

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**

**TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

**RAFAEL GITTI TORTORETTO FIM**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS  
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE LIGAS A BASE  
DE LaMgAlMnCoNiSn**

**SÃO PAULO**

**2015**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**

**TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

**RAFAEL GITTI TORTORETTO FIM**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS  
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE LIGAS A BASE  
DE LaMgAlMnCoNiSn**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, como requisito parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Metais.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Hidetoshi Takiishi

**SÃO PAULO**

**2015**

**RAFAEL GITTI TORTORETTO FIM**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DE LIGAS A BASE DE LaMgAlMnCoNiSn**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, como requisito parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Metais sob orientação do Prof.<sup>o</sup> Dr. Hidetoshi Takiishi.

Data da aprovação: 26 / 06/ 2015

Aprovado pela banca examinadora:

Prof.<sup>o</sup> Dr. Hidetoshi Takiishi – IPEN (Orientador)

Prof.<sup>o</sup> Dr. Marcos Domingos Xavier – FATEC-SP

Dr. Julio César Casini Silva – IPEN

*Dedico à minha*

*família, por todo o apoio e confiança.*

*Aos meus amigos, por todos os momentos vividos.*

*E ao meu grande amor, pelo carinho e amor incondicional.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela orientação, paciência, confiança e pela oportunidade oferecida.

Ao Laboratório de Materiais Magnéticos, do Centro de Caracterização e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) por toda a infraestrutura e equipamentos oferecidos, e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos colegas de grupo do Laboratório de Materiais Magnéticos do CCTM pelo companheirismo e convivência durante todo o desenvolvimento do presente trabalho. Agradeço em especial ao Dr. Júlio César Casini e Me. Edson Soares pela amizade, apoio e auxílio intensos durante todo o desenvolvimento do presente estudo.

Um agradecimento especial aos professores da FATEC-SP, Lilian Satomi Hanamoto e Katsuyoshi Kurata, por todos os ensinamentos e conselhos passados à mim, dentro e fora das salas de aula, que foram grandes responsáveis por minha formação acadêmica e evolução pessoal.

Aos professores da FATEC-SP, Davinson Mariano, Djanilson Vanderlei Pereira, Marcos Domingos Xavier e Regina Ricotta, por serem parte fundamental de minha formação acadêmica e desenvolvimento profissional.

Aos meus amigos da FATEC-SP, que estiveram ao meu lado durante essa longa caminhada. Agradeço à todos por todos os momentos vividos, por todas as horas de estudos, pela colaboração e apoio durante este período.

Agradeço especialmente, ao meu amor, Melissa Rohrig, que foi parte fundamental no desenvolvimento deste trabalho e de minha formação acadêmica, por todo o apoio, carinho, amor e compreensão durante esses anos.

À minha família, por sempre acreditarem e me apoiarem em minhas decisões.

*"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota." — Theodore Roosevelt.*

## RESUMO

Estudar combustíveis alternativos é de grande importância tecnológica nos dias atuais, uma vez que a escassez de combustíveis fósseis é uma realidade não tão distante. O hidrogênio, por exemplo, é uma fonte altamente promissora de energia, principalmente pela inexistência de emissão de poluentes quando utilizado como combustível. No entanto, seu transporte e armazenamento continuam sendo grandes deficiências para sua utilização. Compostos intermetálicos possuem a característica de reagir na presença de hidrogênio para a formação dos hidretos metálicos. Esta característica tem gerado muitas pesquisas e trabalhos na investigação das propriedades desses materiais para o armazenamento de hidrogênio. Neste trabalho foi estudada a influência do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades eletroquímicas de ligas armazenadoras de hidrogênio, utilizadas como ânodo de baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-HM), com as seguintes composições:  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,5$ ). A caracterização microestrutural foi feita com o auxílio das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e os testes eletroquímicos utilizando um analisador digital de quatro canais (Arbin BT4) conectado a um computador com o programa MTSPPro 4.0. As análises de DRX, MEV e EDS mostraram que todas as ligas são compostas pelas fases  $\text{LaNi}_5$  e  $\text{MgNi}_2$ , porém com o aumento do teor de Sn nas ligas, a fase  $\text{LaNiSn}$  é formada e a microestrutura é refinada. Os testes eletroquímicos mostraram que as propriedades eletroquímicas foram notadamente melhoradas para as ligas após o tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Ligas armazenadoras de hidrogênio, baterias de níquel-hidreto metálico, microestrutura.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS DO TRABALHO .....</b>	<b>17</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
3.1. BATERIAS.....	18
3.2. BATERIAS DE Ni-HM.....	20
3.3. COMPONENTES DE UMA BATERIA DE Ni-HM .....	21
3.4. MECANISMOS DE REAÇÕES DAS BATERIAS DE Ni-HM.....	22
3.5. HIDRETOS METÁLICOS EM BATERIAS DE Ni-HM .....	24
3.5.1. DEFINIÇÃO DE HIDRETO METÁLICO.....	24
3.5.2. TIPOS DE LIGAS FORMADORAS DE HIDRETO METÁLICO	24
3.6. DESEMPENHO DE UMA BATERIA DE Ni-HM .....	28
3.7. EFEITO DO MAGNÉSIO NAS LIGAS AB <sub>5</sub> .....	31
3.7.1. TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO	32
3.8. EFEITO DO ESTANHO NAS LIGAS AB <sub>5</sub> .....	34
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>42</b>
4.1. TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS METÁLICAS .....	42
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	43
4.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	43
4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	44
4.3. MOAGEM MECÂNICA DAS LIGAS TRATADAS.....	44
4.4. MONTAGEM DAS BATERIAS DE Ni-HM .....	44
4.4.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	44

4.4.1.1. ELETRODO NEGATIVO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS .....	44
4.4.1.2. ELETRODOS POSITIVOS DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS .....	45
4.4.1.3. MONTAGEM DA CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	46
4.4.2. BATERIA SELADA DE NI-HM .....	50
4.4.2.1. ELETRODO NEGATIVO DAS BATERIAS SELADAS .....	50
4.4.2.2. ELETRODO POSITIVO DAS BATERIAS SELADAS .....	50
4.4.2.3. MONTAGEM DA BATERIA SELADA .....	50
4.4.3. ATIVAÇÃO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS E BATERIAS SELADAS .....	53
4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS .....	53
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	54
5.2. QUANTIFICAÇÃO DAS FASES .....	55
5.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	56
5.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BATERIAS .....	60
5.4.1. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS .....	60
5.4.2. BATERIAS SELADAS .....	64
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>68</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Sistema interno de uma bateria de Ni-HM cilíndrica do tipo “AA”, onde: 1- contato positivo, 2- carcaça metálica (contato negativo), 3- eletrodo positivo, 4 – eletrodo negativo com coletor de corrente (tela de níquel conectada à carcaça) e 5 – separador [12].	22
<b>Figura 2:</b> Esquema do processo de absorção/dessorção de hidrogênio de uma bateria de Ni-HM [14].	23
<b>Figura 3:</b> Perfil de descarga de uma bateria Ni-HM [24].	29
<b>Figura 4:</b> Capacidade de descarga em função do número de ciclos da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$ [36].	33
<b>Figura 5:</b> Padrões de difração de raios-X das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ).	35
<b>Figura 6:</b> Micrografias das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ : (a) $x=0$ ; (b) $x=0,1$ ; (c) $x=0,2$ ; (d) $x=0,3$ e (d) $x=0,5$ .	39
<b>Figura 7:</b> Representação do posicionamento dos eletrodos da célula eletroquímica.	46
<b>Figura 8:</b> Etapas de montagem da célula eletroquímica onde: (A) pesagem dos elementos dos eletrodos positivos e negativos; (B) mistura dos elementos; (C) deposição e prensagem dos elementos sobre tela de níquel; (D) introdução dos eletrodos no recipiente polimérico.	49
<b>Figura 9:</b> Representação esquemática das regiões das vedações [12].	51
<b>Figura 10:</b> Etapas de montagem das baterias seladas de Ni-HM [12].	52
<b>Figura 11:</b> Difratogramas das ligas tratadas termicamente com a composição $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ).	54
<b>Figura 12:</b> Micrografias das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ com tratamento térmico: (a) $x=0,0$ ; (b) $x=0,1$ ; (c) $x=0,2$ ; (d) $x=0,3$ ; (e) $x=0,5$ .	58
<b>Figura 13:</b> Perfil de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ) sem tratamento térmico das células eletroquímicas.	61
<b>Figura 14:</b> Perfil de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ) com tratamento térmico das células eletroquímicas.	61
<b>Figura 15:</b> Perfil de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ) sem tratamento térmico das baterias seladas.	65

**Figura 16:** Perfil de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) com tratamento térmico das baterias seladas. .... 65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características típicas das baterias recarregáveis comerciais. ....	19
<b>Tabela 2:</b> Composições dos tipos de hidretos metálicos em relação às partes A e B .....	26
<b>Tabela 3:</b> Vantagens e desvantagens do uso de ligas da classe $AB_2$ e $AB_5$ em baterias de Ni-HM. ....	28
<b>Tabela 4:</b> Capacidades de descarga máxima e capacidade no centésimo ciclo para o eletrodo negativo de ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{2,45}Co_{0,75}Mn_{0,1}Al_{0,2}$ sem e com tratamento, respectivamente. ....	34
<b>Tabela 5:</b> Composição das fases presentes nas ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ).....	36
<b>Tabela 6:</b> Quantificação e características das fases presentes na liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ).....	40
<b>Tabela 7:</b> Capacidade de descarga das ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ). ....	41
<b>Tabela 8:</b> Composição do eletrodo negativo das células eletroquímicas de Ni-HM.....	45
<b>Tabela 9:</b> Composição dos eletrodos positivos das baterias de Ni-HM do tipo aberta. ....	45
<b>Tabela 10:</b> Quantificação e características das fases presentes na liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ) com tratamento térmico. ....	55
<b>Tabela 11:</b> Composição das fases presentes nas ligas com tratamento térmico $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ ).....	59
<b>Tabela 12:</b> Capacidade de descarga máxima ( $C_{máx}$ ) das ligas de composição $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0 - 0,5$ ) sem e com tratamento térmico das células eletroquímicas, respectivamente.....	63
<b>Tabela 13:</b> Capacidade de descarga máxima ( $C_{máx}$ ) das ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,5-x}Ni_{3,8}Sn_x$ ( $x=0 - 0,5$ ) sem e com tratamento térmico das baterias seladas, respectivamente. ....	67

## 1. INTRODUÇÃO

Estudar combustíveis alternativos é de grande importância tecnológica nos dias atuais, uma vez que a escassez de combustíveis fósseis é uma realidade não tão distante. Investir em energias “limpas” é cada vez mais necessário atualmente. O hidrogênio, por exemplo, é uma fonte altamente promissora de energia, especialmente quando se leva em consideração a diminuição de energia por fontes não renováveis. Outro fator é a inexistência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio como combustível [1].

Existem recursos para a produção de hidrogênio em abundância. A eletrólise da água, por exemplo, é uma tecnologia que existe há mais de um século e apresenta vantagens como a utilização da água como principal insumo. Também é possível obter hidrogênio como subproduto em diversos processos industriais, como a indústria do cloro, soda cáustica, refino do petróleo, produção de coque e processos de dehidrogenação [2].

Duas excelentes vantagens que tornam a energia derivada do hidrogênio cada vez mais atraente:

- I. O hidrogênio possui maior densidade de energia por unidade de peso do que outros elementos químicos. Por exemplo, 1 kg de hidrogênio corresponde à energia de 2,75 kg de combustível.
- II. O hidrogênio não polui a atmosfera durante a combustão porque seu subproduto é a água.

Além disso, o hidrogênio possui uma vasta variedade de usos práticos, como por exemplo, células à combustível, motores térmicos, etc. No entanto, seu transporte e armazenamento continuam sendo grandes deficiências para sua utilização [3].

Compostos intermetálicos possuem a característica de reagir na presença de hidrogênio para a formação dos hidretos metálicos. Esta característica tem gerado muitas pesquisas e trabalhos na investigação das propriedades desses materiais para o armazenamento de hidrogênio [1,3].

Os estudos nesta área são regidos principalmente pela redução das fontes de energia primária, redução dos recursos e combustíveis fósseis (petróleo, carvão, coque, gás natural) e a preservação ambiental.

A poluição gerada a partir do uso desses combustíveis fósseis influencia fortemente o clima no planeta, causando o interesse no desenvolvimento de outros tipos de padrões energéticos. Ligas metálicas formadoras de hidretos são uma alternativa para este problema energético. Os hidretos metálicos, por exemplo, podem absorver hidrogênio e depois liberá-lo no ambiente pela aplicação de calor. Alguns materiais, como por exemplo, compostos ou ligas metálicas à base de ferro-titânio, lantânio-níquel, ou magnésio podem armazenar mais hidrogênio atômico que o equivalente contentor criogênico do mesmo volume, sem a necessidade de refrigerá-lo.

As vantagens do armazenamento utilizando os hidretos metálicos estão no fato de que o hidrogênio passa a fazer parte da estrutura do metal e assim não precisa de altíssimas pressões ou estar no estado criogênico para operar.

Um exemplo desses hidretos metálicos são os formados a partir da liga à base de  $\text{LaNi}_5$ . Esta liga foi inicialmente estudada em 1969 nos laboratórios da Philips e mostraram boas propriedades de armazenamento de hidrogênio com alta capacidade e boa reversibilidade à temperatura ambiente [4].

Uma aplicação bem-sucedida dessas ligas armazenadoras de hidrogênio são em baterias de níquel-hidreto metálico, que visa a substituição das suas antecessoras à base de níquel-cádmio, e também a sua utilização no setor automotivo. Os dois principais modelos de baterias utilizadas na aplicação automobilística são as de níquel-hidreto metálico (Ni-HM) e íons de lítio (íon-Li). Na grande maioria dos casos as baterias de Ni-HM são utilizadas como fonte de energia secundária em automóveis elétricos- híbridos (*“Hybrid Electric Vehicles – HEV’s”*) [5,6].

Estes utilizam um motor a combustão interna, e um motor elétrico, alimentado por baterias, que diminui o esforço do motor de combustão e reduz o consumo de combustível e emissões de gases poluentes (Toyota Prius). No caso das baterias de íon-Lí, são aplicáveis como fonte de energia primária em veículos elétricos (*“Electrical Vehicles - EV’s”*), que utiliza apenas o motor elétrico alimentado por baterias (Nissan Leaf e Mitsubishi iMeiv) [7,8].

O setor de transporte atualmente é responsável por cerca de 14% das emissões de gases poluentes (5 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano). Um dos grandes focos de utilização das baterias de níquel-hidreto metálico é o setor automotivo. A indústria automotiva é o grande foco de pesquisas na área “energias limpas”, desenvolvendo e estudando novas alternativas mais eficientes e menos agressivas de geração de energia.

As baterias de níquel-hidreto metálico são muito versáteis e atraentes devido às suas propriedades, onde sua utilização em setores como a microeletrônica e automotiva, por exemplo, é ampla.

A aplicação mais bem sucedida das ligas formadoras de hidretos metálicos é a sua utilização como ânodo em baterias para motores automotivos elétricos [1,2]. Tais baterias apresentam propriedades superiores em relação às da mesma classe, em termos de desempenho e meio ambiente.



## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O principal objetivo do presente trabalho é estudar a influência do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades eletroquímicas, em ligas absorvedoras de hidrogênio com composição  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) utilizadas como ânodo em baterias níquel-hidreto metálico (Ni-HM).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. BATERIAS

Uma bateria é um dispositivo que converte energia química, que está contida no seu material ativo, diretamente em energia elétrica por meio de uma reação de oxidação-redução (redox). Em sistemas recarregáveis, a bateria é recarregada pela inversão do processo. Este tipo de reação envolve a troca de elétrons de um material para outro por meio de um circuito elétrico.

As pilhas, baterias e células eletroquímicas podem ser classificadas em:

- I. Primárias (não-recarregáveis);
- II. Secundárias (recarregáveis);
- III. Células à combustível (alimentação externa).

As baterias possuem três componentes básicos, sendo eles:

- I. Ânodo: é o eletrodo negativo das baterias ou eletrodo de redução. Este cede elétrons para um circuito elétrico e é oxidado durante a reação eletroquímica.
- II. Cátodo: é o eletrodo positivo das baterias ou eletrodo de oxidação. Este recebe elétrons vindos de um circuito elétrico e é reduzido durante a reação eletroquímica.
- III. Eletrólito: é o meio de condução iônica, fornecendo meios de transferência de carga dentro das baterias entre o cátodo e o ânodo [9].

As características típicas das baterias recarregáveis estão listadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Características típicas das baterias recarregáveis comerciais.

Características	Ni-Cd	Ni-HM	Chumbo-ácido	Íons de lítio
<b>Eletrodo Negativo</b>	Cádmio	Ligas armazenadoras de hidrogênio	Chumbo	$\text{Li}_x\text{C}_6$
<b>Densidade de Energia (Wh/kg)</b>	45-80	60-120	30-50	110-160
<b>Tempo de carga</b>	1 h	2-4 h	8-16 h	2-4 h
<b>Voltagem</b>	1,25 V	1,25V	2V	3,6V
<b>Perda de capacidade por mês</b>	20%	30%	5%	10%
<b>Custo (US\$)</b>	50	60	25	100
<b>Duração (ciclos)</b>	1500	300-500	200-300	500-1000
<b>Uso comercial</b>	1950	1990	1970	1991

### **3.2. BATERIAS DE Ni-HM**

As baterias de Ni-HM são umas das principais linhas de estudos na área da eletroquímica. Este tipo de bateria apresenta altos volumes de produção comercial, tratando-se de baterias para dispositivos portáteis.

O crescente número de estudos sobre este tipo de bateria está relacionado às propriedades eletroquímicas superiores e vantagens ambientais, quando comparadas à geração anterior de baterias (Ni-Cd e Chumbo-ácido) [10].

Outro fator que impulsionou os estudos das baterias de Ni-HM está relacionado em grande parte, pelo crescimento tecnológico de dispositivos eletrônicos portáteis, que cada vez mais necessitam de baterias de alto-desempenho e durabilidade [10].

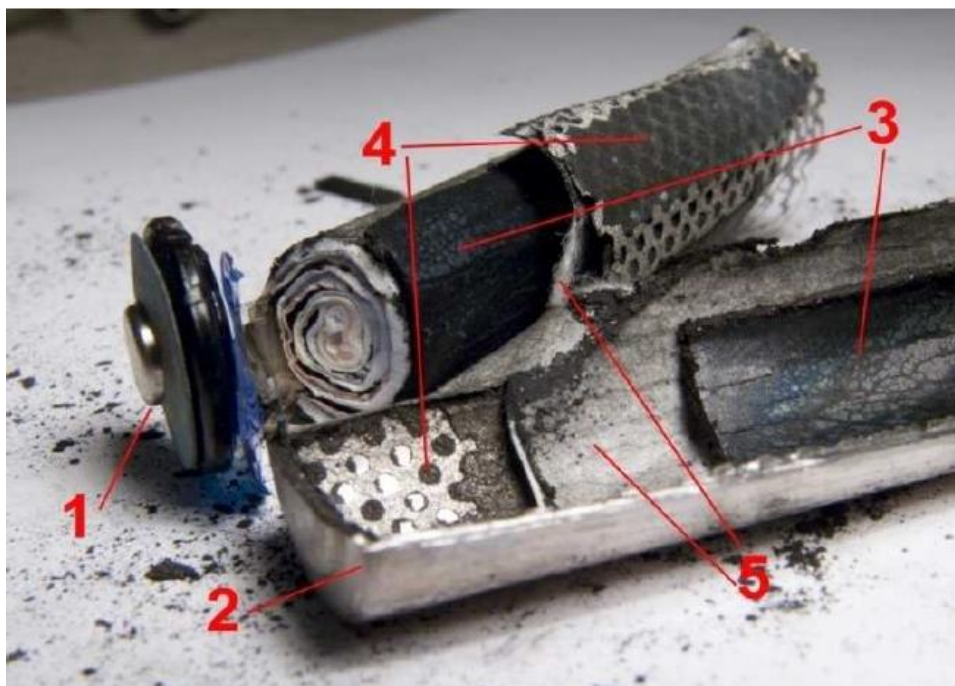
Embora as baterias de Ni-HM tenham energia específica superior às outras baterias, elas permanecem razoavelmente inferiores às baterias de íon-Lítio. As baterias de íon-Lítio apareceram no mercado mundial como a última geração de fontes de energia portáteis, possuem características impressionantes e em grande parte ultrapassam as baterias de Ni-HM.

Essas baterias não podem ser operadas sem um controle eletrônico, por razões de segurança, devido à instabilidade do lítio que pode causar o vazamento ou rompimento da célula e explodir a temperaturas superiores a 60°C. Outro fator limitante desta geração de baterias é o custo, que é muito superior quando se comparado com as de Ni-HM [10].

### 3.3. COMPONENTES DE UMA BATERIA DE Ni-HM

As baterias de Ni-HM são classificadas como baterias secundárias, ou seja, recarregáveis. O eletrodo negativo utilizado é uma mistura entre a liga armazenadora de hidrogênio com alguns outros componentes como o negro de fumo (chamado também de "Carbon Black") ou níquel em pó, juntamente com politetrafluoretileno (PTFE) ou fluoreto de polivinidileno ((CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>). O eletrodo positivo é composto majoritariamente de hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>). O eletrólito comumente utilizado neste tipo de bateria é o hidróxido de potássio (KOH) [11].

As baterias de Ni-HM podem apresentar três tipos de geometria: cilíndrica, prismática e botão. A construção na forma cilíndrica é a mais utilizada e conhecida comercialmente. A Figura 1 apresenta tal geometria, onde os eletrodos positivos, o eletrodo positivo e o separador são envolvidos por uma embalagem metálica, protegendo os componentes. Neste tipo de montagem, o eletrólito é injetado nos separadores.



**Figura 1:** Sistema interno de uma bateria de Ni-HM cilíndrica do tipo “AA”, onde: 1- contato positivo, 2- carcaça metálica (contato negativo), 3- eletrodo positivo, 4 – eletrodo negativo com coletor de corrente (tela de níquel conectada à carcaça) e 5 – separador [12].

### 3.4. MECANISMOS DE REAÇÕES DAS BATERIAS DE Ni-HM

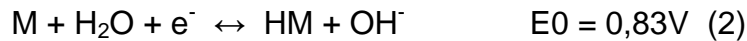
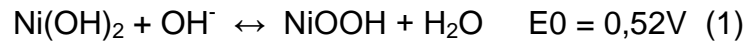
O eletrodo negativo das baterias de Ni-HM é composto por ligas metálicas que possuem propriedades de armazenar hidrogênio de forma reversível em forma de hidretos metálicos, absorvendo e desorvendo íons de hidrogênio quando o processo de carga/descarga ocorre.

No processo de carga de uma bateria de Ni-HM, no cátodo ocorre a combinação do  $\text{Ni(OH)}_2$  com o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) do eletrólito, gerando o oxihidróxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e um elétron ( $e^-$ ). No ânodo, a liga metálica (M) interage com a água do eletrólito e o elétron formando o hidreto metálico (HM).

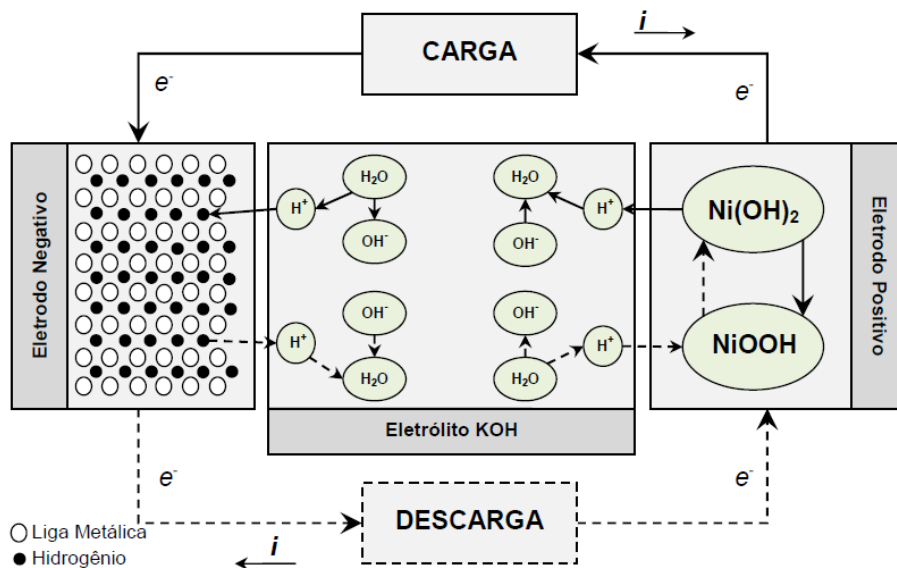
No processo de descarga da bateria de Ni-HM as reações químicas são inversas das que ocorrem no processo de carga. O hidrogênio armazenado no hidreto metálico é liberado no eletrólito para formar água.

A água do eletrólito libera um íon de hidrogênio que é absorvido pelo eletrodo positivo formando novamente o  $\text{Ni(OH)}_2$  [13].

As equações 1 e 2 apresentam as reações químicas reversíveis que ocorrem no ciclo de carga e descarga do eletrodo positivo e negativo, respectivamente. A equação 3 apresenta a reação global da bateria de Ni-MH [13].



A Figura 2 apresenta esquematicamente todo o processo de absorção/dessorção de hidrogênio no processo de carga/descarga de uma bateria de Ni-HM.



**Figura 2:** Esquema do processo de absorção/dessorção de hidrogênio de uma bateria de Ni-HM [14].

A figura mostra que no ciclo de carga, o átomo de hidrogênio dissocia do  $\text{Ni(OH)}_2$  e é absorvido pela liga metálica (M).

No ciclo de descarga, o átomo de hidrogênio é liberado pela liga metálica e reage com o  $\text{NiOOH}$  do eletrodo positivo, formando novamente o  $\text{Ni(OH)}_2$ .

### **3.5. HIDRETOS METÁLICOS EM BATERIAS DE Ni-HM**

O principal componente das baterias de Ni-HM são as ligas metálicas armazenadoras de hidrogênio. A liga metálica é formulada de modo que a bateria possa obter maiores taxas de carga/descarga e uma alta estabilidade cíclica.

#### **3.5.1. DEFINIÇÃO DE HIDRETO METÁLICO**

A primeira definição de hidreto metálico foi dada por Gibbs em 1948. Definiu-se que o hidreto metálico é "um composto estequiométrico em que há presença de uma ligação metal-hidrogênio." Os hidretos metálicos são formados pela reação do hidrogênio com a maioria dos elementos do grupo IIIA-VIIIA da tabela periódica [15].

#### **3.5.2. TIPOS DE LIGAS FORMADORAS DE HIDRETO METÁLICO**

Existem muitas ligas metálicas ou intermetálicas binárias e ternárias que possuem a capacidade de absorver hidrogênio e formar os hidretos metálicos, nas condições normais de pressão e temperatura. Todo o mecanismo de difusão, e as propriedades físicas relacionadas, envolvendo hidrogênio em ligas metálicas cristalinas tem sido objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa.

Os sistemas de armazenamento de hidrogênio são baseados em princípios de que alguns metais absorvem hidrogênio gasoso sob certas condições de pressão e temperatura moderadas para formar os hidretos metálicos. A grande vantagem do armazenamento de hidrogênio utilizando os hidretos metálicos está no fato de que o hidrogênio passa a fazer parte da



estrutura química da liga metálica, e assim não requer altíssimas temperaturas ou baixas temperaturas para que possa operar.

Como a liberação de hidrogênio do hidreto metálico ocorre com baixas pressões, os hidretos metálicos são uma forma muito mais segura de armazenamento de hidrogênio do que os outros métodos convencionais. Existem muitos tipos de hidretos metálicos, mas basicamente eles são formados com metais como o lantânio, magnésio, ferro, manganês, níquel, titânio, entre outros [16].

O desempenho das baterias de Ni-HM é medido por parâmetros como a capacidade de descarga e a vida útil (ciclos). Tais parâmetros estão relacionados com o tipo de hidreto metálico que é formado pela liga e que são utilizados como material ativo do eletrodo negativo. As características eletroquímicas podem ser alteradas modificando a composição das ligas metálicas, podendo fornecer um desempenho melhor [10].

As famílias de ligas de hidreto metálico conhecidas atualmente apresentam composições do tipo AB, AB<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>B e AB<sub>5</sub>. A Tabela 2 apresenta as composições dos hidretos metálicos citados, em relação às partes A e B.

**Tabela 2:** Composições dos tipos de hidretos metálicos em relação às partes A e B [10].

Tipo de liga metálica	Parte A	Parte B
<b>AB e AB<sub>2</sub></b>	Geralmente baseada em Mg.	Geralmente baseada em Ni.
<b>A<sub>2</sub>B</b>	Representa um metal de transição como Ti e Zr.	Representa os metais de transição de baixo ou alto número atômico como Cr, Co, Mn, Ni e etc.
<b>AB<sub>5</sub></b>	Representa um metal terras raras (ou uma mistura de lantanídeos) como La, Pr, Nd e etc.	Representa os metais de transição de baixo ou alto número atômico como Cr, Co, Mn, Ni e etc.

As classes de ligas metálicas mais interessantes ao estudo devido à suas propriedades são as do tipo AB<sub>2</sub> e AB<sub>5</sub>. Em ambos os casos, as partes A e B são substituídas por outros metais com a finalidade de melhorar as características de desempenho. Essas substituições são os principais métodos de desenvolvimento de novas ligas de armazenamento de hidrogênio.

No caso da classe AB<sub>5</sub> algumas substituições foram realizadas resultando na melhora de propriedades, da seguinte forma[17,18]:

- I. Ce, Nd, Pr, Gd e Y foram estudados antigamente (1994-1997) substituindo o lantânio puro por outras terras raras, para reduzir os custos.
- II. Al, Ti, Zr, Si e Co são utilizados como substitutos do Ni visando a estabilidade termodinâmica da fase hidreto, bem como aumentar a resistência a corrosão resultando numa maior estabilidade e maior vida útil. Esta melhora está relacionada com a passivação

superficial do eletrodo pela formação de óxidos resistentes à corrosão.

- III. A adição de pequenas quantidades de Sn como substituinte ternário, aumenta a vida útil do eletrodo e a melhora da cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, resultando em uma pequena diminuição da capacidade de armazenamento de hidrogênio [19].
- IV. Mg é utilizado para promover aumento na capacidade de descarga das baterias, melhora as taxas de alta descarga e estabilidade cíclica.
- V. Pr e Nd aumentam a estabilidade cíclica e o patamar de liberação, mas diminuem a capacidade de descarga [20].

No caso da classe  $AB_2$ , as substituições são [21]:

- I. V, Ti e Zr são responsáveis pelo melhoramento no armazenamento de hidrogênio.
- II. Ni e Cr são por principais constituintes que aumentam a resistência à corrosão e oferecem um melhor desempenho.

As ligas do tipo  $AB_5$  são significativamente mais comuns, apesar de sua capacidade de armazenamento de hidrogênio ser menor em relação às ligas do tipo  $AB_2$  [9]. A tabela 3 apresenta as principais características das ligas da classe  $AB_2$  e  $AB_5$ .

**Tabela 3:** Vantagens e desvantagens do uso de ligas da classe AB<sub>2</sub> e AB<sub>5</sub> em baterias de Ni-HM [22,23].

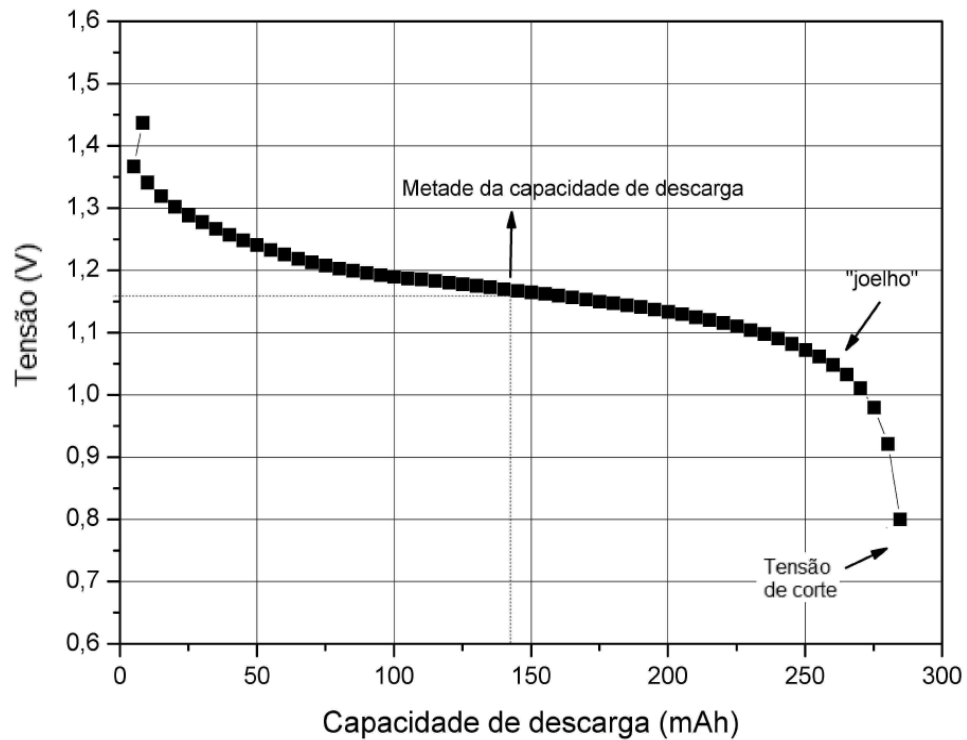
Classe	Vantagens	Desvantagens
AB <sub>2</sub>	Alta capacidade de descarga; Cinética rápida.	Difícil ativação; Baixo ciclo de vida.
AB <sub>5</sub>	Menor custo em relação à classe AB <sub>2</sub> ; Fácil ativação; Melhor desempenho eletroquímico.	Capacidade de descarga inferior à classe AB <sub>2</sub> ; Mais suscetíveis à corrosão.

### 3.6. DESEMPENHO DE UMA BATERIA DE Ni-HM

Os estudos que envolvem a melhora nas propriedades e desempenho das baterias de Ni-HM visam principalmente adequar as necessidades dos produtos eletrônicos, principalmente aqueles que exigem longos períodos de operação sob uma tensão estável.

A capacidade de uma bateria é a quantidade de energia que a mesma pode oferecer em condições específicas. É representada por ampères-hora (Ah) ou ampères-hora/grama (Ah/g). Nesse último caso, indica que uma grama do material ativo do eletrodo negativo (liga de hidreto metálico) pode fornecer uma quantidade de corrente por um determinado período tempo. Por exemplo, uma bateria de 50 Ah pode fornecer 50 ampères por 1 hora ou 5 ampères por 10 horas [12].

A Figura 3 apresenta o perfil de descarga de uma típica bateria de Ni-HM [24].



**Figura 3:** Perfil de descarga de uma bateria Ni-HM [24].

A queda inicial do potencial do circuito aberto foi de 1,45 volts para 1,35 volts. Ao final do perfil de descarga de uma bateria de Ni-HM mostra o chamado joelho ("knee"), onde ocorre a queda acentuada da capacidade de descarga.

A tensão de corte mostra o final do perfil de descarga, ou seja, é o valor onde cessa o processo de descarga da bateria para evitar danos como a sobredescarga.

Este valor depende do experimento que está se realizando, mas para baterias seladas este valor é de 0,9 volts, e para baterias abertas é de 0,6 volts.

A metade da capacidade de descarga (em inglês MPV "mid-point voltage"), mostrado na figura 3, é estabelecido quando se tem a metade da capacidade de descarga de uma bateria de Ni-HM, que é o parâmetro que fornece uma aproximação da tensão da bateria.

As baterias podem sofrer dois efeitos restritivos durante sua operação: a sobrecarga e a sobredescarga. Sobrecarga é o efeito causado quando se mantém uma alta corrente passando por um longo período de tempo pela bateria. Esse período de tempo pode ser contínuo ou com interrupções. Quando se aumenta a corrente de carga de uma bateria, está aumentando a velocidade de reação de carga. Existe um ponto onde a quantidade de energia fornecida à bateria é superior a capacidade de ser absorvida pelos materiais ativos, e este excedente de energia não absorvido é transformado em calor. A temperatura elevada leva à deterioração dos componentes da bateria.

Os principais efeitos da sobrecarga são: diminuição da quantidade de eletrólito, carcaça da bateria estufada, diminuição na duração da bateria (vida útil e número de ciclos) e diminuição na capacidade de descarga.

A sobredescarga é o efeito que ocorre quando há a remoção total da carga da bateria. Quando a bateria é danificada permanentemente pela sobredescarga, hidrogênio em gás se acumula no interior da célula, causando frequentemente a liberação do mesmo. Normalmente, há um limite inferior de tensão especificado para descarga que é a tensão de corte [15].

Existem outros fatores que afetam a vida útil das baterias de Ni-HM, como por exemplo: temperatura de operação, tipo de material utilizado, correntes de carga e descarga e condições de armazenamento.

Sob condições ideais as baterias podem durar por muitos ciclos, no entanto, os fatores mencionados acima podem levar a um impacto negativo sobre o número total de ciclos a ser obtido.

### 3.7. EFEITO DO MAGNÉSIO NAS LIGAS AB<sub>5</sub>

O magnésio tem sido reportado como um dos elementos mais promissores na utilização em ligas de armazenamento de hidrogênio, especialmente em aplicações veiculares. O magnésio metálico é bem acessível e de baixo custo. Além disso, os hidretos à base de magnésio possuem boas propriedades, tais como resistência ao calor, aumento na capacidade de descarga e facilidade de reciclagem após a utilização [25]. Ligas à base de magnésio possuem alta capacidade de armazenamento de hidrogênio e também são bem leves e resistentes, cerca de 30% menos densas que o alumínio [26,27,28].

Em 1980, Oesterreicher e Bittner foram os primeiros a preparar ligas ternárias com a substituição do La por Mg na liga LaNi<sub>2</sub>. As composições estudadas foram La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub> (x= 0 até x=1). Realizaram a hidretação das ligas a 10 bar à temperatura ambiente e os resultados mostraram que x = 0,67 foi o limite para que ocorresse a absorção de hidrogênio [29].

O desenvolvimento de novas ligas ternárias à base de magnésio do tipo RMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> onde R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Y, foi obtido por meio da mistura dos compostos intermetálicos RNi<sub>5</sub> com MgNi<sub>2</sub> ou pela combinação direta dos elementos na razão atômica de R:Mg:Ni = 1:2:9 [29,30].

O interesse no desenvolvimento de ligas ternárias do tipo R-Mg-Ni (R= elementos de terras-raras) com fórmula geral RMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> (tipo PuNi<sub>3</sub> com estrutura romboédrica) foi devido a mesma apresentar melhor capacidade de estocagem de hidrogênio comparado com a liga LaNi<sub>5</sub>.

Liao et al. estudaram as ligas ternárias com a composição La<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Ni<sub>9</sub> (x = 1,0 até x = 2,2). Verificaram que com o aumento do teor de La na liga há um aumento no volume da célula unitária, e também verificaram que os eletrodos negativos das ligas ricas em lantânio (x = 1,8 até x = 2,1) mostraram ser muito promissoras, incluindo a alta capacidade de descarga e ativação inicial rápida, embora sua estabilidade cíclica tenha diminuído.

Em ligas à base de magnésio o fator de maior influência no desempenho e na vida útil das baterias é a oxidação do eletrodo negativo em meios alcalinos. Durante o ciclo de carga e descarga das baterias ocorre a oxidação e deterioração dos eletrodos negativos.

Em eletrólito alcalino de KOH ocorre a oxidação superficial do magnésio formando o hidróxido de magnésio  $\text{Mg(OH)}_2$ .

Este hidróxido forma sobre a superfície da liga uma camada que dificulta absorção de hidrogênio, comprometendo a cinética das reações. Portanto, para melhorar as propriedades de ligas metálicas à base de magnésio e superar as limitações cinéticas, é fundamental ter o controle sobre a oxidação dessas ligas [31,32].

Alguns autores estudaram a incorporação de titânio e paládio em ligas amorfas de MgNi no intuito de reduzir a formação do hidróxido de magnésio  $\text{Mg(OH)}_2$ . Observou-se uma melhora nas propriedades eletroquímicas da liga MgNi quando o paládio é adicionado como elemento de liga, resultando na diminuição da degradação das ligas [33,34].

### **3.7.1. TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO**

As propriedades gerais de armazenamento de hidrogênio de ligas do tipo La-Mg-Ni-Co devem ser melhoradas para sua aplicação prática, em particular sua estabilidade cíclica. O tratamento térmico é um meio muito eficaz para melhorar as propriedades gerais das ligas de armazenamento de hidrogênio, tais como a capacidade máxima de descarga e estabilidade cíclica [35,36].

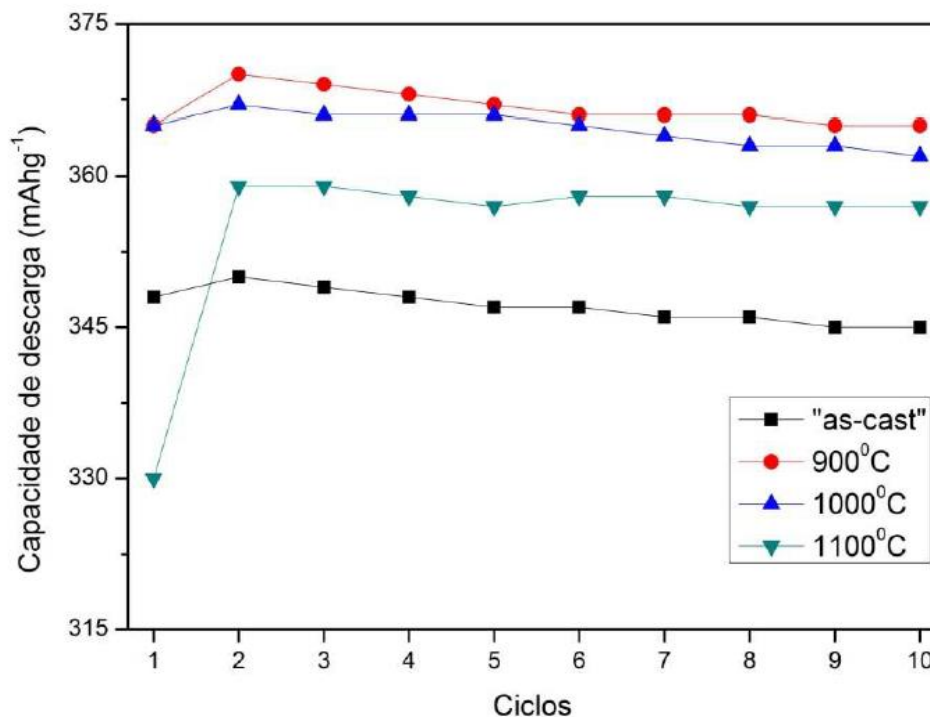
O tratamento térmico pode diminuir os defeitos cristalinos e aumentar a homogeneização da composição da liga e, conseqüentemente aumentar a capacidade de descarga e estabilidade cíclica das baterias de Ni-HM [35].

Para melhorar a estabilidade cíclica da liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$  os autores estudaram o tratamento térmico à 900°C, 1000°C e 1100°C por 8 horas.



As análises de difração de raios-X e Rietveld indicam que a estrutura das ligas manteve a presença das duas principais fases após o tratamento térmico, ou seja, as fases  $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$  e  $\text{LaNi}_5$ . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os parâmetros de rede e os volumes da célula unitária das duas principais fases aumentaram. Porém houve variação no teor das duas fases, com a redução da fase  $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$  e conseqüentemente, um aumento da fase  $\text{LaNi}_5$ . Os estudos eletroquímicos indicaram melhorias na estabilidade cíclica devido à maior homogeneização da composição, mostrando um aumento de 65,5% (liga em estado bruto de fusão) para 75,0% (liga tratada termicamente à  $1100^\circ\text{C}$ ) na retenção da capacidade de descarga após 100 ciclos. A capacidade de descarga máxima da liga no estado bruto de fusão (350 mAh/g) aumentou após o tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  (370 mAh/g), reduzindo com o tratamento térmico à  $1100^\circ\text{C}$  (359 mAh/g) [36].

Na figura 4 estão apresentados os resultados obtidos por Pan et al. [36] da capacidade de descarga em função do número de ciclos.



**Figura 4:** Capacidade de descarga em função do número de ciclos da liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$  [36].

Na Tabela 4 estão apresentadas as capacidades de descarga máxima ( $C_{\text{máx}}$ ) e as capacidades de descarga no centésimo ciclo ( $C_{100}$ ) obtidas para o eletrodo negativo da liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$  sem e com tratamento térmico (900°C, 1000°C e 1100°C por 8 horas) [36].

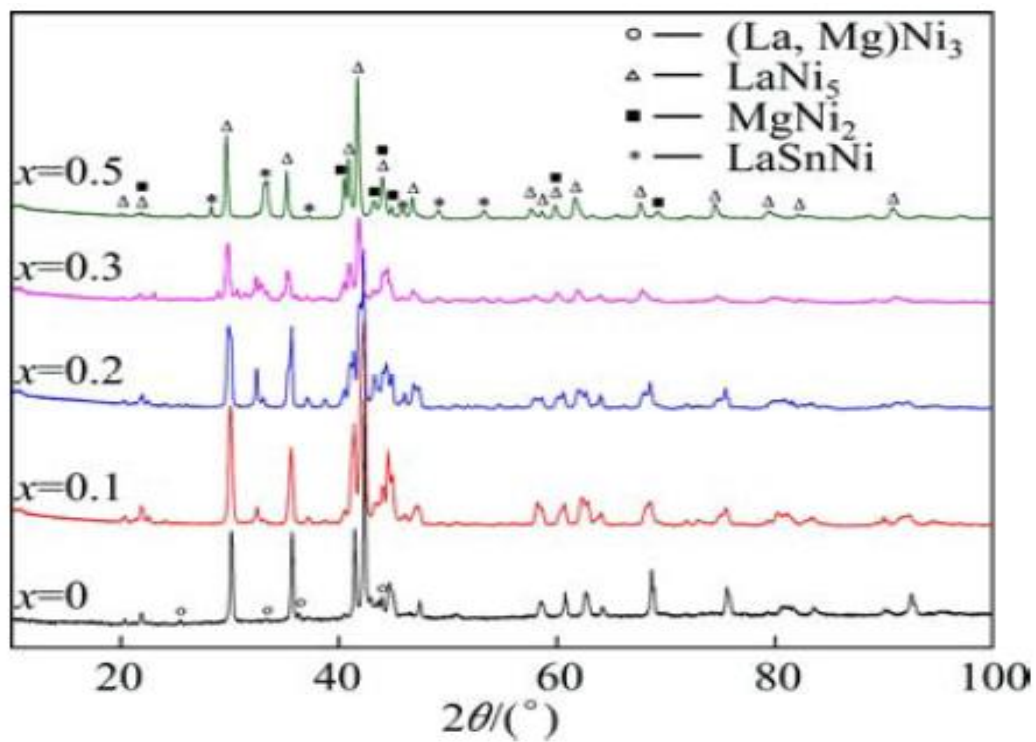
**Tabela 4:** Capacidades de descarga máxima e capacidade no centésimo ciclo para o eletrodo negativo de ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$  sem e com tratamento, respectivamente [36].

Temperatura de tratamento térmico (°C)		$C_{\text{máx}}$ (mAh/g)	$C_{100}$ (mAh/g)	$C_{100}/C_{\text{máx}}$ (%)
<b>Padrão</b>		350	229	65,5
<b>900</b>		370	249	67,5
<b>1000</b>		367	264	72,1
<b>1100</b>		359	269	75,0

### 3.8. EFEITO DO ESTANHO NAS LIGAS $\text{AB}_5$

O estanho tem sido estudado como alternativa na substituição do cobalto em ligas à base de  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ). O estanho é um metal mais barato quando comparado ao cobalto, que é responsável por cerca de 40% do valor total da liga. Ligas com baixos teores de cobalto ou com sua substituição total pelo estanho apresentam boas características como estabilidade cíclica e capacidade de descarga.

CASINI et al. [37] estudaram a influência da substituição do cobalto por estanho nestas ligas em seu estado bruto de fusão. Verificou-se a partir dos padrões de difração de raios-X e das análises de EDS apresentados na figura 5 e na tabela 5, respectivamente, que as ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) são compostas principalmente por duas fases: uma fase rica em La e Ni ( $\text{LaNi}_5$ ) e uma fase rica em Mg e Ni ( $\text{MgNi}_2$ ). Constatou-se que para a liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$  existe uma terceira fase, rica em La, Mg e Ni ( $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ ).

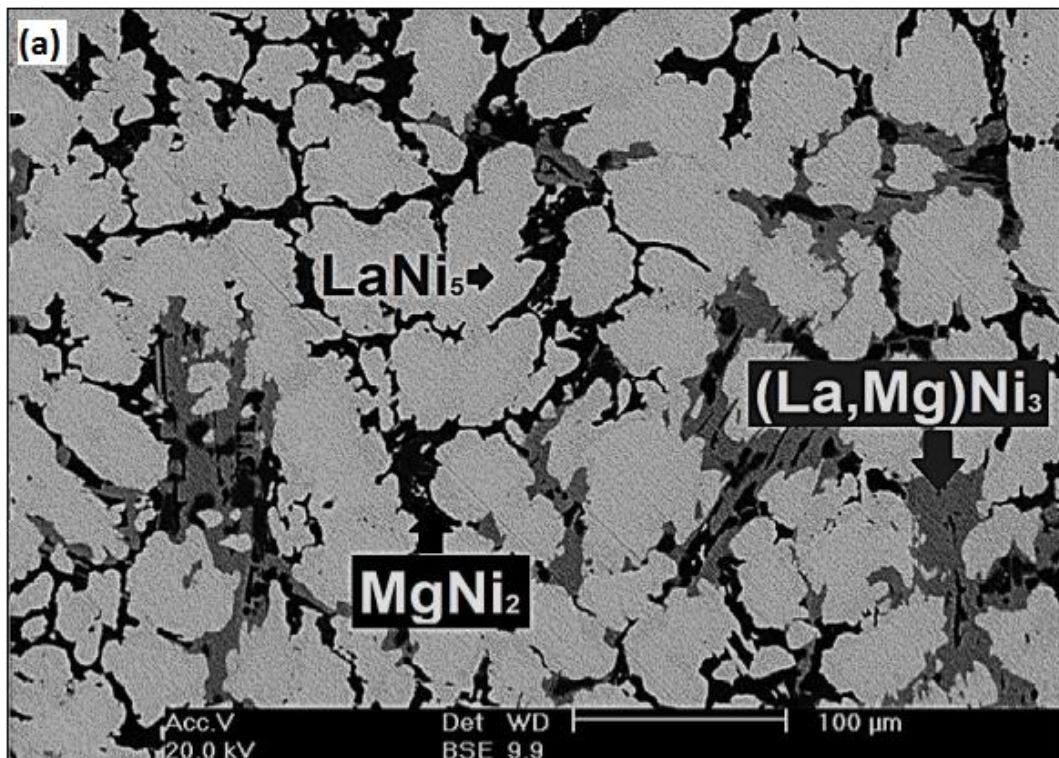


**Figura 5:** Padrões de difração de raios-X das ligas  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_{3.8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ).

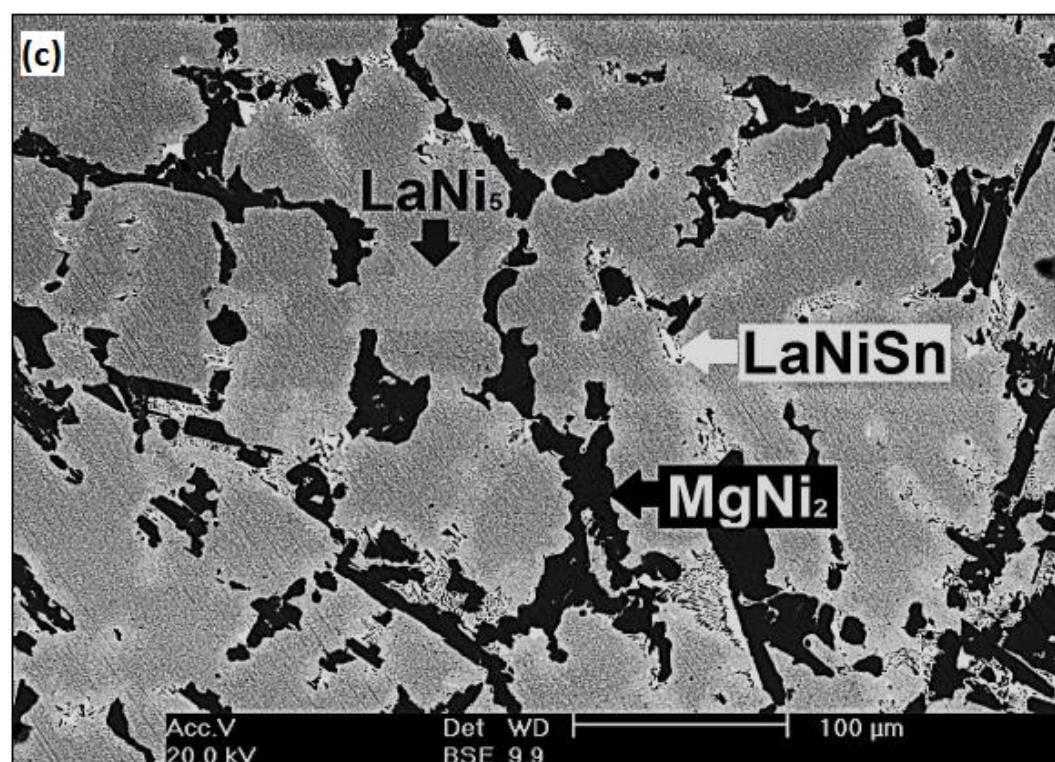
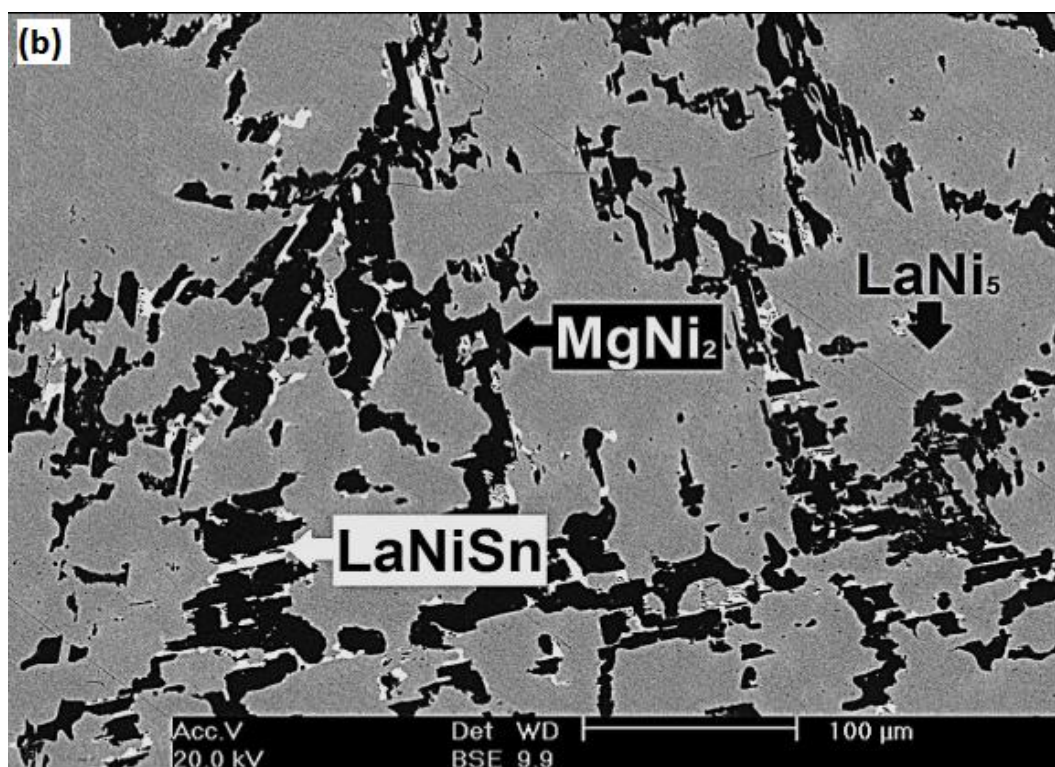
**Tabela 5:** Composição das fases presentes nas ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) [37].

<b>X</b>	<b>Fase</b>	<b>La</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Sn</b>
<b>0</b>	$\text{LaNi}_5$	15,4	<1	4,5	2,5	7,9	69,5	-
	$\text{MgNi}_2$	<1	19,8	3,3	12,6	8,5	54,9	-
	$(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$	8,4	10,3	2,8	6,9	8,0	63,6	-
<b>0,1</b>	$\text{LaNi}_5$	15,9	<1	4,8	3,5	6,8	67,3	1,2
	$\text{MgNi}_2$	<1	21,9	3,8	10,5	7,3	55,9	<1
	$\text{LaNiSn}$	20,7	3,8	2,8	3,3	2,7	46,9	19,8
<b>0,2</b>	$\text{LaNi}_5$	15,3	<1	4,9	3,2	4,9	67,9	3,2
	$\text{MgNi}_2$	<1	21,2	3,3	10,7	6,5	57,3	<1
	$\text{LaNiSn}$	19,4	3,2	2,4	4,1	2,6	48,6	19,7
<b>0,3</b>	$\text{LaNi}_5$	15,3	<1	5,2	3,9	2,9	66,7	5,3
	$\text{MgNi}_2$	<1	21,3	3,4	11,5	2,9	60,3	<1
	$\text{LaNiSn}$	19,5	4,5	1,8	3,9	<1	49,9	19,6
<b>0,5</b>	$\text{LaNi}_5$	15,7	<1	4,4	3,5	-	68,9	6,9
	$\text{MgNi}_2$	<1	21,7	3,5	11,8	-	61,5	<1
	$\text{LaNiSn}$	19,8	4,1	2,3	3,2	-	50,2	20,4

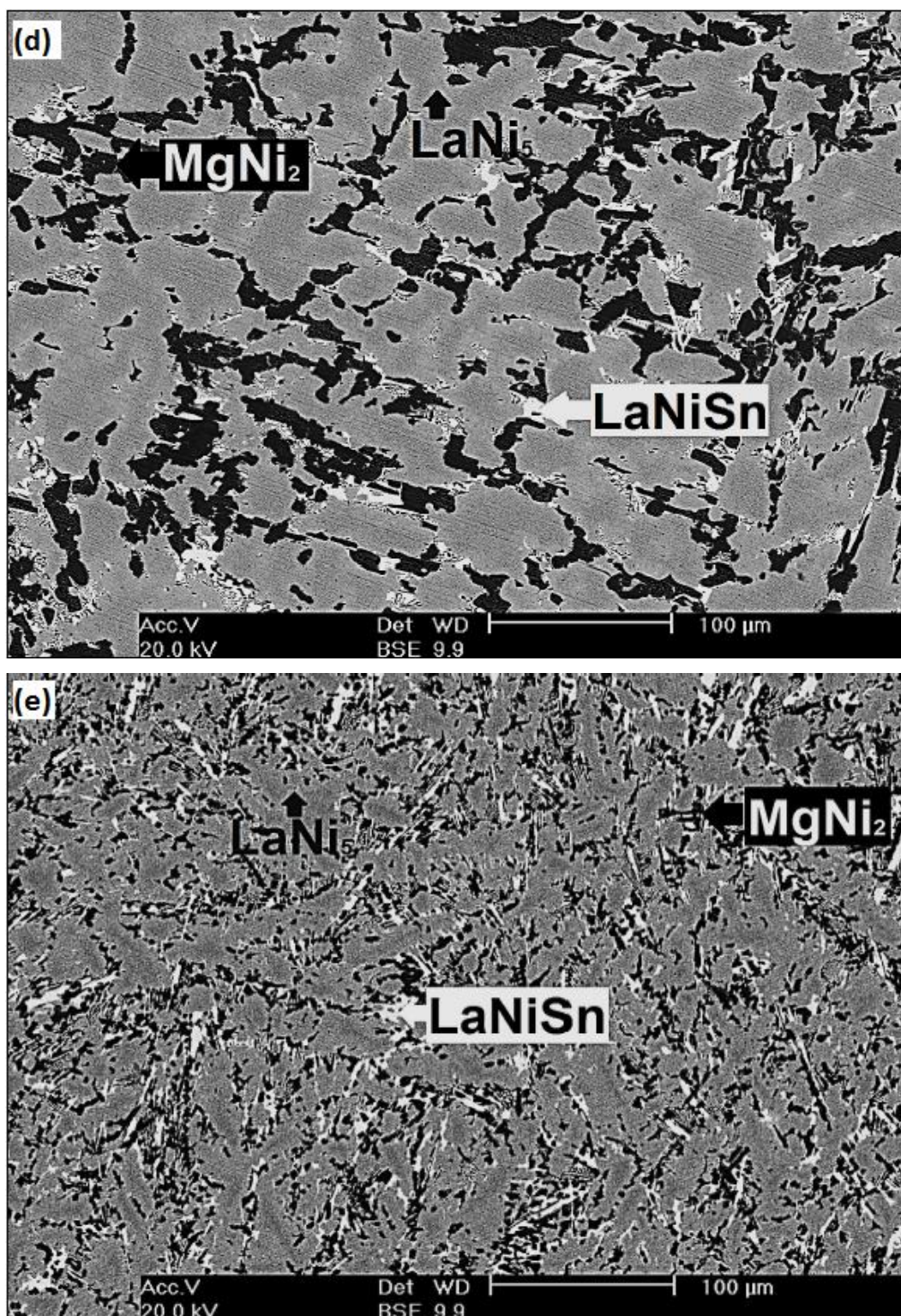
A Figura 6 apresenta as micrografias das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ). As regiões cinza-claro correspondem à fase  $\text{LaNi}_5$  (hexagonal, tipo  $\text{CaCu}_3$ ), as regiões escuras correspondem à fase  $\text{MgNi}_2$  (hexagonal). Na liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$  observa-se ainda uma região cinza-escura, correspondente à fase  $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$  (romboédrica, tipo  $\text{PuNi}_3$ ). Já nas ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0,1$  até  $x=0,5$ ) existem as regiões brancas, correspondentes à fase  $\text{LaNiSn}$ .











**Figura 6:** Micrografias das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ : (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0,1$ ; (c)  $x=0,2$ ; (d)  $x=0,3$  e (e)  $x=0,5$ .

Para as ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0,1$  até  $x=0,5$ ) observou-se o surgimento de uma fase rica em La, Ni e Sn ( $\text{LaNiSn}$ ) enquanto o teor da fase  $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$  diminui com a adição gradual de Sn.

Os resultados da quantificação das fases estão listados na Tabela 6. A fase  $\text{LaNi}_5$  diminui gradativamente com o aumento do teor de Sn. Este fenômeno está relacionado com a diferença de raios atômicos entre o Co (1,35 Å) dissolvidos na fase  $\text{LaNi}_5$  e o Sn (1,45 Å).

**Tabela 6:** Quantificação e características das fases presentes na liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) [37].

AMOSTRA	FASES	GRUPO ESPACIAL	FRAÇÃO DE FASE (%peso)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å) <sup>3</sup>
<b>X=0</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	75,44	5,029	-	4,051	88,73
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	21,54	4,855	-	15,710	320,69
	$(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$	R3m (166)	3,02	5,060	-	25,093	556,40
<b>X=0,1</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	75,27	5,054	-	4,067	89,97
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	20,29	4,843	-	15,297	310,72
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	4,44	7,563	4,613	7,571	264,14
<b>X=0,2</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	72,98	5,064	-	4,082	90,65
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	19,30	4,839	-	15,358	311,42
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	7,72	7,585	4,658	7,523	265,80
<b>X=0,3</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	67,64	5,079	-	4,085	91,26
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	18,48	4,816	-	15,598	313,309
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	13,87	7,629	4,729	7,406	267,19
<b>X=0,5</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	65,44	5,088	-	4,107	92,08
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	15,60	4,813	-	15,731	315,59
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	18,96	7,672	4,915	7,357	277,42

Foram realizados testes eletroquímicos nos eletrodos produzidos com as ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ). Verificou-se que com o aumento do teor de Sn, a capacidade máxima de descarga ( $C_{\text{máx}}$ ) diminui, de 337,1 mAh/g para 239,8 mAh/g.



Os resultados da capacidade máxima de descarga estão apresentados na tabela 7.

**Tabela 7:** Capacidade de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ).

$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$	Capacidade máxima de descarga (mAh/g)
<b>X=0</b>	337,1
<b>X=0,1</b>	332,1
<b>X=0,2</b>	320,5
<b>X=0,3</b>	296,1
<b>X=0,5</b>	239,8

Este decréscimo na capacidade de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) está associado com o aumento da fase  $\text{LaNiSn}$ . A estabilidade cíclica dos eletrodos também aumentou com o aumento no teor de Sn. Esse fenômeno está associado com a formação de uma camada passivadora de  $\text{SnO}_2$  na superfície das partículas da liga, evitando a pulverização do eletrodo [41].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais Magnéticos e Elétricos, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). As ligas metálicas estudadas foram obtidas da Whole Win Materials Sci. & Tech. Co., Ltd. no estado bruto de fusão, sem tratamento térmico. As ligas metálicas estudadas apresentam as seguintes composições:

- $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$
- $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_{0,1}$
- $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_{0,2}$
- $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_{0,3}$
- $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_{0,5}$

O procedimento experimental do presente trabalho foi realizado seguindo a seguinte ordem de processos:

- I. Tratamento térmico das ligas metálicas;
- II. Caracterização microestrutural das ligas tratadas;
- III. Cominuição das ligas tratadas;
- IV. Montagem das baterias;
- V. Caracterização eletroquímicas das baterias.

### 4.1. TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS METÁLICAS

O tratamento térmico é aplicado a todas as ligas apresentadas anteriormente, e inicia-se com a pesagem de cerca de 10 gramas de material que é colocado em um cadinho de aço inox que é introduzido em uma retorta de aço 316L.

Em seguida é feito alto vácuo na retorta da ordem de  $4,5 \times 10^{-5}$  mbar. Esta etapa do processo é realizada para promover a limpeza da retorta, evitando que a amostra metálica seja contaminada com algum tipo de impureza. O vácuo é mantido por cerca de 1 hora.

Posteriormente, a válvula por onde é feito o vácuo é fechada e aplica-se uma atmosfera inerte de argônio na retorta. Este gás é utilizado para proteger a amostra da oxidação. A partir daí o tratamento térmico é realizado.

Neste processo, foi utilizado um forno EDG modelo F-1800. O tratamento térmico empregado consiste em levar a amostra a uma temperatura de 950°C, à uma taxa de 15°C/min, mantendo-a nesta temperatura por um período de 15 horas. Após esse período de tempo, a amostra é resfriada lentamente dentro do próprio forno. \*TENTAR COLOCAR FIGURA.

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### **4.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Neste trabalho, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização microestrutural das ligas. Para a realização da caracterização das ligas, todas as amostras foram preparadas utilizando as técnicas convencionais de metalografia: embutimento em resina, lixamento sequencial e polimento, e recobrimento superficial.

Em conjunto com a análise de MEV, foi realizada a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das fases observadas. Esta técnica permite obter a composição química semi-quantitativa de cada uma das fases presentes na liga metálica.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o modelo XL 30 da Philips com EDS acoplado.

#### **4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

A análise de Difração de Raios-X foi realizada utilizando o equipamento RIGAKU modelo Multiflex. As amostras foram analisadas no intervalo de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  usando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com uma taxa de varredura de  $0,02^\circ/\text{min}$ . As fases foram identificadas e quantificadas utilizando os softwares Crystallographica Search-Match (CSM) e MAUD Program 1.4, respectivamente.

#### **4.3. MOAGEM MECÂNICA DAS LIGAS TRATADAS**

Após o tratamento térmico a liga metálica é mecanicamente triturada, em um almofariz. O pó resultante deste processo é classificado em uma peneira de abertura 200 mesh ( $< 75 \mu\text{m}$ ). Este pó será utilizado para a confecção dos eletrodos negativos das baterias abertas e seladas, bem como utilizado para análise de DRX.

#### **4.4. MONTAGEM DAS BATERIAS DE Ni-HM**

##### **4.4.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA**

##### **4.4.1.1. ELETRODO NEGATIVO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS**

O eletrodo negativo das células eletroquímicas de Ni-HM é confeccionado a partir da mistura do pó classificado da liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) ( $< 75 \mu\text{m}$ ) tratada termicamente com níquel em pó ( $< 75 \mu\text{m}$ ) e o agente ligante fluoreto de polivinidileno  $((\text{CH}_2\text{CF}_2)_n)$ . A composição do eletrodo negativo é listada na Tabela 8.

**Tabela 8:** Composição do eletrodo negativo das células eletroquímicas de Ni-HM.

Elementos	Massa(mg)
Liga metálica $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$ ( $x=0$ até $x=0,5$ )	110
Níquel em pó	400
Fluoreto de polivinidileno	5

Em seguida a mistura é umedecida com uma solução de 1-metil-2-pirolidinona ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ) e homogeneizada até atingir uma textura semi-pastosa. Feito isso a mistura é depositada em uma tela de níquel. A mistura é levada até a estufa onde permanece durante 1 hora à  $100^\circ\text{C}$  para secar e eliminar totalmente o solvente.

Depois de seca, a mistura é compactada uniaxialmente à tela de níquel em uma área de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ , com uma pressão de 10 MPa para garantir uma boa fixação.

#### 4.4.1.2. ELETRODOS POSITIVOS DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Nas células eletroquímicas utilizam-se dois eletrodos positivos ao contrário das baterias do tipo selada. A composição dos eletrodos positivos está listada na Tabela 9. Os eletrodos positivos são confeccionados da mesma forma que o eletrodo negativo citado na seção 4.4.1.1.

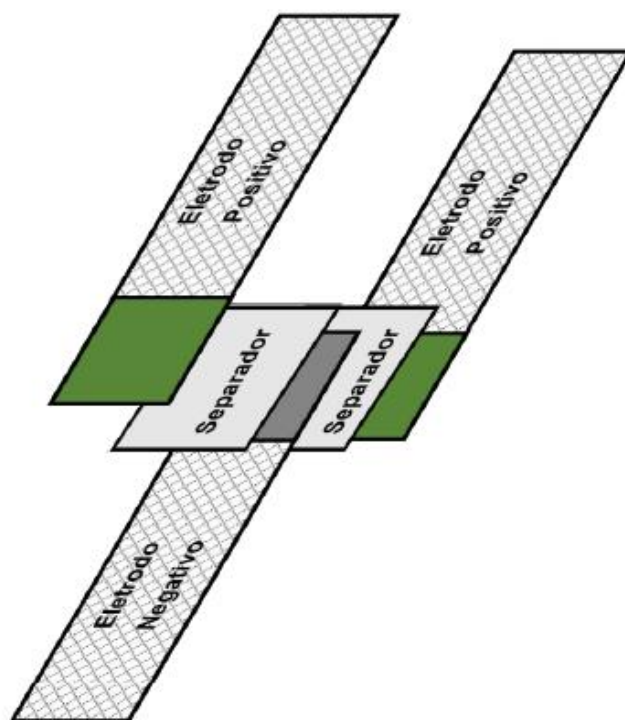
**Tabela 9:** Composição dos eletrodos positivos das baterias de Ni-HM do tipo aberta.

Elementos	Massa utilizada em cada eletrodo (mg)
Hidróxido de níquel	300
Níquel em pó	100
Fluoreto de polivinidileno	5

#### 4.4.1.3. MONTAGEM DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

A montagem da célula eletroquímica começa pela fabricação dos eletrodos negativo e positivos, apresentados nas seções 4.4.1.1 e 4.4.1.2, respectivamente.

Os eletrodos são posicionados de forma que o eletrodo negativo fique entre os dois eletrodos positivos. Entre eles são utilizados filtros analíticos de papel, para evitar o contato direto entre os mesmos e causar um curto circuito interno. A Figura 7 apresenta o esquema descrito acima.



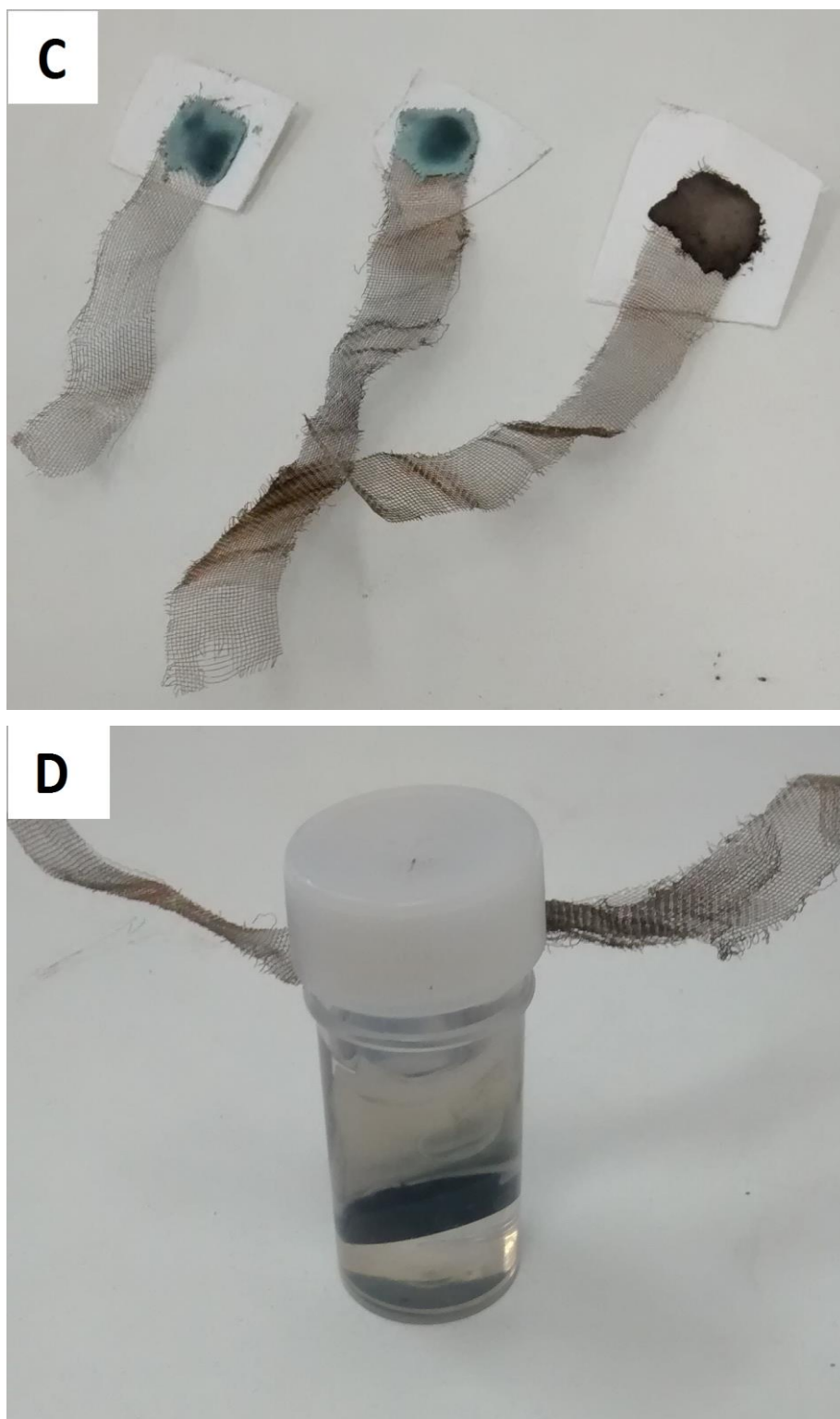
**Figura 7:** Representação do posicionamento dos eletrodos da célula eletroquímica.

A seguir os eletrodos são colocados dentro de um recipiente polimérico, análogo à proteção externa metálica das baterias comerciais. Por fim, adiciona-se cerca de 50 ml de eletrólito composto por uma solução de KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> ao recipiente, de modo que os eletrodos fiquem totalmente submersos.

A Figura 8 (A-D) apresenta as etapas de montagem da célula eletroquímica.







**Figura 8:** Etapas de montagem da célula eletroquímica onde: (A) pesagem dos elementos dos eletrodos positivos e negativos; (B) mistura dos elementos; (C) deposição e prensagem dos elementos sobre tela de níquel; (D) introdução dos eletrodos no recipiente polimérico.

#### **4.4.2. BATERIA SELADA DE NI-HM**

##### **4.4.2.1. ELETRODO NEGATIVO DAS BATERIAS SELADAS**

O eletrodo negativo das baterias seladas é confeccionado com os mesmos materiais apresentados na seção 4.4.1.1. Os elementos são misturados manualmente em um almofariz até atingir uma boa homogeneidade. Após a mistura destes elementos, a mistura é compactada manualmente em um molde de aço inox, onde a bateria é montada.

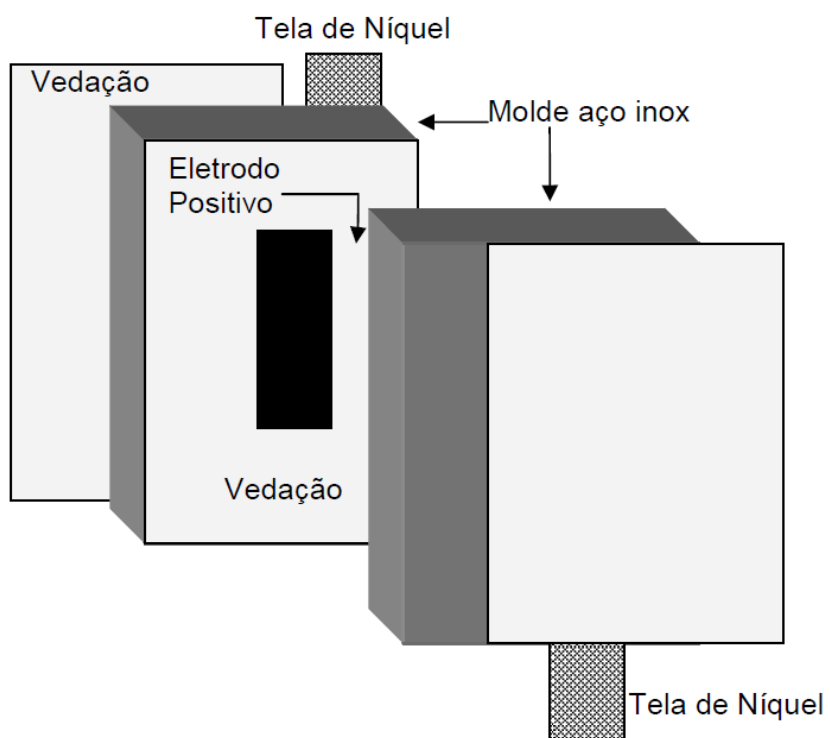
##### **4.4.2.2. ELETRODO POSITIVO DAS BATERIAS SELADAS**

Os eletrodos positivos de  $\text{Ni(OH)}_2$  utilizados nas baterias seladas foram retirados de pilhas comerciais de Ni-HM, da marca Sony modelo NH-AA-B4E 2500mAh.

##### **4.4.2.3. MONTAGEM DA BATERIA SELADA**

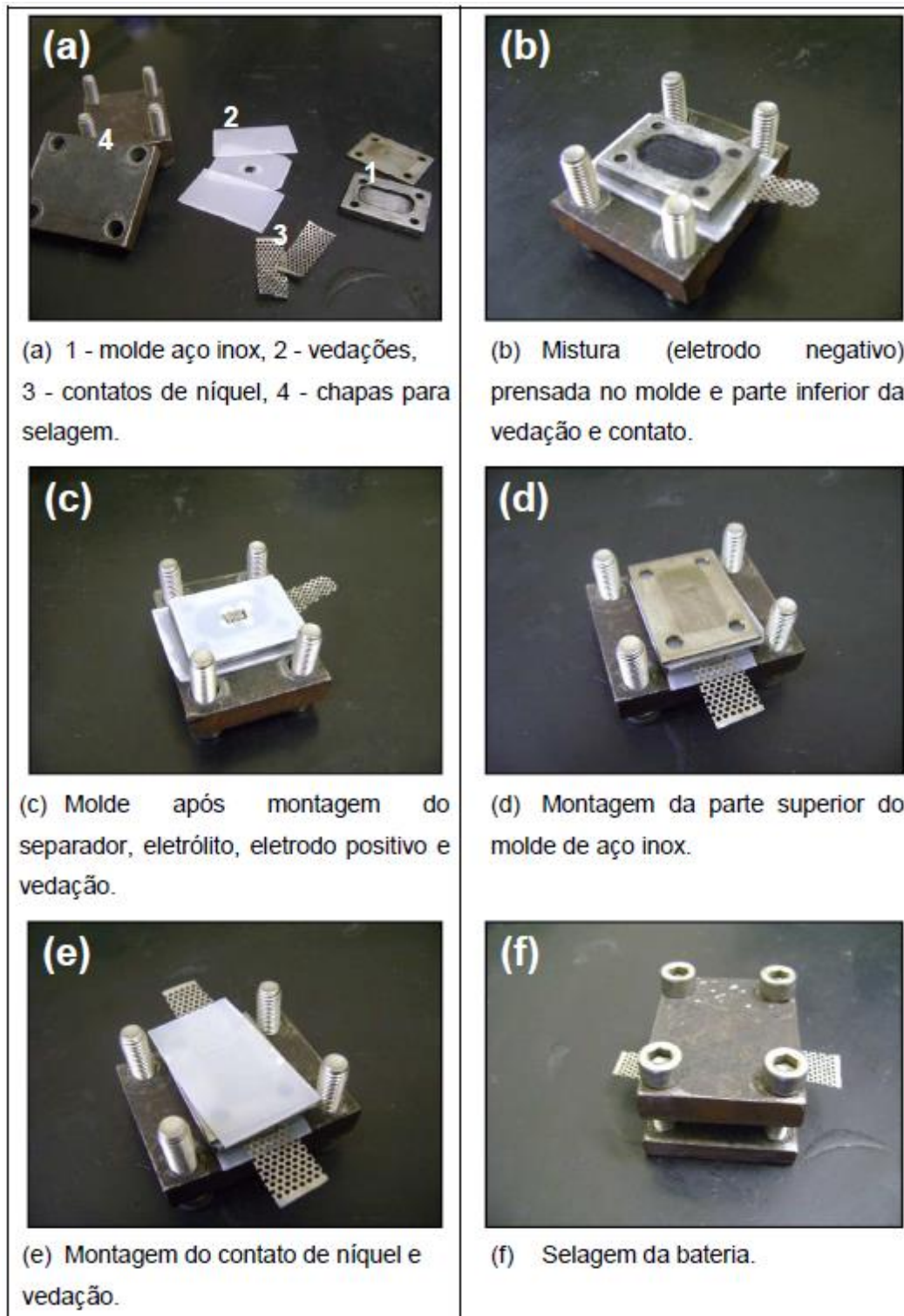
A montagem da bateria do tipo selada de Ni-HM se dá iniciada com a fabricação do eletrodo negativo, como foi descrito na seção 4.4.2.1. O eletrodo negativo é depositado e prensado no molde de inox com dimensões de 4x3x0,5 cm. Esta mistura compactada é umedecida com 5 ml de eletrólito  $\text{KOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, o separador é colocado sobre o eletrodo negativo, e sobre este é colocado mais 2 ml de eletrólito.

A seguir, o eletrodo positivo, é colocado sobre o separador e depois são colocadas as vedações de polietileno. Este tipo de vedação foi necessário para selar as partes da bateria e evitar o curto circuito interno. Na Figura 9 são mostradas as regiões onde as vedações de polietileno são utilizadas.



**Figura 9:** Representação esquemática das regiões das vedações [12].

Na Figura 10 (a - f) são mostradas as etapas de montagem das baterias seladas de Ni-HM [12].



**Figura 10:** Etapas de montagem das baterias seladas de Ni-HM [12].

#### 4.4.3. ATIVAÇÃO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS E BATERIAS SELADAS

A ativação das células eletroquímicas e das baterias seladas foi realizada a uma carga de 10 mA durante 5 horas. Adotaram-se 25 ciclos de carga/descarga para as análises eletroquímicas das mesmas.

#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS

Para a ciclagem das baterias foi utilizado o analisador digital de quatro canais (Arbin BT4) conectado a um computador com o programa MTSPPro 4.0.

As medidas realizadas nas baterias de Ni-HM incluem a determinação da capacidade máxima de descarga e a durabilidade cíclica, ou seja, total de ciclos carga/descarga. A capacidade de descarga é uma característica extremamente importante, e é calculada considerando-se a corrente de descarga, o tempo de descarga e a massa de material ativo do eletrodo negativo.

A capacidade de descarga é calculada através da equação 4 e é dada em mAh/g:

$$C_{descarga} = \frac{It}{m} \quad (4)$$

Onde **C** é a capacidade de descarga (mAh/g), **I** é a corrente de descarga (mA), **t** é o tempo de descarga em horas e **m** é a massa de material ativo do eletrodo negativo em gramas.

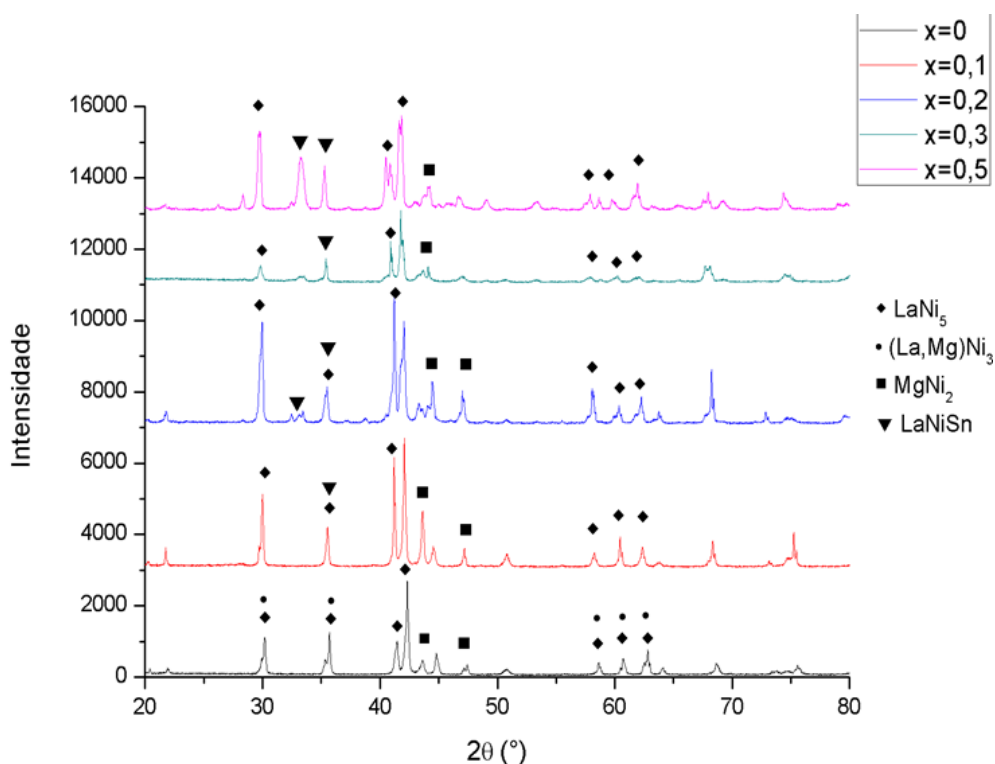
Foi utilizado uma densidade de corrente de carga 10 mA, uma densidade de corrente de descarga de 5 mA e um potencial de corte de 0,9 V para as baterias seladas. No caso das células eletroquímicas os parâmetros são os mesmos, porém o potencial de corte é de 0,6 V.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 11 estão apresentados os difratogramas das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ). Observa-se que as ligas são compostas pelas fases  $\text{LaNi}_5$  (estrutura hexagonal do tipo  $\text{CaCu}_5$ ) e  $\text{MgNi}_2$  (estrutura hexagonal), enquanto que a liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$  apresenta a fase  $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$  (estrutura romboédrica do tipo  $\text{PuNi}_3$ ). A fase  $\text{LaNiSn}$  (estrutura ortorrômbica) é formada gradualmente com a adição de Sn [37].

As fases foram identificadas por comparação com os padrões da base de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data) utilizando o software Crystallographica Search Match.



**Figura 11:** Difratogramas das ligas tratadas termicamente com a composição  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ).

## 5.2. QUANTIFICAÇÃO DAS FASES

As fases identificadas das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) com tratamento térmico pela análise de difração de raios-X foram quantificadas utilizando o software MAUD Program 1.4. A Tabela 11 apresenta a abundância de cada fase, bem como o tipo de estrutura cristalina e os parâmetros de rede para as ligas com tratamento térmico.

**Tabela 10:** Quantificação e características das fases presentes na liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) com tratamento térmico.

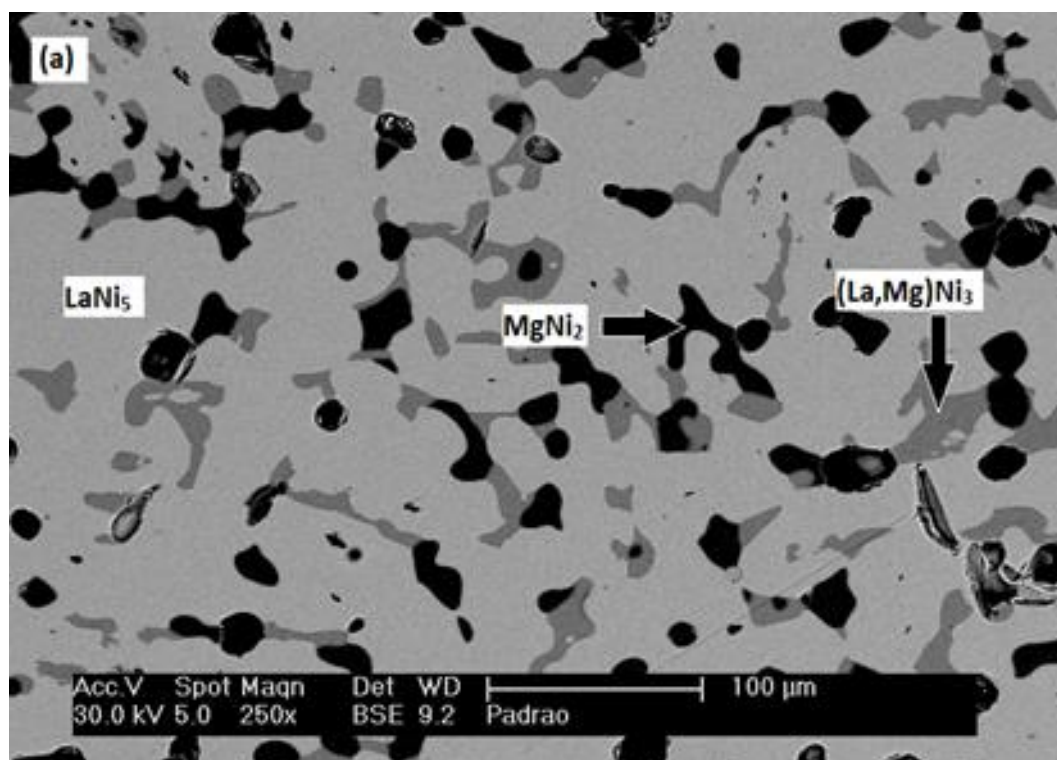
AMOSTRA	FASES	GRUPO ESPACIAL	FRAÇÃO DE FASE (%peso)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
<b>X=0</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	73,6	5,0308	-	4,0402	85,551
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	23,31	4,8512	-	16,0106	326,305
	$(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$	R3m (166)	3,09	5,0830	-	25,090	561,382
<b>X=0,1</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	77,8	5,0494	-	4,0267	88,9092
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	22,1	4,8703	-	15,900	326,607
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	<1	7,6710	4,652	7,5920	270,924
<b>X=0,2</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	72,03	5,0643	-	4,0776	90,5652
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	24,71	4,9499	-	15,4210	327,207
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	3,24	7,6707	4,6443	7,6031	270,861
<b>X=0,3</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	62,07	5,0850	-	4,1008	91,826
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	36,29	4,9836	-	15,5317	334,059
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	1,62	7,6659	4,652	7,592	270,744
<b>X=0,5</b>	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm (191)	75,79	5,0957	-	4,1056	92,386
	$\text{MgNi}_2$	P63/mmc (194)	12,93	4,9771	-	15,6861	336,500
	$\text{LaNiSn}$	Pnma (62)	11,27	7,5996	4,6428	7,6421	269,640

Pode-se observar claramente que nas ligas com tratamento térmico os parâmetros de rede da fase  $\text{LaNi}_5$  aumentaram com o aumento do teor de Sn ( $x=0,1$  até  $x=0,3$ ). Isso pode ser explicado com base na diferença de raio atômico entre o Co (1,35 Å) e o Sn (1,45 Å) [37].

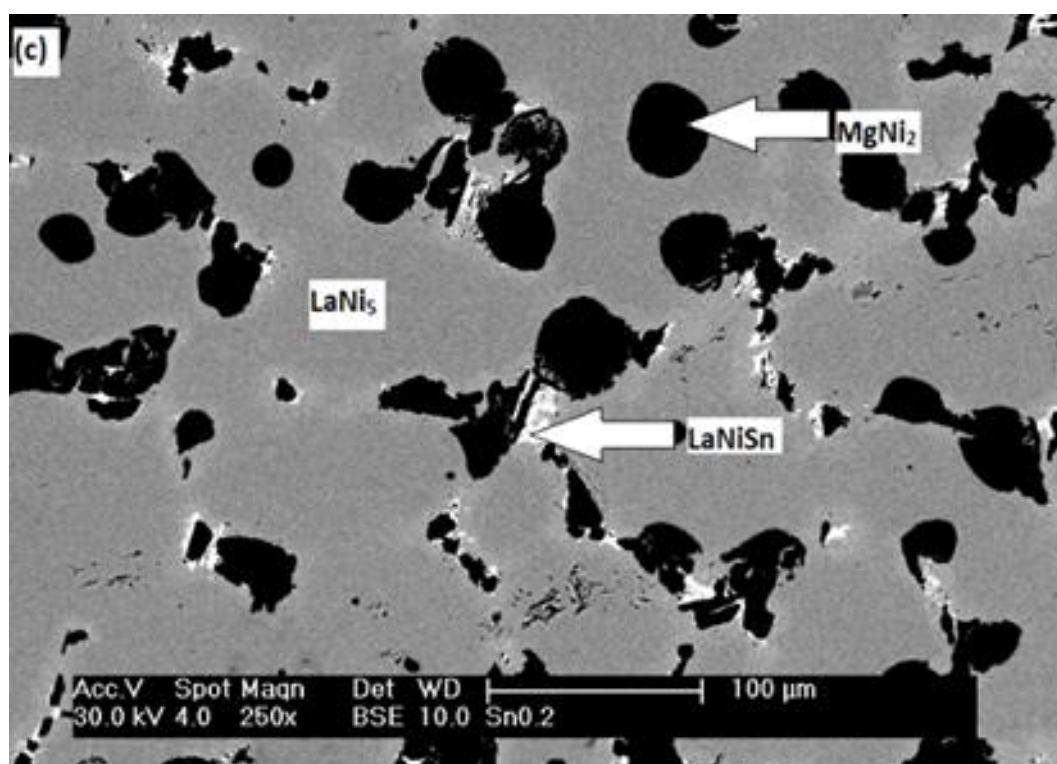
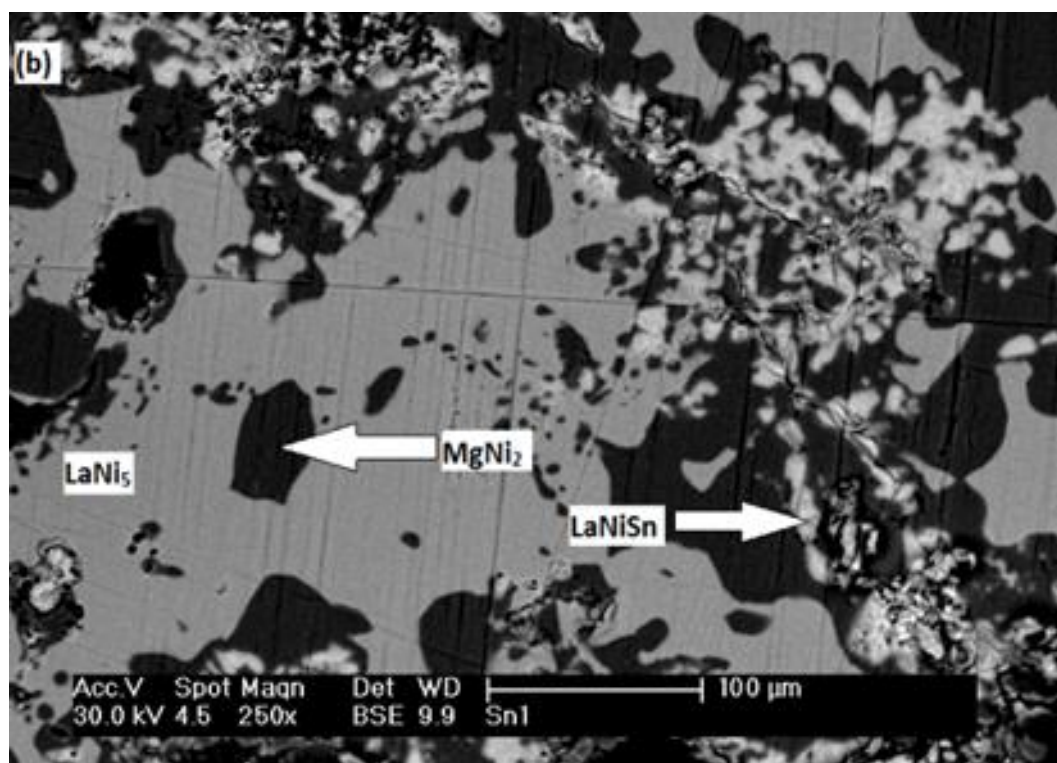
Nas ligas com tratamento térmico, não se observa claramente uma tendência de aumento da fase  $\text{LaNiSn}$  com o aumento do teor de Sn. Este fenômeno pode ser decorrente do tratamento térmico, onde átomos de Sn podem estar dissolvidos na matriz ou na fase  $\text{MgNi}_2$ .

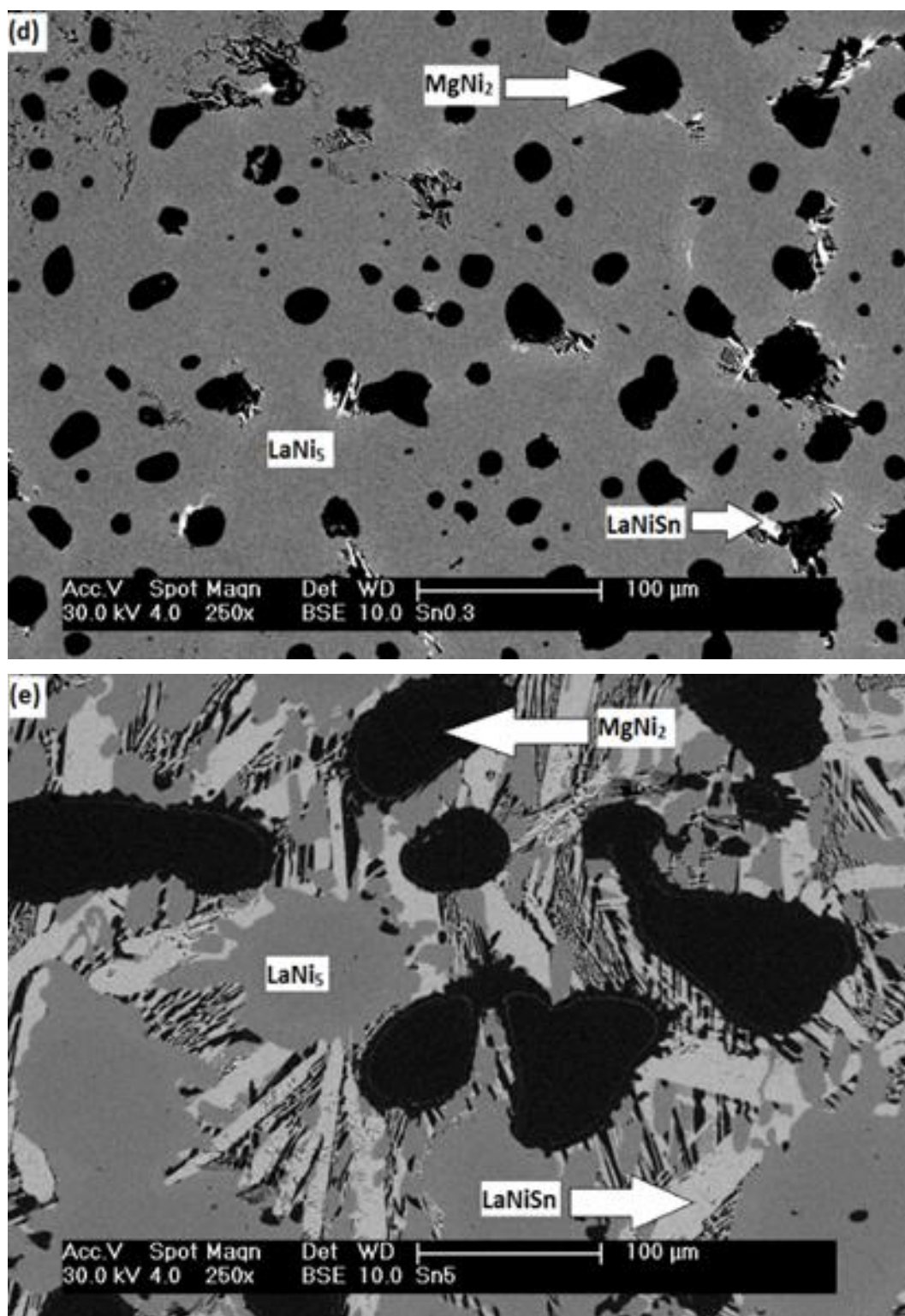
### 5.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 12 (a-f) apresenta as análises microestruturais obtidas por MEV das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) com tratamento térmico.









**Figura 12:** Micrografias das ligas  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_{3.8}\text{Sn}_x$  com tratamento térmico: (a)  $x=0,0$ ; (b)  $x=0,1$ ; (c)  $x=0,2$ ; (d)  $x=0,3$ ; (e)  $x=0,5$ .

Observa-se que após o tratamento térmico, a microestrutura foi modificada em todas as ligas, apresentando as fases  $\text{MgNi}_2$  e  $\text{LaNiSn}$  dispersas de uma forma mais homogênea. A morfologia das fases foi modificada, passando de uma morfologia com grãos mais alongados e aciculares (fig.6), para uma morfologia com grãos mais arredondados e dispersos de forma mais homogênea.

A Tabela 12 apresenta os resultados de EDS das fases presentes na liga  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ).

**Tabela 11:** Composição das fases presentes nas ligas com tratamento térmico  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ).

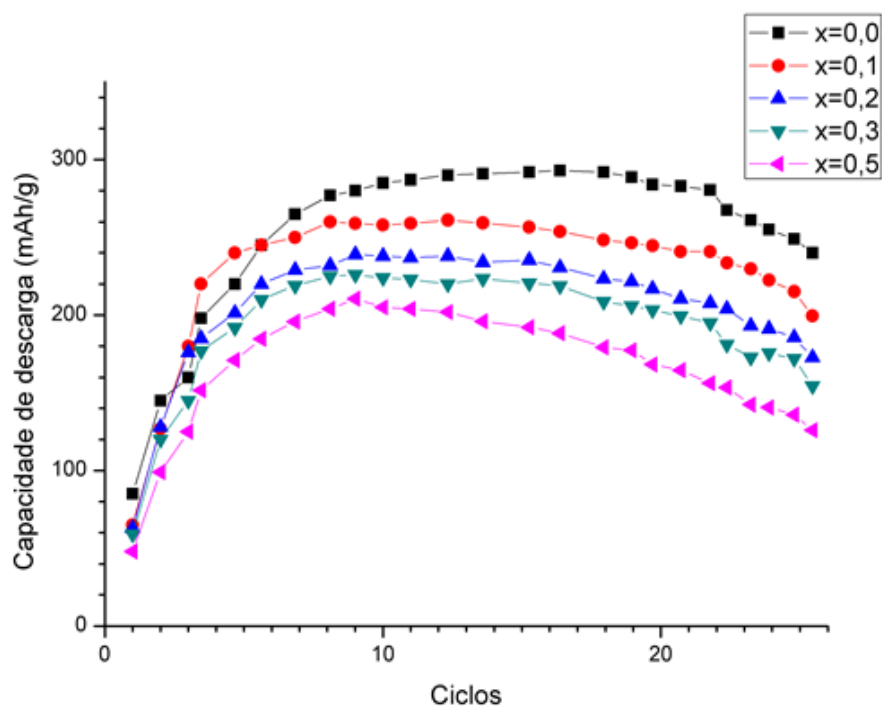
X	Fase	La	Mg	Al	Mn	Co	Ni	Sn
<b>0</b>	$\text{LaNi}_5$	17,2	<1	5,89	3,98	7,69	65,23	-
	$\text{MgNi}_2$	1	<1	11,34	14,65	16,02	58	-
	$(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$	<1	13,8	5,89	5,43	7,16	60,62	-
		9,53						
<b>0,1</b>	$\text{LaNi}_5$	17,52	<1	5,68	3,10	5,21	65,98	2,50
	$\text{MgNi}_2$	<1	2,03	12,54	14,42	10,27	60,73	<1
	$\text{LaNiSn}$	21,45	6,49	<1	2,01	2,16	38,60	29,39
<b>0,2</b>	$\text{LaNi}_5$	17,78	<1	5,56	3,04	4,35	66,07	3,17
	$\text{MgNi}_2$	<1	1,12	15,4	14,16	8,50	60,81	<1
	$\text{LaNiSn}$	20,37	5,46	<1	1,21	<1	36,24	35,95
<b>0,3</b>	$\text{LaNi}_5$	17,9	<1	4,58	2,94	2,70	66,04	5,51
	$\text{MgNi}_2$	<1	<1	13,11	14,25	6,72	65,39	<1
	$\text{LaNiSn}$	18,23	4,90	<1	2,70	1,27	42,0	30,83
<b>0,5</b>	$\text{LaNi}_5$	17,66	<1	4,26	2,87	-	67,82	7,48
	$\text{MgNi}_2$	<1	8,93	12,9	14,37	-	61,24	<1
	$\text{LaNiSn}$	18,23	4,18	<1	2,12	-	44,18	31,32

Os resultados apresentados mostram que a ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) são compostas por três fases: a fase rica em La e Ni (fase  $\text{LaNi}_5$ , regiões de cor cinza claro), fase rica em Mg e Ni (fase  $\text{MgNi}_2$ , regiões escuras) e a fase rica em La, Ni e Sn (fase  $\text{LaNiSn}$ , regiões brancas), com pequenas quantidades de Mg [37].

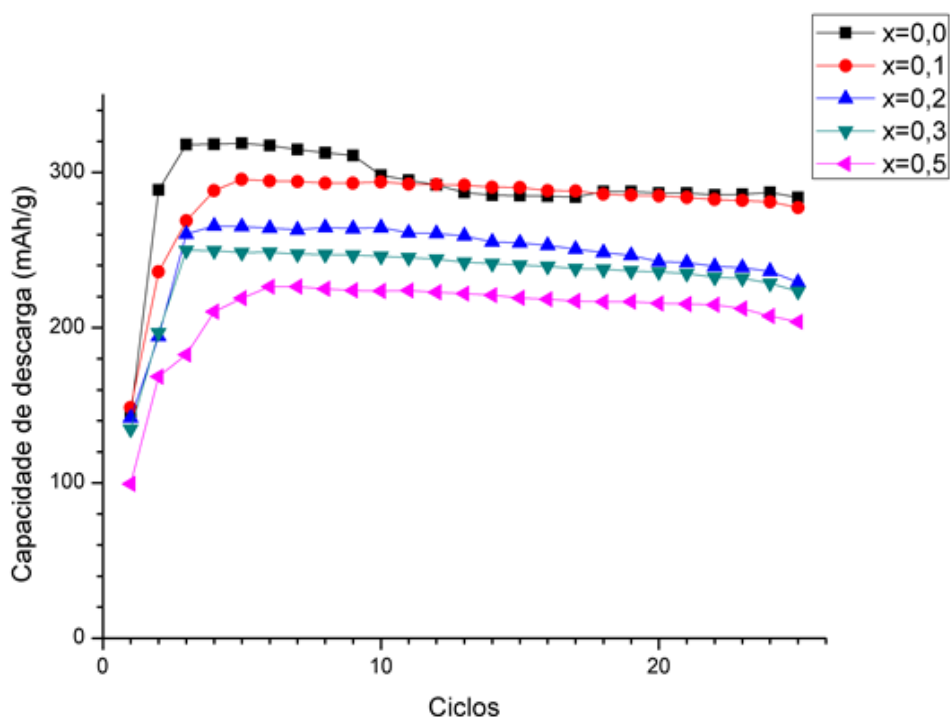
## **5.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BATERIAS**

### **5.4.1. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS**

As Figuras 13 e 14 apresentam o perfil de capacidade de descarga das células eletroquímicas, sem e com tratamento, respectivamente. Observa-se que todos os eletrodos após o tratamento térmico podem ser facilmente ativados até o máximo de capacidade de descarga antes do quinto ciclo.



**Figura 13:** Perfil de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) sem tratamento térmico das células eletroquímicas.



**Figura 14:** Perfil de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) com tratamento térmico das células eletroquímicas.

Verifica-se que a capacidade de descarga máxima diminui com o aumento do teor de Sn na liga, passando de 293 mAh/g da liga para  $x=0$  para 209 mAh/g para a liga com  $x=0,5$ .

Este fenômeno também é observado nas ligas que foram submetidas ao tratamento térmico. Este decréscimo na capacidade de descarga máxima com o aumento do teor de Sn pode ser associado ao aumento da fase  $\text{LaNiSn}$  nas ligas armazenadoras de hidrogênio do tipo  $\text{AB}_5$ , indicando uma correlação entre máxima capacidade de armazenamento de hidrogênio e capacidade de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0 - 0,5$ ) [39,40].

Outro fator observado é o aumento da estabilidade cíclica com o aumento do teor de Sn, que pode ser explicado pela formação de uma camada passivadora de  $\text{SnO}_2$  na superfície das partículas da liga, prevenindo a pulverização dos eletrodos [41].

Porém, as ligas tratadas termicamente apresentam melhores resultados em comparação com as ligas sem tratamento.

A capacidade máxima de descarga das ligas  $x=0$  e  $x=0,5$  após o tratamento térmico passaram para 319 mAh/g e 226 mAh/g, respectivamente.

A Tabela 13 apresentam os valores de capacidade de descarga máxima para as ligas sem e com tratamento térmico, respectivamente.

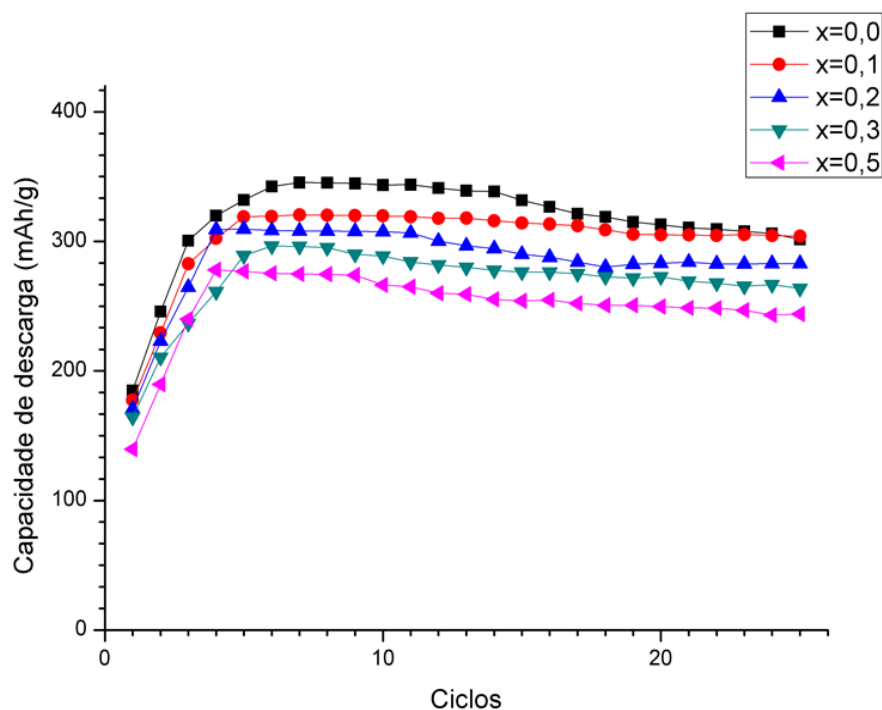
**Tabela 12:** Capacidade de descarga máxima ( $C_{\text{máx}}$ ) das ligas de composição  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0 - 0,5$ ) sem e com tratamento térmico das células eletroquímicas, respectivamente.

$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$	Sem tratamento térmico	Sem tratamento térmico
<b>0</b>	293 mAh/g	319 mAh/g
<b>0,1</b>	260 mAh/g	295 mAh/g
<b>0,2</b>	239 mAh/g	265 mAh/g
<b>0,3</b>	226 mAh/g	250 mAh/g
<b>0,5</b>	205 mAh/g	226 mAh/g

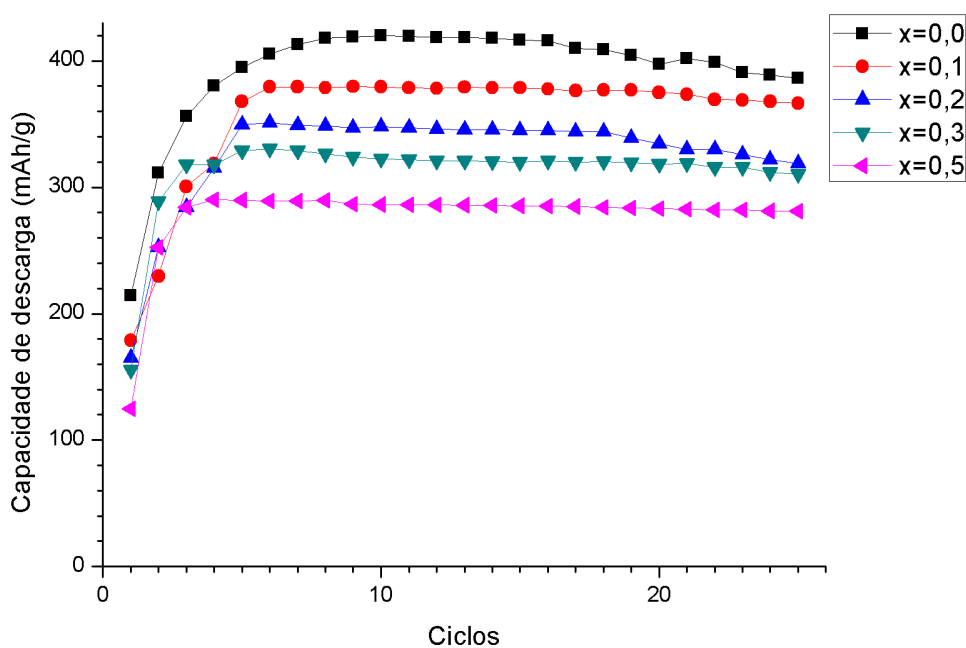
#### **5.4.2. BATERIAS SELADAS**

Outro tipo de bateria estudado no presente trabalho é o tipo selada. As Figuras 15 e 16 mostram os perfis de capacidade de descarga para os eletrodos sem e com tratamento térmico. Neste esquema também é possível observar a fácil ativação dos eletrodos até sua capacidade de descarga máxima em alguns ciclos.





**Figura 15:** Perfil de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) sem tratamento térmico das baterias seladas.



**Figura 16:** Perfil de descarga das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0$  até  $x=0,5$ ) com tratamento térmico das baterias seladas.

As baterias seladas apresentam uma capacidade de descarga máxima e uma maior estabilidade cíclica quando comparadas às baterias abertas, o que pode ser explicado pela pressão interna maior do arranjo selado. Essa pressão extra melhora toda a cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.

O mesmo fenômeno de queda da capacidade de descarga máxima descrito anteriormente para as baterias abertas ocorre no arranjo selado. A capacidade de descarga máxima para as ligas  $x=0$  e  $x=0,5$  sem tratamento passaram de 345 mAh/g para 278 mAh/g, respectivamente.

As ligas com tratamento térmico apresentaram uma capacidade de descarga máxima maior e estabilidade cíclica superior às ligas não tratadas. As ligas  $x=0$  e  $x=0,5$  após o tratamento exibiram uma capacidade de descarga máxima de 420 mAh/g e 290 mAh/g, respectivamente.

As propriedades das ligas sem e com tratamento das baterias seladas estão apresentadas na Tabelas 15 e 16.

**Tabela 13:** Capacidade de descarga máxima ( $C_{\text{máx}}$ ) das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0 - 0,5$ ) sem e com tratamento térmico das baterias seladas, respectivamente.

$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$	Sem tratamento térmico	Sem tratamento térmico
<b>0</b>	345 mAh/g	420 mAh/g
<b>0,1</b>	320 mAh/g	379 mAh/g
<b>0,2</b>	309 mAh/g	351 mAh/g
<b>0,3</b>	296 mAh/g	330 mAh/g
<b>0,5</b>	278 mAh/g	290 mAh/g

## 6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, que estudou a influência do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades eletroquímicas das ligas  $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{3,8}\text{Sn}_x$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,5$ ) pode-se concluir que o tratamento térmico realizado a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  por um período de 15 horas leva a mudanças benéficas na microestrutura associadas a uma melhora em suas propriedades eletroquímicas.

Após o tratamento térmico, as ligas apresentam uma microestrutura com as fases  $\text{MgNi}_2$  e  $\text{LaNiSn}$  dispersas de forma mais homogênea na matriz  $\text{LaNi}_5$ . Nas células eletroquímicas, a capacidade máxima de descarga dos eletrodos passou de 293 mAh/g na liga  $x=0$  sem tratamento para 319 mAh/g para a mesma liga na condição pós tratamento térmico, representando um aumento de 9,8% da capacidade de descarga. O mesmo comportamento foi observado para as baterias do tipo selada, passando de 345 mAh/g na liga  $x=0$  sem tratamento para 420 mAh/g para a mesma liga pós tratamento térmico, representando um aumento de 13% da capacidade de descarga, evidenciando a melhora nas propriedades eletroquímicas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SHCLAPBACH, L; ZUTTEL, A. **Hydrogen-storage materials for mobile applications**. Nature., v.414, p.353-358, 2011

[2] LINARDI, M. **Introdução à Tecnologia de Células à Combustível**, Art Liber, 2010.

[3] SWARTZENDRUBERT, L.J.; BENNETT, L.H.; MOSSBAUER, R.E. **Studies of hydrided TiFe**. Journal of Phys.F: Metal Phys., v.6, p. L331-L334, 1976

[4] VUCHT, J.H.N.V.; KUJIPERS, F.A.; BRUNING, H.C.A.M. **Philips Repts.**, v. 25, p.133, 1970.

[5] Toyota Gasoline-Electric Hybrid Prius Emergency Response Guide (Revised), 2001. Produced by Toyota Motor Corporation. Disponível em: <<https://techinfo.toyota.com/techInfoPortal/staticcontent/en/techinfo/html/prelogin/docs/1stprius.pdf>>. Acesso em: 16 maio de 2015

[6] Toyota Prius new vehicles general brochures, 2011. Produced by Toyota Motor Corporation. Disponível em: <[http://content.toyota.co.nz/toyota/new\\_vehicles/general/brochures/passenger/prius.pdf](http://content.toyota.co.nz/toyota/new_vehicles/general/brochures/passenger/prius.pdf)>. Acesso em: 16 maio de 2015.

[7] Nissan Marketing, 2012. Produced by Nissan. Disponível em: <<http://umtri.umich.edu/content/Brendan.Jones.Nissan.Marketing.PT.2012.pdf>>. Acesso em: 16 maio de 2015.

[8] HANDA, K.; YOSHIDA, H. **Development of Next-Generation Electric Vehicle “i-MiEV”**. Disponível em: <[http://www.mitsubishi-motors.com/corporate/about\\_us/technology/review/e/pdf/2007/19e\\_12.pdf](http://www.mitsubishi-motors.com/corporate/about_us/technology/review/e/pdf/2007/19e_12.pdf)>. Acesso em: 16 maio de 2015.

[9] LINDEN, D.; REDDY, T.B.; **Handbook of Batteries**. 3ªed. 2001.

[10] CASINI, J.C.S. **Estudo da hidrogenação e processamento de ligas à base de terras raras e metais de transição**. Monografia, 2008.

[11] MINGMING, G.; HAN, J. **Electrochemical measurements of a metal hydride electrode for the NiHM battery**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 25, p. 203-210, 2001.

[12] CASINI, J.C.S.; **Hidrogenação de Ligas à Base de Terras-Raras Para Fabricação de Eletrodos Negativos de Baterias de Níquel-Hidreto Metálico**. Dissertação de Mestrado, 2011.

[13] LINDEN, D.; **Handbook of Batteries**. McGraw-Hill Inc. NY, 1995.

[14] FENG, F.; GENG, M.; NORTHWOOD, D.O. **Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni-metal hydride (MH) batteries: a review**. International Journal of Hydrogen Energy., v.26, p. 725-734, 2001.

[15] FARIA, R.N.; ZARPELON, L.M.C.; SERNA, M.M. **Baterias Recarregáveis: Introdução aos materiais e cálculos**. Art Liber, 2014.

[16] AKIBA, E. **Hydrogen absorbing alloys**. Solid State and Mater.Sci., v.4, p.267-272, 1999.

[17] SAKAI, T. **Hydrogen Storage Alloys for Nickel-Metal Hydride Battery**. Zeitschrift fuer Physikalische Chemie., v. 183, p. 333-346, 1994.

[18] ZHANG, L.Y. **Rare-Earth Based Metal Hydrides and NiMH Rechargeable Batteries**. In: RARE EARTH: SCIENCE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS 3rd SYMP. Feb,1997, Orlando.

[19] FENG, F.; GENG, M. **Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in NiMH batteries: a review**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, p.723-734, 2001.

[20] FARIA, R.N.; ZARPELON, L.M.C.; SERNA, M.M. **Baterias Recarregáveis: Introdução aos materiais e cálculos**. Art Liber, 2014

[21] KIM, D.M.; JEON, S.W.; LEE, J.Y. **A study of development of a high capacity and high performance Zr-Ti-Mn-V-Ni hydrogen storage alloy for Ni-MH rechargeable batteries**. Journal of Alloys and Compounds., v. 279, p. 209-214, 1998.

[22] PARK, H.Y.; CHANG, I.; CHO, W.I.; CHO, B.W.; JANG, H.; LEE, S.R.; YUN, K.S. **Electrode characteristics of the Cr and La doped AB<sub>2</sub>-type hydrogen storage alloys**. International Journal of Hydrogen Energy., v.26, p. 949-955, 2001.

[23] SHUMIN, H.; ZHONG, Z. **Effect of vacuum evaporation plating on phase structure and electrochemical properties of AB<sub>5</sub> mass% of LaMg<sub>3</sub> composite alloy**. *Electrochimica acta.*, v.50, p. 5491-5495, 2005.

[24] Energizer Battery Manufacturing Inc. Nickel Metal Hydride (NiMH) Handbook and Application Manual. 2010.

[25] SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HISCHER, M. **Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review**. *International Journal of Hydrogen Energy.*, v.32, p. 1121-1140, 2007.

[26] GOO, N.; LEE, K. **The electrochemical hydriding properties of Mg-Ni-Zr amorphous alloy**. *International Journal of Hydrogen Energy.*, v.27, p. 433-438, 2002.

[27] NIU, H.; NOTHWOOD, D. **Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg<sub>2</sub>Ni electrodes**. *International Journal of Hydrogen Energy.*, v.27, p. 69-77, 2002.

[28] SOUZA, E.C.; TICIANELLI, E.A. **Structural and electrochemical properties of MgNi-based alloys with Ti, Pt, and Pd additives**. *International Journal of Hydrogen Energy.*, v.32, p.4917-4924, 2007.

[29] OESTERRICHER, H.; BITTNER, H. **Hydride formation in La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>**. *Journal of the Less-Common Metals.*, v. 13, p. 339-344, 1980.

[30] KADIR, K.; SAKAI, T.; UEHARA, I. **Structural investigation and hydrogen capacity of YMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> and (Y<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)(MgCa)Ni<sub>9</sub>: new phases in the AB<sub>2</sub>C<sub>9</sub> system isostructural LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>**. *Journal of Alloys and Compounds.*, v. 287, p.264-270, 1999

[31] GOO, N.; LEE, K. **The electrochemical hydriding properties of Mg-Ni-Zr amorphous alloy**. *International Journal of Hydrogen Energy.*, v.27, p.433-438, 2002.

[32] NIU, H.; NOTHWOOD, D. **Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg<sub>2</sub>Ni electrodes**. *International Journal of Hydrogen Energy.*, v.27, p.69-77, 2002.

[33] MA, T.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. **Effects of Pd addition on electrochemical properties of MgNi**. *Journal of Alloys and Compounds.*, v. 372, p. 251-258, 2004.

[34] MA, T.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. **Effects bulk modification by Pd addition on electrochemical properties of MgNi.** Journal of Alloys and Compounds., v.391, p.313-317, 2005.

[35] NAKAMURA, Y.; NAKAMURA, H.; FUJITANI, S.; YONEZU, I. **Homogenizing behaviour in a hydrogen-absorbing LaNi<sub>4.55</sub>Al<sub>0.45</sub> alloy through annealing and rapid quenching.** Journal of Alloys and Compounds., v.210, p.299-303, 1994.

[36] PAN, H.; CHEN, N.; GAO, M.; LI, R.; LEI, Y.; WANG, Q. **Effects of annealing temperature on structure and electrochemical properties of La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.45</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.2</sub> hydrogen storage alloy.** Journal of Alloys and Compounds., v.397, p. 306-312, 2005.

[37] CASINI, J.C.S.; GUO, Z.; LIU, H.K.; FERREIRA, E.A.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. **Effect of Sn substitution for Co on microstructure and electrochemical performance of AB<sub>5</sub> type La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.5-x</sub>Sn<sub>x</sub>Ni<sub>3.8</sub> (x=0-0.5).** Trans. Nonferrous Met.Soc. China., v.25, p. 520-526, 2015.

[38] ZHANG, P.; LIU, Y.; ZHU, J.; WEI, X.; YU, G. **Effect of Al and W substitution for Ni on the microstructure and electrochemical properties of La<sub>13</sub>CaMg<sub>0.7</sub>Ni<sub>9-x</sub>(Al<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub> hydrogen storage alloys.** International Journal Hydrogen Energy, 2007, 32:2488-2493.

[39] MA, J.; PAN, H.; CHEN, C.; WANG, Q. **The electrochemical properties of Co-free AB<sub>5</sub> type Mn<sub>4.45-x</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.15</sub>Sn<sub>x</sub> hydride electrode alloys.** Journal of Alloys Compounds, 2002, 343: 164-169.

[40] MUNGOLE, M.N.; BALASUBRAMANIAM, R.; RAI, K.N. **Correlation between microstructure and hydrogen storage capacity in MnNi<sub>5</sub> alloys with Al, Mn and Sn substitutions.** International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24:467-471.

[41] LIN, Q.; ZHAO, S.; ZHU, D.; SONG, B.; MEI, Z. **Investigation of hydriding properties and structure of MnNi<sub>5-x</sub>Sn<sub>x</sub> system.** Journal of Alloys Compounds, 2003, 351: 91-94.



