

# Modelagem dos Processos de Descarga em Eletrodos de Baterias de Chumbo-Ácido

P. R. Impinnisi<sup>\*1</sup>, L. F. Siqueira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Lactec, Curitiba, PR, Brasil

\* Autor correspondente: Rodovia BR-116, Km 98, N° 8.813 – Jardim das Américas. Caixa Postal (POBox) 19067. – CEP 81531-980 – Curitiba – Paraná – Brasil. rodolfo@lactec.org.br

**Resumo:** Foi desenvolvido um modelo 3D para simular descargas de eletrodos de baterias de chumbo-ácido. O modelo inclui a formação de filmes isolantes de sulfato de chumbo durante a descarga. O modelo permite visualizar e analisar a evolução da distribuição de linhas de corrente, os efeitos de bordas, os gradientes de concentração e o fenômeno denominado reação zonal.

**Palavras-chave:** Bateria, Chumbo-Ácido, Reação Zonal, Sulfato de Chumbo.

## 1. Introdução

O desenvolvimento de modelos tridimensionais (3D) de eletrodos de chumbo imersos em soluções de ácido sulfúrico é fundamental para o estudo de uma série de fenômenos associados à cinética das reações de carga e descarga de baterias que não são visíveis (ou ficam limitados) em modelos 1D ou 2D. A distribuição de linhas de corrente (que muda a todo o momento devido ao crescimento de filmes isolantes de sulfato de chumbo), os efeitos de bordas, a distribuição de espessuras dos filmes de sulfato de chumbo, a evolução das frentes de reação, os fenômenos difusionais em regiões espacialmente limitadas (como nos poros dos eletrodos) e a interpretação dos espectros de impedância eletroquímica são alguns dos muitos exemplos do potencial de aplicações destes modelos 3D.

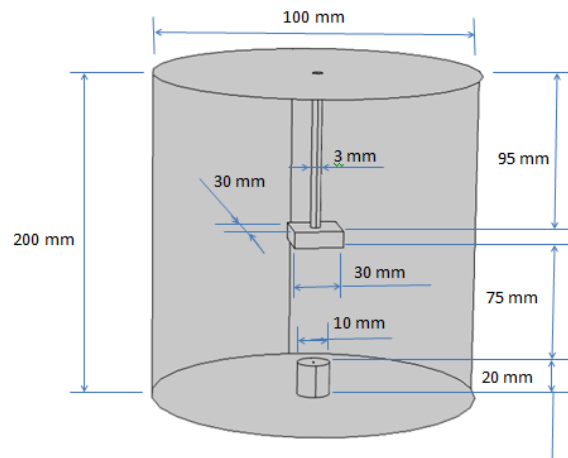
A complexidade dos fenômenos mencionados (que em geral acontecem simultaneamente) dificulta seu estudo. Como exemplo pode ser citado o problema em identificar a partir do espectro de impedância o estado de carga ou de saúde de uma bateria de chumbo-ácido, ou estudar como evolui durante uma carga ou descarga a denominada reação zonal [1], ou quais os fenômenos por trás do denominado *Coup de Fouet* (até hoje ainda há discussões sobre se este fenômeno é reflexo de reações de estado sólido, de processos de

dissolução-precipitação, ou é um fenômeno puramente difusional) [2].

O principal objetivo do presente trabalho foi desenvolver um modelo 3D de uma célula eletroquímica composta de um contraeletrodo e um eletrodo de trabalho (ambos de chumbo) mergulhados numa solução de ácido sulfúrico. Como demonstração da sua aplicabilidade foi analisada a reação zonal, os fenômenos de bordas, e a distribuição de linhas de corrente tridimensionais.

## 2. Método Experimental

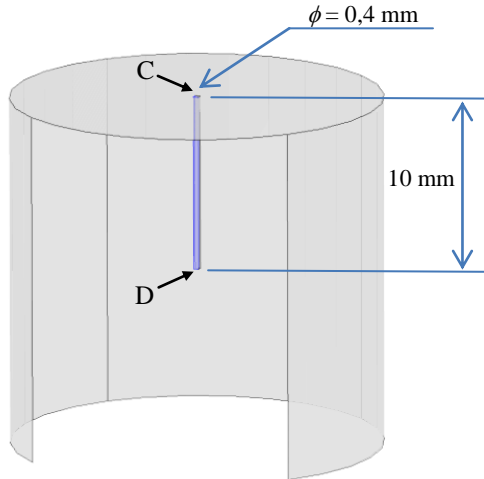
Utilizando o software COMSOL Multiphysics®, foi desenvolvido um modelo tridimensional de uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos de chumbo planos e um eletrólito (solução de ácido sulfúrico 4,6 molar). A geometria e as dimensões da célula eletroquímica utilizada para o desenvolvimento do modelo são apresentadas na Figura 1.



**Figura 1.** Dimensões e geometria da célula eletroquímica utilizada.

O eletrodo de chumbo superior (contra eletrodo) consiste de uma haste cilíndrica de 95 mm de altura e 3 mm de diâmetro (cuja função é fazer o contato elétrico entre o eletrodo e o circuito externo), com um prisma de 30x30x10 mm no seu extremo inferior (que representa, de

fato, o eletrodo). O outro eletrodo de chumbo inferior (eletrodo de trabalho) foi representado por um cilindro de 10 mm de diâmetro e 20 mm de altura com um orifício também cilíndrico no seu centro de diâmetro  $\phi = 0,4$  mm e 10 mm de profundidade que representa um poro macroscópico (Figura 2).



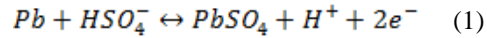
**Figura 2.** Detalhamento do eletrodo de trabalho (eletrodo inferior na Figura 1) com o orifício cilíndrico central. Para a melhor visualização das características do furo central foi retirada uma seção lateral do eletrodo maciço de trabalho. C e D indicam a região inicial superior do poro (ponto C) e a região do fundo do poro (ponto D).

Ambos os eletrodos foram considerados imersos numa solução de ácido sulfúrico 4,6 molar, contida num recipiente cilíndrico não condutor (por exemplo, um bequer de vidro) de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura.

A configuração desenvolvida representa uma célula eletroquímica comumente utilizada nos laboratórios, no qual o contra eletrodo (cuja função é fechar o circuito) é um eletrodo retirado de uma bateria comercial (e por isso sua forma prismática) e o eletrodo de trabalho (que é o eletrodo de interesse para o estudo), é do tipo cilíndrico, obtido a partir de uma haste comercial de material de elevada pureza.

No presente modelo foi considerado que o eletrólito é do tipo binário, ou seja, que o ácido sulfúrico dissocia em íons hidrogênio  $H^+$ , positivamente carregados, e íons bisulfato  $HSO_4^-$ , negativamente carregados (foi desconsiderada a possibilidade de o ácido sulfúrico dissociar-se em íons sulfato  $SO_4^{2-}$ ).

Durante o processo de descarga do eletrodo de trabalho (eletrodo inferior, negativo), foi considerada a reação [3]:



### 3. Uso do COMSOL Multiphysics

O modelo desenvolvido no software COMSOL Multiphysics®, com o auxílio do módulo de corrosão, utilizou uma distribuição de linhas de corrente e de potencial do tipo terciária, ou seja, foi considerada a existência de gradientes de concentração e foi considerada válida a hipótese da eletroneutralidade. Para resolver o problema da distribuição de linhas de corrente foram utilizadas as equações de Nernst-Planck-Poisson para o eletrólito, somadas às equações da conservação da carga e à Lei de Ohm nos eletrodos. A seguir são apresentadas estas equações.

#### 3.1 Eletrólito

No eletrólito foram utilizadas as equações de conservação da massa,

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_{i,SRC} \quad (2)$$

onde:

$D_i$  – Coeficiente de difusão da espécie iônica  $i$  ( $m^2 s^{-1}$ )

$c_i$  – Concentração da espécie iônica  $i$  ( $mol m^{-3}$ )

$z_i$  – Número de carga (valência) da espécie iônica  $i$

$u_{m,i}$  – Mobilidade iônica eletroquímica da espécie  $i$  ( $m^2 V^{-1} s^{-1}$ )

$F$  – Constante de Faraday ( $96.485 C mol^{-1}$ )

$\phi_i$  – Potencial eletrostático na solução fora da região da dupla camada elétrica (V)

$\mathbf{u}$  – Vetor velocidade média do fluido no interior da solução ( $m s^{-1}$ )

$R_{i,src}$  – fonte ou sumidouro da espécie  $i$  por unidade de volume por unidade de tempo ( $mol m^{-3} s^{-1}$ ).

$\frac{\partial c_i}{\partial t}$  – termo que descreve a variação da concentração da espécie  $i$  por unidade de volume e por unidade de tempo ( $mol m^{-3} s^{-1}$ ).

de conservação da carga,

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = F \sum_i z_i R_{i,src} + Q_l \quad (3)$$

onde:

$\mathbf{i}_l$  – vetor densidade de corrente iônica total em solução

$Q_l$  – Fonte ou sumidouro de cargas

da eletroneutralidade,

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (4)$$

de transporte (Nernst-Planck),

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + u c_i \quad (5)$$

onde

$\mathbf{N}_i$  – Vetor densidade de fluxo da espécie iônica  $i$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

e finalmente a expressão da corrente elétrica no eletrólito, (considerando a eletroneutralidade que elimina o termo convectivo),

$$\mathbf{i}_l = F \sum_i z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l) \quad (6)$$

### 3.2 Eletrodos

Nos eletrodos foram utilizadas as equações de conservação da carga no condutor eletrônico:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = Q_s \quad (7)$$

e a lei de Ohm aplicada ao condutor eletrônico,

$$\mathbf{i}_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (8)$$

Onde

$\sigma_s$  – condutividade específica do sólido

### 3.3 Interfaces

As condições de contorno aplicadas às regiões limítrofes entre o material condutor e o material não condutor foram as seguintes:

no eletrólito,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = 0 \quad (9)$$

no eletrodo,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_s = 0 \quad (10)$$

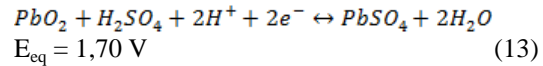
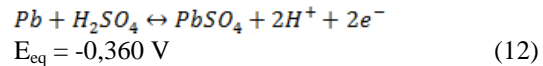
onde:

$\mathbf{n}$  – vetor unitário normal à superfície que separa o condutor do não condutor.

Uma condição semelhante se aplica ao fluxo de espécies através das superfícies limítrofes do sistema,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (11)$$

Os potenciais de equilíbrio, em relação ao eletrodo normal de hidrogênio, utilizados no modelo são os determinados pela equação de Nernst [4] e correspondem às reações de carga e descarga em ambos os eletrodos, numa solução 4,6 molar de ácido sulfúrico [5]:



O sobrepotencial  $\eta_s$  utilizado neste modelo inclui uma variável adicional  $\Delta\phi_{s,\text{filme}}$  para descrever a queda de potencial no filme de sulfato de chumbo que se forma na superfície do eletrodo de trabalho durante a descarga. A equação completa que determina este sobrepotencial é:

$$\eta_s = \phi_{s,ext} - \Delta\phi_{s,\text{filme}} - \phi_l - E_{eq} \quad (14)$$

onde:

$\phi_{s,ext}$  – potencial externo aplicado ao eletrodo de trabalho

$\Delta\phi_{s,\text{filme}}$  – queda de potencial no filme de sulfato de chumbo

$\phi_l$  – potencial da solução

$E_{eq}$  – potencial de equilíbrio determinado pela equação de Nernst

Assim, o filme resistivo de sulfato de chumbo que se forma na superfície do eletrodo de trabalho resulta numa perda adicional de

potencial  $\Delta\phi_{s,filme}$ . A resistência deste filme é determinada pela equação:

$$\Delta\phi_{s,filme} = i_{tot}R_{filme} \quad (15)$$

onde:

$i_{tot}$  – corrente total na interface

$R_{filme}$  – resistência elétrica específica do filme de sulfato de chumbo

A resistência do filme de sulfato de chumbo,  $R_{filme}$ , depende da sua espessura. Em cada ponto da superfície do eletrodo de trabalho (que está sendo descarregado), o filme de sulfato de chumbo cresce em espessura na medida em que a descarga procede. A variação de espessura do filme, em cada ponto da superfície do eletrodo, está relacionada com a corrente total nesse ponto através da equação de Faraday, já apresentada. Portanto, a resistência do filme utilizada na equação (15) que foi inserida no modelo é calculada utilizando a expressão:

$$R_{filme} = \frac{S_0 + \Delta S}{\sigma_{filme}} \quad (16)$$

onde:

$S_0$  – espessura inicial do filme

$\Delta S$  – variação de espessura do filme

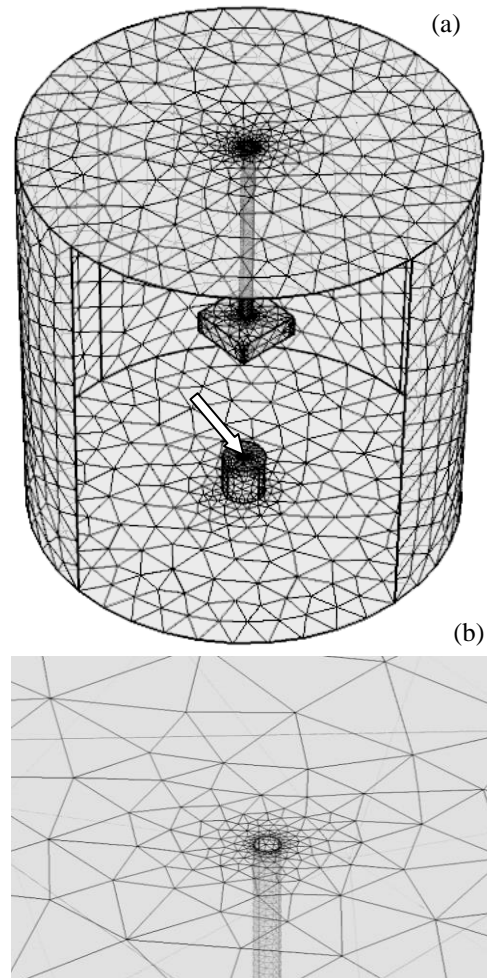
$\sigma_{filme}$  – condutividade elétrica específica do filme de sulfato de chumbo

No modelo desenvolvido foi considerado que a cinética das reações eletroquímicas na interface eletrodo de trabalho-solução é descrita pela equação de Butler-Volmer.

Na Tabela 1 (ver Apêndice) são apresentados os valores dos parâmetros utilizados nas simulações e seu significado.

Finalmente, as malhas utilizadas para resolver as equações no modelo desenvolvido foram criadas de forma manual. Na Figura 3 (a) é apresentada uma visão geral da estrutura das malhas utilizada. Na Figura 3 (b) é apresentado um detalhe da estrutura de malhas na região central do eletrodo inferior (de trabalho) indicado por uma seta na Figura 3 (a). A malha 3D escolhida foi do tipo tetraédrica.

Como se observa na figura, a distribuição de pontos da malha desenvolvida favorece uma solução mais detalhada das equações diferenciais nos locais de maior interesse (principalmente nas bordas e na região interna do poro).

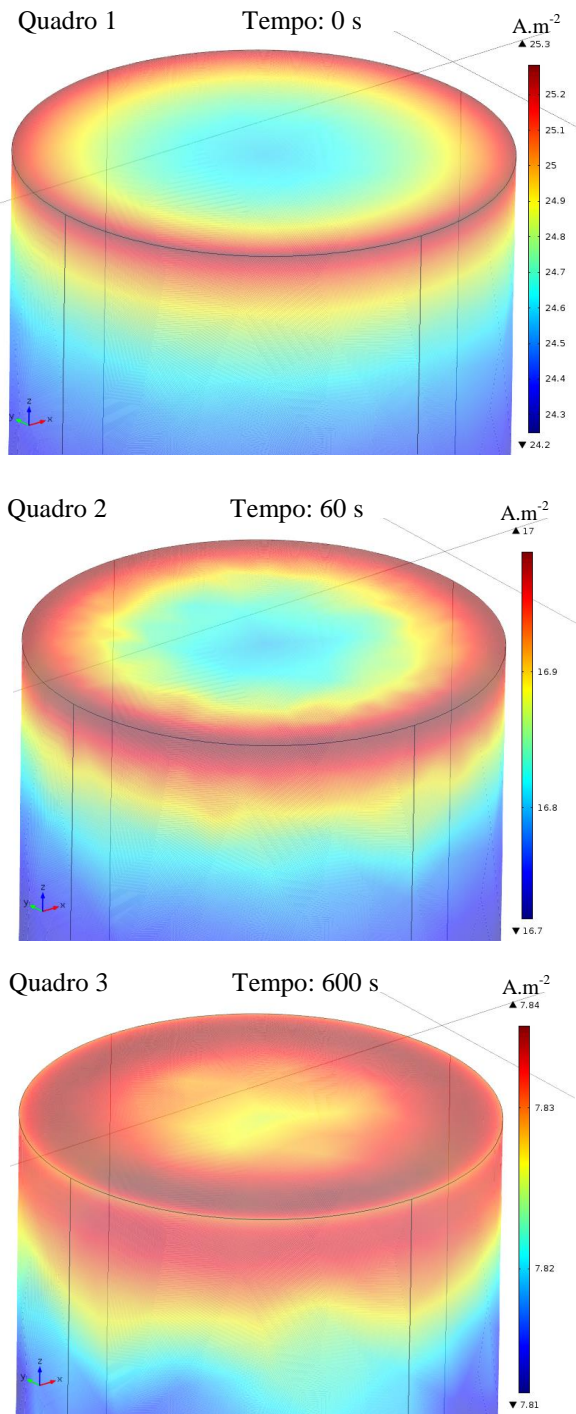


**Figura 3.** Estrutura das malhas criada para o modelo desenvolvido. (a) Vista geral da célula e sua estrutura de malhas. (b) Ampliação da região do poro central do eletrodo de trabalho indicada em (a) com uma seta.

#### 4. Resultados

Nas simulações realizadas a condição inicial foi a de equilíbrio, com diferença de potencial zero. A seguir, foi simulada uma polarização positiva do eletrodo de trabalho, por meio da aplicação de uma diferença de potencial externa de 20 mV. O foco da simulação foi o eletrodo de trabalho submetido ao processo de descarga.

O primeiro resultado analisado foi o efeito das bordas na distribuição das linhas de corrente nos momentos iniciais da descarga (primeiros 10 minutos). Na Figura 4 (quadros 1, 2 e 3) se observa uma sequência de imagens da densidade de corrente em função do tempo nas bordas externas do eletrodo de trabalho.



**Figura 4.** Sequência temporal dos valores da densidade de corrente na borda superior do eletrodo de trabalho da Figura 1. Quadro 1: momento inicial (tempo = 0 s). Quadro 2: após 60 segundos de descarga (tempo = 60 s). Quadro 3: após 10 minutos de descarga (tempo = 600 s).

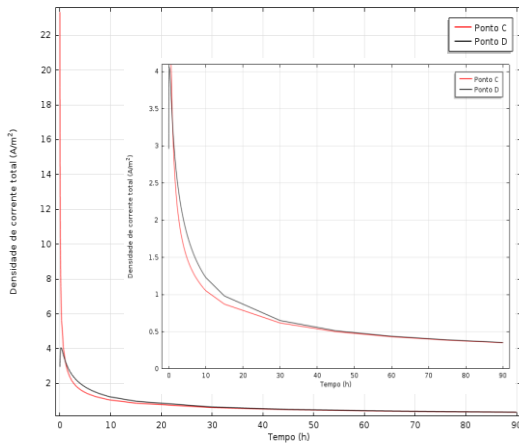
No momento inicial as linhas de corrente se concentram na região da borda do eletrodo de trabalho. Com o passar do tempo os gradientes de concentração e o crescimento de um filme resistivo de sulfato de chumbo começam a se manifestar. No Quadro 2, após 60 segundos de descarga já existe um filme de sulfato (e gradientes de concentração) que produzem uma diminuição no valor da densidade de corrente inicial, dos  $25,3 \text{ A.m}^{-2}$  na borda e  $24,7 \text{ A.m}^{-2}$  na região central para  $17,0 \text{ A.m}^{-2}$  na borda e  $16,8 \text{ A.m}^{-2}$  na região central. Este processo de queda da densidade de corrente e de uniformização dos valores em diferentes pontos continua à medida que a descarga avança. No Quadro 3, após 10 minutos, a distribuição de linhas de corrente é praticamente uniforme em todas as superfícies do eletrodo. À medida que o processo de descarga avança, os valores absolutos das densidades de corrente em cada ponto da superfície do eletrodo continuam a diminuir exponencialmente e a diferença entre seus valores em diferentes pontos diminui também (ou seja, há uma queda na densidade de linhas de corrente mais acentuada nas bordas, o que se explica pelo crescimento de um filme de maior espessura). Desta forma, o efeito inicial na distribuição das linhas de corrente causado pela presença das bordas é eliminado pelo mecanismo de formação de um filme de sulfato de chumbo.

A seguir foi analisado o comportamento da distribuição de linhas de corrente na região interna do poro central (ver Figura 2) durante uma descarga de 90 horas.

Na Figura 5 é apresentado o comportamento da densidade de corrente durante a descarga em pontos da região C e D da Figura 2. Como se observa na Figura 5, o comportamento da corrente não é o mesmo na região superior e na região inferior interna do poro. Na região C a corrente cai exponencialmente entanto que na região D ela cresce para após iniciar um processo de queda exponencial. Na figura também se observa uma inversão de valores após 1 hora de descarga, quando após as densidades de corrente nos pontos C e D se tornarem iguais a situação se inverte (sendo a densidade de corrente maior no ponto D interior que no ponto C superficial).

A seguir, a diferença nas densidades de corrente entre estes pontos aumenta até aproximadamente às 10 horas de descarga para começar a diminuir novamente até se igualarem

como é de se esperar, devido ao efeito do filme de sulfato de chumbo formado.

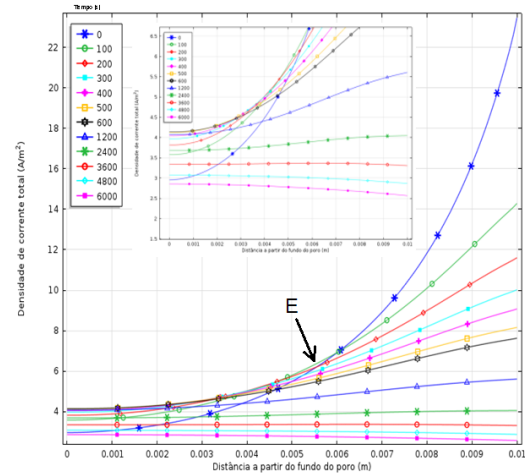


**Figura 5.** Densidade de corrente total nos pontos C e D da interface eletrodo de trabalho/solução em função do tempo de descarga para uma descarga de 90 horas. No detalhe da figura é apresentada uma ampliação da escala vertical entre os valores 0 e 4 A.m<sup>-2</sup>

Uma das possíveis explicações para este fenômeno seriam os diferentes tempos necessários para que os efeitos da mudança na densidade de corrente se manifestem (por exemplo, a formação do filme de sulfato de chumbo é instantânea, entretanto os fenômenos difusionais são mais lentos). Quando este fenômeno é estudado na região interna dos poros, ele conduz a um efeito conhecido na literatura como a reação zonal [1]. Na Figura 6 se observa o comportamento da densidade de corrente em função do tempo para os primeiros 6000 segundos de descarga (1 hora e 40 minutos), nos pontos da interface ao longo de toda a lateral interna do poro que vai do fundo do poro (distância 0 na Figura 6) até a superfície do poro (distância 0,01 m na Figura 6). Esta linha vai do ponto C ao ponto D da Figura 2. Cada posição ao longo do eixo x da Figura 6 é um ponto do poro central ao longo desta linha. As linhas com diferentes cores e símbolos na Figura 6 representam as densidades de corrente em momentos de tempo diferentes (em segundos) contados a partir do início da descarga (tempo 0).

Como se observa na Figura 6, na região superficial do poro (posição que corresponde à coordenada x = 0,01 m, que corresponde também à região C da Figura 2) a densidade de corrente

com o passar do tempo de descarga só diminui, como já foi visto na Figura 5 (ponto C).



**Figura 6.** Comportamento da densidade de corrente em função do tempo nos pontos da interface que se encontram ao longo da lateral interna do poro (entre os pontos C e D da Figura 2). No detalhe uma ampliação da escala vertical entre 2 e 6,5 A.m<sup>-2</sup>.

Este comportamento de diminuição constante da densidade de corrente se observa para todos os pontos que se encontram a uma distância maior a aproximadamente 6,0 mm do fundo do poro (o ponto exato, indicado com a letra E na Figura 6, é determinado pela interseção das duas primeiras linhas que descrevem o comportamento da densidade de corrente, que no caso da Figura 6 correspondem aos tempos 0 e 100 segundos).

A partir desse ponto em direção ao fundo do poro a densidade de corrente inicial aumenta com o passar do tempo até atingir um valor máximo e a seguir diminui como já observado na Figura 5 para o ponto D. O quadro geral que se obtém é o aparecimento de um máximo local de densidade de corrente a partir de uma determinada profundidade do poro. O máximo local de densidade de corrente nos pontos que vão desde o fundo do poro até o ponto E da Figura 6, se desloca para as regiões internas do poro a medida que o tempo de descarga aumenta e atinge o fundo do poro (com um valor máximo nesse local de 4 A.m<sup>-2</sup>) em algum momento próximo dos 10 minutos de descarga. A partir desse momento a densidade de corrente diminui em todos os pontos da interface. Este comportamento da densidade de corrente é

chamado de reação zonal na literatura [1], mas é descrito como o deslocamento de um máximo absoluto e não de um máximo local. Além disso, sua existência e mecanismos de propagação não são objeto de pesquisas experimentais, em parte pela dificuldade em realizar medidas conclusivas em regiões de difícil acesso, como as regiões internas dos poros ou até mesmo nas regiões superficiais, controlando os fenômenos envolvidos (de fato, a maior parte destas “possíveis” medidas experimentais está além da capacidade experimental atual dos laboratórios de pesquisa)

## 5. Conclusões

Foi desenvolvido um modelo 3D de eletrodo de chumbo que inclui o efeito da formação de filmes isolantes de sulfato de chumbo nas interfaces eletrodo-solução. As consequências da inclusão deste mecanismo de formação de um filme de sulfato de chumbo e sua interação com os fenômenos cinéticos e difusionais permitiu observar o aparecimento de uma reação zonal que começa na superfície externa do eletrodo e se desloca para as regiões de mais difícil acesso (o fundo dos poros). O modelo desenvolvido também fez previsões sobre a estrutura complexa da reação zonal. Na análise dos resultados foi possível observar que esta reação zonal não começa na superfície do poro, senão em algum ponto na região interna. A partir do ponto onde a reação zonal acontece, ela corresponde ao deslocamento de um máximo local e não de um máximo absoluto de densidade de corrente.

Os resultados apresentados utilizando o modelo desenvolvido permitiram também estudar a dinâmica da distribuição das linhas de corrente e dos efeitos de bordas.

## 6. Referências

1. C. V. D’Alkaine, et al, Pasted positive plate of lead-acid battery, *J. Power Sources*, **116**, 203–210, (2003).
2. A. Delaille, et al, Study of the “coup de fouet” of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health, *J. Power Sources*, **158**, 1019–1028, (2006).
3. D. Pavlov, *Leas-Acid Batteries. Science and Technology*, 644 páginas. Elsevier, 2011.

4. J. Newman and K. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, 647 páginas. John Wiley & Sons, 2004.

5. H. Bode, *Lead-acid Batteries*, 387 páginas. John Wiley & Sons, 1977.

6. A. Bates, et al., An analytical study of a lead-acid flow battery as an energy storage system, *J. Power Sources*, **249**, 207–218, (2014).

## 7. Agradecimentos

À equipe técnica do Comsol Multiphysics pelo auxílio no desenvolvimento do modelo e especialmente a Allison Roman pelas orientações e suporte permanente. Ao Prodetec (Programa de Mestrado Profissional dos Institutos Lactec) pela disponibilização das instalações.

## 8. Apêndice

**Tabela 1:** Parâmetros utilizados nas simulações.

Nome	Valor	Descrição
E_eq_Pb	-0,36 V	Potencial de equilíbrio do Pb
Sigma_ele	79 S.m <sup>-1</sup>	Condutividade do eletrólito
M_PbSO <sub>4</sub>	0,30325 Kg.mol <sup>-1</sup>	Massa molar do PbSO <sub>4</sub>
Sigma_Pb	4,8426 10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	Condutividade elétrica do chumbo
Sigma_PbSO <sub>4</sub>	0,001 S.m <sup>-1</sup>	Condutividade elétrica do PbSO <sub>4</sub>
Rho_PbSO <sub>4</sub>	6230 kg.m <sup>-3</sup>	Massa específica do PbSO <sub>4</sub>
T	273,15 K	Temperatura absoluta
i <sub>0</sub> _Pb	10 A.m <sup>-2</sup>	Densidade de corrente de troca do chumbo
Lambda	1	Produção de sulfato / Consumo de Pb
V_ext	0,02 V	Potencial elétrico externo aplicado
Alfa_a	1,55	Coef. anódico de transferência de carga
Alfa_c	0,45	Coef. catódico de transferência de carga
nm	2	Número de elétrons
D_H	9,315 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Coefficiente de difusão do H <sup>+</sup>
D_HSO <sub>4</sub>	1,363 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Coefficiente de difusão do HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C_HSO <sub>4_i</sub>	4600 mol.m <sup>-3</sup>	Concentração inicial do HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Cdl	0,2 F.m <sup>-2</sup>	Capacitância da dupla camada

Fonte: referência [6]