYPRESS Semiconductor

Uma vez montado e configurado o potenciostato, este se conecta ao computador onde podem ser realizadas diferentes tipos de medidas como voltametria cíclica, amperometria e voltametria de remoção, utilizando o software de interface gráfica (Figura 29) desenvolvido pelos autores (sLOPIN; LOPIN, 2018).

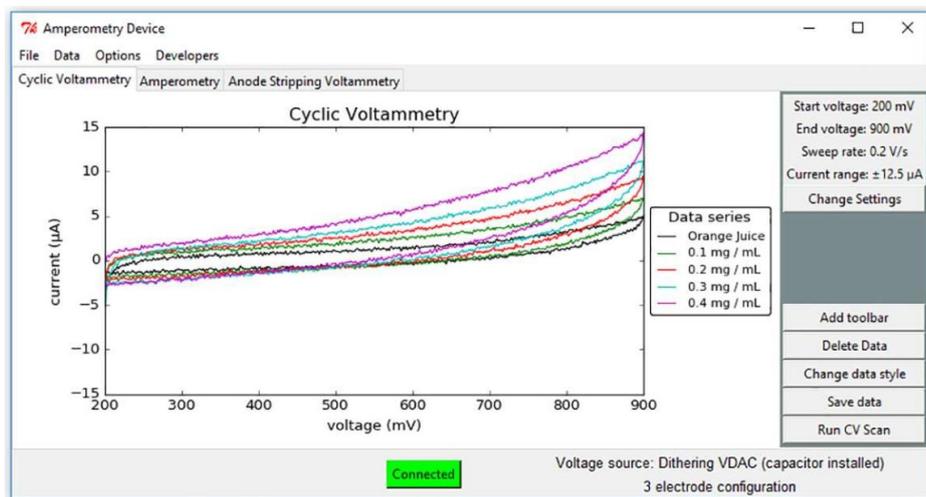


Figura 29: Interface gráfica do software de medição do potenciostato (LOPIN; LOPIN, 2018).

## 4.2. Difração de raios X *in-situ*

Como já anteriormente mencionado, as medidas de difração de raios X foram realizadas com o difratômetro Panalytical Empyrean, disponível no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas da UNILA (Figura 30). Todas as medidas foram realizadas com um tubo com alvo de Cu, utilizando uma tensão 40 kV e uma corrente de 20 mA. Para a correta calibração da altura de medição das células foi utilizado um estágio de porta-amostras de 5 eixos (chi-phi-X-Y-Z)

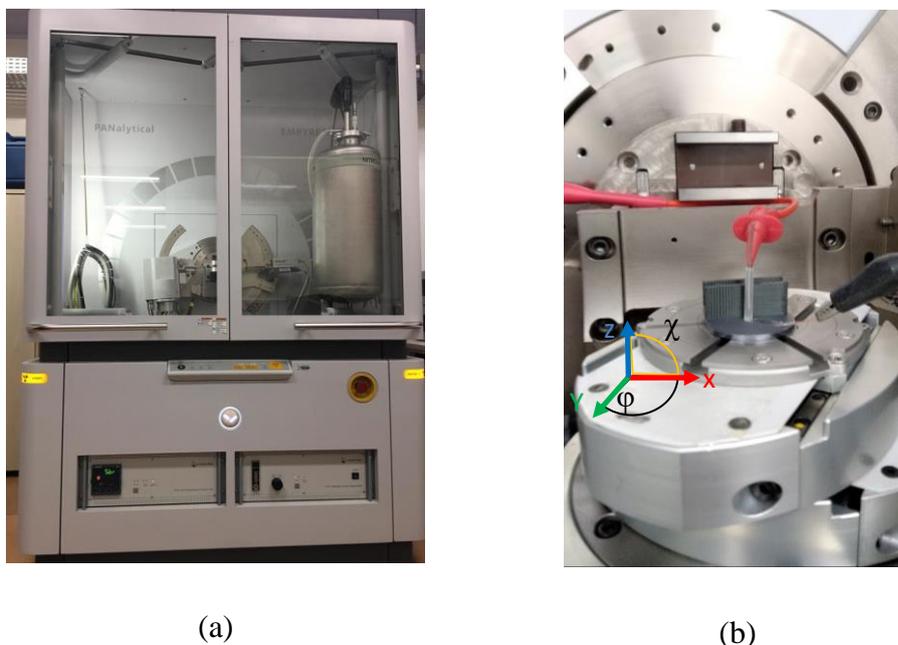


Figura 30: a) Difratômetro multiuso Empyrean. (b) Estágio porta-amostras estágio de porta-amostras de 5 eixos (chi-phi-X-Y-Z).

Para todas as medidas foi utilizado o detector de contagem de fótons PIXcel3D (Figura 31) de  $255 \times 255$  pixels, cada pixel com tamanho de  $55 \times 55 \mu\text{m}^2$ .



Figura 31: Detector de contagem de fótons PIXcel 3D.

Para as medidas com as células cilíndricas, foi utilizada na incidência o pré-fixo de fendas cruzadas ajustável em XY para limitar o feixe em Y, de forma que o mesmo incida somente sobre a superfície do eletrodo.

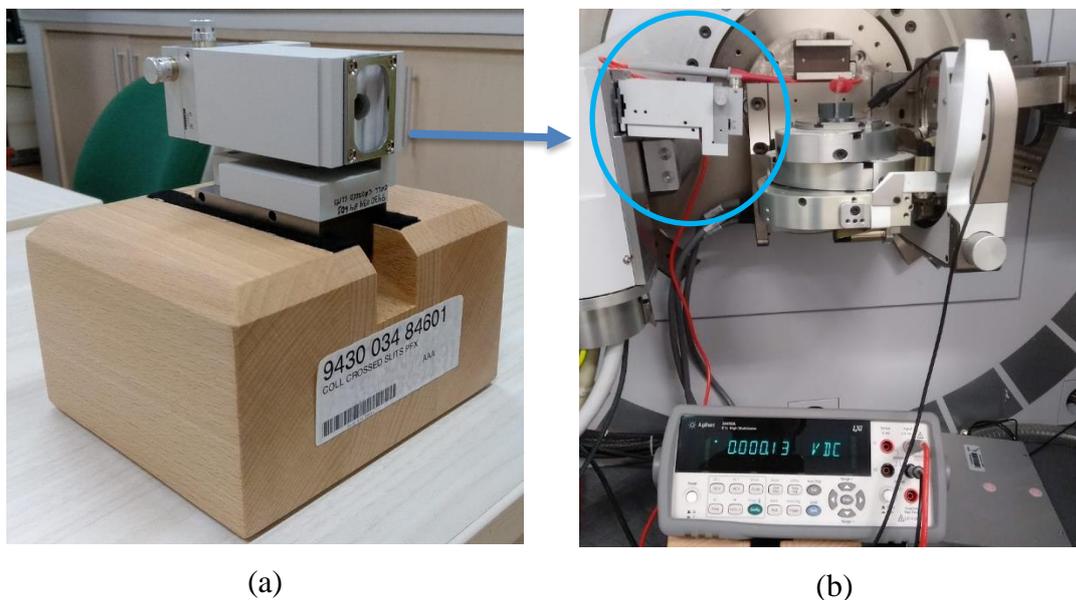


Figura 32: Pré-fixo XY de fendas ajustáveis usado nas medidas das células cilíndricas. (b) Pré-fixo montado no difratômetro. .

Antes de cada medida de difração, se realiza um alinhamento da altura e da posição horizontal da célula, através da análise da imagem do feixe sobre o detector (Figura 32). O procedimento consiste em diminuir a tensão e corrente do equipamento para 15kV e 10 mA, para não danificar o detector com o feixe policromático proveniente do tubo de raios X quando o ângulo  $\theta$  e  $2\theta$  são colocados em zero graus. Abrir as janelas do tubo de raio X. Observar onde se localiza o eletrodo de Pb (linha vertical azul na Figura 33), e variar o parâmetro Z do estágio de porta amostras de 5 eixos, até deixar esta linha no centro da imagem. Os ângulos chi e phi também devem ser ajustados até que a linha azul esteja completamente vertical e centrada. Se otimizam esses dois pasos até alinhar corretamente a célula antes de realizar as medidas. O plano de difração está a  $90^\circ$  com a fenda soller.

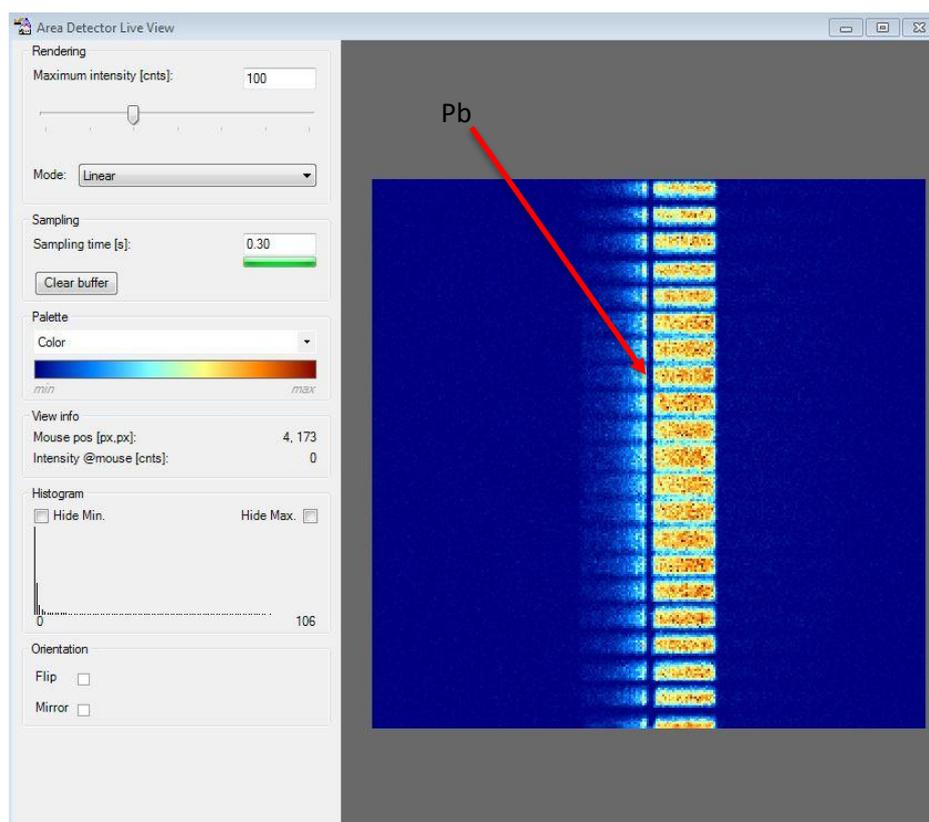


Figura 33: Vista em 2D do sinal recebido pelo detector em tempo real no software Data Collector. Utilizado para realizar as medições no difratômetro. A imagem se mostra segmentada, pois é uma projeção da fenda soller colocada imediatamente antes do detector com vistas a melhorar a resolução angular do difratograma.

### 4.2.1 Medidas theta-2theta

As medidas de difração convencional theta-2theta utilizando um difratômetro theta-theta (amostra parada – difratômetro Panalytical Empyrean) foram realizadas na geometria Bragg-Brentano, para caracterização das células cilíndricas ( Figura 34).

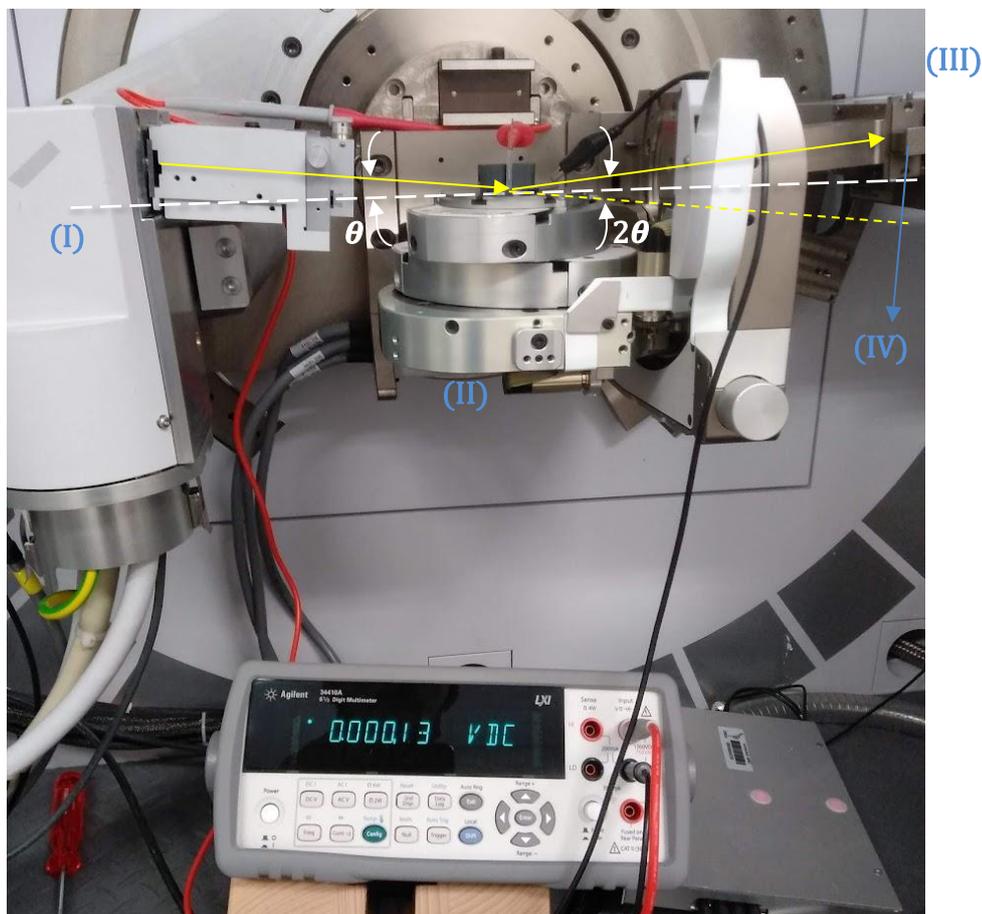


Figura 34: Medida de difração theta-2theta na geometria Bragg-Brentano. (I) tubo de raios X, (II) estágio de porta-amostras de 5 eixos (chi-phi-X-Y-Z), (III) localização do detector e, (IV) fenda soller.

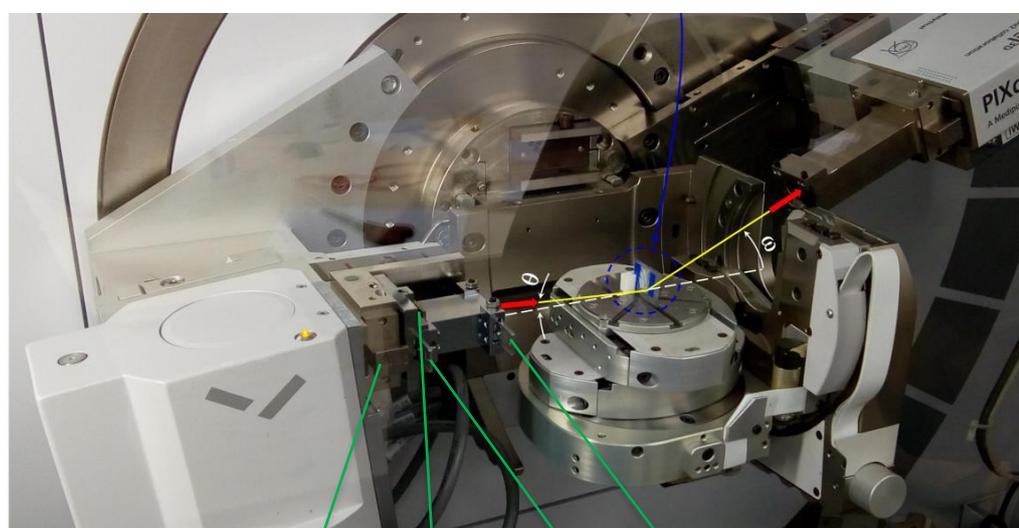
Os parâmetros utilizados foram varredura  $2\theta$  de 10 a 70° com um passo de 0,0263°, tempo por passo de 143 segundos (aproximadamente, 30 minutos cada medida). No detector foi utilizada uma fenda soller de 0,04 rad, tensão e corrente de 40 kV e 20mA respectivamente.

### 4.2.2 Medidas de difração de raios X por incidência rasante

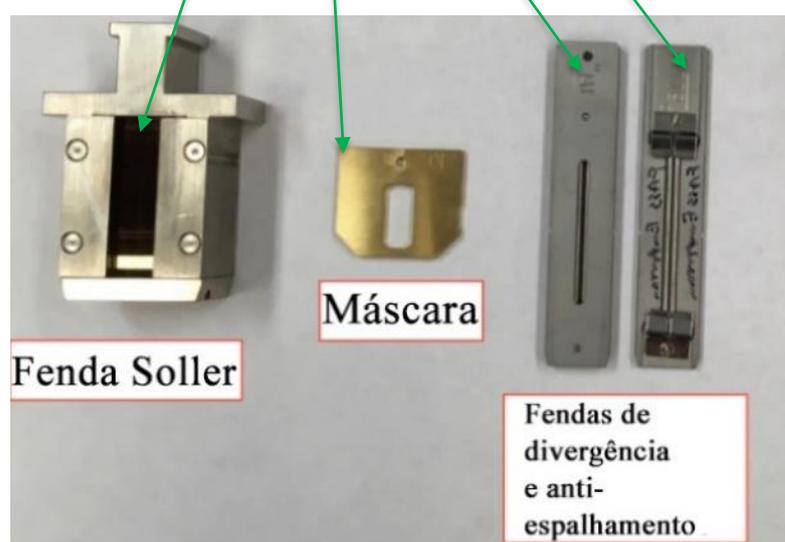
As medidas de difração de raios X por incidência rasante foram realizadas nas células retangulares tipo U para tentar investigar a formação de outros elementos no

eletrodo, aproveitando a maior área iluminada pelo eletrodo com esta geometria. Para a difração de raios X de ângulo rasante  $\theta$  se mantém constante (no caso das medidas feitas com a células tipo U  $\theta = 5^\circ$ ) varrendo somente no ângulo  $\omega$  (Figura 35). Desta forma aumenta-se o volume iluminado pelos raios X no eletrodo de Pb.

A única diferença com os componentes das medidas theta-2theta está na ótica de incidência. Foi utilizado um conjunto de fendas de divergência e anti-espalhamento de  $1/2^\circ$  e  $1/4^\circ$  respectivamente, uma fenda soller de  $0,04 \text{ rad}$  ( $2.292^\circ$ ) e também uma máscara de 10 mm (Figura 35.b).



(a)



(b)

Figura 35: (a) Geometria para medida de difração de raios X em ângulo rasante. (b) Fendas utilizadas na incidência

As medidas de difração de raios X *in-situ* de ângulo rasante foram realizadas imediatamente antes de abrir as células para realizar as medidas *ex situ* de SEM e EDS. A intenção foi realizar medidas por 6 semanas. Porém, as últimas células, começando pela célula da semana 4, apresentaram um vazamento de eletrólito, o que não possibilitou as realizações de medidas GIXRD, EDS, e SEM para estas células retangulares tipo U. Porém estão em processo de montagem novas células para completar as medições.

#### **4.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia dispersiva de emissão de raios X (EDS)**

Após realizar todas as medidas difração de raios X theta-2theta nas células cilíndricas e de ângulo rasante (GIXRD) nas células tipo U foi retirado o eletrólito de todas células que não apresentaram vazamento. Os eletrodos foram então lavados com álcool isopropílico e levadas ao Laboratório de Microscopia Eletrônica para análise.

Com o objetivo de realizar todas as medidas de microscopia eletrônica e EDS no mesmo dia. As células foram montadas com uma semana de diferença, 6 semanas antes das medidas. E um dia antes das medidas foram montadas as células correspondentes a 1h e 4h.

Inicialmente os eletrodos de Pb correspondentes aos tempos 1h, 4h, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas, e 5 semanas respectivamente foram armazenados em vácuo um dia antes de realizar as medidas, (7 eletrodos que aparecem na Figura 36.b), os eletrodos de 6 e 12 semanas foram abertos no dia da medida.

As amostras foram então acondicionadas no carrossel do microscópio eletrônico de varredura, conforme mostrado na Figura 36.c onde aparecem os 6 eletrodos das células retangulares tipo U que não vazaram (as células correspondentes as semanas 5 e 6 apresentaram vazamento).



(a)



(b)



(c)

Figura 36: (a) Microscópio Zeiss EVO MA10 disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UNILA. (b) Eletrodos de 7 células cilíndricas, montados nos suportes para inserção no microscópio para análise. (c) Eletrodos des 6 células retangulares tipo U já fixados no carrossel do microscópio para inserção dentro da câmara do SEM.

Para obtenção de informações da composição química dos materiais foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia dos raios X (EDS) com um potencial de 15kV e uma magnificação de  $2500\times$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Medidas Célula Cilíndrica

Os resultados das medidas *in-situ* realizadas com a célula cilíndrica são apresentadas na Figura 37. Pode ser observado que, em média, com passar do tempo, existe uma redução da intensidade dos picos de difração do Pb, indicados de (i) a (iv) com índices de Miller dados por (111), (200), (220) e (331) respectivamente. Esses picos praticamente desaparecem entre seis semanas e doze semanas. Porém, neste mesmo período são detectados novos picos de difração que não correspondem ao Pb. O picos (v) e (vi) correspondem, provavelmente, ao sulfato de Chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ), com picos de difração com índices de Miller (020) e (220).

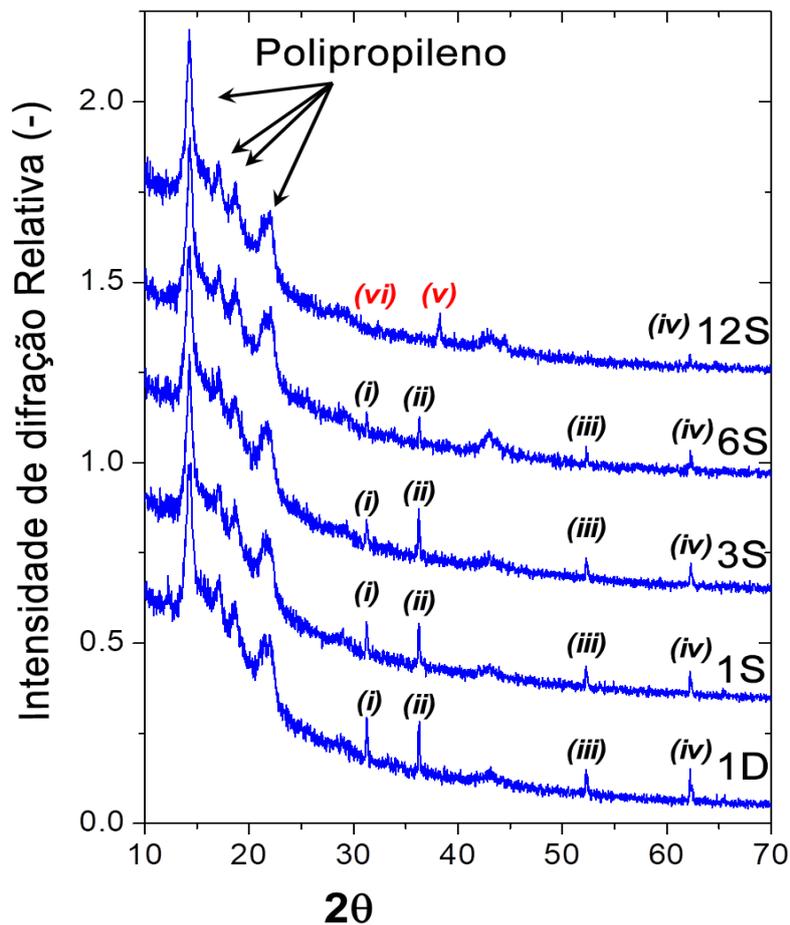


Figura 37: Medidas de XRD em geometria theta-2theta contínuas realizadas in situ durante 12 semanas. As medidas foram realizadas continuamente a cada hora por 12 semanas. De baixo para cima se têm as medidas realizadas após 1 dia, até 12 semanas.

Como o Pb dissolve em  $H_2SO_4$  produzindo  $PbSO_4$ , que precipita quando a solução se satura (ALDAZABAL, 1969), estes novos picos de difração podem ser atribuídos à formação de um filme policristalino de  $PbSO_4$  sobre a superfície do eletrodo de Pb.

Foram detectados somente 3 picos de uma fase diferente a partir das 12 semanas, apresentados na Figura 37 como como (v), (vi) e (vii). Pela reduzida intensidade, não foi possível indexar esses picos, porém são similares às posições dos picos de difração da fase  $PbSO_4$ .

Utilizando as medidas de redução de intensidade para cada tempo (desde 1h até 12 semanas), e considerando, que as mesmas se devem à formação por precipitação do filme de  $PbSO_4$ , foram usadas as medidas de DRX in situ para estimar a espessura do filme. Para isso, foi realizado um ajuste de curva à variação da intensidade ( $I/I_0$ ) do pico

de difração do Pb (111) no tempo (dias) observado na Figura 38.a). Então para cada tempo existe um  $I/I_0$ . A equação da atenuação, incluindo a geometria de difração está dada por.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu h} \quad (16)$$

onde,  $\mu$  é o coeficiente de atenuação do  $\text{PbSO}_4$  (1888/cm a 8,04 keV) e  $h$  é o caminho total percorrido pelo feixe de raios X a través do filme  $\text{PbSO}_4$  em cada tempo considerado.

Assim, por simples geometria, a espessura ( $t$ ) do filme será:

$$t = h \cdot \frac{\text{sen}(\theta)}{2} \quad (17)$$

onde,  $\theta$  é o ângulo de difração. Então, com a curva ajustada (Figura 38.b), e usando as equações (9) e (10) foi possível estimar a o crescimento do filme de  $\text{PbSO}_4$  em função do tempo. Observa-se que, inclusive, para 60 dias, a espessura do filme é muito fina ( $\sim 0,4 \mu\text{m}$ ). Esta é uma das razões pela qual a intensidade dos picos de difração é baixa. Para se ter uma ideia, o comprimento de atenuação do  $\text{PbSO}_4$  é, aproximadamente,  $5,3 \mu\text{m}$  em 8,04 keV.

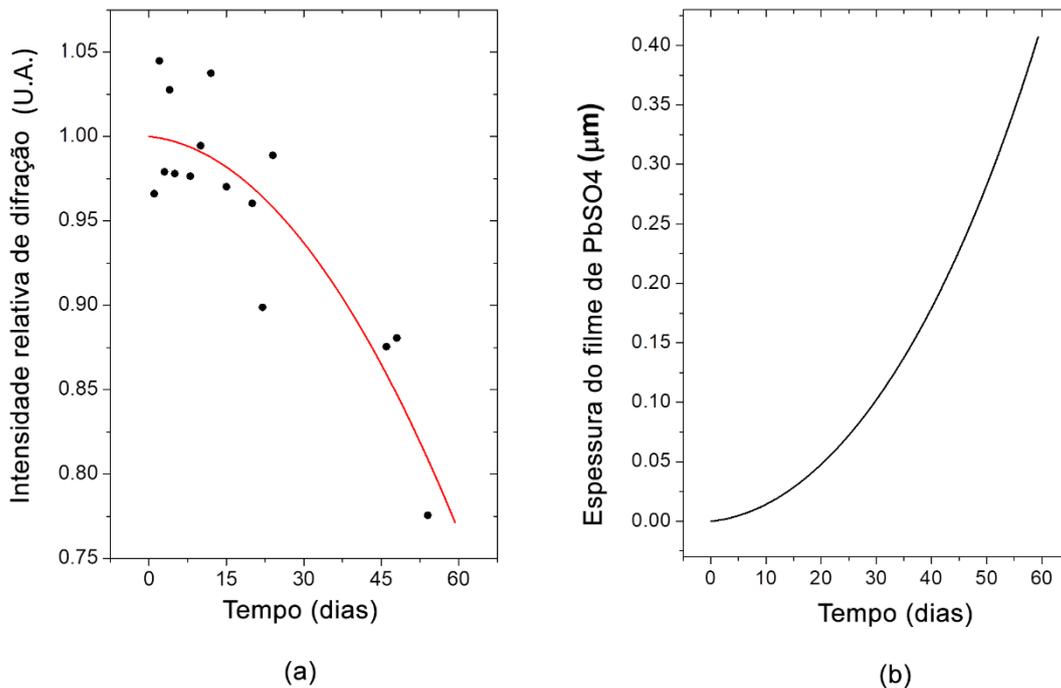


Figura 38: a) Variação da intensidade relativa do pico (111) do Pb no tempo. b) Espessura aproximada do filme de sulfato de chumbo calculado a partir da redução da intensidade de difração no tempo

Na sequência, se realizou uma análise por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de espalhamento de raios X em energia (EDS) das 8 células cilíndricas, de 1h, 4h, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas, 5 semanas e 6 semanas, respectivamente.

Como mencionado previamente, as imagens de MEV e medidas EDS foram imediatamente realizadas logo após as medidas de DRX *in situ* antes de abrir as células. Comparando os resultados com as medidas DRX *in-situ*, se observa que enquanto a intensidade dos picos de difração do Pb diminuem o tamanho dos cristais aumentam.

Os resultados do MEV medido com potencial de 20 kV, distância de trabalho (“working distance” - WD) de 4 mm com uma ampliação de 2500× podem ser visualizados na Figura 39. Pelas imagens obtidas, é possível observar uma precipitação e nucleação em 1h, com um posterior crescimento contínuo dos cristais com estrutura ortorrômbica (observado pela morfologia na imagem) sobre a superfície do Pb desde 4h até 12 semanas.

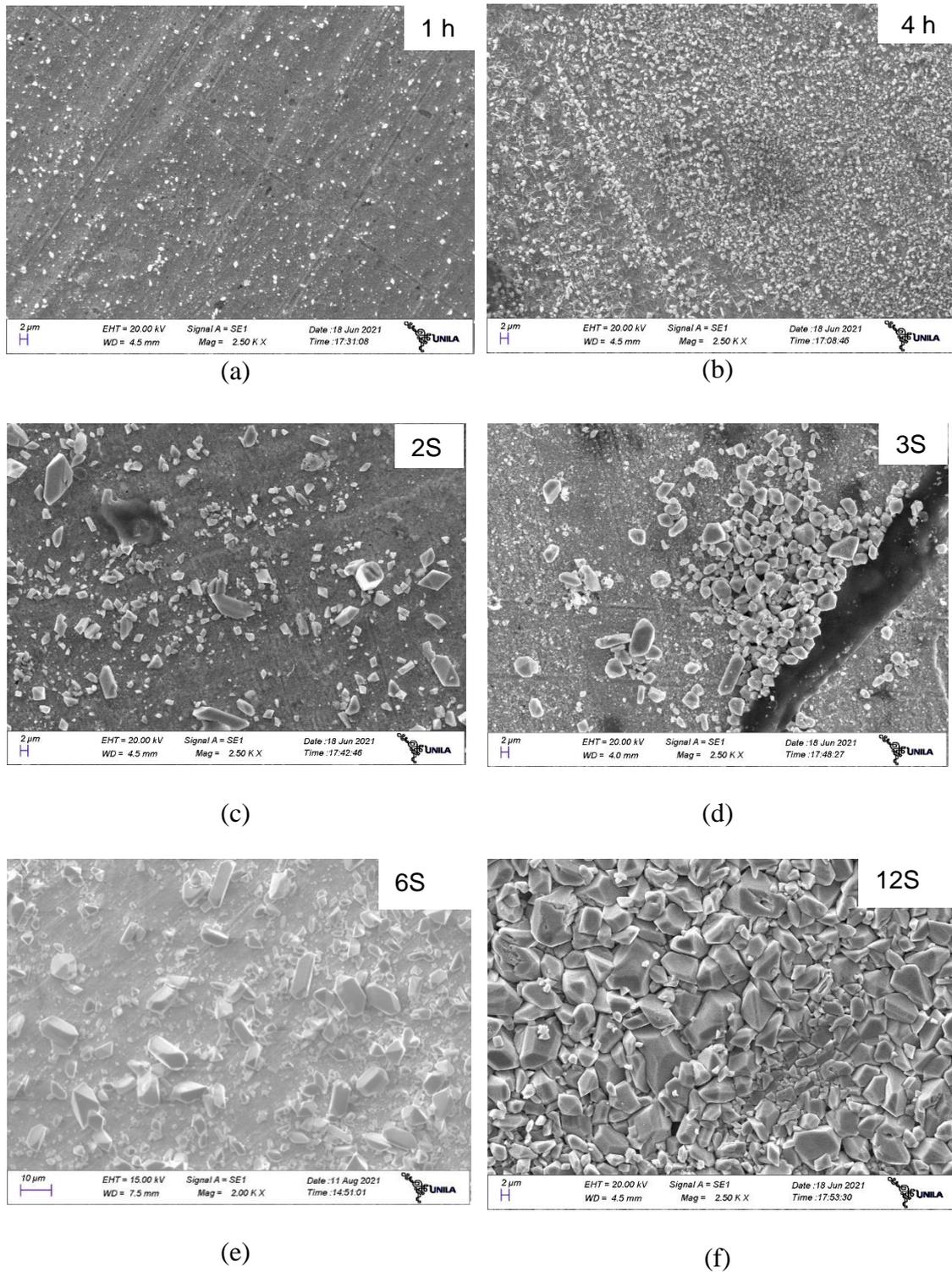


Figura 39: Imagens obtidas com MEV para o eletrodo de Pb das células cilíndricas de 1h (a) até 12 semanas (f)

A análise de EDS (Figura 40) mostrou um resultado similar em todos os eletrodos de Pb para os diferentes tempos. Foram detectados indícios de Pb, enxofre (S) e oxigênio (O), sugerindo que os cristais ortorrômnicos mostrados na Figura 39 poderiam ser de  $\text{PbSO}_4$ .

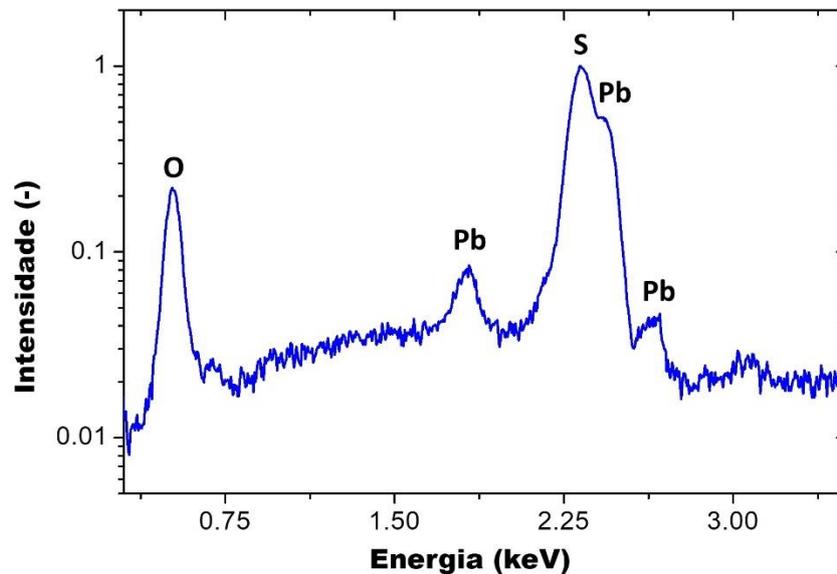


Figura 40: Resultado da espectroscopia de energia dispersiva do eletrodo de Pb da célula cilíndrica após 6 semanas.

Uma técnica para melhorar a relação sinal ruído da difração de raios X de filmes com camadas sub-micrométricas, consiste em realizar uma medida de difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD). Porém, esta geometria cilíndrica não se mostrou adequada para a medida GIXRD, devido a elevada atenuação causada pelo eletrólito, como já foi determinado pelas simulações no capítulo 4. A célula tipo U foi proposta com intuito aumentar intensidade de detecção dos raios X difratados de forma a melhor caracterizar as transformações na região da interface eletrodo-eletrólito.

## 5.2 Medidas célula tipo U

Nas células retangulares tipo U, foram realizadas as medidas de difração de raios X rasante *in-situ* e, imediatamente após abrir as células, também foram obtidas as imagens por MEV e análise por EDS. As células a partir de 4 semanas não foram analisadas devido a um vazamento de eletrólito durante o período de estudo.

Algumas das medidas GIXRD podem ser observadas na Figura 41. Como na célula cilíndrica, também se observa uma diminuição dos picos do Pb com o tempo.

Durante a primeira semana não se observa nenhum pico adicional. Porém como esta geometria permite detecção de maiores intensidades, os picos detectados previamente com a célula cilíndrica (v) e (viii) aparecem muito antes, a partir da segunda semana. Outros picos são detectados em (vi) e (vii).

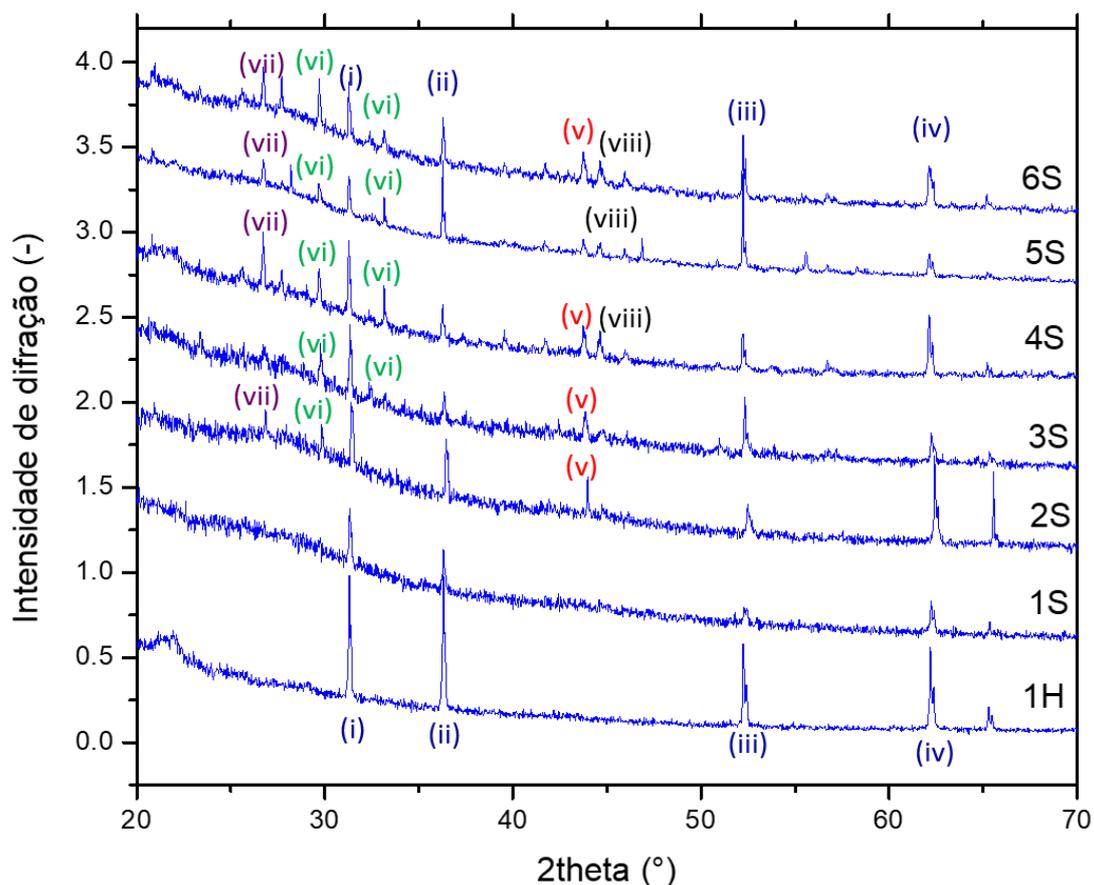


Figura 41: Medidas de GIXRD para diferentes tempos das células retangulares tipo U. Em ordem crescente, a partir da inferior de uma hora 1H até a última de 6 semanas (6S)

Os picos (v) e (vi) na Figura 41 podem ser atribuídos à formação do filme de  $\text{PbSO}_4$  sobre o filme de Pb, correspondem aos índices de Miller (020) e (220) respectivamente. Inicialmente somente aparecem os picos do Chumbo (i a iv).

A partir da segunda semana começam a aparecer os novos picos em (v) (vi) e (vii). Que vão aumentando em intensidade até as 6 semanas. A partir da semana 3 aparecem novos picos na região entre 42 e 48 graus que ficam totalmente definidos em 3 picos a partir da semana 5, parecem corresponder à fase  $\text{PbSO}_4$ , com exceção do pico (viii) que não foi indexado.

O pico (vii) em  $52.5^\circ$  poderia ser atribuído a formação de  $\alpha\text{-PbO}_2$ , porém como esta fase somente pode ser formada em potenciais anódicos maiores a  $1,57\text{ V}$  (ALDAZABAL, 1969), seria necessário realizar mais medidas para analisar esta possibilidade.

Para fins de comparação mostra-se na Figura 42 os mesmo gráficos da medida GIXRD inicial (1H) vs a medida após 3 semanas - 3 S mostrados na Figura 42. Os picos, na região de  $20$  a  $30^\circ$  e, também, entre  $36$  e  $53^\circ$  podem ser claramente identificados.

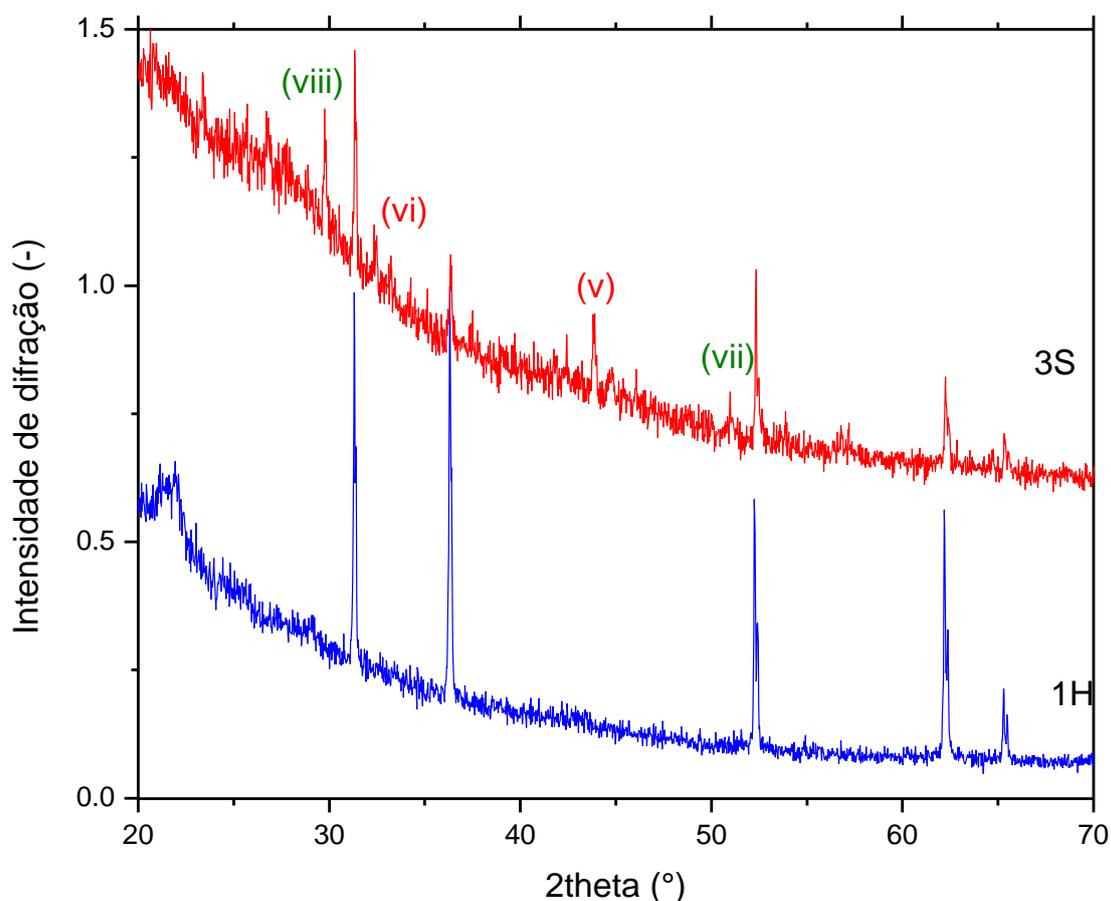


Figura 42: Medidas GIXRD de célula tipo U após 1h (azul inferior), em comparação com a medida da célula de após 3 semanas (vermelha superior).

Ainda, com vistas a tentar indexar, esses 4 picos que aparecem nas medidas de 6 semanas, comparamos as medidas realizadas com os padrões calculados para as fases de  $\text{PbSO}_4$  e  $\alpha\text{-PbO}_2$  que apresentaram maior pontuação na base de dados do HighScore Plus (software de indexação de dados do difratômetro Panalytical Empyrean).



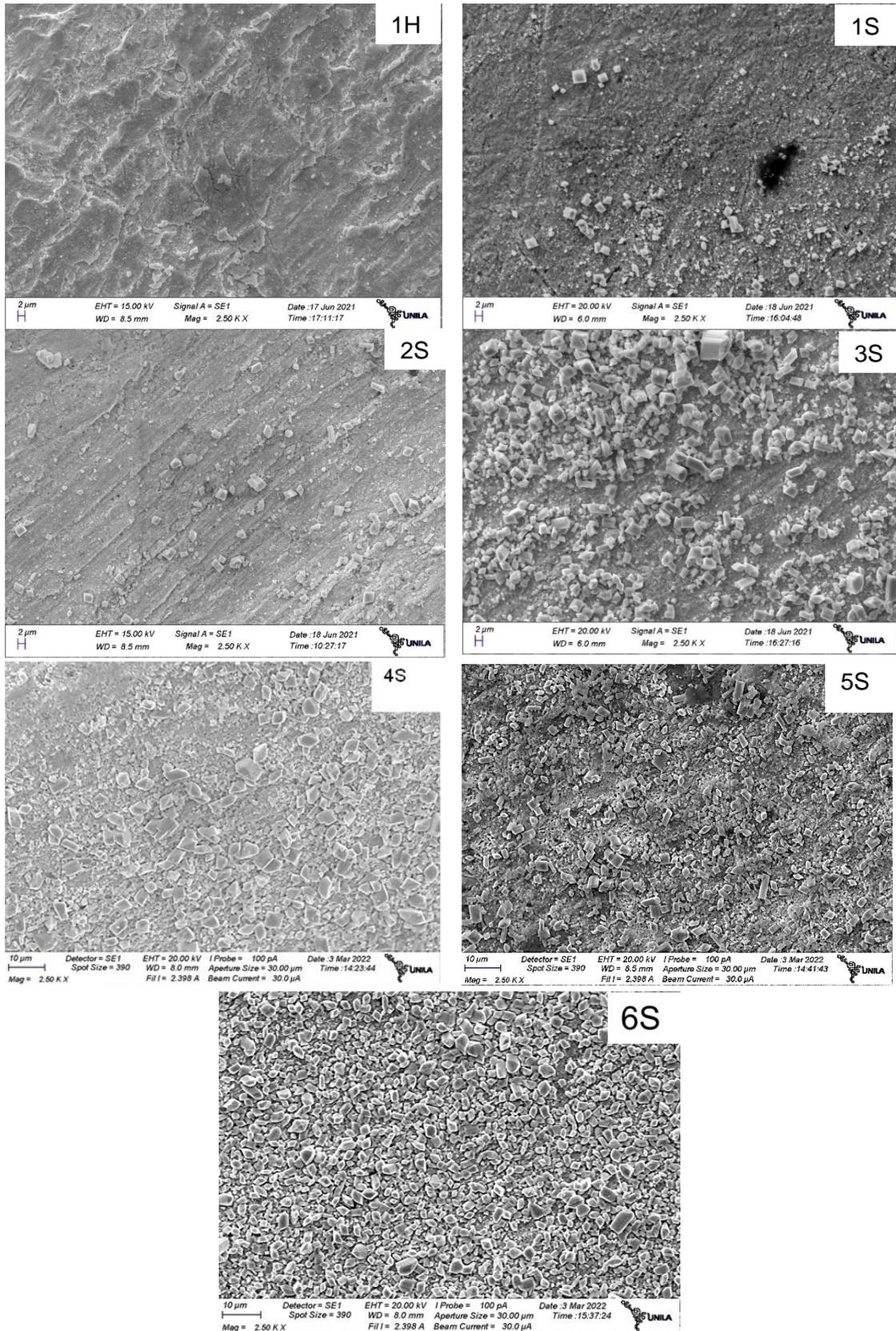


Figura 44: Algumas imagens obtidas por SEM do eletrodo Pb na célula retangular tipo U para diferentes tempos (de 1h até 6 semanas).

Todos os resultados das medidas de espectroscopia de energia dispersiva mostraram resultados similares. Se comprovou a presença de chumbo (Pb), enxofre (S) e Oxigênio (O). O resultado para a célula retangular tipo U após 3 semanas se mostra na Figura 45.

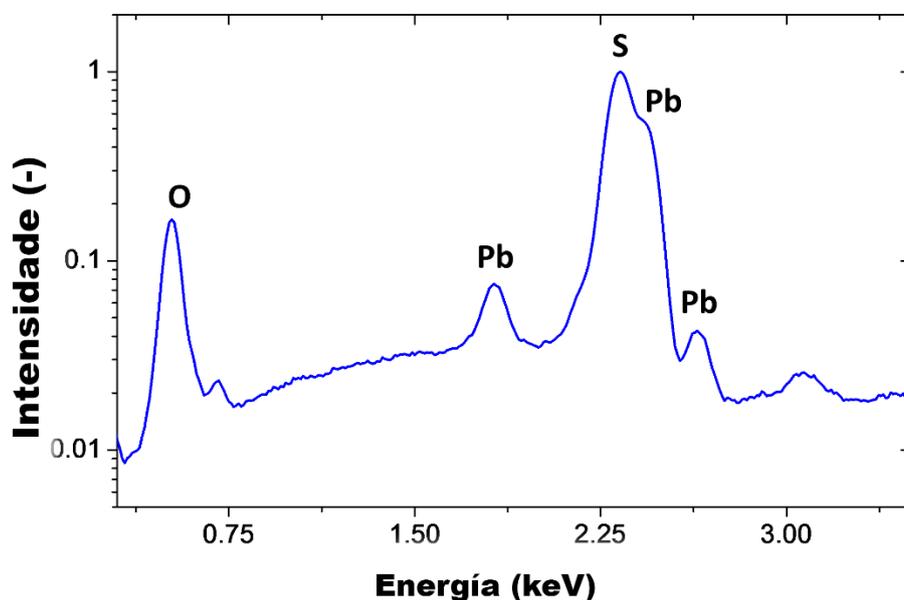


Figura 45: Resultado de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de uma das células tipo U.

Finalmente também foi realizada a medida em ângulo rasante para o eletrodo de Pb uma célula cilíndrica que ficou submergida em eletrólito por um período de mais de um ano (Figura 46). Esta célula foi extraída e, imediatamente analisada por GIXRD. A diferença da medida de 3 semanas, aqui se observa uma maior definição dos picos do  $\text{PbSO}_4$  e maior intensidade quando comparadas com os picos de Pb, isto pode ser explicado pela maior espessura e estabilidade do filme de sulfato de chumbo formado depois desse longo período de tempo. Esta hipótese é reforçada também quando observamos as imagens de MEV para células cilíndricas de 6 e 12 semanas apresentadas na seção 5.1 (Figura 39).

Fazendo a comparação com os difratogramas calculados de Pb,  $\text{PbSO}_4$  e  $\alpha\text{-PbO}_2$  se observa uma maior correlação dos resultados experimentais com o sulfato de chumbo. A aparição dos novos picos de difração (como por exemplo o que aparece em  $26,5^\circ$ ) pode

estar relacionada à outras fases como o sulfato tetrabásico de chumbo ( $4\text{PbO PbSO}_4$ ) ou monóxido de chumbo alfa ( $\alpha\text{-PbO}$ ) (FERG; BILLING; VENTER, 2017). Porém, como já comentado anteriormente, o último só poderia ser encontrado para medidas com aplicação de potencial anódico. Contudo, os tempos envolvidos não são tão grandes quanto o das medidas apresentadas na Figura 46

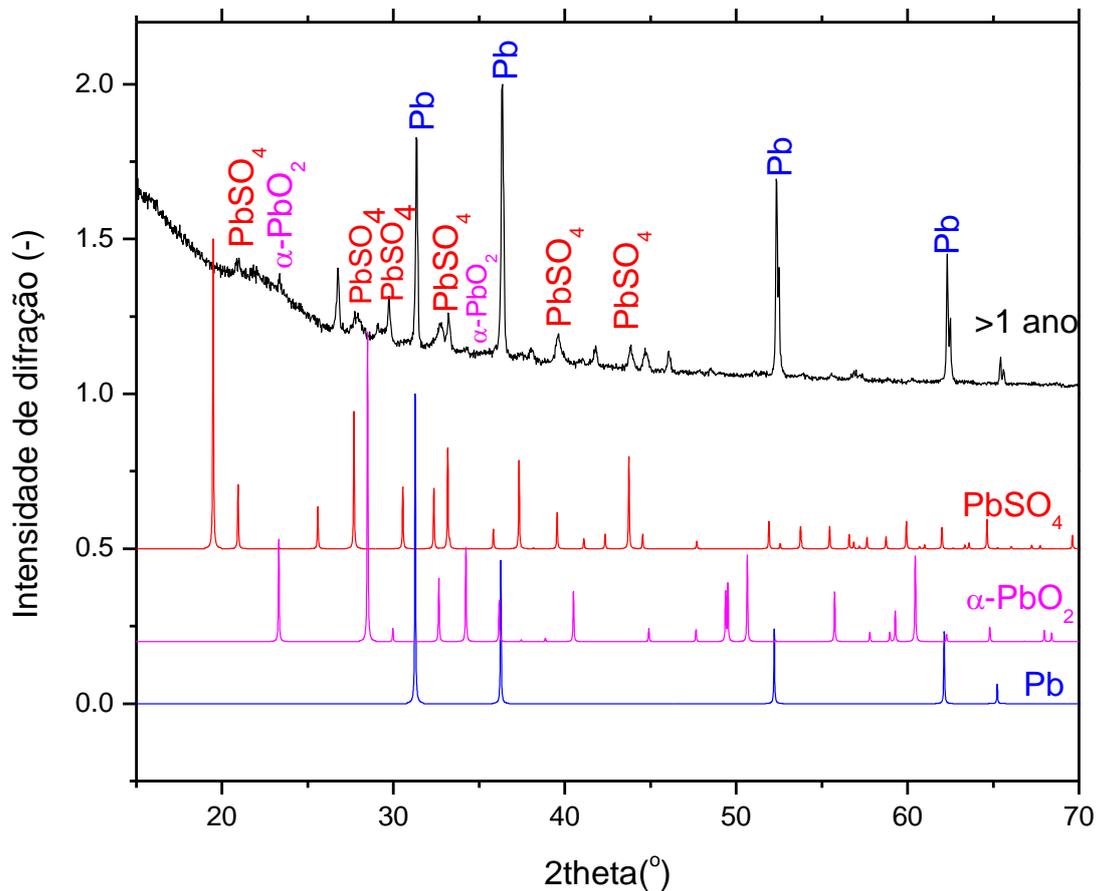


Figura 46: Medida de padrão de difração de eletrodo (Pb) de célula submersa por mais de um ano, comparada com os padrões de difração calculados para  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbSO}_4$  e  $\alpha\text{-PbO}_2$

Agora, analisando a medida de GIXRD do eletrodo submerso em eletrólito por mais de um ano com o software HighScorePlus (Figura 47) existe uma concordância com a hipótese de Aldazabal (ALDAZABAL, 1969) que, efetivamente, sem aplicação de potencial somente se detecta  $\text{Pb}$  e  $\text{PbSO}_4$ . Cabe resaltar, que, ainda, na análise pelo HighScorePlus aparecem dois picos de difração não correspondentes ao  $\text{PbSO}_4$ : um deles em  $29,2^\circ$  e outro em  $32,7^\circ$ . Estes podem ser um indício de formação de óxido de sulfato

alfa após um longo periodo de exposição ao  $H_2SO_4$  apesar de não ter sido aplicado um potencial anódico nesse eletrodo.

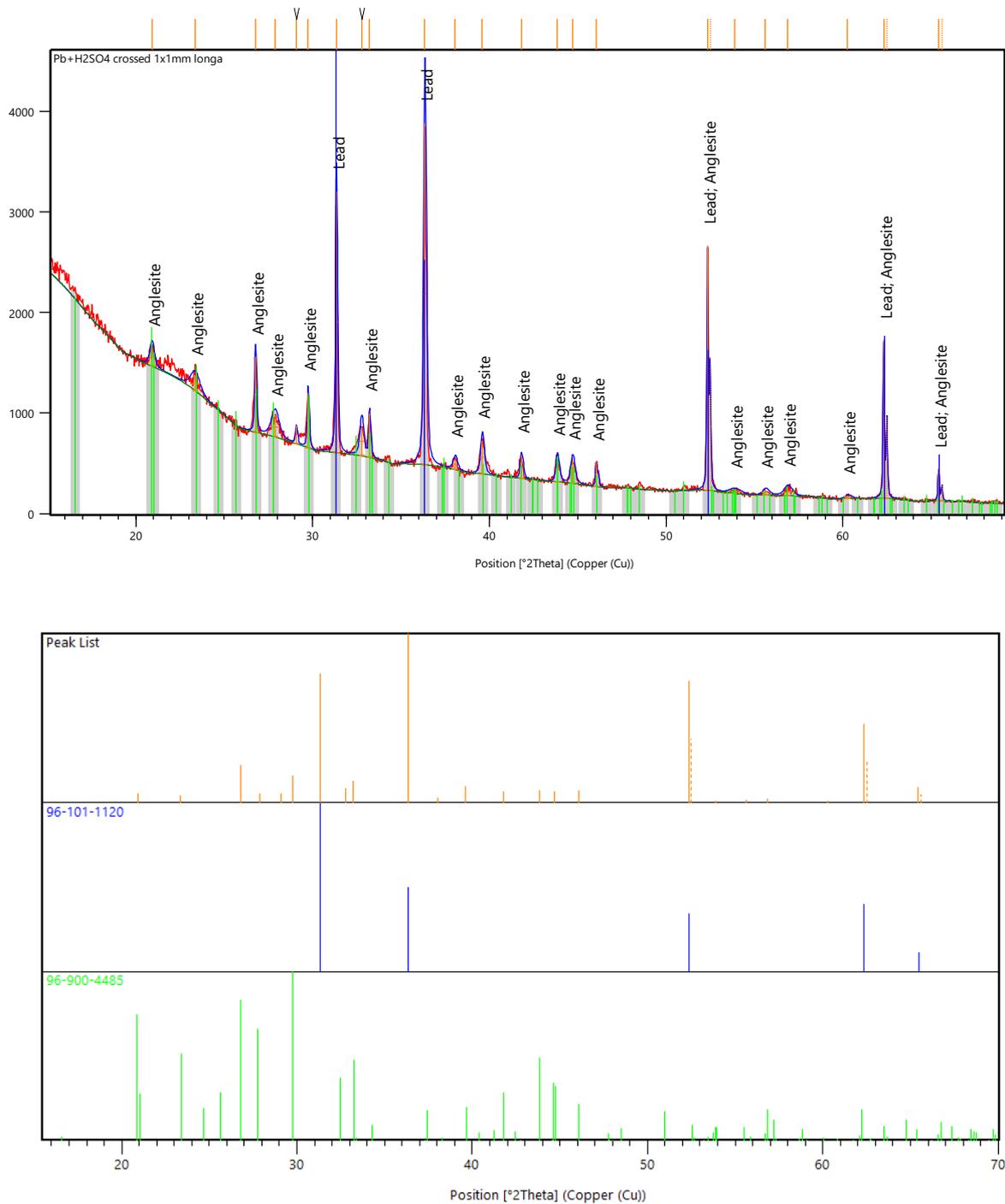


Figura 47: Análise da medida GIXRD da célula com mais de um ano no HighScorePlus, as linhas verdes corerrespondem ao Sulfato de Chumbo com a etiqueta Anglesite, e as linhas azuis correspondem ao Chumbo (Lead)

## 6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi apresentado o desenho, montagem e testes iniciais de células eletroquímicas simples e de baixo custo. Uma geometria cilíndrica (a partir de um tubo interno de uma caneta esferográfica) e outra retangular tipo U (a partir de impressão 3D com PLA), para realizar medidas *in-situ* em um difratômetro de raios X convencional com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD) convencionais  $\theta - 2\theta$  e também medidas de difração de raios X em ângulos rasante (GIXRD).

Todas as medidas de difração de raios X foram seguidas por medidas de microscopia eletrônica (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) *ex-situ*.

Como eletrodo foi utilizado chumbo (Pb) e como eletrólito uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pela sua facilidade de obtenção, e também porque são componentes das baterias de chumbo-ácido.

As medidas foram realizadas na superfície do eletrodo, em contato direto com o eletrólito (interface eletrodo-eletrólito), em potencial de circuito aberto. As imagens por microscopia eletrônica sugerem a formação de um filme de sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ) sobre a superfície do Pb, com a precipitação-nucleação começando em 1h e com posterior crescimento dos cristais de  $\text{PbSO}_4$  com o tempo. Esses resultados estão em concordância com a literatura (ALDAZABAL, 1969; HILL, 1984; CLANCY et al., 2015; FERG; BILLING; VENTER, 2017). Isso demonstra a utilidade das células propostas para a caracterização da evolução estrutural do eletrodo *in-situ*.

Ainda foi possível estimar o crescimento do filme de sulfato de chumbo formado no tempo analisando a redução da intensidade dos picos de difração do eletrodo de Pb, mostrando uma aplicação da medição contínua *in-situ* das células propostas.

Na literatura dois polimorfos do dióxido de chumbo têm sido identificados (alfa ortorrômbico) e beta (tetragonal). Dependendo fortemente do potencial de oxidação e do

tempo de oxidação. O mais provável de aparecer para potenciais menores a 1,2V seria o  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, em quanto que  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> começa a formar em potenciais maiores que 1,2V. A ausência dos picos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> concorda com a literatura.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica confirmam a formação e crescimento de um filme cristalino ortorrômbico sobre o eletrodo, em concordância com as medidas de DRX.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como continuação do trabalho se propõe melhorar o desenho da célula para dar maior robustez, e evitar vazamentos, tomando as precauções necessárias, controlando a temperatura de prensado para evitar derretimento da janela de polipropileno perto do seu ponto de fusão entre 150° e 170°.

Utilizar uma fonte de radiação de Mo- $\alpha$  para realizar as medidas de difração de raios X, que apresenta uma maior capacidade de penetração do feixe através do eletrólito, como foi visto nas simulações de atenuação para ambas geometrias.

Estudar a evolução estrutural do eletrodo em condições de aplicação de diferentes potenciais anódicos, utilizando um potenciostato de baixo custo. Como foi mostrado, com a célula retangular tipo U também é possível realizar medidas elétricas como, por exemplo, voltametria cíclica ou amperometria.

Com respeito ao sulfato de chumbo, foi encontrada correlação com o padrão calculado, porém existe possibilidade de ter presença de outras fases que ainda não foram previamente identificadas. Seria recomendável realizar medidas de maior resolução (por mais tempo) para fazer um refinamento e quantificação pelo método de Rietveld

Utilizar a mesma geometria para estudar outros sistemas de baterias, compatíveis com os materiais usados na montagem das células.

## REFERÊNCIAS

- ALDAZABAL, R. S. M. “Anodic oxidation of pure and D.S. (dispersion hardened) lead in sulfuric acid solutions” (1969). Masters Theses. 6767.  
[https://scholarsmine.mst.edu/masters\\_theses/6767](https://scholarsmine.mst.edu/masters_theses/6767). Masters Theses—[s.l.] Missouri University of Science and Technology, 1969.
- AMATUCCI, G. G.; TARASCON, J. M.; KLEIN, L. C. CoO<sub>2</sub>, The End Member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Solid Solution. v. 143, n. 3, p. 1114–1123, mar. 1996.
- ANTAO, S.; M, S. Structural trends for celestite (SrSO<sub>4</sub>), anglesite (PbSO<sub>4</sub>), and barite (BaSO<sub>4</sub>): Confirmation of expected variations within the SO<sub>4</sub> groups. *American Mineralogist - AMER MINERAL*, v. 97, 2012.
- BAK, S.-M. et al. In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research. *NPG Asia Materials*, v. 10, n. 7, p. 563–580, 1 jul. 2018.
- BAUDAIS, M. E. F.; DAHN, J. R. In situ technique for measuring the resistivity of lithium intercalation compounds as a function of lithium composition. *Solid State Ionics*, v. 66, n. 1, p. 175–181, 1993.
- BODE, H. *Lead-acid Batteries*. [s.l.] Wiley, 1977.
- BULLOCK, K. R. Electrochemical and spectroscopic methods of characterizing lead corrosion films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 222, n. 1, p. 347–366, 1987.
- BULLOCK, K. R. Lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, v. 51, n. 1, p. 1–17, 1994.
- CHIANELLI, R. R.; SCANLON, J. C.; RAO, B. M. L. Dynamic X-Ray Diffraction. v. 125, n. 10, p. 1563–1566, out. 1978.
- CHRISOPOULOU, K.; ANASTASIADIS, S. Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers. *European Polymer Journal - EUR POLYM J*, v. 47, p. 600–613, abr. 2011.
- CLANCY, M. et al. In situ synchrotron X-ray diffraction investigation of the evolution of a PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> surface layer on a copper electro-winning Pb anode in a novel electrochemical flow cell. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 22, n. 2, p. 366–375, 2015.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1956.
- EATON, J. W. . et al. GNU Octave version 3.8.1 manual: a high-level interactive language for numerical computations. [s.l.] CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014.
- EKLER, K. THE BEHAVIOR OF LEAD ELECTRODES IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 42, n. 6, p. 1355–1364, 1964.
- EVARESTOV, R. A.; VERYAZOV, V. A. The Electronic Structure of Crystalline Lead Oxides: II. Chemical Bonding in the Crystalline Lead Oxides. *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, v. 165, n. 2, p. 411–418, jan. 1991.
- FERG, E. E.; BILLING, D. G.; VENTER, A. M. Thermal characterization of tetrabasic lead sulfate used in the lead acid battery technology. *Solid State Sciences*, v. 64, p. 13–22, 2017.
- GANDHI, K. S. Modeling of Sulfation in a Flooded Lead-Acid Battery and Prediction of its Cycle Life. v. 167, n. 1, p. 013538, jan. 2020.

- GOIKHMAN, A. S. et al. X-ray diffraction measurements of the crystallinity of polypropylene fibres. *Polymer Science U.S.S.R.*, v. 26, n. 4, p. 974–981, 1984.
- GONZÁLEZ-ARJONA, D. An Improved Galvanostat for the Characterization of Commercial Electrochemical Cells. 2013.
- HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 54, n. 2, p. 181–342, 1993.
- HILL, R. J. Application of diffraction techniques in studies of lead/acid battery performance. *Journal of Power Sources*, v. 11, n. 1, p. 19–32, 1984.
- HONG, B. et al. Al/Pb lightweight grids prepared by molten salt electroless plating for application in lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, v. 256, p. 294–300, 2014.
- JERVIS, R. et al. Design of a miniature flow cell for in situ X-ray imaging of redox flow batteries. v. 49, n. 43, p. 434002, out. 2016.
- JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. *Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications*. [s.l.] CRC Press, 2015.
- KRAUS, W.; NOLZE, G. The POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, v. 29, n. 3, p. 301–303, jun. 1996.
- LASFAR, S. et al. Resistance of different materials used in sewers systems: Polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP) and High density polyethylene (HDPE), to sulfuric acid and sodium sulfate attack. *International Journal Engineering Research and Applications*, Vol. 4, Issue 2 2014, PP. 670-678., 2014.
- LIANG, G. et al. A Robust Coin-Cell Design for In Situ Synchrotron-based X-Ray Powder Diffraction Analysis of Battery Materials. *Batteries & Supercaps*, v. 4, n. 2, p. 380–384, 2021.
- LOPIN, P.; LOPIN, K. V. PSoC-Stat: A single chip open source potentiostat based on a Programmable System on a Chip. *PLoS one*, v. 13, n. 7, p. e0201353–e0201353, 25 jul. 2018.
- LUO, K. et al. Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen. *Nature Chemistry*, v. 8, n. 7, p. 684–691, 1 jul. 2016.
- LYU, Y. et al. High-throughput characterization methods for lithium batteries. *Journal of Materiomics*, v. 3, n. 3, p. 221–229, 2017.
- MORCRETTE, M. et al. In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 19, p. 3137–3149, 2002.
- NELSON, J. et al. In Operando X-ray Diffraction and Transmission X-ray Microscopy of Lithium Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 14, p. 6337–6343, 11 abr. 2012.
- NELSON, R. The basic chemistry of gas recombination in lead-acid batteries. *JOM*, v. 53, n. 1, p. 28–33, 2001.
- NGUYEN, T. M. P. Lead acid batteries in extreme conditions: accelerated charge, maintaining the charge with imposed low current, polarity inversions introducing non-conventional charge methods.. jun. 2009.

- PAVLOV, D. Chapter 1 - Invention and Development of the Lead–Acid Battery. Em: PAVLOV, D. (Ed.). . Lead-Acid Batteries: Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 2011a. p. 3–28.
- PAVLOV, D. Chapter 3 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte – An Active Material in the Lead–Acid Cell. Em: PAVLOV, D. (Ed.). . Lead-Acid Batteries: Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 2011b. p. 117–148.
- PAVLOV, D.; ILIEV, V. An investigation of the structure of the active mass of the negative plate of lead–acid batteries. *Journal of Power Sources*, v. 7, n. 2, p. 153–164, 1981.
- PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Second Edition. [s.l.] Springer US, 2008.
- ROBERTS, G. A.; STEWART, K. D. Reflection-mode x-ray powder diffraction cell for in situ studies of electrochemical reactions. *Review of Scientific Instruments*, v. 75, n. 5, p. 1251–1254, 2004.
- ROBINSON, J.; WALSH, F. C. In situ synchrotron radiation X-ray techniques for studies of corrosion and protection. *Corrosion Science*, v. 35, n. 1, p. 791–800, 1993.
- SARAVANAN, M.; GANESAN, M.; AMBALAVANAN, S. Enhanced electrochemical performance of a lead–acid battery by a surface modified negative grid with multiwall carbon nanotube coating. *RSC Adv.*, v. 5, n. 33, p. 26081–26091, 2015.
- SEKIMOTO, H.; SUGAWARA, S.; NOSAKA, J. Effect of Aqueous Antimony Species on Corrosion of Pb–Sn–Ca Alloy in Copper Electrowinning. *MATERIALS TRANSACTIONS*, v. 61, n. 8, p. 1629–1637, 2020.
- SEVERIN, K. P. *Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals*. [s.l.] Springer Netherlands, 2008.
- SHEN, Y. et al. An electrochemical cell for in operando studies of lithium/sodium batteries using a conventional x-ray powder diffractometer. *The Review of scientific instruments*, v. 85, p. 104103, out. 2014.
- SINGH, A. K. Chapter 4 - Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. Em: SINGH, A. K. (Ed.). . *Engineered Nanoparticles*. Boston: Academic Press, 2016. p. 125–170.
- TARASCON, J.-M. et al. Performance of Bellcore’s plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, v. 86–88, p. 49–54, 1996.
- THURSTON, T. R. et al. Synchrotron x-ray diffraction studies of the structural properties of electrode materials in operating battery cells. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 2, p. 194–196, 1996.
- TURKOVIC, A. SAXS characterization of mesoporous thin films: A solar energy point of view. *Solar Energy: Research, Technology and Applications*, p. 376–402, abr. 2008.
- WANG, J. et al. Probing three-dimensional sodiation–desodiation equilibrium in sodium-ion batteries by in situ hard X-ray nanotomography. *Nature Communications*, v. 6, n. 1, p. 7496, 26 jun. 2015.
- XIE, Y. et al. Improving battery thermal behavior and consistency by optimizing structure and working parameter. *Applied Thermal Engineering*, v. 196, p. 117281, 2021.
- ZOSKI, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. [s.l.] Elsevier Science, 2007.

